

424,90

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM FEBRUAR 1957

INHALT

	Seite
Reaktionen im festen Zustand im System $MgO-MgF_2-SiO_2$ Solid State Reactions in the System $MgO-MgF_2-SiO_2$ Von Takashi Fujii und W. Eitel, Toledo, Ohio (USA)	445
Flocken im Stahl Von F. Feeg, Hagen, Westfalen	470
Angaben über das Einschmelzen von paketierrtem Schrott im SM-Ofen und die dabei anfallenden zink- und bleihaltigen Flugstäube Dati sulla fusione di rottame di ferro impacchettato nel forno SM e sulla polvere volatile, contenente zinco e piombo Von E. Zan, Udine, Italien	476
Werkstoffprobleme im Reaktorbau Von F. Lihl, Wien	482
Die Vickers-Mikrohärte und die Rückfederungsfrage Von H. Tertsch, Wien	495



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.

Reaktionen im festen Zustand im System $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$

Von Takashi Fujii und W. Eitel,* Toledo, Ohio (U.S.A.)

Mit analytischen Beiträgen von H. R. Shell und R. L. Craig, Norris, Tennessee

Solid State Reactions in the System $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$

By Takashi Fujii and Wilhelm Eitel,* Toledo, Ohio (U.S.A.)

Analytical Data by H. R. Shell and R. L. Craig, Norris, Tennessee

(Das System $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$ ist vor allem wichtig zur Erkenntnis kontaktmetamorpher Bildungen in Skarn-gesteinen. Schmelztemperaturen erscheinen bei der Bildung der Mineralien der Humitgruppe wohl ausgeschlossen; dagegen ist ihre Entstehung bei Reaktionen im festen Zustande, und unter pneumatogenen Bedingungen, am besten dem Experiment zugänglich. Die konstante Temperatur von 1200°C , und eine Erhitzungsdauer der systematisch abgewandelten Gemenge von nur drei Stunden wurde gewählt. Vergleichsversuche mit längeren Erhitzungszeiten, und auch mit nur 1000°C , gaben wichtige ergänzende Resultate. Die leichte Bildung der Humitminerale ist offenbar, obwohl Ungleichgewichte besonders durch Seitenreaktionen vielfach sich einstellen. Am leichtesten bilden sich Norbergit und Chondroit, weniger leicht Klinohumit, und Humit wurde nur in einem einzigen, jedoch zweifellosen Falle durch Röntgen-analyse in Reaktionsprodukten festgestellt.)

(The system $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$ is important for the theory of contact-metamorphic formations in skarns. The fusion temperatures of the minerals of the humite group are very high; therefore, the investigation of their genetic conditions was best possible by solid state reactions and pneumatogenic actions. The constant experimental temperature chosen was 1200°C , the thermal exposure period three hours. For comparison, additional experiments at 1000°C and with longer exposures were performed. Generally, the humite minerals are very promptly formed, especially norbergite and chondrodite, while clinohumite was considerably more sluggish in crystallization, and humite only once identified by X-ray analysis.)

(Le système $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$ est particulièrement important pour la connaissance des conditions de la genèse des „skarns“ par actions métamorphiques de contact. Puisque les températures de fusion des minéraux du groupe des humites sont fort élevées, c'est-à-dire au-dessus des températures généralement connues dans les systèmes magmatiques, les expériences furent faites par des réactions en état solide, sous des conditions pneumatogéniques. La température expérimentale était constante, 1200°C , la durée de l'exposition thermique seulement trois heures. La cristallisation des minéraux du groupe des humites était très prompte; avant tout, la norbergite, et la chondrodite étaient formées beaucoup plus facilement que la clinohumite. La humite propre n'apparut que dans une seule composition, malgré tout identifiée exactement par la diffraction des rayons X.)

Einleitung

Die allgemeine Bedeutung von Fluorid-Silikat-Systemen, besonders bei der Herstellung von Portlandzement, von Opalglas und anderen keramischen Produkten ist offensichtlich. Auch für die Konstitution metallurgischer Schlacken sind die Schmelzgleichgewichte von Fluorid-Silikat-Systemen von grundlegender Bedeutung. Es ist jedoch einigermaßen überraschend zu erkennen, wie wenige eingehende Untersuchungen in diesem Felde in der Fachliteratur zu finden sind. Für spezielle Probleme der Herstellung von Portlandzement untersuchte W. Eitel (17) (18) die Schmelzgleichgewichte des Teilsystems $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Neuerdings wurden die von Erfolg gekrönten Synthesen von Fluorphlogopit und Fluortremolit aus komplexen Fluorid-Silikat-Systemen (12) (19) (31) viel beachtet, die zum speziellen Zweck der Herstellung von synthetischem Glimmer und Asbest für

Introduction

The importance of fluoride-silicate systems, especially in manufacturing Portland cement, opal glass, and special ceramic products, is obvious. Also for the constitution of metallurgical slags the melt equilibria of fluoride-silicate systems are of fundamental significance. It is, nevertheless, surprising to see how little exact investigations are available in the literature of this field. For special problems of Portland cement manufacturing, W. Eitel (17) (18) studied the melt equilibria in the partial system $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Recently, much attention was called to successful syntheses of fluor-phlogopite and fluor-tremolite from highly complex fluoride-silicate systems (12) (19) (31) which were made for the special purpose of producing synthetic micas and amphiboles, chiefly for high-voltage insulation. The synthetic methods for these micas and asbestos-like amphiboles were based in the first place, on com-

*) Die vorliegende Arbeit umfaßt orientierende Experimente eines der Verfasser (E.) über die Synthese der Mineralien der Norbergit-Klinohumit-Gruppe, die er im Elektrotechnischen Laboratorium des U. S. Bureau of Mines in Norris, Tennessee, in den Jahren 1950 bis 1952 durchführte. Diese vorläufigen Studien wurden alsdann vom zweiten Verfasser (F.) in seiner Thesis zur Erlangung des akademischen Grades als Master of Science an der Universität von Toledo in den Jahren 1954 und 1955 fortgesetzt.

*) The present paper is based on experiments of one of the authors (E.) on the synthesis of the minerals of the norbergite-clinohumite mineral group, performed in the Electrotechnical Laboratory of the U. S. Bureau of Mines, Norris, Tennessee, in 1950 to 1952. This preliminary work was continued by the second author (F.) for his thesis in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, University of Toledo, in 1954 and 1955.

elektrotechnische Zwecke unternommen wurden. Die dafür zunächst in Betracht kommenden synthetischen Methoden bestanden in einem vollständigen Schmelzen der Materialien, doch wurden auch Methoden des Heißpressens entwickelt, bei denen das Fluorid-Silikat-Gemenge unter äußerem Druck in festem Zustand reagiert, und ein Sintern unterhalb der Gleichgewichtstemperaturen stattfindet. Komplexe Fluorsilikate der Glimmer- und Amphibolgruppe bilden sich alsdann in gleicher Weise, doch traten als Nebenprodukte auch Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe auf*). Diese interessanten Tatsachen stehen in direktem Zusammenhang mit der Bildung solcher Mineralien durch Kontaktmetamorphose, bei welcher niemals die hohen Temperaturen erreicht wurden, die zu einer völligen Aufschmelzung der Kontaktgesteine erforderlich wären, wohl aber die mineralbildenden Reaktionen bei mäßig erhöhten Temperaturen sich abspielten.

Es muß daher bedeutsam erscheinen, den grundlegenden Mechanismus der Reaktionen im festen Zustand zu untersuchen, die in den einfachen Systemen $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ und $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$, als den zunächst wichtigsten sich einstellen. Wenn möglich, muß es der Zweck solcher Untersuchungen sein, die physikalisch-chemischen Bedingungen für das Auftreten der komplexen Fluorsilikate in diesen zu erfahren. Das pseudoquinäre System $\text{MgO-CaO-MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ umfaßt die wichtigsten Tatsachen der Kontaktmetamorphose dolomitischer Gesteine unter der Wirkung von fluorhaltigen flüchtigen Stoffen. Hier liegt auch ein grundlegendes Problem der Lagerstättenlehre vor, angesichts der großen Bedeutung der Mineral-Paragenesen in Skarngesteinen, in gleicher Weise wie ein Problem der Kristallchemie.

Das System $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ wurde bereits von W. Eitel (17) im Hinblick auf die Herstellung von Portlandzement untersucht, besonders im hochbasischen Teile der Reaktionsgemenge. Eine neuerliche Untersuchung der Bedingungen für die Kristallisation des interessanten komplexen Fluorsilikates $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$, als Mineral Cuspidin, wurde von C. Brisi (9) durchgeführt. Die oft erörterten Möglichkeiten für die Existenz komplexer Verbindungen von CaSiO_3 und CaF_2 wurden gleichfalls von C. Brisi geprüft, freilich mit negativem Ergebnis hinsichtlich der Beständigkeit solcher Verbindungen. Brisi zeigte, wie wichtig die Anwendung geschlossener Systeme sein muß für die Entscheidung solcher Aufgaben; ganz erhebliche Abweichungen vom normalen Gang der Reaktionen können sich einstellen, wenn Seitenreaktionen stattfinden, z. B. durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf die Fluorid-Silikatgemenge. Das Auftreten von Cuspidin auch in Gemengen von CaSiO_3 und CaF_2 ist dafür ein Beispiel; Anomalien der erwähnten Art mögen die Ursache sein für manche widersprechenden Angaben im Schrifttum, wenn einige Autoren glaubten bewiesen zu haben, daß Doppelverbindungen des Typus $m\text{CaSiO}_3\cdot n\text{CaF}_2$ auf-

plete melts, but also hot-pressing methods were developed in which the batches of fluoride-silicate composition reacted under external pressure in the solid state, that is, in a sintering range below the temperatures of phase equilibria. The appearance of complex fluoro-silicates of the mica or amphibole type was then equally observed, but also that of minerals of the norbergite-clinohumite group*). These facts are highly interesting because of their direct correlation to the formation of such minerals in contact-metamorphic rocks in which the high fusion temperatures required for a complete fusion of the contact rocks were never reached, and the mineralizing reactions must have occurred in a moderate temperature range.

For these reasons, it must be particularly interesting to investigate the fundamental mechanism of solid state reactions in simplified systems among which those of $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ and of $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$ are evidently the most important. The purpose of such investigations must be to establish if possible the physical-chemical conditions for the formation of the highly important complex fluoro-silicate minerals occurring in these systems. The pseudo-quinary system $\text{MgO-CaO-MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ will comprise the most important facts of the contact metamorphism of dolomitic rocks under the action of fluorine containing volatiles. This is a fundamental problem of economic geology, not less than for the crystallochemical theory, because of the great significance of the mineral paragenesis in the skarn type rocks.

The system $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ was previously studied by W. Eitel (17) under the auspices of Portland cement manufacturing, in the most basic portion of the reaction mixes. A recent investigation of the conditions of the crystallization of the interesting complex fluoro-silicate cuspidine, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$, has been performed by C. Brisi (9). Also the often discussed possibilities for the existence of complex compounds between CaSiO_3 and CaF_2 were examined by C. Brisi, although with a negative result for the stability of such compounds. Brisi demonstrated how important the physical-chemical conditions of closed systems must be for the decision of such problems, and that considerable deviations occur if side-reactions, e.g. the interaction of moisture in the surrounding atmosphere with fluoride-silicate batches are possible. The appearance of cuspidine also in mixes of CaSiO_3 and CaF_2 may here be mentioned which is probably the principal reason for repeated remarks in the literature that authors believed to have observed double-compounds of the type $m\text{CaSiO}_3\cdot n\text{CaF}_2$. (See e.g. A. G. Bergman and N. A. Bychkova (3)).

In the reciprocal system $\text{CaO-MgO-MgF}_2\text{-CaF}_2$ the occurrence of the mineral nocerite, previously defined as a complex double oxyfluoride of the composition $\text{Mg}_3\text{Ca}_3\text{O}_2\text{F}_8$, has not been confirmed. C. Brisi and W. Eitel (10) gave evidence that the original mineral

*) Regelmäßige Verwachsungen dieser Mineralien mit Fluorophlogopit wurden bereits von N. Köppen (28) beschrieben.

*) Regular intergrowths of these minerals with fluorophlogopite were previously described by N. Köppen (28).

getreten seien (siehe z. B. A. G. Bergman und N. A. Bychkova (3)).

Im reziproken System $\text{CaO-MgO-MgF}_2\text{-CaF}_2$ konnte das Auftreten des Minerals Nocerin als eines komplexen Oxyfluorides der Zusammensetzung $\text{Mg}_3\text{Ca}_3\text{O}_2\text{F}_8$ nicht bestätigt werden. C. Brisi und W. Eitel (10) erwiesen, daß das Originalvorkommen des seltenen Nocerins in Wirklichkeit identisch ist mit Fluoborit, einem Magnesium-Fluorborat der Zusammensetzung $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MgF}_2$. Diese Verbindung steht außerhalb des von uns hier zu behandelnden Problem; doch ist es wichtig zu wissen, daß Nocerin bei einer Erörterung über Oxyfluoride im Rahmen der oben erwähnten Systeme nicht in Betracht zu ziehen ist.

Beschränken wir unsere Untersuchungen auf das System $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$, so haben wir die Bedingungen der Reaktionen im festen Zustand in entsprechenden Gemengen zu betrachten. Wir waren dabei am ehesten für die Synthese der Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe interessiert. Auch wünschten wir die Mineralisatorwirkung der Fluoride in Gemengen kennenzulernen, die z. B. bei der Kristallisation von Fluorphlogopit aus Gemengen im festen Zustand bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelzgleichgewichte tätig ist. Wir vermieden dabei die Anwendung von Wasserdampf als Mineralisator, so wirksam dieser auch für die Durchführung solcher Reaktionen ist, und in der Natur eine überragende Rolle bei der Metamorphose der Silikatgesteine spielt. Die hohen Grade der Fluidität der Fluoride, und ihre die Viskosität verringernde Wirkung erschien uns ausreichend für die Durchführung unserer Untersuchungen im „trockenen“ Zustande bei mäßig hohen Temperaturen. Die sehr starke Mineralisatorwirkung des Calciumfluorids in basischen Calciumsilikatgemengen, die besonders zur Bildung des wichtigen Tricalciumsilikats führt, zeigt besonders eindringlich die rasche Kristallisation in Systemen dieser Art bei „trockener“ Reaktion im festen Zustand.

Als eine angemessene „mäßige“ Versuchstemperatur für die Reaktionen im festen Zustand des Systems $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$ wählten wir 1200°C , als Versuchsdauer bei Einstellung dieser Temperatur drei Stunden. Der hauptsächlichste Grund für dieses Verfahren war unsere Kenntnis des Vorgangs beim Heißpressen von Gemengen des synthetischen Fluorglimmers (11), die im Elektrotechnischen Laboratorium des U.S. Bureau of Mines in Norris, Tennessee, gesammelt worden war. Wir hatten Kenntnis auf Grund dieser im halbertechnischen Maßstab durchgeführten Versuche davon, daß die Reaktionen von Gemengen aus Magnesiumoxyd und Fluorosilikaten oberhalb von 1000°C sich rasch abspielen, und praktisch schon in wenigen Stunden beendet sind. Schmelztemperaturen oberhalb von 1250°C werden daher nicht benötigt bei der Verarbeitung der Fluorglimmer-Gemenge. Diese technische Beobachtung ist in völliger Übereinstimmung mit der petrologischen und geochemischen Erfahrung über magmatische Temperaturen und die pneumatolytischen Reaktionen in vulkanischen Schloten, die 1200°C nur in außergewöhnlichen Fällen erreichen

nocerite is identical with fluoborite, the magnesium fluoro-borate of the formula $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MgF}_2$. This composition is outside our present problems, and nocerite is to be cancelled from the group of oxyfluorides possible in the systems mentioned above.

Restricting our investigations to the system $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$, and examining the conditions of solid state reactions in mixes belonging to it, we considered in the first place a synthetic study of the formation of the minerals of the norbergite-clinohumite group. We wanted to investigate especially the mineralizing action of the fluorides in solid state reaction which is so important e.g. in the crystallization of fluor-phlogopite from suitable mixes at temperatures far below the fusion equilibria. We did not mean to introduce water as a powerful agent in these reactions although it is generally known which an important role it actually plays in the metamorphism of silicate rocks. The high mobility and viscosity-reducing action of fluorides appeared entirely sufficient to work under „dry“ conditions at moderate temperatures. The very strong mineralizing effects of CaF_2 in basic calcium silicate mixes, especially forming the important compound $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, illustrate well the rapid crystallization in systems under these conditions of „dry“ solid state reactions.

As a „moderate“ experimental temperature for these solid state reactions in the system $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$ we chose 1200°C , and the constant time of exposure at 1200°C was three hours. The principal reason for this processing was our experience in hot-pressing of synthetic mica batches which was published under the auspices of the U.S. Bureau of Mines, Electrotechnical Laboratory in Norris, Tennessee (11). It was known from these extensive experiments at pilot plant scale that the reactions of magnesium oxide-fluorosilicate batches are very rapid above 1000°C , and practically come to an end in a few hours. Fusion temperatures above 1250°C are in general not necessary for the fluoromica mixtures. This technological observation is in agreement with many petrological and geochemical experience on magmatic temperatures, and the reactions of pneumatolytic character in volcanic vents, which may reach 1200°C only in exceptional cases (cf. R. Daly (14)). We may further remark that T. Minakami (29) observed the temperature of basaltic lavas of a pigeonitic rock series in the volcano of Oshima, Japan, between 1200°C and 1100°C .

Our choice of 1200°C as the principal reaction temperature in the solid state reactions here discussed did not exclude additional studies on the formation of norbergite-clinohumite minerals from specific batch mixes also at 1400°C , especially in the higher-refractory compositions of these minerals. The high fusion temperature of norbergite and chondrodite is established also by the direct synthesis of these interesting minerals by K. Rankama (32) by the dry fusion of forsterite, Mg_2SiO_4 , and MgF_2 at more than 1600°C . We could entirely confirm the fact that these minerals crystallize from the melts,

(cf. R. A. Daly (14)). Wir erwähnen des weiteren die Beobachtungen von T. Minakami (29) bezüglich der Temperaturen basaltischer Laven in einer Pigeonitgesteinsserie des Oshima-Vulkans in Japan, die zwischen 1200° C und 1100° C lagen.

Die Wahl von 1200° C als der hauptsächlichsten Reaktionstemperatur im festen Zustand schließt nicht aus, daß spezielle Untersuchungen über die Bildung der Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe auch bei 1400° C stattfanden, besonders mit Rücksicht auf die hohen Schmelztemperaturen einiger dieser Verbindungen. Für Norbergit und Chondroit hatte bereits K. Rankama (32) eine direkte Schmelzflußsynthese über 1600° C durchgeführt, und zwar durch Zusammenschmelzen von Forsterit, Mg_2SiO_4 , mit Magnesiumfluorid. Wir vermochten das direkte Kristallisieren dieser Mineralien aus Schmelzen zu bestätigen, zugleich, daß niemals Klinohumit unter den Schmelzprodukten zu finden war. Die Versuche von Rankama sind auch durchaus im Einklang mit späteren Angaben von C. A. van Valkenburg (37), der seine synthetischen Studien auf Reaktionen im festen Zustande und auf hydrothermale Kristallisationen erstreckte. Endlich bemerken wir, daß Rankama die Reaktion von Forsterit und Magnesiumfluorid im festen Zustand bei 1290° C bis 1350° C während einer oder zweier Stunden beobachtete.

Die Norbergit-Klinohumitgruppe

Unter allen Fluorosilikaten ist wohl die Norbergit-Klinohumitgruppe die am besten bekannte Reihe von Doppelverbindungen, die sich vom Forsterit, dem Orthosilikat Mg_2SiO_4 , durch „Addition“ des Moleküls MgF_2 (als Mineral Sellaite*) ableiten*). Es gehört zu den klassischen Arbeiten der Kristallchemie, wie W. L. Bragg, W. H. Taylor und J. West (7) (36) die Bestimmung der Kristallstruktur dieser Mineralien durchführten. Die Struktur der Norbergit-Klinohumit-Mineralien ergibt sich aus derjenigen des Forsterits durch die Einlagerung von anionischen Komplexen, die an sich dem Maschenwerk der tetraedrischen Gruppe $[SiO_4]$ und der mit ihnen vernetzten Koordinationsgruppen $[MgO_6]$ „fremd“ sind. Die Einlagerung von MgF_2 -Einheiten in die Mg_2SiO_4 -Struktur erfolgt dabei in konstanten Molekularverhältnissen, und die Forsteritstruktur wird durch diese Additionen in folgender Weise abgewandelt:

Norbergit,
 $Mg_3[F_2/(SiO_4)_1]$; Chondroit, $Mg_5[F_2/(SiO_4)_2]$;
 Humit,
 $Mg_7[F_2/(SiO_4)_3]$; Klinohumit, $Mg_9[F_2/(SiO_4)_4]$.

Die Einlagerung der MgF_2 -Gruppen entspricht einer regelmäßigen Verwachsung von Schichten, welche die dichte hexagonale Packung der Sauerstoffanionen in

although Rankama did never observe clinohumite among the fusion products. Rankama's results are also in agreement with later data of C. A. van Valkenburg (37) who extended his synthetic studies to solid state reactions, and hydrothermal crystallizations. It is finally remarkable that Rankama observed the reaction of forsterite and magnesium fluoride in the solid state, at 1290° C to 1350° C for one or two hours.

The Norbergite-Clinohumite Group

Among all of the known fluorosilicates the group of norbergite-clinohumite is perhaps the best known family of double-compounds, derived from the orthosilicate, forsterite, Mg_2SiO_4 , by „addition“ of MgF_2 (as mineral sellaite*). As one of the classics of modern crystallochemistry this fact was demonstrated in the structure determination of these minerals, by W. L. Bragg, W. H. Taylor, and J. West (7) (36). The structure of the norbergite-clinohumite minerals results from that of forsterite by the introduction of anionic complexes which are, by themselves „foreign“ to the mesh-work of the tetrahedral $[SiO_4]$, and the interlinking octahedral $[MgO_6]$ coordination groups. The interposition of MgF_2 units into Mg_2SiO_4 structure in constant molecular ratios describes the change of the forsterite structure to the following addition compounds:

Norbergite, $Mg_3 [F_2/(SiO_4)_1]$;
 Chondrodite, $Mg_5 [F_2/(SiO_4)_2]$;
 Humite, $Mg_7 [F_2/(SiO_4)_3]$;
 Clinohumite, $Mg_9 [F_2/(SiO_4)_4]$.

The interposition of the MgF_2 groups corresponds to a regular intergrowth of layers which continue the hexagonal dense anionic (oxygen) packing of the (001) plane of the forsterite. The alternating layers of Mg_2SiO_4 and of MgF_2 occur in norbergite in the sequence one after one; in chondrodite are two layers of Mg_2SiO_4 alternating with one layer MgF_2 , in humite three, in clinohumite four layers Mg_2SiO_4 , combined with one layer MgF_2 . The existence of norbergite was predicted theoretically under these aspects, before it was discovered, later, in nature by P. Geijer (22) (23) in the typically pneumatogenic iron ore skarns of Norberg, Central Sweden. Equally characteristic is the occurrence of humite, chondrodite and clinohumite in the volcanic ejectamenta of volcanoes e.g. of Monte Somma, or in the contact-metasomatic iron-zinc ore deposits of Franklin, N. J., derived from dolomitic sedimentary material. According to A. Harker (25) chondrodite is the most frequently observed mineral of the group in nature, while humite and especially clinohumite are rare.

A very interesting attempt to imitate the pneumatogenic origin of the norbergite-clinohumite minerals by synthetic methods was undertaken by L. I.

*) In unserer Erörterung des Systems $MgO-MgF_2-SiO_2$ unterlassen wir es, in den Norbergit-Klinohumit-Mineralien auch das an sich häufige Vorkommen des Hydroxylions einzuführen, obwohl dieses Anion in den natürlichen Kristallarten oft das Fluor-Anion ersetzt.

*) We omit in our discussions of the system $MgO-MgF_2-SiO_2$ the frequent occurrence of the hydroxyl anion, replacing the fluorine anion, in the natural norbergite-clinohumite series.

der (001)-Ebene des Forsterit-Raumgitters fortsetzen. Die abwechselnden Lagen der Einheiten Mg_2SiO_4 und MgF_2 folgen einander beim Norbergit eine nach der anderen; im Chondroit wechseln zwei Lagen Mg_2SiO_4 mit je einer von MgF_2 ab, beim Humit drei, und in Klinohumit vier Lagen Mg_2SiO_4 jeweils mit einer folgenden Lage von MgF_2 . Aus dieser einprägsamen Regelmäßigkeit war es verständlich, daß die Existenz des Norbergits theoretisch vorausgesagt werden konnte, ehe er von P. Geijer (22) (23) in typisch pneumatogenen Eisenskarnen von Norberg in Mittelschweden tatsächlich gefunden wurde. Gleichermassen charakteristisch ist das Vorkommen von Humit, Chondroit und Klinohumit in vulkanischen Auswürflingen z.B. der Monte Soma, oder in kontakt-metamorphen Eisen-Zinkerzen von Franklin, N. J., in welchen sie aus dolomitischen Sedimenten sich ableiten. Chondroit ist nach A. Harker (25) das am häufigsten beobachtete Mineral der ganzen Gruppe, während Humit und besonders Klinohumit nur selten in der Natur auftreten.

Ein recht interessanter Versuch, die pneumatogene Entstehung der Norbergit-Klinohumit-Mineralien synthetisch nachzubilden, wurde von L. I. Karyakin und N. V. Gul'ko (27) unternommen. Sie erhitzen in einem Tiegel aus reinem Magnesiumoxyd ein Gemenge von 60 Gewichtsprozenten Quarzpulver und 40 % Calciumfluorid auf $1350^\circ C$. Unter den offensichtlich „offenen“ Bedingungen der Reaktionen wird das Fluorid glatt zersetzt; es bildet sich mit der Luftfeuchtigkeit HF, welches alsdann mit der Kieselsäure im Quarzpulver reagiert. Gasförmiges Siliciumtetrafluorid streicht über die Wandung des Magnesia-tiegels, und eine sekundäre Umsetzung findet statt mit dem Ergebnis der Bildung von Norbergit und Chondroit, in wohlentwickelter zonarer Anordnung der Neubildungen. Interessant ist auch eine beiläufige Kristallisation von Cuspidin, zusammen mit Norbergit und Chondroit, durch eine analoge Reihe von heterogenen Gasreaktionen des Typus $3SiO_2 + 2CaF_2 \rightarrow 2CaSiO_3 + SiF_4$; $nMgO + SiF_4 \rightarrow nMg_2SiO_4 \cdot MgF_2 + MgF_2$; $4CaMgSiO_4 + MgF_2 \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2 + 2Mg_2SiO_4 + MgO$, usw.

Wenn auch die Versuche von Karyakin und Gul'ko streng genommen nicht wirklichen Reaktionen im festen Zustand entsprechen, so geben doch ihre Ergebnisse ein gutes Bild von den pneumatogenen Bedingungen, wie sie auch im Bereich der Skarnbildungen in der Natur herrschen können.

Allgemeiner Charakter der untersuchten Reaktionen

Zum Zweck der vorliegenden Studien war es erforderlich, systematisch zunächst die Reaktionen zu untersuchen in kristallinen Gemengen der binären Teilsysteme $MgO - MgF_2$; $MgO - SiO_2$ und $MgF_2 - SiO_2$. So war zu erwarten, daß man ein klares Bild erhalte über die Folge der einzelnen Reaktionen einschließlich polymorpher Umwandlungen unter der starken Mineralisatorwirkung des MgF_2 .

Wir müssen die „Reaktionen im festen Zustande“ zweckmäßig in etwas erweitertem Sinne definieren,

Karyakin and N. V. Gul'ko (27), namely by heating in a periclase (MgO) crucible a mixture of 60 weight per cent quartz powder and 40 % calcium fluoride up to $1350^\circ C$. Under these qualitatively „open“ reaction conditions the fluoride is easily decomposed by the surrounding moist atmosphere forming HF which further reacts with the silica of the quartz powder. The gaseous silicon tetrafluoride diffuses to the walls of the magnesia crucible and by a secondary reaction the indirect formation of the norbergite-chondrodite minerals was possible in well-defined zonal arrangement on the walls. Interesting is also the formation of cuspidine, $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$, together with norbergite and chondrodite, by an analogous series of heterogeneous gas reactions of the type $3SiO_2 + 2CaF_2 \rightarrow 2CaSiO_3 + SiF_4$; $nMgO + SiF_4 \rightarrow nMg_2SiO_4 \cdot MgF_2 + MgF_2$; $4CaMgSiO_4 + MgF_2 \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2 + 2Mg_2SiO_4 + MgO$, etc.

Although the attempts of Karyakin and Gul'ko do not, strictly spoken, correspond to solid state reactions their results illustrate well the pneumatogenic conditions which may also govern in the regions of skarn formations in nature.

General Character of the Solid State Reactions studied

For the purposes of the present investigation it was necessary to study systematically first the reactions in crystalline mixes of the binary partial systems, $MgO - MgF_2$; $MgO - SiO_2$; $MgF_2 - SiO_2$. A clear understanding of the successive reactions including polymorphic inversions, under the strong mineralizing action of MgF_2 , could thus be expected.

We may give here the definition of „solid state reactions“ in a somewhat wider meaning than usual, e.g. in the experimental techniques of powder metallurgy. We cannot exclude secondary gas reactions if working in an „open system“. Higher exterior pressures to retain such reactions were not used in the present work. Therefore, the weight losses had to be observed in every sample after the thermal treatment. As a first approximation, the vapor pressures of the volatile fluorides may be taken as proportional to the weight losses. In most of the previous work done in the field of fluoride systems at high temperatures, however, the volatilization effects were neglected (cf. de Vries and R. Roy (16) in a study of the system $KF - MgF_2$). According to L. Brewer (8) the vapor pressure of KF is much higher than that of MgF_2 , and our experience from the fusion of fluorophlogopite batches confirms this important observation. Volatilization effects are, therefore, by no means negligible. In particularly siliceous mixes, e.g. those concerned in the manufacture of opal glass, the volatilization of fluorine compounds, especially of SiF_4 , is even more critical. H. H. Blau and A. Silverman (4), further Blau, Silverman and A. Hicks (5) studied this industrially important problem. If, on the other hand, the concentration in SiO_2 is relatively low, as in synthetic mica batches, the volatilizations have much lower importance. W. Eitel, R. A. Hatch and M. V. Denny (20) concluded that, if H_2O is entirely excluded from the composition of the

als dies allgemein üblich erscheint, z. B. in der Untersuchungstechnik der Pulvermetallurgie. Wir können nicht wohl sekundäre Gasreaktionen ausschließen, wenn im „offenen“ System gearbeitet wird. Höhere äußere Drucke, um solche Reaktionen zu unterdrücken, wurden in der vorliegenden Arbeit nicht angewandt. Daher mußten die Gewichtsverluste eines jeden einzelnen Präparates nach erfolgter Wärmebehandlung bestimmt werden. In erster Annäherung dürfen die Dampfdrucke der flüchtigen Fluoride als proportional zu den Gewichtsverlusten angenommen werden. Allerdings wurde in den meisten früheren Arbeiten auf dem Gebiet der Fluoridsysteme bei hohen Temperaturen der Einfluß der Verflüchtigung nicht berücksichtigt (siehe de Vries und R. Roy (16)) in ihrer Untersuchung des Systems $KF-MgF_2$). Nach L. Brewer (8) ist der Dampfdruck von KF bei konstanter Temperatur weit höher als derjenige von MgF_2 , und unsere Erfahrung an Schmelzen der Fluor-phlogopit-Gemenge bestätigt diese wichtige Feststellung. Verflüchtigungs-Erscheinungen sind daher durchaus nicht zu vernachlässigen. In besonders kieselsäurereichen Gemengen, wie denjenigen der Herstellung von Opalglas, ist die Verflüchtigung der Siliciumverbindungen, besonders von SiF_4 , noch weit bedenklicher. H. H. Blau und A. Silverman (4), ferner Blau, Silverman und A. Hicks (5) untersuchten dieses industriell wichtige Problem. Ist andererseits die SiO_2 -Konzentration verhältnismäßig niedrig, wie zum Beispiel in Glimmergemengen, so sind die Verluste durch Verflüchtigung von weit geringerer Bedeutung. W. Eitel, R. A. Hatch und M. V. Denny (20) schlossen, daß in völlig wasserfreien Gemenge-Zusammensetzungen kein beträchtlicher Verlust stattfindet, der auf SiF_4 hindeutet. Spuren von Feuchtigkeit im Gemenge und in der Ofenatmosphäre jedoch können besonders das Magnesiumfluorid hydrolysieren unter Bildung von HF und MgO .

In der vorliegenden Untersuchung wurden deshalb alle Gemenge in verschlossenen Platinkapseln der Wärmebehandlung unterzogen, um solcherweise jeden Kontakt der Beschickung mit der Ofenatmosphäre zu verhüten. Die dabei doch eintretenden Gewichtsverluste wurden sorgfältig bestimmt und nachträglich bei der Bestimmung von Fluorverlusten berücksichtigt.

Ausgangsmaterialien und Verfahren

Für die vorliegenden Untersuchungen im System $MgO-MgF_2-SiO_2$ wurden folgende Ausgangsstoffe verwendet:

SiO_2 : Für die Mehrzahl der Proben genügte der hochwertige Glassand von Ottawa, Illinois*) (Marke No. 10), mit einer gewährleisteten Reinheit von 99,66% SiO_2 . Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind 0,036% Fe_2O_3 , und 0,10% Al_2O_3 ; die übrigen Beimengungen konnten vernachlässigt werden.

*) Wir danken der Ottawa Silica Co., Illinois, für freundliche Überlassung eines Vorrates der wertvollen, analytisch überwachten Glassande, besonders für denjenigen der optischen Qualität.

mixes, no appreciable weight losses due to SiF_4 would occur. Traces of moisture in the batch and in the furnace atmosphere, however, may hydrolyze especially the magnesium fluoride, forming HF and MgO .

This was the reason for exposing, in the present investigation, all of the samples in sealed platinum capsules before heat exposure was applied, to avoid any contact of the mixes with the furnace atmosphere. The weight losses by the heat treatment were carefully measured for a subsequent discussion of the fluorine volatilization.

Current Investigations

Materials and Methods

As components for the present studies in the system $MgO-MgF_2-SiO_2$ the following raw materials were used:

SiO_2 : For most of the purposes given in the present studies the high-grade glass sand of Ottawa, Illinois*) (grade No. 10) was satisfactory. This sand has a guaranteed purity of 99,66% SiO_2 . The major impurities are 0,036 per cent Fe_2O_3 , and 0,10 per cent Al_2O_3 , the other „contaminations“ being negligible. For special syntheses we used a higher grade glass sand for optical glass manufacturing, with only 0,013 per cent Fe_2O_3 , and 0,05 per cent Al_2O_3 , etc.

MgO : Magnesia, corresponding to „chemically pure magnesia“ of the U.S. Pharmacopeia grade. Light powder. The material was before use calcined at 1000° C for ten hours in an electric muffle furnace, cooled and preserved in a desiccator over calcined silica gel.

MgF_2 : We found it surprisingly difficult to have a commercially available satisfactory magnesium fluoride brand. Therefore we restricted to a commercial grade magnesium fluoride of moderate purity which, however, was the best among a number of different brands. The sample was kindly supplied by the U.S. Bureau of Mines, Electrotechnical Laboratory, Norris, Tennessee. This is the same magnesium fluoride material which was also used for the synthesis of fluor-phlogopite and which is identical with the material for the data given by W. Eitel, R. A. Hatch, and M. V. Denny (20). We owe to Mr. H. R. Shell (Norris, Tennessee) an accurate analysis of this material (Table 1) which indicates the presence of MgO or $Mg(OH)_2$ as an impurity, and a small but constant amount of CaF_2 (calculated as CaO) which was, however, not detected by traces of the strongest interference lines of fluorite in the X-ray powder diagram of the material. The typical X-ray powder diagram of this sample is given in Table 2.

SiO_2 and MgF_2 were dried in an air thermostat oven at 110° C over night (for about 15 hours), and stored in desiccators over calcined silica gel.

*) We express our gratitude to the Ottawa Silica Co., Illinois, who kindly delivered to us a stock of the valuable analytically controlled glass sands, especially of the optical glass quality.

Tabelle 1 / Table 1

Analyse des unreinen „Magnesiumfluorids“, das bei den Reaktionen verwendet wurde
 Analysis of the Impure „Magnesium Fluoride“ used in the Reactions
 (anal. H. R. Shell and R. L. Craig)

Analysis	Weight Percent	Recalculation of the Analysis to Constituents		
MgO	59.64	MgO	13.41	
F	44.0	MgF ₂	74.68	
SiO ₂	0.55	SiO ₂	0.57	
CaO	0.86	CaO	0.89	
R ₂ O ₃	0.22	H ₂ O	10.46	
Total H ₂ O	10.10	Mg(OH) ₂	19.40	
Na ₂ O	0.05	free H ₂ O	4.46	
K ₂ O	0.23	Coordinates for the „MgF ₂ “ — Point in the Ternary Projection:		
Li ₂ O	0.02			
Cl	0.03			
SO ₃	0.14	SiO ₂	0.64	0.6
No P ₂ O ₅ ; NO ₂ ; B ₂ O ₃		CaO	0.99	17.0
Carbonate CO ₂	0.44	MgO	15.97	
C (other than CO ₂)	0.10	MgF ₂	83.39	83.4
Sum	116.38			
O = F	-18.52			
TOTAL:	97.86			
Loss on Ignition at 500°	10.00 to 10.50 %			

Für Sonder-Bestimmungen verwendeten wir einen höchstwertigen Sand zur Herstellung optischen Glases, mit 0,013 % Fe₂O₃, und 0,05 % Al₂O₃, usw.

MgO: Magnesia, „chemisch rein“, gemäß den Vorschriften des U.S. Arzneibuches. Das leichte Pulver wurde vor der Verwendung bei 1000° C im elektrischen Muffelofen während zehn Stunden kalziniert, und nach dem Abkühlen in dicht schließendem Exsikkator über hochkalziniertem Kieselgel aufbewahrt.

MgF₂: Es machte überraschende Schwierigkeiten, im Handel ein wirklich befriedigend reines Präparat von Magnesiumfluorid zu beschaffen. Wir begnügten uns daher mit einem Magnesiumfluorid des Handels von erträglicher Qualität, das immerhin noch das beste unter einer ganzen Reihe anderer Präparate darstellte. Das Präparat wurde uns freundlicherweise vom U.S. Bureau of Mines, Elektrotechnisches Laboratorium in Norris, Tennessee, überlassen. Es ist das gleiche Magnesiumfluorid, welches dort auch bei der Synthese von Fluorphlogopit verwendet wurde. Überdies ist es identisch mit dem Material, das bei den Untersuchungen von W. Eitel, R. A. Hatch und M. V. Denny (20) gebraucht wurde. Wir verdanken Herrn H. R. Shell in Norris, Tennessee, eine genaue Analyse dieses Materials (siehe Tabelle 1), aus der die Anwesenheit eines beträchtlichen Anteils an MgO oder Mg(OH)₂ hervorgeht, sowie die Anwesenheit eines geringen Betrags von CaF₂ (in der Analyse berechnet als CaO). Wir konnten diese letztere Verunreinigung

Before mixing the batch composition, the materials were again heated at 400° C for three hours and cooled in the desiccator. The batches were composed on a weight per cent basis, and later the corrections applied for the deviations of the composition of the MgF₂ material, from pure MgF₂. Thus, we could also take in account the unavoidable changes during the heat treatment at 1200° C for three hours, chiefly that of MgF₂ partially being converted into MgO. Even at 800° C and 900° C, W. E. Counts, R. Roy and E. F. Osborn (13) observed some formation of MgO in MgF₂ containing batches of fluoride systems. Some orienting calcination experiments using our magnesium fluoride material at variable temperatures, in air or pure nitrogen confirm qualitatively these observations (Fig. 1). It is highly remarkable to see from these partial diagrams, how with increasing temperatures and periods of calcination the magnesium fluoride sample recrystallizes. The ratio of the intensities in the line MgO(200) and MgF₂(111) not only is changed very definitely, but the line MgF₂(210) which in the material heated to 400° C is entirely submerged in the strong peak for Mg(200) (see Table 2) continuously is increased in its intensity in the recrystallized products.

About 7 grams samples of the batch compositions were mixed dry, using a mullite mortar and pestle; the powder was finer than 325 mesh. The sample

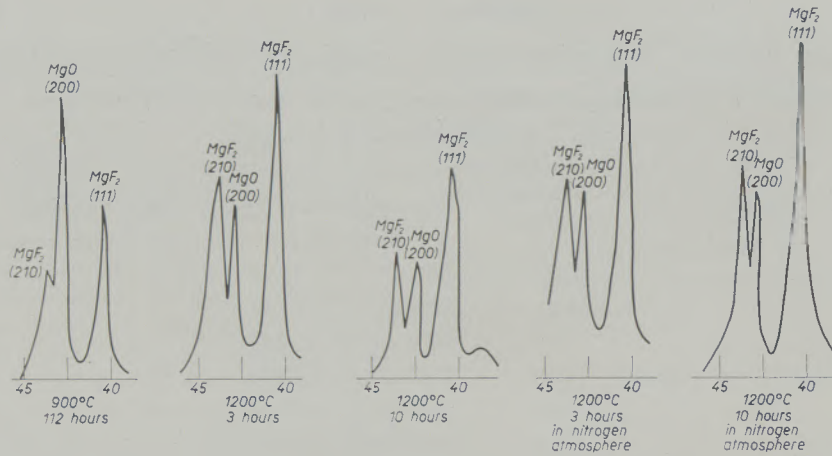


Abb. 1

Rekristallisation des Magnesiumfluoridpräparates beim Erhitzen, und fortschreitende Bildung von Magnesiumoxyd, verfolgt im Teilbild der charakteristischen Röntgeninterferenzen. Die Intensitäten sind nur relativ angegeben, die Abszissen sind die 2θ Winkel für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

Fig. 1

Recrystallization of the commercial magnesium fluoride by calcination, and progressive formation of magnesium oxide indicated in the partial projection of the characteristic X-Ray interference lines. The intensities indicated are relative, the abscissae are the 2θ angles for $\text{CuK}\alpha$ radiation

nicht durch Röntgenbeugung nachweisen, jedenfalls blieben selbst die stärksten charakteristischen Interferenzlinien von CaF_2 (Fluorit) aus. Das typische Interferenzdiagramm des Magnesiumfluoridpräparates ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

SiO_2 und MgF_2 wurden in einem Luftthermostaten bei 110°C über Nacht (während beiläufig 15 Stunden) getrocknet, und in Exsikkatoren über kalzinierem Kieselgel verwahrt.

Vor dem Ansatz der Gemenge wurden die Ausgangsmaterialien erneut auf 400°C für drei Stunden erhitzt und im Exsikkator abgekühlt. Die Gemenge

powder was then pressed to disks of a half inch diameter under a pressure of 6,000 p.s.i. No lubricant of the walls of the hard-steel dies was used, in spite of considerable difficulties in making such pellets of samples high in SiO_2 . The calculated and the true composition of the batches is given in Table 3; the corrections were applied on the basis of the analysis of the magnesium fluoride material given in Table 1. Fig. 2 gives the shiftings of the representative points for the single batches, relative to the true system $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$. The apex „ MgF_2 “ is the representative point for the commer-

Tabelle 2 / Table 2

Magnesiumfluorid des Handels. Röntgen-Pulverdiagramm. Material erhitzt auf 400°C während 3 Stunden
Commercial Magnesium Fluoride. X-Ray Powder Diagram. Recalcined at 400°C for 3 hrs.

Line No	2θ , corrected	d in Å	Relative Intensity	Index	Crystal Phase
1	27.3°	3.27	80	110	MgF_2
2	35.3°	2.543	6	101	MgF_2
3	40.6°	2.238	85	111	MgF_2
4	43.3°	2.090 } (2.070) }	100 } coincident }	200 210	MgO MgF_2
5	53.6°	1.710	40	211	MgF_2
6	56.2°	1.637	4	220	MgF_2
7	61.3°	1.512	4	002	MgF_2
8	62.6°	1.484	35	220	MgO
9	68.0°	1.379	10	301	MgF_2
10	74.9°	1.268	3	311	MgO
11	78.8°	1.215	4	222	MgO
12	110.3°	0.9384	4	420	MgO

Tabelle 3 / Table 3

Zusammensetzung der Gemenge für die Reaktionen im festen Zustand des Systems $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$
 Composition of the Batches used for the Solid State Reactions in the System $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$

Sample	Used Batch Composition (Weight %)			Correct Composition (in Weight %)		
	MgO	MgF ₂ (*)	SiO ₂	MgO	MgF ₂ (**)	SiO ₂
F1	80	20	0	84.6	15.3	0.1
F2	60	40	0	68.5	31.3	0.2
F3	40	60	0	51.6	48.1	0.4
F4	20	80	0	33.8	65.7	0.5
F5	10	80	10	22.8	65.7	11.5
F6	28	60	12	38.7	48.1	13.2
F7	42	40	18	49.6	31.3	19.1
F8	80	0	20	80.0	0	20.0
F9	0	80	20	11.8	65.7	22.5
F10	56	20	24	60.0	15.3	24.7
F11	12	60	28	21.5	48.1	30.4
F12	30	40	30	37.0	31.3	31.7
F13	60	0	40	60.0	0	40.0
F14	40	20	40	43.7	15.3	41.0
F15	0	60	40	8.6	48.1	43.3
F16	18	40	42	24.5	31.3	44.2
F17	24	20	56	27.3	15.3	57.4
F18	40	0	60	40.0	0	60.0
F19	0	40	60	5.6	31.3	63.1
F20	20	0	80	20.0	0	80.0
F21	0	20	80	2.7	15.3	82.0
No. 1286; 1296	40.5	31.5	28.0	46.4	24.4	29.2
No. 1287; 1297	48.2	18.8	33.0	51.8	14.4	33.8
No. 1288; 1298	51.4	13.2	35.4	54.0	10.0	36.0
No. 1289; 1299	53.2	10.3	36.5	55.2	7.8	37.0
No. 537; 538	32.7	39.3	28.0	39.7	30.7	29.6
Norbergite				39.72	30.70	29.58
Chondrodite				46.91	18.13	34.94
Humite				49.94	12.87	37.20
Clinohumite				52.36	9.81	37.83

(*) Commercial „Magnesium Fluoride“ Brand — (**) Real, 100% MgF_2 .

wurden auf der Grundlage der Gewichtsprozent der Komponenten hergestellt, später als dann die Korrekturen berechnet, um die tatsächliche Zusammensetzung des doch nur beschränkt verwendbaren Magnesiumfluorids auf die wirkliche Zusammensetzung zu übertragen. So konnten auch die relativ beträchtlichen, aber unvermeidbaren Verschiebungen beim Erhitzen auf 1200°C für drei Stunden kontrolliert werden, bei denen sich MgF_2 teilweise zu MgO umsetzt. Bei nur 800°C und 900°C hatten auch W. E. Counts, R. Roy und E. F. Osborn (13) eine Bildung von MgO in Gemengen beobachtet, die Magnesium-

cial magnesium fluoride brand used in the present investigation.

Experimental Procedure

The sample pellets mentioned were placed into platinum foil capsules which were closely sealed. The loaded capsules were then heated at 1200°C for three hours in a commercial Globar-resistor furnace. The temperature was controlled by a Pt-Pt/ 10% Rh thermocouple, and a Brown recorder-controller with an off-on relais.

fluorid enthielten. Einige orientierende Erhitzungsversuche mit dem von uns gebrauchten Magnesiumfluoridpräparat bei verschiedenen Temperaturen, ferner in Luft und reinem Stickstoff ergänzen qualitativ diese Beobachtungen (siehe Abb. 1).

Aus den Teildiagrammen ergibt sich, wie stark das Magnesiumfluorid mit ansteigender Temperatur und mit zunehmender Dauer der Kalzination kristallisiert. Das Verhältnis der Intensitäten der Linie $MgO(200)$ zu derjenigen von $MgF_2(111)$ ändert sich dabei ganz systematisch, und die Interferenzlinie $MgF_2(210)$, die in dem nur auf $400^\circ C$ erhitzten Material völlig in der starken Linie $MgO(200)$ verdeckt wird (siehe Tabelle 2), nimmt in den rekristallisierenden Präparaten ständig an Intensität zu.

Gemenge von etwa 7 Gramm Gewicht wurden durch trockenes Vermahlen in einem Mullitmörser mit Mullitpistill hergestellt; das Pulver verblieb dann feiner als das Normalsieb mit 325 Maschen. Alsdann wurde das Pulver zu Scheiben von 1,25 cm Durchmesser unter einem Druck von 6000 Pfd./Quadratzoll verpreßt. Auf die Wandungen der Hartstahl-Formen durfte dabei kein Fett aufgetragen werden, obwohl die Herstellung der Scheiben aus kieselsäure-reichen Gemengen erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Eine Gegenüberstellung der berechneten, und der tatsächlichen Zusammensetzung der einzelnen Gemenge ist in Tabelle 3 aufgeführt; die Korrekturen wurden auf der Grundlage der Analyse des Magnesiumfluorids (Tabelle 1) vorgenommen. Abb. 2 stellt die Verschiebung der Projektionspunkte für die einzelnen Gemenge dar, bezogen auf das wirkliche System $MgO-MgF_2-SiO_2$ mit den reinen Komponenten. Der darstellende Punkt „ MgF_2 “ ist der Projektionspunkt des Ausgangspräparates des handels-erhältlichen Magnesiumfluorids, das wir verwendeten.

Versuchsverfahren

Die oben erwähnten Preßlinge wurden in Kapseln, aus Platinfolie hergestellt, verschlossen. Die beschickten Kapseln wurden alsdann in einem handelsüblichen Globar-Widerstandsofen auf $1200^\circ C$ erhitzt und während drei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Temperatur wurde mit einem Platin/ $10^{0/6}$ Platin-Rhodium-Thermoelement kontrolliert und durch einen elektronisch gesteuerten Brown-Temperatur-Schreiber mit Relais auf konstanter Höhe gehalten.

Die Präparate wurden an der Luft rasch gekühlt, und die Gewichtsverluste während der Erhitzung bestimmt. Alsdann wurden die Produkte pulverisiert und ihre Röntgen-Pulverdiagramme hergestellt, unter Verwendung des General Electric XRD-3 Geiger-Zählrohr-Spektrometers (mit $CuK\alpha$ -Strahlung). Für direkte Bestimmung der Reaktionsprodukte durch die herkömmlichen mineralogischen Methoden unter dem Polarisationsmikroskop war die Korngröße der kristallinen Phasen indessen meistens zu gering. Die Identifizierung in den Röntgendiagrammen jedoch war in jedem Fall sehr befriedigend.

Chemische Teilanalysen wurden mehrfach ausgeführt zur Kontrolle des Fluorgehalts nach der Wärmebehandlung. Wir verwendeten die Methode der

After air-quenching, the weight losses of the samples during the heat treatment were determined. The quenched pellets were pulverized in a mullite mortar and their X-ray diffraction patterns taken in a G. E. XRD-3 Geiger-counter spectrometer ($CuK\alpha$ -radiation). For the direct determination of the reaction products by the standard mineralogical methods under the polarization microscope, the grain size of the crystalline phases was unfortunately, nearly in every case, too small, but the identification by the X-ray diagrams was very satisfactory.

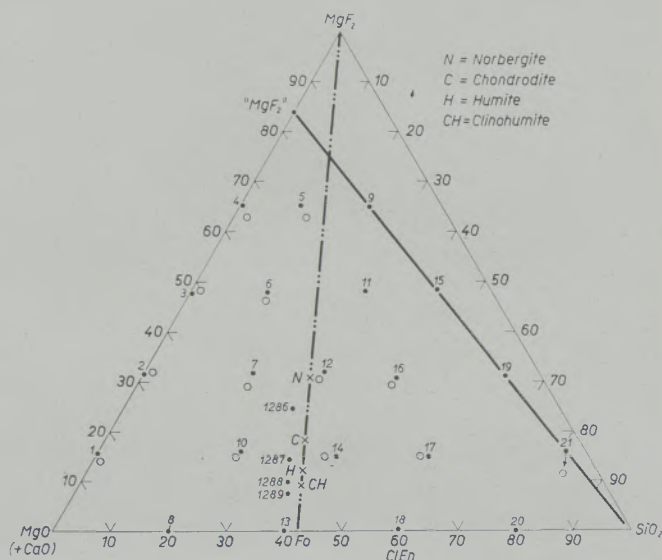


Abb. 2

Projektion der darstellenden Punkte für das zu den Versuchen verwendete Magnesiumfluoridpräparat („ MgF_2 “), sowie der Norbergit-Klinohumit-Mineralien und der Gemenge; die Kontrollanalysen der Erhitzungsprodukte sind durch eingekreiste Punkte wiedergegeben und zeigen die relative Verschiebung der Zusammensetzung gegenüber den Einwaagen

Fig. 2

Projection of the representing points of the commercial magnesium fluoride sample used in the experiments („ MgF_2 “), further of the norbergite-clinohumite minerals and of the batches in the system $MgO-MgF_2-SiO_2$. The results of the control analyses of the reaction products are indicated by encircled points; they show the relative shiftings of the compositions relative to the initial batch compositions

Chemical partial analyses were made for fluorine after the heat treatment by distillation and titration of the hydrosilicofluoric acid with thorium nitrate, using the improved analytical method recommended by H. R. Shell and R. L. Craig (34). This is the same method which was previously used in the Electro-technical Laboratory in Norris, Tennessee, for the analysis of synthetic fluor-micas and fluoride-silicate batches. Beyond that, we owe to Messrs. H. R. Shell and R. L. Craig a series of highly accurate control analyses of 13 samples of the reaction end products which are particularly important for the corrections of the original compositions of the samples as they

Destillation des Fluors als Kieselfluorwasserstoffsäure und die Titration derselben im Destillat mit eingestellter Thoriumnitratlösung, gemäß der verbesserten Methode, welche H. R. Shell und R. L. Craig (34) ausgearbeitet haben. Das gleiche Verfahren war vordem im Elektrotechnischen Laboratorium in Norris, Tennessee, zur Analyse synthetischer Fluorglimmer und Fluorsilikatgemenge angewandt worden. Wir verdanken besonders den Herren H. R. Shell und R. L. Craig eine Reihe sehr genauer Kontrollanalysen von 13 unserer Präparate von Endprodukten der Reaktionen, welche besonders wichtig sind, um die ursprüngliche und die endgültige Zusammensetzung der Proben vergleichen zu können und ihre Veränderungen bei Wärmebehandlung bei 1200° C zu erfahren (siehe Tabelle 4). Die Differenzen zwischen den berechneten Zusammensetzungen, die in Tabelle 3 angeführt wurden, und derjenigen in Tabelle 4 als Folge von Nebenreaktionen sind auch in Abb. 2 kenntlich gemacht, in welcher die Ergebnisse der Analysen durch eingekreiste Punkte ausgezeichnet sind. Diese Differenzen, welche vor allem im Teilsystem MgF_2-SiO_2 auffallen müssen, sind durch die Nebenreaktionen unter Entbindung von SiF_4 verursacht, bewegen sich aber im ternären System im allgemeinen in durchaus erträglichen Ausmaßen.

Ergebnisse

Reaktionen im festen Zustand im Teilsystem $MgO-MgF_2$

Bei der Untersuchung des synthetischen Glimmers hatten W. Eitel, R. A. Hatch und M. V. Denny (20) versucht, die Möglichkeit der Bildung von Magnesium-

were changed during the thermal temperature at 1200° C (Table 4). The differences between the calculated compositions given in tables 3, and 4, which are caused by side-reactions, especially near the binary partial system MgF_2-SiO_2 , are also evident from Fig. 2 in which the results of the analyses are plotted by encircled points. The unavoidable numerical differences are in tolerable limits.

Results

Solid State Reactions in the Partial System $MgO-MgF_2$

In the process of a synthetic mica investigation, W. Eitel, R. A. Hatch and M. V. Denny (20) studied this system attempting to identify possible oxyfluorides of magnesium, namely by fusing and recrystallizing mixes in the stoichiometric ratio $2MgO:1MgF_2$, and $1MgO:1MgF_2$, at 1450° C in a covered graphite crucible. No such phases, however, were observed. The melting point of MgF_2 is given in rather wide limits variable between 1263° C (B. F. Naylor (30)), and 1396° C (E. P. Dergunow and A. G. Bergman (15)). The reason for this diversity is evidently the instability of MgF_2 by hydrolysis in a moist furnace atmosphere.

In our experiments we observed in the samples No. F-1, F-2, F-3, F-4 at 1200° C a distinct sintering, more or less a shrinkage by typical solid state reactions.

In the usually rather dense reaction products, however, no new crystalline phases different from periclase and sellaite were observed. For the identification of MgF_2 , special care must be applied in the evaluation of the X-ray powder diagrams. Two cards

Tabelle 4 / Table 4

Zusammensetzung der Produkte der Gemenge nach Erhitzung auf 1200° C während drei Stunden, nach Analysen der Herren H. R. Shell und R. L. Craig 1956

Composition of the Products from the Batches, after being heated at 1200° C for 3 hours (Analyses by H. R. Shell and R. L. Craig, 1956)

Sample	SiO ₂	MgO	CaO	F	O = F	Loss at 500° C	Total	Recalculated			
								SiO ₂	MgO	MgF ₂	CaO
F1	1.12	92.76	0.88	9.10	3.83	0.26	100.29	1.08	83.71	14.36	0.85
F2	1.50	86.00	0.84	19.54	8.22	0.26	99.92	1.51	65.49	32.15	0.84
F3	1.85	79.92	0.60	29.24	12.31	0.26	99.56	1.86	49.24	48.29	0.60
F4	2.38	74.04	0.76	38.20	16.08	0.26	99.56	2.40	33.75	63.09	0.77
F5	12.63	63.44	0.32	37.61	15.83	0.26	98.43	12.87	23.98	62.82	0.33
F6	13.42	68.40	0.64	28.94	12.18	0.26	99.48	13.29	39.08	47.00	0.63
F7	19.28	68.89	0.88	17.90	7.54	0.26	99.67	19.39	50.19	29.53	0.89
F10	24.73	69.31	0.84	9.15	3.85	0.26	100.44	24.69	59.49	14.98	0.84
F12	31.23	56.87	0.64	18.28	7.70	0.26	99.58	31.44	37.73	30.19	0.64
F14	39.50	54.25	0.48	9.33	3.93	0.26	99.89	39.37	44.72	15.43	0.49
F16	43.75	44.50	0.72	17.90	7.54	0.26	99.59	44.04	25.67	29.55	0.73
F17	56.18	37.65	0.44	9.50	4.00	0.26	100.03	56.31	27.63	15.62	0.44
F21	82.48	13.39	0.12	6.90	2.90	0.26	100.25	82.50	6.07	11.32	0.12

Oxyfluoriden in Betracht zu ziehen, nämlich durch Schmelzen und Kristallisation von Gemengen im stöchiometrischen Verhältnis $2\text{MgO} : 1\text{MgF}_2$, und $1\text{MgO} : 1\text{MgF}_2$, erhitzt bis 1450°C im Graphitiegel. Keine derartigen Verbindungen konnten jedoch festgestellt werden. Der Schmelzpunkt von MgF_2 ist in der Literatur über ein ziemlich weites Temperaturbereich streuend wiedergegeben, zwischen 1263°C (siehe B. F. Naylor (30)), und 1396°C (E. P. Dergunow und A. G. Bergman (15)). Offenbar ist die Unbeständigkeit von MgF_2 infolge einer Hydrolyse in der Ofenatmosphäre die Ursache dieser bedeutenden Unterschiede.

In unseren Versuchen mit den Gemengen No. F-1, F-2, F-3 und F-4 beobachteten wir bei 1200°C ein deutliches Sintern und Schwinden infolge einer Reaktion im festen Zustande.

Dennoch enthielten die gewöhnlich ziemlich dichten Reaktionsprodukte keine anderen kristallinen Phasen außer Periklas und Sellait. Zur Identifizierung von MgF_2 wurde die Auswertung der Röntgendiagramme mit besonderer Sorgfalt vorgenommen. Zwei Datenkarten der Sammlung von Röntgenstrahl-Interferenzdiagrammen, welche die American Society for Testing Materials herausgegeben hat, enthalten für MgF_2 einige überzählige Linien, die nicht in der Struktur von MgF_2 (Rutil-Typus) indiziert werden können. Wir unternahmen daher eine rechnerische Nachprüfung mit den Indizes der Interferenzen (siehe Tabelle 2). Auch die Daten von H. E. Swanson, R. K. Fuyat und G. M. Ugrinic (35) für ein MgF_2 des Handels (rekristallisiert durch Behandlung in der Hydrothermalbombe bei 700°C unter einem Wasserdampfdruck von 16.000 Pfd./Quadratzoll während 15 Stunden) führen die erwähnten überzähligen Linien an. Zweifellos gehen diese auf Verunreinigungen des verwendeten Präparates zurück. Eine sorgfältige Prüfung des nicht kalzinierten ursprünglichen Magnesium-

of the collection of X-ray interference data of the American Society of Testing Materials contain for MgF_2 some extra lines which cannot be indexed in the rutile type structure of MgF_2 . This fact was confirmed by our own measurements and indexing (cf. Table 2). Also the X-ray data given by H. E. Swanson, R. K. Fuyat and G. M. Ugrinic (35) for a

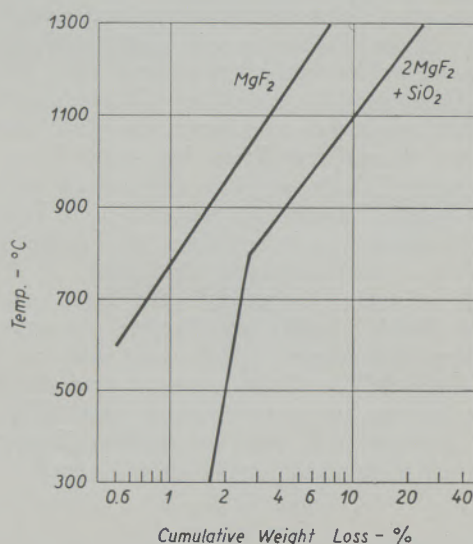


Abb. 4

Summarische Gewichtsverluste von reinem MgF_2 und dem Gemenge $2\text{MgF}_2 + \text{SiO}_2$ als Funktion der Erhitzungstemperatur (nach Eitel, Hatch und Denny)

Fig. 4

Accumulative weight losses of pure MgF_2 , and of the mix $2\text{MgF}_2 + \text{SiO}_2$, as a function of the calcination temperatures (Eitel, Hatch and Denny)

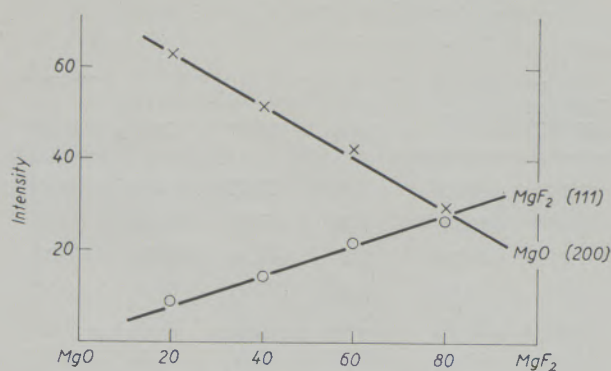


Abb. 3

Intensität der Interferenzlinien MgO (200) und MgF_2 (111) als Funktion der Zusammensetzung der Gemenge im System $\text{MgO}-\text{MgF}_2$

Fig. 3

Intensities of the interference lines MgO (200) and MgF_2 (111) as functions of the composition of the batches in the partial system $\text{MgO}-\text{MgF}_2$

commercial brand of MgF_2 (annealed by heating in a hydrothermal bomb at 700°C under a pressure of 16,000 p.s.i. for 15 hours) show the extra lines mentioned above. Doubtless there are contaminations in the sample used. A careful examination of the fresh (not calcined) MgF_2 brand used in this investigation did not give any indication of the presence of other compounds than MgCO_3 and a trace of brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. In the accurate analysis of the raw material Messrs. H. R. Shell and R. L. Craig detected not less than 10,10% H_2O ; the recalculation of the complete analysis gave evidence of not less than 16,27% „normative“ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and additionally, of 3,74% free hygroscopic water (see Table 1). The slight content in 0,75% CaO indicated in the analysis is not reason enough for finding the fluorite interference lines in our samples (see above).

For comparison, we plotted the intensities of the MgO (200) line, which is the strongest, and that of MgF_2 (111) which is also the strongest, on the binary system $\text{MgO}-\text{MgF}_2$ (Fig. 3). The resulting lines suggest that the quantitative estimation of the relative amounts of both compounds from the in-

fluorid-Präparates gab lediglich etwas $MgCO_3$ und eine Spur von Brucit, $Mg(OH)_2$. In der genauen Analyse des Ausgangsmaterials, der Herren H. R. Shell und R. L. Craig, wurden nicht weniger als 10,10 % H_2O bestimmt. Die Nachrechnung der gesamten Analyse zeigte alsdann nicht weniger als 16,27 % an „normativem“ $Mg(OH)_2$, und überdies 3,74 % überschüssigen (hygroskopischen) Wassers (siehe Tabelle 1). Der geringe Gehalt an 0,75 % CaO in der Analyse ist nicht zureichend, um die Fuoritlinien im Interferenzdiagramm unserer Materialien zu beobachten (siehe oben).

Zum Vergleich übertrugen wir die Intensitäten der Linie $MgO(200)$ (der stärksten), und derjenigen von $MgF_2(111)$ (ebenfalls die stärkste) in das binäre System $MgO-MgF_2$ (Abb. 3). Die sich ergebenden Geraden legen eine quantitative Schätzung der relativen Beträge beider Verbindungen aus den Intensitäten in den Röntgendiagrammen nahe; wir möchten diesem Verfahren jedoch keinen hohen Grad an Schlüssigkeit zusprechen.

Reaktionen im festen Zustand des Teilsystems MgF_2-SiO_2

W. Eitel, R. A. Hatch und M. V. Denny (20) konstruiertem vordem eine logarithmische Gewichtsverlust-Kurve als Funktion der Temperaturen für das stöchiometrische Gemenge $2MgF_2 : 1SiO_2$ (in diesem Fall als „kalzinierte Kieselsäure“ eingeführt) über das Temperaturbereich von $200^\circ C$ bis $1300^\circ C$. Bei ungefähr $800^\circ C$ stellte sich ein Knickpunkt ein, der als beginnende Bildung von Norbergit neben/oder Forsterit gedeutet wurde (Abb. 4). Es wurde dabei angenommen, daß Nebenreaktionen stattfanden, die allein im ternären System $MgO-MgF_2-SiO_2$ verständlich sind, besonders für das Verfahren im „offenen“ System. Bei Versuchen mit verschlossenen Tiegel und Gemengen im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 wurde die Verflüchtigung von SiF_4 völlig unterdrückt, wie auch die Hydrolyse des MgF_2 , und sogar bei $1200^\circ C$ und $1360^\circ C$ fand nur eine untergeordnete Reaktion zwischen MgF_2 und SiO_2 statt. Die Kieselsäure trat alsdann in der Modifikation des Cristobalits auf.

In Gemengen erhitzt auf $1200^\circ C$ während drei Stunden stellte sich stets ein mehr oder weniger deutliches Sintern und Schwinden der Reaktionsprodukte heraus. Die höher kieselsäurehaltigen Gemenge erwiesen sich als weniger gesintert.

Die Identifizierung von Forsterit und Norbergit im Röntgendiagramm war zweifelsfrei. Überschüssige Kieselsäure erschien stets von Quarz zu Cristobalit umgewandelt, infolge der starken Mineralisatorwirkung des Fluorids, während Quarz ohne dieses bei $1200^\circ C$ nur recht träge sich umwandelt. Die Identifizierung des Norbergits wurde sehr gefördert durch die ausgezeichneten Daten von Th. G. Sahama (33) am natürlichen Mineral, kombiniert mit einer genauen Beschreibung der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften ausgesuchter Kristalle des natürlichen Norbergits. Gemäß Abb. 5 nimmt der Betrag im System MgF_2-SiO_2

tensities of the X-ray diffraction patterns is only fairly useful and should be made with considerable criticism.

Solid State Reactions in the Partial System MgF_2-SiO_2

W. Eitel, R. A. Hatch, and M. V. Denny (20) previously plotted a logarithmic weight loss curve vs. temperature for a stoichiometric mix of $2MgF_2 : 1SiO_2$ (as calcined „silicic acid“) in the temperature range from $200^\circ C$ to $1300^\circ C$. At about $800^\circ C$ a break in the curve was observed which was explained as the beginning of a formation of norbergite, $Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$, and/or forsterite, Mg_2SiO_4 (Fig. 4). It was therefore, considered that side reactions must have occurred which can only be understood in the ternary system $MgO-MgF_2-SiO_2$, if the

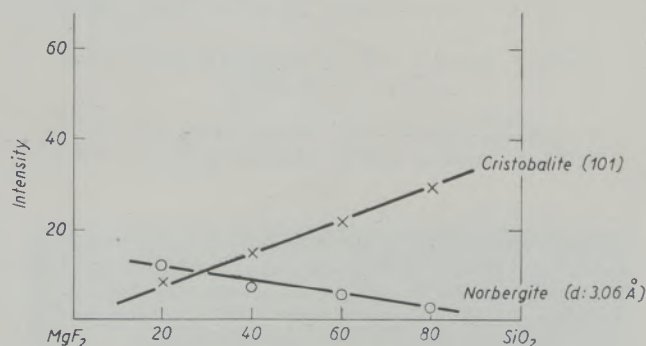


Abb. 5

Intensität der charakteristischen Interferenzlinie des Norbergits ($d = 3.06 \text{ \AA}$), und des Cristobalits (101) als Funktion der Zusammensetzung im System MgF_2-SiO_2

Fig. 5

Intensities of the characteristic norbergite line, $d = 3.06 \text{ \AA}$, and of cristobalite (101) as a function of the batch composition in the partial system MgF_2-SiO_2

reaction occurred in the „open“ system. In experiments in closed crucibles with batches of the stoichiometric ratio 1 : 1, however, a volatilization of SiF_4 was suppressed, as well as a hydrolysis of MgF_2 , and even at $1200^\circ C$ and $1360^\circ C$, only a subordinate reaction between MgF_2 and SiO_2 occurred. The silica was observed in the modification of cristobalite.

We observed in the samples heated at $1200^\circ C$ for 3 hours always a more or less intense sintering and shrinkage of the reaction products. The higher-silica samples had a lower degree of shrinkage.

The identification of forsterite and norbergite by the X-ray powder diagrams was beyond any doubt. Excess silica appeared always inverted from quartz to cristobalite, indicating the strong mineralizing effect of the fluoride on the inversion of quartz which is at $1200^\circ C$ usually rather sluggish. The identification of norbergite was much helped by the excellent data given by Th. G. Sahama (33) for this natural mineral, together with an accurate descrip-

sich bildenden Norbergits im Maße der zunehmenden Gehalte der Gemenge an MgF_2 zu. Die Beträge an Cristobalit wachsen in entsprechender Weise in den kieselsäurereicheren Gemengen an. Der durch Nebenreaktionen gebildete Forsterit läßt sich nur recht unsicher in seinem Betrag schätzen, weil die Intensität der Linie (021) für diese Verbindung nur wenig mit

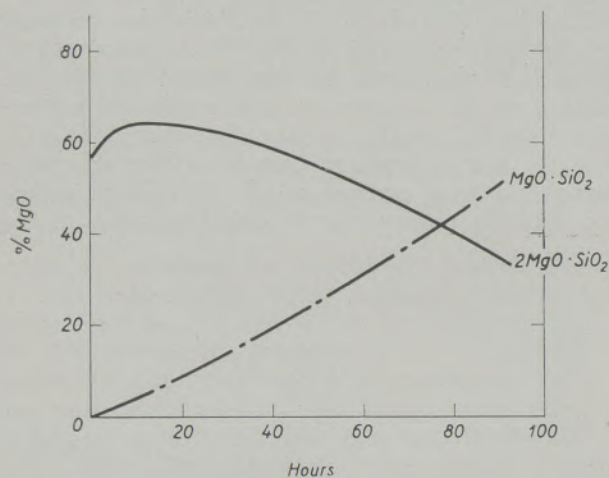


Abb. 6

Prozentischer Anteil des Forsterits und des Magnesium-Metasilikats in den Reaktionsprodukten im Gemenge $MgO : SiO_2 = 1 : 1$, bei $1170^\circ C$, als Funktion der Erhitzungsdauer (nach Jander und Wuhrer)

Fig. 6

Percentage shares of forsterite and magnesium metasilicate in the products of solid state reaction of the mix $MgO : SiO_2 = 1 : 1$, heated at $1170^\circ C$, as a function of the calcination period (Jander and Wuhrer)

den variierenden Zusammensetzungen der Gemenge sich ändert. Immerhin kann man erwarten, daß der so gebildete Forsteritgehalt nur in mäßigen Grenzen sich bewegte. In Abb. 5 ist die starke Linie des Norbergits mit $d = 3,06 \text{ \AA}$ in ihrer Intensität als eine Funktion der Zusammensetzung der Gemenge dargestellt.

Reaktionen im festen Zustand des Teilsystems $MgO-SiO_2$

Die Schmelzgleichgewichte im System $MgO-SiO_2$ wurden zuerst in der grundlegenden Untersuchung von N. L. Bowen und O. Andersen (6) ermittelt, und von J. W. Greig (24) in wichtigen Einzelheiten ergänzt. Die Ergebnisse lassen sich indessen nicht ohne weiteres auf die Bedingungen der Reaktionen im festen Zustand übertragen. Von den beiden stabilen Verbindungen, Forsterit, Mg_2SiO_4 , und Protoenstatit, $MgSiO_3$ (dieser letztere schmilzt inkongruent und zerfällt zu Forsterit und eine Schmelze konstanter Zusammensetzung), wird lediglich Forsterit schnell durch Reaktionen im festen Zustand gebildet. Die polymorphen Beziehungen des Silikates $MgSiO_3$ sind indessen auch für die vorliegenden Erörterungen nicht unwesentlich, wie sie neuerdings von W. R. Foster

tion of the chemical composition and physical properties of selected natural crystals of norbergite. According to Fig. 5 the amount of norbergite formed in the system MgF_2-SiO_2 is obviously increased with increasing MgF_2 contents of the mixes; the amount of cristobalite is analogously increased in the more siliceous mixes. The amount of forsterite formed by side-reactions is somewhat difficult to be estimated, because the intensity of the line (021) of forsterite does not change too much with varying compositions of the mixes. One may, however, expect that the amount of forsterite formed in the mixes is not considerable. In Fig. 5 the intensity of the strong line of norbergite with the spacing $3,06 \text{ \AA}$, was plotted vs. the composition of the samples.

Solid State Reactions in the Partial System $MgO-SiO_2$

The fusion equilibria in the system $MgO-SiO_2$ which were determined in the fundamental investigation of N. L. Bowen and O. Andersen (6), and the

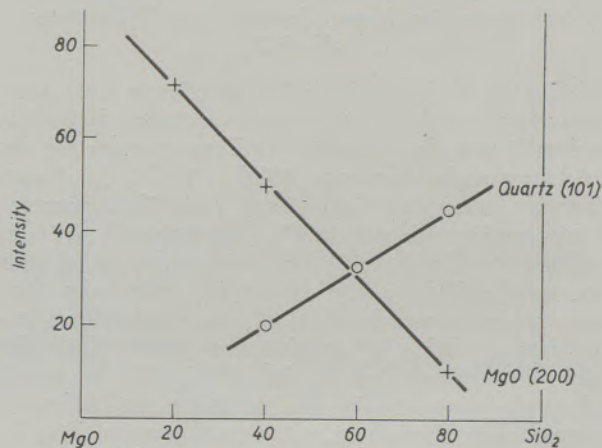


Abb. 7

Intensität der Interferenzlinie von Quarz (101) und MgO (200) als Funktion der Zusammensetzung im System $MgO-SiO_2$

Fig. 7

Intensities of the interference lines of quartz (101) and MgO (200) as a function of the composition of the batches in the partial system $MgO-SiO_2$

supplementing studies of J. W. Greig (24) cannot immediately be transferred to the conditions of solid state reactions. Of the two stable compounds, forsterite, Mg_2SiO_4 , and protoenstatite, $MgSiO_3$ (the latter incongruently melting, forming forsterite and a reaction liquid of constant composition) only forsterite is rapidly formed in solid state reactions. Nevertheless, the polymorphism of $MgSiO_3$ is important also for our discussion, as it was recently investigated and interpreted by W. R. Foster (21) and L. Atlas (1). Protoenstatite inverts to clinoenstatite on rapid cooling; we, therefore, could only expect to observe the latter modification. The time factor in the solid state reactions of the pure system $MgO-$

(21) und L. Atlas (1) gedeutet wurden. Protoenstatit wandelt sich bei rascher Abkühlung in Klinkoenstatit um; wir konnten daher kaum erwarten, anderes als die letztere Modifikation in unseren Produkten zu finden. Der Zeitfaktor bei Reaktionen im festen Zustand im reinen System MgO-SiO_2 wurde eingehend von W. Jander und J. Wuhrer (26) untersucht. Die verhältnismäßig träge Kristallisation der Metasilikate des Magnesiums in festen Gemengen, ohne Anwendung eines Mineralisators, ist eine typische Funktion nicht allein der Temperatur und der Zusammensetzung der Gemenge, sondern auch der Zeit (Abb. 6). Forsterit war in unseren Produkten stets die zuerst sich bildende kristalline Phase; in kieselsäurereicheren Gemengen wurde er langsam von Klinkoenstatit verdrängt.

Im allgemeinen konnten unsere Versuche im System MgO-SiO_2 keinerlei neuartige Gesichtspunkte erbringen, die zu den Beobachtungen von Jander und Wuhrer beigetragen hätten. Besonders träge ist in den fluoridfreien Gemengen auch die Umwandlung von Quarz in Cristobalit; der letztere wurde tatsächlich niemals als solcher identifiziert. Wir vermögen nur die hartnäckigen Ungleichgewichte in den trockenen Gemengen zu bestätigen. Zum Vergleich sind in Abb. 7 die Intensitäten der Linien $\text{MgO}(200)$ und Quarz (101) als Funktion der Zusammensetzung der Gemenge in unserer Versuchsserie aufgetragen.

Reaktionen im festen Zustand des ternären Systems $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$

Sämtliche ternären Gemenge waren nach Erhitzung auf 1200°C während drei Stunden gesintert und geschwunden. Eines von ihnen, nämlich F-11, zeigte die stärksten Sinterungserscheinungen und sogar teilweise Schmelze. Sämtliche Produkte waren durchaus kristallin, fast niemals wurde ein Glas beobachtet, ausgenommen in den an Kieselsäure reichsten Gemengen, bei denen jedoch der Glasgehalt immer in niedrigen Ausmaßen auftrat. Das Produkt des Gemenges F-14 zeigte eine gewisse Neigung zum Zerfall.

Die Röntgenuntersuchung der gesinterten und gepulverten Produkte zeigte in jedem Einzelfalle eine stark komplexe Zusammensetzung der Mineralgemenge, die sie enthielten. Der offensichtlich hohe Grad von Ungleichgewichten ist vor allem charakteristisch in der Vergesellschaftung von an sich „unverträglichen“ Mineralien, z. B. von Forsterit neben Cristobalit. In der Mehrzahl der Produkte wurde Forsterit mit Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe vergesellschaftet gefunden, auch mit Klinkoenstatit, während Protoenstatit lediglich in einem etwas außergewöhnlichen Falle, nämlich in dem in Luft abgeschreckten Präparat F-14 auftrat. Rückstände von Periklas und Sellait lassen sich leicht identifizieren. Wir konnten indessen keinen Versuch unternehmen, die quantitative Mineralzusammensetzung der Produkte durchzuführen; eine angenäherte Schätzung der Anteile der charakteristischsten Kristallarten war jedoch in den meisten Fällen möglich.

SiO_2 were extensively studied by W. Jander and J. Wuhrer (26). The relatively sluggish crystallization of the metasilicates of magnesium in the solid mixes, without a mineralizing agent, is a typical function not only of the temperature and composition of the batches, but also of time (Fig 6). Forsterite was in our samples always formed as the first crystal phase; in more siliceous mixes it is slowly replaced by clinoenstatite.

In general our experiments in the system MgO-SiO_2 did not contribute any new aspects to what Jander and Wuhrer observed before. Particularly sluggish is in the fluoride-free mixes the inversion of quartz into cristobalite which was practically never directly identified. We may only confirm the stubborn non-equilibria in the dry mixes. For comparison, we show in Fig. 7 the intensities of the lines $\text{MgO}(200)$ and quartz (101) vs. the batch composition in our series of experiments.

Solid State Reactions in the Ternary System $\text{MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2$

All of the samples from the ternary batches were sintered and shrunk after being heated at 1200°C



Abb. 8

Synthetischer Norbergit in charakteristischen prismatischen Kristallaggregaten im teilweise geschmolzenen Anteil des Reaktionsprodukts von Gemenge F-11. Dünnschliff; Vergrößerung 67x

Fig. 8

Synthetic norbergite in characteristic prismatic crystal aggregates in the partially molten portion of the reaction products of the batch F-11. Thin section; magnification 67x

Tabelle 5 / Table 5

Röntgen-Pulverdiagramm von synthetischem, und natürlichem Norbergit (nach Sahama)
X-Ray Powder Diagram of Synthetic, and Natural Norbergite (Sahama)

Synthetic Norbergite No. 537/8		Natural Norbergite from Norberg		
d (Å)	Intensity	2 θ observed	d (Å)	Intensity
5.09	40	17.25*	5.13	m
4.35	45	20.23	4.38	w
4.27	10	20.76	4.27	vw
4.13	20	21.41	4.14	vw
3.31	40	26.71	3.32	m
3.22	35	27.61	3.22	m
3.06*	80	29.12*	3.06	vs
2.761	12 (coincidence with chondrodite)	32.29	2.76	vw
		32.85	2.72	vw
2.634*	55	33.92*	2.63	s
2.466	12	36.43	2.46	w
2.402	25	37.18	2.41	m
2.336	35	38.39	2.34	m
2.296	20	39.19	2.29	w
2.241	on slope (coincidence with chondrodite)	39.95	2.25	m
2.225	100	40.28*	2.23	s
2.030	15	44.50	2.03	vw
1.943	8	46.46	1.948	vw(x)
1.843	4	49.47	1.838	vw
1.740	on slope (coincidence with chondrodite)	52.68	1.733	m
1.720	50	52.95*	1.723	s
		53.08	1.721	m
1.702	6	53.78	1.699	vw
1.585	7	57.73	1.592	vw
		62.58	1.480	w
1.474	40	62.81	1.475	m
		63.00	1.471	w
1.460	4	63.53	1.460	w
1.397	20 (coincidence with chondrodite)	66.68	1.398	vw
1.339	6			
1.333	6			
1.178	4			
1.115	8			

The interference lines marked by an asterisk (*) are particularly useful for the identification of the mineral in question.

(x) this line is stronger in Norbergite from Franklin Furnace, N. J.

Es war besonders wichtig, über eine Methode zu verfügen, um mit ausreichender Sicherheit zwischen Norbergit und/oder Chondrodit, vergesellschaftet mit Forsterit, zu verfügen, vielleicht auch entsprechend beim Zusammenauftreten mit Klinohumit und/oder Humit. Die Deutung der recht komplizierten Liniendiagramme wurde aber wesentlich erleichtert durch

for three hours. One of them, No. F-11, showed the most intense sintering phenomena, and was partially even molten. All samples were holocrystalline; glasses did never appear, with the exception of the most siliceous mixes, although then in low amounts. Sample No. F-14 showed a certain tendency to spalling.

die sehr genauen Angaben, die wir Th. G. Sahama (33) verdanken. Die folgenden leicht nebeneinander zu erkennenden und nicht zusammenfallenden Linien wurden für unsere Zwecke benutzt; die nur gelegentlich sich einstellenden Verschiebungen in den d -Werten lassen sich leicht verstehen durch die Anwesenheit ausschließlich von Fluoranionen in unseren

The X-ray powder analysis of the sintered samples demonstrated in every case the highly complex composition of the mineral mixes in the products. The evidently high degree of non-equilibria is especially characteristic by the association of „incompatible“ minerals like forsterite besides cristobalite. In the majority of the samples, the occurrence of

Tabelle 6 / Table 6

Röntgen-Pulverdiagramm von synthetischem, und natürlichem Chondroit (nach Sahama)

X-Ray Powder Diagram of Synthetic, and Natural Chondrodite (Sahama)

Synthetic Chondrodite No. 1296		Chondrodite from Hangelby, Finland		
d (Å)	Intensity	2θ observed	d (Å)	Intensity
4.85*	24	18.30*	4.83	m
(4.00)	(6) (coincidence with forsterite)	22.60	3.92	w
3.69	14	24.04	3.69	w
3.55	29	25.04*	3.55	m
3.47	4	25.60	3.47	m
3.40	12	26.33*	3.37	m
3.01	31	29.63	3.00	s
2.912	4	30.66	2.91	vw
2.840	5.5	31.46	2.83	w
2.755	15	32.45	2.75	m
2.667*	30	33.60	2.66	s
2.607	27	34.29	2.61	m
2.508	21	35.76	2.50	s
2.423	13	37.10	2.42	w
2.315	13	38.84	2.31	m
		39.20	2.29	w
2.270	on slope (coincidence with forsterite)	39.47	2.27	m
2.254	71	39.97	2.25	vs
2.146	8 (coincidence with forsterite)	42.05	2.14	vw
2.108	28 (coincidence with MgO)	42.88	2.10	vw
1.787	10	50.87	1.790	vw
1.740	55 (coincidence with forsterite)	52.61	1.735	s
1.698	6.5	54.17	1.688	vw
1.618	10.5	57.00	1.611	w
1.575	3 (probably forsterite)	58.61	1.570	vw
1.561	8			
1.495	13 (probably forsterite)	61.75	1.498	vw
1.482	47 (coincidence with MgO)	62.70	1.478	m
1.400	11 (coincidence with forsterite)	66.85	1.395	vw
1.347	10	70.00	1.340	m

The interference lines marked by an asterisk (*) are particularly useful for the identification of the mineral in question.

Mineralien, während die natürlichen auch Hydroxyl an Stelle von Fluor zu enthalten pflegen.

Für Norbergit:

$$d = 3,06 \text{ \AA} \text{ (sehr stark); } = 2,63 \text{ \AA} \text{ (stark);}$$

Für Chondroit:

$$d = 4,85 \text{ \AA} \text{ (stark); } = 3,55 \text{ \AA} \text{ (mittelstark); } \\ = 2,67 \text{ \AA} \text{ (stark);}$$

Für Humit:

$$d = 3,33 \text{ \AA} \text{ (stark); } = 2,44 \text{ \AA} \text{ (stark);}$$

Für Klinohumit:

$$d = 5,02 \text{ \AA} \text{ (stark); } = 2,54 \text{ \AA} \text{ (stark); } \\ = 2,36 \text{ \AA} \text{ (mittelstark);}$$

Für Forsterit:

$$d = 3,88 \text{ \AA} \text{ (mittelstark); } = 3,01 \text{ \AA} \text{ (mittelstark); } \\ = 2,77 \text{ \AA} \text{ (mittelstark); } = 2,52 \text{ \AA} \text{ (mittel); } \\ = 1,75 \text{ \AA} \text{ (mittel).}$$

Relativ die erheblichsten Schwierigkeiten bereitete die Unterscheidung von Forsterit neben Chondroit und Humit. In jedem Fall war es jedoch möglich, die sämtlichen charakteristischen Linien bei einer sorgfältigen Prüfung der Diagramme festzustellen.

Wir empfanden andererseits die Notwendigkeit, die zur Verfügung stehenden Röntgendaten von natürlichen Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe auch an möglichst mineralisch einheitlichen synthetischen Produkten von Norbergit, Chondroit, Humit und Klinohumit nachzuprüfen. Zu diesem Zweck dienten gesonderte Gemenge No. 537/38 und 1186-1189 (die letzteren von früheren Versuchen im Elektrotechnischen Laboratorium in Norris, Tennessee), die in Tabelle 3 in ihren Zusammensetzungen aufgeführt sind. Nur die Präparate von No. 537 und 538 fallen genau mit der theoretischen Zusammensetzung des Norbergits zusammen. Die Präparate No. 1186-1189 fallen nicht genau in die darstellenden Punkte der fraglichen Mineralien, sind aber dennoch sehr wertvoll zu Vergleichszwecken in ihren Reaktionsprodukten mit denen der Serie F-1 bis F-21. In den Versuchen der Folge No. 1186-1189 wurden die Gemenge während 42 Stunden auf 1200° C erhitzt, und Proben aus den zentralen Teilen des gesinterten Materials, hergestellt in einem Platin-Fingertiegel (wie diese für die Alkalibestimmung nach Lawrence und Smith in der Silikatanalyse gebraucht werden), entnommen. Die Interferenzlinien von Norbergit und Chondroit konnten mit einer sehr befriedigenden Genauigkeit im Röntgenbeugungsdiagramm identifiziert werden. Die Forsteritlinien waren weit weniger intensiv ausgebildet als in den übrigen Diagrammen der gleichen Gemenge, die bei 1200° C während drei Stunden erhitzt worden waren. Überdies wurden auch die Produkte der Gemenge No. 1196-1199, wie oben erwähnt, zum Vergleich herangezogen, die nur auf 1000° C während 24 Stunden erhitzt worden waren (gleichfalls in Norris hergestellt).

forsterite together with the minerals of the norbergite-clinohumite group and also with clinostatite was established while protoenstatite was identified only in one exceptional case, namely, the air-quenched sample F-14. Residual periclase and sellaite are easily identified. No attempt to determine the quantitative mineral composition of the products could be made; an approximate estimation of the amounts of the most characteristic crystal phases, however, was in most cases possible.

It was particularly important to have a method to distinguish sufficiently the occurrence of norbergite and/or chondrodite, besides forsterite, and perhaps also of humite and/or clinohumite. The discussion of the rather complicate diffraction line diagrams was much facilitated by the very accurate data given by Th. G. Sahama (33) in which the following easily isolated and not coincident lines could be chosen for our purposes (with only occasional slight deviations in the d values, because of the exclusive presence of fluorine anions, while the natural minerals often contain hydroxyl in their place).

For norbergite:

$$d = 3,06 \text{ \AA} \text{ (v. str.); } = 2,63 \text{ \AA} \text{ (str.)}$$

For chondrodite:

$$d = 4,85 \text{ \AA} \text{ (str.); } = 3,55 \text{ \AA} \text{ (med. str.); } \\ = 2,67 \text{ \AA} \text{ (str.);}$$

For humite:

$$d = 3,33 \text{ \AA} \text{ (str.); } = 2,44 \text{ \AA} \text{ (str.)}$$

For clinohumite:

$$d = 5,02 \text{ \AA} \text{ (str.); } = 2,54 \text{ \AA} \text{ (str.); } \\ = 2,36 \text{ \AA} \text{ (med. str.);}$$

For forsterite:

$$d = 3,88 \text{ \AA} \text{ (med. str.); } = 3,01 \text{ \AA} \text{ (med. str.); } \\ = 2,77 \text{ \AA} \text{ (med. str.); } = 2,52 \text{ \AA} \text{ (med.); } \\ = 1,75 \text{ \AA} \text{ (med.)}$$

The relatively greatest difficulties are those in distinguishing forsterite associated with chondrodite and humite. But, by a careful discussion of all the characteristic lines the distinction could be established in every case.

It was, on the other hand, important to control the X-ray diagrams by a direct synthesis of samples as monomineralic as possible of norbergite, chondrodite, humite and clinohumite. The corresponding special batches No. 537/38; 1186-1189 (from previous experiments in the Electrotechnical Laboratory in Norris, Tennessee) in Table 3 indicate in the end result that only No. 537/538 accurately coincided with the composition of „theoretical“ norbergite. The samples No. 1186-1189 were not exactly in the representative points for the minerals in question, but are most valuable for a comparison of their reaction products with those of the F-1 to F-21 series. The batches No. 1186-1189 were in these

Tabelle 7 / Table 7

Röntgen-Pulverdiagramm von synthetischem und natürlichem Humit (nach Sahama)
X-Ray Powder Diagram of Synthetic, and Natural Humite (Sahama)

Synthetic Humite in No. 1298		Humite from Lillböle, Finland		
d (Å)	Intensity	2 θ observed	d (Å)	Intensity
4.60	6	17.83	4.96	w
		19.34	4.57	w
		22.73	3.90	vw
(3.71)	(46) (coincidence w/clinohumite)	24.36*	3.65	m
		25.63	3.46	vw
		25.97	3.42	w
		26.89	3.31	m
		28.52	3.12	vw
3.33*	21	29.83	2.98	vw
		30.89	2.89	vw
		32.29	2.76	w
		32.58*	2.74	m
		33.15	2.69	m
		34.82	2.57	m
		36.69*	2.44	s
		37.37	2.40	w
		39.00	2.30	vw
		39.82	2.26	vs
(2.254)	(78) (coincidence w/forsterite and clinohumite)			
(1.746)	(32) (coincidence w/forsterite and clinohumite)	52.43	1.740	s
(1.692)	(7) (coincidence w/forsterite and clinohumite)	54.30	1.685	vw
		56.62	1.621	w
1.533	7	60.72	1.520	vw
(1.484)	(68) (coincidence w/forsterite and clinohumite)	62.31	1.485	m
		62.62	1.478	vw
(1.400)	(10) (coincidence w/forsterite and clinohumite)	66.77	1.396	vw
		66.95	1.392	vw
		67.69	1.380	vw
(1.347)	(11) (coincidence w/forsterite and clinohumite)	69.76	1.344	w

The interference lines marked by an asterisk (*) are particularly useful for the identification of the mineral in question.

Wir können als hauptsächlichstes Ergebnis dieser Untersuchungen in den Tabellen 5 bis 8 nunmehr mit sehr befriedigender Genauigkeit die Röntgendaten für Fluor-Norbergit, -Chondroit, -Humit und -Klinohumit geben.

Die Bestimmung von Norbergit in größeren, mikroskopisch wohlentwickelten Kristallen war lediglich in den teilweise geschmolzenen Teilen des Produktes der Zusammensetzung F-11 möglich. Die optischen Konstanten der Kristalle sind in völliger Übereinstimmung mit denjenigen, die K. Rankama (32) für die aus dem Schmelzfluß synthetisch erhaltenen Norbergit-Kristalle bestimmte. Ein Mikrophotogramm eines Dünnschliffs des gesinterten Präparates ist in Abb. 8 gegeben; in

experiments heated at 1200° C for 42 hours, and samples taken from the central portion of the sintered material in a platinum „finger“ crucible (as used for the determination of alkalis in silicate analysis, by Lawrence and Smith's method). In the X-ray diffraction diagrams the interference lines of norbergite and chondrodite were identified with a very satisfactory accuracy. Those of forsterite were developed in a much lower degree than in the corresponding diffraction patterns, of the same mixes, exposed at 1200° C for three hours. In addition, the samples No. 1196—1199 of the mixes mentioned above, exposed at 1000° C for 24 hours (also prepared in Norris), were valuable for comparison.

Pulverpräparaten waren die deutlich verzwillingten Kristalle von Chondrodit (mit (001) als der Zwillings-ebene) leicht zu identifizieren; sie haben eine Auslöschungsschiefe von n_p gegen die Spur von (001) von ungefähr 30 Grad.

Die Kristallphasen in den Produkten der Reaktionen im festen Zustand der sämtlichen Gemenge nach Wärmeexposition bei 1200° C während drei Stunden sind in Tabelle 9 übersichtlich zusammengestellt. Die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe wurde in Gewichtsprozente von MgO, MgF₂ und SiO₂ umgerechnet, und in

As the most important result of these special studies we are able to give, with a very satisfactory precision, the X-ray powder diffraction data for fluor-norbergite, chondrodite, humite, and clinohumite, in the Tables 5 to 8.

The identification of norbergite in larger microscopically developed crystals was possible in the distinctly molten portion of Sample F-11. The optical constants were found in complete agreement with those given by K. Rankama (32) in his fusion-synthetic studies. A microphotograph of the sintered product is given in Fig. 8; in the powdered sample

Tabelle 8 / Table 8

Röntgen-Pulverdiagramm von synthetischem und natürlichem Klinohumit (nach Sahama)
X-Ray Powder Diagram of Synthetic, and Natural Clinohumite (Sahama)

Synthetic clinohumite No. 1299		Clinohumite from Hämeenkylä, Finland		
d (Å)	Intensity	2θ observed	d (Å)	Intensity
5.10*	20	17.62*	5.02	s
4.46	12	19.96	4.44	w
3.88	21 (coincidence w/forsterite)	22.96	3.86	w
3.71	47 (coincidence w/forsterite)	24.00	3.70	s
3.48	12 (coincidence w/forsterite)	25.50	3.48	w
		25.80	3.44	w
3.34	8	26.55	3.35	vw
3.23	10	27.63	3.22	m
2.922	8	30.58	2.91	vw
2.763	} 36 (coincidence w/forsterite) on slope	32.33	2.76	s
2.747		32.68	2.73	m
2.675	4	33.35	2.68	vw
2.606	13.5	34.38	2.60	w
2.536	} { on slope 40	35.22*	2.54	s
2.515		35.68	2.51	s
2.398	8	37.29	2.40	w
		37.54	2.39	vw
2.356*	13	38.07*	2.36	m
2.309	8.5	38.98	2.30	vw
2.254	55 (coincidence w/forsterite)	39.77	2.26	s
2.161	6	41.89	2.15	vw
1.746	41 coincidence w/forsterite)	52.37	1.742	s
		52.51	1.738	vs
1.687	5.5	54.42	1.681	vw
1.626	8.5	56.49	1.624	vw
		56.95	1.612	vw
1.534	6	60.02	1.537	vw
		62.20	1.488	vw
1.484	53 (coincidence w/forsterite)	62.61	1.479	m
1.399	17 (coincidence w/forsterite)	66.84	1.396	vw
1.345	8	69.70	1.345	w

The interference lines marked by an asterisk (*) are particularly useful for the identification of the mineral in question.

Tabelle 9 / Table 9

Identifizierung der Kristallphasen in Reaktionsprodukten im festen Zustand für die Gemenge des ternären Systems $MgO-MgF_2-SiO_2$

X-Ray Identification of the Crystal Phases in the Solid-State Reaction Products in the System $MgO-MgF_2-SiO_2$

Sample	MgO	MgF ₂	Cristo- balite	Quartz	Forste- rite	Proto- Enstatite	Clino- Enstatite	Norber- gite	Chondro- dite	Clino- humite	Humite
F-1	**	*									
F-2	**	*									
F-3	*	*									
F-4	*	**									
F-5	(*)	**						(*)			
F-6	*	**						(*)			
F-7	*	*						**			
F-8	**				*						
F-9		*	(*)					**			
F-10	**				(*)			*	*		
F-11		*	*					**			
F-12		(*)						**			
F-13	*			*	**						
F-14					(*)	(*)	(*)		**		
F-15		*	*		(*)			**			
F-16		(*)	*					**			
F-17			**		*			(*)	**		
F-18	*			**	(*)		(*)				
F-19		(*)	**		*			*			
F-20	(*)			**	*		(*)				
F-21			**		(*)			*			
No. 537								**	*		
No. 538		(?)						**	*		
No. 1286	*							**	*		
No. 1287	*		*		*			**	*		
No. 1288	*		(*)		*			*	**		
No. 1289	**				*				**		
No. 1296	*				*				**		
No. 1297					*				**		
No. 1298					(*)					**	*
No. 1299					*					**	

(*) indicates a subordinate amount of the crystal phase in question

* indicates its presence in a distinct amount

** indicates its presence in a predominant amount

(?) probably present, but hidden by coincidence

Abb. 9 im ternären Diagramm projiziert, um einen unmittelbaren Vergleich der Mineral-Vergesellschaftungen mit den darstellenden Punkten der Zusammensetzung der Versuchsgemenge sowie der reinen Mineralien zu ermöglichen. Das Diagramm zeigt deutlich verschiedene Gebiete der vorwiegenden Aus-

the very characteristic twinned crystals of chondrodite (with (001) as the twinning plane) are easily identified, with an extinction angle of n_p to the trace of (001) of about 30° .

The crystalline phases in the solid state reaction products of the $1200^\circ C$ exposure series are summa-

scheidung der einzelnen kristallinen Phasen, welche für diese Gemenge charakteristisch sind, im Zusammenhang mit der systematischen Änderung ihrer prozentischen Konzentrationsbedingungen. Primäre Kristallisationsgebiete sind angegeben für die Phasen Sellait, Periklas und Cristobalit; Quarz, der nur als eine reliktsche Phase bei Ungleichgewichten auftritt, ist dabei vernachlässigt. Die Gebiete der vorwiegenden Kristallisation von Norbergit und Chondrodit sind sehr ausgeprägt, doch erscheinen die entsprechenden Gebiete für Humit und Klinohumit nicht deutlich entwickelt. Die Feldergrenzen zwischen den Gebieten der primären Kristallisation von Forsterit und Klino- (und Proto-)enstatit sind ebenfalls nicht sicher genug festzustellen.

Das Diagramm macht die wichtige Tatsache anschaulich, daß die Entwicklung der Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe um so schneller vermindert, diejenige von Forsterit umso mehr befördert erscheint, je mehr die Zusammensetzung der ternären Gemenge sich dem Teilsystem $MgO-SiO_2$ nähert. Eine zunehmende Neigung zur Ausbildung hartnäckiger Ungleichgewichte stellt sich durch das Auftreten freier Kieselsäure (als Cristobalit, oder auch als reliktscher Quarz) in Vergesellschaftung mit Forsterit heraus, wie bereits oben erwähnt.

Norbergit ist das in unseren Versuchsergebnissen am häufigsten beobachtete Mineral der Norbergit-Klinohumitgruppe; offensichtlich enthielt die Probe F-12 den höchsten Anteil an Norbergit. Andererseits ist Chondrodit am häufigsten in Gemengen mit etwa 20% MgF_2 , und ist sogar die vorherrschende Kristallart in Präparat F-14. Das Auftreten von Norbergit in Vergesellschaftung mit Klino- (oder auch Proto-)enstatit, an Stelle von Chondrodit, ist offenbar eine typische Ungleichgewichtsercheinung. Weder Humit, noch Klinohumit konnten mit Sicherheit in unseren Produkten identifiziert werden, die bei $1200^\circ C$ nur drei Stunden lang erhitzt worden waren. Klinohumit jedoch, und sogar Humit, ist sehr deutlich vorhanden in den entsprechenden Gemengen, die bei $1200^\circ C$ für 42 Stunden exponiert worden waren. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß Humit und Klinohumit als intermediäre, vielleicht auch metastabile Kristallphasen auftreten, wenn MgF_2 durch Diffusion im festen Zustande zu Forsterit sich anlagert. Gemäß der Theorie C. Wagners (38) bezüglich des Stofftransports infolge von Kationen-Wanderung, oder der Wanderung von Oxydmolekülen oder komplexer Anionen durch Phasengrenzflächen bei Reaktionen im festen Zustand ist es nicht allzu schwer, sich eine intermediäre Kristallisation von Chondrodit, Humit und Klinohumit durch die molekulare Diffusion des MgF_2 von Norbergit zu Forsterit vorzustellen.

Ein weiteres wichtiges Problem erscheint allerdings in der Möglichkeit zu bestehen, daß eine teilweise Verdampfung von MgF_2 von der Oberfläche der Gemengepreßlinge stattfindet, und diese einen wesentlichen Beitrag zu einer beschleunigten scheinbaren Reaktion im festen Zustand leistet. Im System $ZnO-Al_2O_3$ ist zum Beispiel der Dampfdruck von ZnO nicht zu vernachlässigen, obwohl eine direkte Überführung von ZnO aus der Gasphase von

rized in Table 9. The chemical compositions of the minerals of the norbergite-clinohumite group were recalculated in weight percents, and plotted in Fig. 9 to give a direct comparison of the mineral associations with the relative positions of the experimental batches, and of the pure minerals in the ternary field. The diagram gives distinct fields of predominant crystallization of the single crystal phases characteristic for these compositions and the samples systematically changed in their percent composition. There are distinct fields of primary crystallization of the phases sellait, periclase, and cristobalite (quartz as a non-equilibrium phase is omitted). The predominant crystallization fields of norbergite and chondrodit are very distinct, while those of humite and clinohumite are not indicated, and the boundaries to the crystallization fields of forsterite and clinoenstatite (protoenstatite) are not enough established.

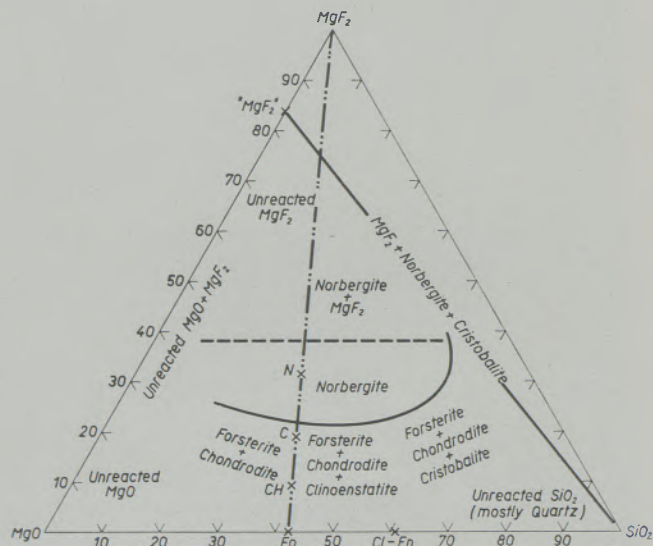


Abb. 9

Orientierende Verteilung der Kristallisationsgebiete von Norbergit, Chondrodit, Forsterit und Klinoenstatit neben reliktschem Cristobalit (Quarz im Ungleichgewicht), Periklas und Sellait

Fig. 9

Orienting distribution of the fields of crystallization of norbergite, chondrodite, forsterite, and clinoenstatite, and of residual cristobalite (quartz in non-equilibria), periclase, and sellait

The diagram makes evident the significant fact that the more the composition of the ternary mixes approaches the partial system $MgO-SiO_2$ the quicker the amounts of the minerals of the norbergite-clinohumite group were reduced, and the more forsterite appears. The increasing tendency to stubborn non-equilibria is manifest by the occurrence of free silica (as cristobalite, or even residual quartz) together with forsterite, as mentioned above.

Bo Bengtson und R. Jagitsch (2) nicht hatte beobachtet werden können. Wir nahmen eine Überschlagsberechnung des Dampfdruckes von reinem MgF_2 bei $1200^\circ C$ vor, auf Grund der von L. Brewer (8) gegebenen thermodynamischen Zahlenwerte. Obwohl als Ergebnis ein Dampfdruck von nur 5×10^{-3} cm Hg bei $1200^\circ C$ erschien, kann man die Möglichkeit einer Verdampfung von MgF_2 von der Oberfläche der Preßlinge nicht einfach vernachlässigen. Immerhin sind wir der Ansicht, daß in der kurzen Zeitspanne von nur drei Stunden bei $1200^\circ C$ die schnelle Diffusion und die chemische Reaktion im Inneren der Preßlinge selbst die hauptsächlichsten Faktoren für die Ausbildung der Endprodukte darstellen.

Zusammenfassung

Während die komplexen Fluorsilikate des Calciums und Magnesiums besonders beim Brande der Zementklinker und in gewissen Schlacken, endlich bei der Synthese des künstlichen Glimmers und Asbestes bereits eine gewisse technische Bedeutung besitzen, ist noch wenig über ihre Rolle bei der Bildung kontaktmetamorpher Skarngesteine unterhalb der Schmelztemperaturen bekannt. Die starke Mineralisatorwirkung der Fluoride erweist sich besonders günstig bei der Synthese der Mineralien der Norbergit-Klinohumitgruppe durch Reaktionen im festen Zustande. Systematisch abgewandelte Gemenge des Systems $MgO-MgF_2-SiO_2$ zeigen, daß besonders rasch sich Norbergit und Chondrodit bilden und ausgezeichnet kristallisieren, weit weniger leicht Klinohumit, und nur in einem Sonderfall konnte Humit mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die röntgenographische Methode der Identifizierung der Kristallarten erwies sich als besonders genau und aufschlußreich, da auch zahlreiche Ungleichgewichte rasch und sicher erkannt werden konnten, die besonders in den kieselsäurereichen Gemengen sich einstellen und im Auftreten „unverträglicher“ Paragenesen bei $1200^\circ C$ sich zeigen. Um die Seitenreaktionen auf ein Minimum zu beschränken ist allein die Wärmeexposition der Gemenge in verschlossenen Platinkapseln angängig. Verflüchtigung des Fluors und Siliziums als SiF_4 ist allein in der Nähe des Teilsystems MgF_2-SiO_2 wesentlich, und sofort mit dem Auftreten von Forsterit und/oder Norbergit verbunden.

Norbergite is the most frequently observed representative mineral of the norbergite-clinohumite group in our products. Evidently, the sample F-12 contained a maximum amount of norbergite. Chondrodite, on the other hand, was most abundant in compositions with about 20 percent MgF_2 , and is even predominant in sample F-14. The occurrence of norbergite, in the place of chondrodite associated with clinoenstatite and/or protoenstatite is obviously a typical non-equilibrium phenomenon. Neither humite nor clinohumite could be identified with certainty in our products heated at $1200^\circ C$ for only three hours. But clinohumite and even humite is very distinct in the corresponding samples heated at $1200^\circ C$ for 42 hours. It is therefore highly probable that humite and clinohumite may occur as intermediate, perhaps metastable crystal phases by the diffusion of MgF_2 in the solid state to forsterite. According to C. Wagner's theory (38) of the material transfer by a migration of cations, oxide molecules, or anions through phase boundaries in solid state reactions it is not difficult to imagine the intermediate crystallization of chondrodite, humite, and clinohumite by the molecular diffusion of MgF_2 from norbergite to forsterite.

Another important problem is, of course, the possibility for a partial vaporization of MgF_2 from the surface of the pressed pellets, as an essential factor promoting the apparent solid state reactions. In the system $ZnO-Al_2O_3$, as an example, the vapor pressure of ZnO is not negligible, although no direct transport of ZnO from the gas phase was observed by Bo Bengtson and R. Jagitsch (2). We undertook an elementary calculation of the vapor pressure of pure MgF_2 at $1200^\circ C$, based on the thermodynamic data given by L. Brewer (8). Although the result was a pressure of only 5×10^{-3} cm Hg at $1200^\circ C$ the possibility of evaporation of MgF_2 from the surface of the pellets cannot be called negligible. We, nevertheless, believe that in the short time of only three hours' exposure at $1200^\circ C$ the chief factors for the solid state reaction products must be found in the rapid diffusion and chemical reaction in the interior of the pressed pellets themselves.

Summary

The complex fluorosilicates of calcium and magnesium have a particular interest in the clinkerization of Portland cements and in certain metallurgical slags, further in the synthesis of mica and asbestos from fused mixes. The formation of the skarn rocks by contact-metamorphism, however, evidently occurs at temperatures below fusion phenomena. For the investigation of related problems the strong mineralizing action of fluorides is highly favorable for the study of reactions in the solid state. In the system $MgO-MgF_2-SiO_2$ the complex fluorosilicates of the norbergite-clinohumite group are easily formed. Norbergite and chondrodite crystallize very promptly, clinohumite much more reluctantly, and humite was

only observed under special conditions, although it could be identified with certainty. The X-ray diffraction method is able to detect in the solid state reaction products many non-equilibria which are indicated by the appearance of „incompatible“ mineral associations at $1200^\circ C$, the constant reaction temperature chosen. The use of sealed platinum capsules for the thermal exposures was indispensable to restrict the side-reactions to a minimum. Volatilization of SiF_4 was only observed in siliceous mixes near the binary partial system MgF_2-SiO_2 ; in this case, the anomalous crystallization of forsterite and/or norbergite is highly characteristic.

Résumé

Les fluorosilicates du calcium et du magnésium jouent un certain rôle dans la théorie de la formation des clinkers du ciment artificiel de Portland, et dans quelques scories métallurgiques; de plus, l'industrie de la production de la mica synthétique et de l'asbeste artificiel est pour une grande partie basée sur les fluorosilicates fondus du groupe de la phlogopite et de la trémolite. Pourtant, la formation des roches skarns par des actions pneumatogéniques dans la métamorphose par contacts a évidemment eu lieu sous des conditions de températures beaucoup inférieures aux températures de fusion. L'investigation de systèmes de ce type est possible par les études des réactions des agents en état solide, au milieu des vapeurs de fluorures minéralisateurs. Le système $MgO-MgF_2-SiO_2$ est étudié de sorte; les minéraux du groupe de la norbergite-clinohumite sont formés très promptement à une température de

seulement $1200^{\circ}C$ pendant trois heures d'exposition thermique de charges systématiquement variées en composition. La norbergite et la chondrodite cristallisent fort aisément, la clinohumite beaucoup plus difficilement, et la humite n'était identifiée que dans un seul cas, malgré tout avec certitude. La méthode de diffraction des rayons X informe complètement aussi des pseudo-et non-équilibres dans un système si compliqué, par l'identification de „paragénèses incompatibles“, par exemple la coexistence apparente de la forsterite et de la cristobalite à $1200^{\circ}C$. En usant de capsules de platine fermées hermétiquement la volatilisation des fluorures était réduite à un minimum; seulement dans les échantillons du système partiel MgF_2-SiO_2 il était parfois difficile à éviter la volatilisation de SiF_4 . Dans ce cas, la cristallisation immédiate de la forsterite et/ou la norbergite indiquait l'anomalie d'un pseudo-équilibre.

Literaturverzeichnis

1. Atlas, Leon, „The Polymorphism of $MgSiO_3$ and Solid State Equilibria in the System $MgSiO_3-CaMgSi_2O_6$ “. Journ. of Geol. 60. 1952 (2), 125–147.
2. Bengtson, Bo, und Robert Jagitsch, „Untersuchung der Kinetik der Spinellbildung bei der Umsetzung zwischen Zink- und Aluminiumoxyd“. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 24. A. 1947. No. 18. 16 pp.
3. Bergman, A. G., and N. A. Bychkova, „The ternary reciprocal System of Lithium and Calcium Fluorides and Silicates“. Zhurn. Obshch. Khim. 25. 1955. 1876–1890.
4. Blau, H. H., and A. Silverman, „Liberation of Fluorine in Fluoride Glass Manufacture“. Ind. Engg. Chem. 26. 1934 (10), 1060–1062.
5. Blau, H. H., A. Silverman, and Victor Hicks, „Opal Glass. II. Silicon, Calcium, Sodium, Aluminium, Oxygen, and Fluorine Glass Series“. Journ. Amer. Ceram. Soc. 19. 1936. 63–66.
6. Bowen, N. L., and Olaf Andersen, „The binary System $MgO-SiO_2$ “. Amer. Journ. of Sci. (4) 37. 1914. 487–500. „Das binäre System Magnesiumoxyd-Silicium-2-Oxyd“. Zeitschr. f. anorg. Chem. 87. 1914. 283–299.
7. Bragg, W. L., and J. West, „The Structure of certain Silicates“. Proceedings. Roy. Soc. 114. A. 1927. 450–473.
8. Brewer, L., „The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics“. Edited by L. L. Quill. Mc Graw-Hill Publishg. Co., New York 1950. pp. 193–275.
9. Brisi, Cesare, „The Role of Cuspidine, $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$, in the System $CaO-SiO_2-CaF_2$ “. Journ. Amer. Ceram. Soc. (in print).
10. Brisi, Cesare, and Wilhelm Eitel, „Identity of Nocerite and Fluorborite“. Amer. Mineral. (in print). Die Naturwissenschaften 43. 1956 (21) 496 (preliminary note).
11. Comeforo, J. E., R. A. Hatch, R. A. Humphrey, and Wilhelm Eitel, „Synthetic Mica Investigations. I. A. Hot-Pressed Machinable Ceramic Dielectric“. Journ. Amer. Ceram. Soc. 36. 1953 (9), 286–294.
12. Comeforo, J. E., and J. A. Kohn, „Synthetic Asbestos Investigations. I. Study of Synthetic Fluor-Tremolite“. Amer. Mineral. 39. 1954 (7/8), 537–548.
13. Counts, W. E., Rustum Roy, and E. F. Osborn, „Fluoride Model Systems. II. The binary Systems CaF_2-BeF_2 , MgF_2-BeF_2 , and $LiF-MgF_2$ “. Journ. Amer. Ceram. Soc. 36. 1953 (1), 12–17.
14. Daly, R. A., „Igneous Rocks and the Depths of the Earth“. McGraw-Hill Publishg. Co., New York, 1933, pp. 68, 302, 364.
15. Dergunow, E. P., and A. G. Bergman, „Complex Formation and Solid Solutions in the ternary System Potassium Fluoride, Rubidium Fluoride, and Magnesium Fluoride“. Zhurn. Fizich. Khim. 22. 1948. 625–632.
16. Vries, R. C. De, and Rustum Roy, „Fluoride Models for Oxide Systems of Dielectric Interest. The Systems Potassium Fluoride-Magnesium Fluoride and Silver Fluoride-Zinc Fluoride“. Journ. Amer. Chem. Soc. 75. 1953. 2479–2484.
17. Eitel, W., „Wirkung der Fluoride als Mineralisatoren beim Klinkerbrand“. Zement 27. 1938. 455–459; 469–472.
18. Eitel, W., „Das System $CaO-CaF_2-Ca_2SiO_4$ “. Zeitschr. f. angew. Mineral. 1. 1938 (3), 269–284.
19. Eitel, W., „Synthesis of Fluorosilicates of the Mica and Amphibole Group“. Proceedings. Internat. Sympos. Reactivity of Solids, Gorhenburg 1952. Vol. I. 1954. 335–347.
20. Eitel, W., R. A. Hatch, and M. V. Denny, „Synthetic Mica Investigations. II. Role of Fluorides in Mica Batch Reactions“. Journ. Amer. Ceram. Soc. 36. 1953 (10), 341–348.
21. Foster, Wilfrid R., „High-Temperature X-Ray Diffraction Study of the Polymorphism of $MgSiO_3$ “. Journ. Amer. Ceram. Soc. 34. 1951 (9), 255–259.
22. Geijer, Per, „Some Mineral Associations from the Norberg District“. Sver. Geol. Undersökng. Årsbok 20. 1926. No. 4. 32 pp.
23. Geijer, Per, „Norbergite and Fluorborite, two new Minerals from the Norberg Mining District“. Notes on the Crystals described as „Prolectite“. Geol. Fören. i Stockholm Förhandlg. 48. 1926. 84–89.
24. Greig, J. W., „Immiscibility in Silicate Melts“. Amer. Journ. of Sci. (5) 13. 1927. 1–44; 133–154.
25. Harker, A., „Metamorphism“. Methuen Co., London. p. 122.
26. Jander, W., and J. Wuhrer, „Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. 13. Mitteilung. Der Reaktionsverlauf bei der Bildung der Mg-, Sr- und Ba-Silikate“. Zeitschr. f. anorg. Chem. 226. 1936 (3), 225–247.
27. Karyakin, L. I., and N. V. Gul'ko, „The Genesis of Cuspidine and of the Minerals of the Humite Group“. Doklady Akad. Nauk S. S. R. 96. 1954 (3), 581–584.
28. Köppen, Nina, „Gesetzmäßige Verwachsungen von synthetischem Phlogopit mit Mineralien der Humitgruppe“. Neues Jahrb. f. Mineral. Abhandlg. 80. A. 1950. 343–374.
29. Minakami, T., „The Temperature and Viscosity of the fresh Lava extruded in the 1951 Oshima eruption“. Bull. Earthquake Research Inst., Tokyo Univers. 29. 1951. 487–498.
30. Naylor, B. F., „Heat Contents at high Temperatures of MgF_2 and CaF_2 “. Journ. Amer. Chem. Soc. 67. 1945. 150–152.

31. Noda, Tokichi, „Synthetic Mica Research“. Bull. Chem. Soc. Jap. 23, 1950 (2), 40–43. „Synthetic Mica Research in Japan“. Journ. Amer. Ceram. Soc. 38, 1953 (4), 147–152.
32. Rankama, Kalervo, „Synthesis of Norbergite and Chondrodite by direct dry Fusion“. Amer. Mineral. 32, 1947, 146–157.
33. Sahama, Th. G., „Mineralogy of the Humite Group“. Annales Acad. Scient. Fenn. Ser. A. III, 1953, No. 31, 50 pp.
34. Shell, H. R., and R. L. Craig, „Determination of Silica and Fluoride in Fluorsilicates“. Anal. Chem. 26, 1954 (6), 996–1001.
35. Swanson, H. E., R. K. Fuyat and G. M. Ugrinic, „Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns“. Natl. Bur. of Standards (U. S.) Circul. No. 539 (4), 1955, 75 pp.
36. Taylor, W. H., and J. West, „The Structure of Norbergite“. Zeitschr. f. Krist. 70, 1929, 461–474.
37. Valkenburg, A. van, „Synthesis of the Humites“. Amer. Mineral. 40, 1955 (3/4), 339.
38. Wagner, Carl, „Elementarvorgänge bei der Bildung von Metalloxyd aus Metall und Sauerstoff sowie bei verwandten Reaktionen“. Zeitschr. f. angew. Chem. 49, 1936, 734–740. „Über den Mechanismus der Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silikate)“. Zeitschr. f. phys. Chem. 34, B, 1936, 309–316.

Flocken im Stahl

Von F. Feeg, Hagen, Westfalen

(Es wird über den derzeitigen Stand der Ergebnisse, über die Ursachen zur Flockenbildung im Stahl unter Zugrundelegung der im Schrifttum vorliegenden Veröffentlichungen und der eigenen Erfahrungen berichtet; ferner werden die Wege beschrieben, die zur Verhütung der Flockenbildung im Stahl führen.)

(It will be reported on results up to now concerning causes of flaking in steel based on publications and own experience; further are described the means to prevent flaking in steel.)

(En se basant sur les études parues jusqu'à présent et sur ses propres expériences l'auteur indique l'état actuel des résultats sur les causes de la formation de flocons; il décrit les moyens pour éliminer la formation des flocons dans l'acier.)

Seit etwa vier Jahrzehnten beschäftigt man sich in der stahlerzeugenden Industrie mit dem Problem der Flocken im Stahl. Trotz der zahlreichen Forschungsarbeiten, die sich mit der Untersuchung der Ursachen zur Flockenbildung im Stahl befaßten, können vollständig befriedigende Aussagen nicht gemacht werden, da sich die im Schrifttum darüber vorhandenen Angaben, die sich sowohl auf Laboratoriums- als auch auf Betriebsversuche stützen, widersprechen. Es wird daher allgemein angenommen, daß die Ursache der Flockenbildung vielfacher Natur ist.

Auf Grund von Versuchen mit wenigen Chargen und deren Untersuchungsergebnissen, kann ein abschließendes Urteil nicht gewagt werden, noch kann man daraus Konsequenzen ziehen.

In den Veröffentlichungen werden folgende Einflüsse allein oder in Zusammenwirkung als wesentlich für die Entstehung der Flocken angegeben:

- a) Spannungen
 1. Abkühl-Spannungen
 2. Umwandlungs-Spannungen
 3. Verformungs-Spannungen
- b) Metallurgische Einflüsse
 1. Seigerungen
 2. Nichtmetallische Einschlüsse
 3. Gas.

Es soll hier nicht auf die verschiedensten Theorien der Flockenbildung eingegangen werden, die sich seit Auftreten dieser Erscheinung bildeten, sondern versucht werden, die Erscheinungen, die zur Flockenbildung führen, zu erklären, wobei auch die Theorie erläutert werden soll, die nach allgemeiner Ansicht als die wahrscheinlichste angesehen wird. Dabei sei daran erinnert, daß sich Flocken in einer gebrochenen Scheibe durch ihr schneeflockenartiges Aussehen von der Bruchfläche des sie umgebenden Stahles deutlich abheben. Sie zeigen rundliche bis elliptische Gestalt und liegen in der Längsfaser des Werkstückes in Ebenen, die eine Orientierung durch die Achse des Werkstückes haben, wobei die Achse des Werkstückes nicht mit der des Blockes zusammenfallen muß. An den Rändern der Werkstoffes findet man sie selten. Die Dichte des Auftretens nimmt zur Mitte hin zu.

Daß die Flocken im fertig geschmiedeten Stück erst bei der Abkühlung entstehen müssen, geht schon eindeutig aus der Bruchfläche der Flocke hervor. Innerhalb der Flocke ist nämlich das Kristallkorn unverrieben. Das ist das Kennzeichen eines verformungslosen Bruches. Die Flächen des Flockenrisses sind dicht aneinander gepreßt und verlaufen interkristallin, d. h. längs der Korngrenzen. Man könnte sich vorstellen, daß die Flocken von örtlichen Explosionen stammen, die sich in der bevorzugten Richtung senkrecht zu der Hauptspannungsrichtung auslösen.

Aus den in der Literatur vorhandenen Angaben kann folgendes als eindeutig nachgewiesen festgestellt werden.

Flocken entstehen in einem Temperaturbereich, der zwischen 100° und 300° C liegt. Wie schnell man bis 300° C abkühlt, ist ohne Belang. Die Abkühlgeschwindigkeit zwischen 300° und 100° C ist, je nach Öfen, aus denen erschmolzen wurde, nach Qualität und nach der Güte des erzeugten Stahles eine variable Größe, d. h. die am flockenempfindlichsten Stähle sind mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 1° C je Stunde abzukühlen, während weniger flockenempfindliche Stähle bis zu 5° C oder vielleicht auch noch schneller abgekühlt werden können. Immer die gleichen Öfen und die gleichen Schmelzbedingungen vorausgesetzt, sollen diejenigen Stähle die größte Flockenempfindlichkeit haben, deren Differenz zwischen dem Ac3- und dem Ar3-Punkt am größten ist. Wenn man auf Grund dieser Erkenntnis eine Reihe der flockenempfindlichen Stähle aufstellen will, wobei an erster Stelle die flockenempfindlichsten Stähle stehen, so könnte sie folgendermaßen aussehen:

Chrom-Nickel-Molybdän
 Chrom-Nickel
 Nickel
 Mangan
 Chrom-Mangan.

Diese Reihe müßte nachgeprüft und mit den Werksqualitäten ergänzt werden. Es ergeben sich dadurch Anhaltspunkte für die Abkühlgeschwindigkeit. Angaben wie „Ofenabkühlung“ oder „Abkühlen unter Lösche“ oder „Kies“ sind nicht eindeutig. Eindeutig allein ist die Angabe von Grad pro Stunde. Wie man die richtige Abkühlgeschwindigkeit erreicht, ob durch

geregelter Ofenabkühlung oder anders, wird durch diese eindeutige Angabe bestimmt. Die langsame Abkühlung läßt sich bis zu Querschnitten von etwa 150 mm □ ohne weiteres betriebsmäßig durchführen. Bei größeren Querschnitten werden die erforderlichen Abkühlzeiten nämlich so lang, daß man nicht mehr mit Tagen, sondern mit Wochen, ja sogar mit Monaten rechnen muß, um zu einer genügend geringen Abkühlgeschwindigkeit zu kommen, die zur Begegnung der Flockenbildung notwendig ist. Das erfordert eine große Anzahl von Abkühlöfen, ergibt eine beschränkte Produktionsmöglichkeit und eine Verlängerung der Termine. Es müßte noch festgestellt werden, bis zu welchem Querschnitt eine geregelte Abkühlung allein wirtschaftlich und betriebsmäßig zu vertreten ist. Dieser Querschnitt dürfte eine vom Herstellerwerk abhängige Größe sein.

dingungen genügt: Es muß im kritischen Temperaturgebiet beim warmverformten Stück Spannungen erzeugen, die die Festigkeit des Werkstoffes überschreiten. Durch langsame Abkühlung muß dieses Element aus dem Stahl zu entfernen bzw. in eine andere Form überzuführen sein, die geringere Spannungen hervorruft. Es muß eine Erklärung dafür geben, daß im Gußblock keine Flocken aufzutreten brauchen, während derselbe Gußblock nach kritischer Verschmiedung Flocken zeigen kann. Die Arbeiten von Bennek, Schenk und Müller haben den Nachweis erbracht, daß dieses Element der im Stahl enthaltene Wasserstoff ist. Es ist aber wiederum nicht so, daß durch diese Feststellung allen anderen Bedingungen wie Spannungen, Seigerungen usw., keinerlei Bedeutung beizumessen wäre. Wohl bleibt der Wasserstoff die primäre Ursache der Flockenbildung. Man kann diesen



Abb. 1
Flocken im Bruchgefüge einer Scheibe

Die hier geschilderten Tatsachen erwecken den Anschein, als ob man durch langsame Abkühlung allein Flockenfreiheit erreichen könnte und mithin Spannungen, seien es nun Umwandlungs-, Abkühl- oder Verformungs-Spannungen, einzeln oder zusammen wirkend, die Ursache der Flockenbildung wären. Dieser Eindruck wird noch verstärkt durch die Erkenntnis, daß nach der letzten Spannungsumkehr, diese findet bei niedrig legierten Cr-Ni-Stählen unterhalb 300° C statt, am Rande Druck-, im Kern Zugspannungen entstehen. Zugspannungen sind aber die Voraussetzung für Risse. Deshalb können sie auch nur in den auf Zug beanspruchten Gebieten, und zwar senkrecht zur Hauptspannungsrichtung, auftreten. Dennoch gibt es Fälle, bei welchen flockenempfindliche Stähle bei langsamer Abkühlung flockig sind und auch solche, die bei schneller Abkühlung flockenfrei bleiben. Es kann heute als geklärt gelten, daß Spannungen grundsätzlich als alleinige Ursache für die Flockenbildung ausscheiden. Aus den grundlegenden Versuchen von Houdremont und Korschan geht eindeutig hervor, daß sich die Flocken in dem Temperaturbereich zwischen 100—300° C bilden. Die aus flockenempfindlichen Blöcken bis 300° C schnell oder langsam abgekühlten Proben zeigten Flocken, wenn nicht zwischen 100° und 300° C langsam abgekühlt wurde. Damit verliert auch die Annahme von Seigerungen und die nichtmetallischer Einschlüsse auch im Zusammenwirken mit Spannungen ihre Wahrscheinlichkeit. Als Ursache, folgerte man, kann somit nur ein Element in Frage kommen, das folgenden Be-

Beweis bis zur letzten Konsequenz führen; im Vakuum erschmolzener Stahl zeigt auch bei schnellster Abkühlung keine Flocken, und nur durch entsprechende Wasserstoffzugabe konnten in Blöcken Flocken willkürlich erzeugt werden. Selbstverständlich werden Spannungen bei geeigneter Richtung die Flockenbildung begünstigen. Sie können aber nur eine zusätzliche aber keinesfalls bestimmende Wirkung ausüben. Die Flocke wird von der schwächsten Stelle, gleich ob diese durch Seigerungen, Einschlüsse oder auf andere Weise verursacht ist, ausgehen.

Sieverts beschäftigte sich in seiner Arbeit nun damit, festzustellen, wann und wo der Wasserstoff in den Stahl eintritt. Es zeigte sich, daß der aus der Luftfeuchtigkeit durch Spaltung des Wassers entstandene Wasserstoff derjenige ist, der für die Flockenbildung verantwortlich gemacht werden muß. Sieverts hat in 14 Punkten zusammengefaßt, auf was man bei einer Schmelze achten muß, um deren Wasserstoffgehalt auf ein Minimum zu drücken. Die Grenze des gefährlichen Wasserstoff-Gehaltes liegt bei etwa 5 cc pro 100 g Stahl.

Nun kurz etwas zur Theorie des Einflusses des Wasserstoffs im Stahl:

Die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisen ist von Temperatur, Druck und Legierungs-Elementen abhängig. Sie steigt mit zunehmender Temperatur und ist im γ -Eisen größer als im α -Eisen.

Nach der von Sieverts ausgesprochenen These spalten sich die Wasserstoffmoleküle beim Eintritt in das

Metall und wandern als Wasserstoff-Atome ein. Die neuesten Forschungen sagen, daß die Wasserstoff-Atome ionisiert werden und daß die Protonen und freien Elektronen getrennt vom Metallgitter aufgenommen werden. Beim Abkühlen tritt Wasserstoff wegen geringer werdender Löslichkeit aus dem Eisen aus, und an den Austrittsstellen werden die Wasserstoff-Ionen wieder zu Atomen und danach zu Molekülen vereinigt. Beim Eintritt des atomaren Wasserstoffs in Hohlräume und Porositäten im Innern des Stahls, entsteht also molekularer Wasserstoff, der infolge des dabei auftretenden großen Druckes die vorhandenen Hohlräume erweitert und kleine Poren stark vergrößert, so daß sie als Risse (Flocken) sichtbar werden. Es ist durchaus möglich, daß in weniger dichte Stellen, die z. B. durch Anhäufung von nichtmetallischen Einschlüssen oder durch örtliche Spannungen wie zu rasche Abkühlung entstanden sein könnten, der Wasserstoff eindringt. Flocken sind also Werkstofftrennungen, die durch den Entwicklungsdruck des Wasserstoffs entstehen. Die Wasserstoffmengen müssen die Löslichkeitsgrenze bei tieferen Temperaturen überschreiten und es darf keine ausreichende Möglichkeit zur Entfernung durch Diffusion bestehen.

Für die Entstehung von Flocken ist ein gewisser Mindest-Wasserstoffgehalt Bedingung. Je größer die Abkühlgeschwindigkeit um so kleinere Wasserstoffmengen genügen aber zur Flockenbildung. Erfolgt die Abkühlung des Stahles für die jeweilige Abmessung langsam genug, so kann der während der Abkühlung mit abnehmender Löslichkeit im Stahl frei werdende Wasserstoff aus dem Werkstoff herausdiffundieren. Das Diffusionsvermögen ist in der α - und δ -Phase größer als in der γ -Phase. Mit abnehmender Temperatur wird aber die Durchlässigkeit des Stahles für Wasserstoff kleiner, und zwar im γ -Gebiet wesentlich schneller als im α -Gebiet. Mit sinkender Temperatur sind also immer längere Zeiten zur Abgabe des frei gewordenen Wasserstoffs nötig. Tritt die γ - α -Umwandlung ein, so wird plötzlich im Stahl eine große Wasserstoffmenge frei. Bei ausreichend hoher Temperatur kann der Wasserstoff aus dem Stahl entweichen. Wird jedoch, beeinflusst durch Legierungselemente oder/und Abkühlgeschwindigkeit, die Umwandlung zu tieferen Temperaturen verschoben, so wird die entsprechende Wasserstoffmenge in einem Temperaturgebiet frei, in dem eine wesentlich geringere Wasserstoffdurchlässigkeit besteht. Als Folge davon treten Gasdrücke auf, die die Festigkeit des Werkstoffes überschreiten und so zur Flockenbildung führen.

Mit dieser Theorie läßt sich nicht nur die Flockenbildung erklären, sondern auch Form und Aussehen der Flocken selbst. Folgende Erscheinungen erhärten die Wasserstofftheorie:

Flocken entstehen vorzugsweise im Kern der Werkstücke.

Der Kern des Werkstückes braucht nicht mit der Blockachse identisch zu sein. Das wurde durch folgenden Versuch deutlich gemacht: Blöcke aus flockenempfindlichen Qualitäten wurden der Länge nach in 4 Teile geteilt. Jedes so erhaltene Viertelteil wurde für sich warmverformt und abgekühlt. Die Flocken

zeigten sich wieder in der Mitte der warmverformten Knüppel und nicht an den Trennflächen, die der Kernzone des Blockes entsprachen.

Mit zunehmender Blockgröße wird die Neigung zur Flockenempfindlichkeit erhöht.

Der Blockfuß neigt weniger zu Flocken als der Blockkopf.

Flockenfreies Material bleibt flockenfrei.

Die große Abkühlgeschwindigkeit bei der Wärmebehandlung (Vergüten) hat keinen Einfluß auf die Flockenbildung.

Je öfter die γ - α -Umwandlung durchlaufen wird, um so geringer wird die Flockenanfälligkeit. Daraus folgt, daß man keinen Warmübersatz der Blöcke bei flockenempfindlichen Stählen durchführen soll, da man dadurch die γ - α -Umwandlung nicht verlaufen läßt.

Auch eine Glühung der Blöcke fördert die Wasserstoffabgabe und hat geringere Flockenanfälligkeit zur Folge. Das zeigt ein Reihenversuch mit Walzblöcken von 800 kg aus Kugellagerstahl. Je eine halbe Charge wurde geglüht und ungeglüht warmverformt. Es war aus den ungeglühten Blöcken kein flockenfreier Knüppel zu erhalten, während die Knüppel aus geglühten Blöcken flockenfrei blieben, wobei bei allen Knüppeln die gleichen Abkühlbedingungen eingehalten wurden.

Selbst durch lange Lagerung diffundiert der Wasserstoff aus den Blöcken.

Die Flockenempfindlichkeit der Schmelze ist vom Wetter bzw. Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig.

Bei ferritischen, austenitischen und ledeburitischen Stählen (Schnellstahl, 12% Cr-Stahl) sind keine Flocken festgestellt worden.

Saurer SM-Stahl ist weniger flockenempfindlich als Elektro Stahl, dieser weniger flockenempfindlich als basischer SM-Stahl.

Die Flockenanfälligkeit von Schmelzen gleicher Qualität aus dem gleichen Ofen ist häufig sehr unterschiedlich.

Will man nun dem Problem der Entstehung der Flocken im Betriebe auf Grund der erläuterten Wasserstofftheorie wirksam begegnen, so wird man folgenden berücksichtigen müssen:

Abgesehen davon, welche Art Öfen zur Erschmelzung des Stahles vorhanden sind und mit welcher Sorgfalt die Schmelzen erzeugt werden, wird bei Fertigabmessungen bis etwa 150 mm \square , die also einen kleinen Block als Ausgangsformat bedingen, mit einer langsamen und geregelten Abkühlung, in gut einstellbaren Öfen, am zweckmäßigsten Herdwagenöfen, nach der Warmformgebung ein guter Erfolg erzielt werden können. Die Wirksamkeit der Methode der langsamen Abkühlung verringert sich aber mit zunehmender Größe des Fertigquerschnittes. Bei Überschreitung gewisser Blockgrößen ist diese Methode nicht mehr anwendbar, weil sie zu zu langen Abkühlzeiten führt, die betrieblich nicht mehr tragbar sind. Die erforderliche Abkühlzeit wächst nämlich annähernd mit dem Quadrat des Querschnittes.

Die langsame Abkühlung nach der Warmformgebung ist demnach nur ein Hilfsmittel der Warm-

verformungsbetriebe, das auf den zu verarbeitenden Stahl abgestimmt wird. Deshalb muß man trachten, den Wasserstoffgehalt, solange der Stahl noch flüssig ist, so niedrig als möglich zu halten. Es wäre eine Methode zu entwickeln, den Wasserstoffgehalt der flockenempfindlichen Chargen schnell zu bestimmen. Dann könnte der weiterverarbeitende Betrieb, entsprechend den festgestellten Wasserstoffgehalten, durch geeignete Maßnahmen mit ziemlicher Sicherheit den Ausschub an Flocken auf ein Minimum drücken.

Es wird wahrscheinlich der nun aufgezeichnete Weg zum Erfolg führen: Blöcke perlitisch glühen, drei- bis vierfach vorschmieden, diese vorgeschmiedeten Blöcke in Auskühlgruben oder -öfen zur geregelten Abkühlung ablegen, dann glühen. Es ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die perlitisch geglühten und drei- bis vierfach vorgeschmiedeten Blöcke flockenfrei sind. Man geht in der Schmiede auch folgenden Weg:

Geglühte Blöcke werden kalt eingesetzt, sie werden homogenisiert, dann vorgeblockt mit 2- bis 3-facher Verschmiedung, also vorverformt in Abkühlgruben abgekühlt, dann geglüht, geschallt und nach dem Schallbild entsprechend weiter verformt. Die durch Ultraschall festgestellten fehlerfreien vorverformten Blöcke werden direkt verwendet, bei Anzeigen geringer Fehler eineinhalb- bis zweifach gestreckt, bei größeren Fehlanzeigen wird man um ein Würfeln, d. h. Stauchen, nicht herumkommen. Flocken verschweißen für gewöhnlich bei mindestens eineinhalb- bis zweifacher Verschmiedung. Die gefertigten Werkstücke kühlen in der Auskühlgrube langsam ab.

Dieser Weg erscheint bis jetzt mit unseren derzeitigen Einrichtungen der billigste und erfolgreichste zu sein.

In Amerika werden neuerdings die Chargen mit Argon oder Stickstoff gespült. Die so gespülten Chargen, wahrscheinlich kann man auch andere Gase zur Spülung verwenden, sollen vakuumerschmolzenen Chargen völlig gleichwertig sein. Das wäre vielleicht auch ein Weg, um die langwierige, zeitraubende und mit erheblichen Kosten verbundene langsame geregelte Abkühlung nach der Warmformgebung zu vermeiden.

Als Hauptquellen für die Wasserstoffaufnahme kann, aus Literaturberichten zusammengefaßt, folgendes angeführt werden:

Feuchtigkeit in der Ofenatmosphäre, in der Schlackenphase, in den Schlackenbildnern und Bad-

zusätzen, sowie in den feuerfesten Steinen der Rinne, Pfanne, Trichter und Gespannplattenausmauerung und in der Luftfeuchtigkeit. Beim SM-Ofen durch die Heizgase. Beim Elektroofen vom Kalk. Am stärksten tritt die Wasserstoffaufnahme im SM-Ofen nach Ende der Entkohlung und im Lichtbogenofen nach dem fertigen Abziehen der schwarzen Schlacke in Erscheinung.

Um einen niedrigen Wasserstoffgehalt zu erreichen, ist ein kurzes, kräftiges Kochen notwendig, damit der Wasserstoff herausgespült wird. Das ist ungeheuer wichtig.

Nach dem Blockieren der Schmelze im SM-Ofen Abguß so schnell als möglich durchführen; Zuschläge, die nach dem Kochen zugegeben werden, müssen möglichst trocken sein. Langes Raffinieren wird empfohlen. Seinen niedrigsten Wert erreicht der Wasserstoffgehalt während des Kochens.

In der Feinungsperiode rostigen Schrott nicht nachsetzen. Legierungen, insbesondere Kathodennickel, vorher ausglühen, wenn nach dem Kochen eingesetzt wird.

Flußspat, Sand, Kalk trocknen, wenn sie in der Feinungszeit zugesetzt werden.

Oxydierende Endschlacke, kurze Desoxydationszeit bei sauren Schmelzen.

In Abfällen austenitischer Chrom-Nickel-Stähle sind die höchsten Wasserstoffgehalte.

Aufnahme von Wasserstoff hauptsächlich nach der Desoxydation. Vom Grad der Desoxydation in der Feinungszeit ist der Wasserstoffgehalt im E-Ofen abhängig.

Der im SM-Ofen herauszufrischende C muß möglichst groß sein. Zugabe von Voroxydationslegierungen wie Ferrosilizium, Ferromangan und Ferrochrom vermindern das Kochen, und das ist die Gefahr für die Wasserstoffaufnahme, Abkürzung der Oxydationszeit erstrebenswert.

Dem Zustand der Rinne, Pfannen und Kokillen größte Aufmerksamkeit schenken. Nach dem Abstich ist der Stahl für eine Wasserstoffaufnahme besonders anfällig. Bei Verwendung jungfräulichen Einsatzes werden die niedrigsten Wasserstoffgehalte erreicht.

Die höchsten Wasserstoffgehalte werden bei Schmelzen aus hochlegierten Abfällen erhalten, die nicht gekocht werden.

Chrom begünstigt die Aufnahme von Wasserstoff, Nickel scheint sie zurückzuhalten.

Zusammenfassung

Aus den im Schrifttum beschriebenen Versuchen verschiedener Wissenschaftler geht doch eindeutig hervor, daß als primäre Ursache für die Entstehung von Flocken im warmverarbeiteten Stahl ausschließlich der Entwicklungsdruck eines sich aus fester Lösung auscheidenden Gases, nämlich des Wasserstoffs, anzusprechen ist. Seigerungen, Abkühl- und Umwandlungsspannungen können die Entstehung von Flocken nur

begünstigen, sie genügen aber nicht zu ihrer Entstehung und bewirken nur die bekannte Richtung der Flocken im Schmiedestück.

Die Maßnahmen zur Verminderung der Flockengefahr müssen daher einerseits auf eine Verringerung des Wasserstoffs im flüssigen Stahl abzielen, oder/und andererseits müssen sie die Diffusion des Wasserstoffes im Gußblock oder Schmiedestück begünstigen.

Demnach ist es zweckmäßig, neben einer entsprechenden Schmelzföhrung ein Glühen der Blöcke nach dem Gießen einzuschalten, und zur Sicherheit nach der Warmverformung eine geregelte Abkühlung im Temperaturbereich zwischen 100—300° C vorzunehmen. Es ist immer zweckmäßig und auch von Erfolg

begleitet, die γ — α -Umwandlung so oft als möglich zu durchlaufen. Dies gilt vor allem für Schmiedeblocke von über etwa 3 t Gewicht. Bei Blöcken bis zu 3 t Gewicht wird bei einer geregelten langsamen Abkühlung allein nach der Warmverformung ein betriebsmäßig durchführbarer Erfolg gewährleistet.

Summary

Tests of different sources published indicate clearly that as principal cause of flakes formed in hot worked steel is to mention exclusively the developing pressure of a gas namely hydrogen emerging from solid solutions. Liquations, cooling and transformation stresses can promote appearance of flakes but do not suffice for their formation and cause mainly the known direction of flakes in the forging piece. Measures to reduce the danger of flaking have thus to aim towards reduced hydrogen content in the liquid steel on the one hand; on the other

hand they have to favour diffusion of hydrogen in the ingot or forging piece.

Thus it is useful besides proper melting to introduce annealing of the ingots after casting and to cool of for security regularly within the range of 100—300° C after hot working. It is always practical and successful to pass the transformation range of γ — α as often as possible. This applies above all to ingots of more than 3 tons weight. At ingots up to 3 tons weight regular slow cooling only after hot working will provide practical operational success.

Résumé

Les essais des savants décrits dans la littérature mettent en évidence que la formation des flocons dans l'acier traité à chaud doit être attribuée avant tout à la pression de développement du gaz hydrogène qui se dégage de la solution solide. Les ressurgences et les tensions de refroidissement et de transformation favorisent la formation des flocons mais ne suffisent pas à la former; elles provoquent essentiellement la direction des flocons dans la pièce forgée. Pour réduire le danger des flocons il faudra donc diminuer l'hydrogène présent dans l'acier en fusion d'une part et favoriser la diffusion de l'hy-

drogène dans le lingot ou dans la pièce forgée d'autre part.

A part d'un processus convenable il faudra introduire un rechauffage des lingots après le coulage; après le traitement à chaud un refroidissement réglé sera effectuée à une température entre 100 à 300° C.

L'auteur conseille de répéter la phase de transformation de γ — α autant que possible, surtout lorsqu'il s'agit des lingots de plus de trois tonnes. En ce qui concerne les lingots inférieurs à trois tonnes des résultats satisfaisants ne seront obtenus que lorsque le façonnage à chaud est suivi d'un refroidissement réglé et lent.

Literaturverzeichnis

- Hultgren, Stahl u. Eisen (1925) S. 1441, Bd. 46 (1926) S. 812.
 Bardenheuer, Mitteilungen Kaiser Wilhelm Inst. Eisenf. Bd. 7 (1925) S. 1, Stahl u. Eisen, Bd. 45 (1925) S. 1782.
 Aichholzer, Bericht des Werkstoffausschusses V. D. Eis. Nr. 105, Stahl u. Eisen, Bd. 48 (1928) S. 1332.
 Benedicke & Löfquist, Jernkont Ann. Band 113 (1929) S. 542.
 Ashdown, Iron Age, Bd. 125 (1930) S. 1380.
 Esser, Eiländer, Bungeroth, Archiv Heft 9 (1934/35).
 Suslov, Metal Progress 1935 Vol. 27, Nr. 5, S. 56.
 H. Bühler und E. Scheil, Archiv 6 (1932/33) S. 283/88.
 G. Sachs, Z. Metallkde. 19 (1927) S. 352/57.
 H. Bühler und E. Scheil, Archiv 7 (1933/34) S. 359/63.
 Buchholtz und Bühler, Archiv 6 (1932/33), S. 335/38.
 Buchholtz und Bühler, Archiv 6 (1932/33), S. 247/51.
 Eilender und Kiesler, VDI (1932) Bd. II, S. 729/35.
 Scheil, Archiv 8 (1934/35) S. 309/14.
 Houdremont und Korschan, Stahl u. Eisen 55 (1935) S. 297/304.
 Luckemeyer und Schenk, Archiv 6 (1932/33) S. 209/14.
 Bennek, Schenk und Müller, Stahl u. Eisen 55 (1935) Nr. 12, S. 321/31.
 Baukloh und Hofmann, Metallwirtschaft, Bd. 17 (1938), S. 655/57.
 Sieverts, Z. Metallkunde Bd. 21 (1929) S. 37/46, Stahl u. Eisen 49 (1929) S. 1800.
 Bardenheuer und Thanheiser, Mitt. K. W. I. Eisenforschg. 10 (1928) S. 323/42.
 Bennek und Klotzbach, Stahl u. Eisen 61 (1941) Nr. 25, S. 604/606 und 624/30.
 Sieverts, Zapf und Moritz, Z. Phys. Chem. Abt. 183 (1938) S. 19/37.
 Lewkonja und Baukloh, Archiv 6 (1932/33), Heft 10, S. 453/57.
 Eilender, Y. C. Chius und Williams, Archiv 13 (1939/40) S. 309/16.
 Houdremont und Schrader, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsbericht, Bd. 4 (1941) S. 67/98, Stahl u. Eisen 61 (1941) S. 649/53.
 Bardenheuer, Stahl und Eisen (1925) S. 1782/83.
 Pole, Iron Age July (1947) S. 42/46.
 Rose und Straßburg, Archiv 24 (1953) Heft 11/12, S. 505 ff.
 Scheil, Archiv 8 (1934/35) S. 565/67.
 Piper, Hagedorn und Backes, Stahl u. Eisen (1953) Nr. 13, S. 817/25.
 Bamberger, Iron und Steel Eng. (1943) Bd. 20, S. 68.
 Kinsley, Metal Progress April (1945) S. 699.

- Riemann, Stahl und Eisen 73 (1953) Nr. 11, S. 721/27.
Lutsch, Archiv 23 (1952) S. 57/65.
Schinn, R. und Ursula Wolff, Stahl u. Eisen 72 (1952) S. 695/701.
Krifka, Stahl u. Eisen 74 (1954) Nr. 12, S. 764.
Rapatz, Stahl u. Eisen 66 (1935) Nr. 12, S. 330.
Maurer und Gummert, Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 1281/89 und 1309/20.
Pitschatschi, Metallur. 1939, S. 45/54.
Ammareller und Grün, Stahl u. Eisen 72 (1952) Nr. 12, S. 654.
Hoff und Dahl, Grundlagen des Walzverfahrens, S. 117.
Epstein, Walch, King, Iron Steel Inst. 1954, S. 25/47, Stahl u. Eisen 76 (1956) Nr. 14, S. 918/20.
Barraclough, Iron Steel Inst. 1947, S. 27/32.
Carney, Chipman, Grant, Amer. Inst. min. metallurg. Eng. Vol. 6, 1948, S. 34/35.
Wentrup, Fücke, Reif, Stahl u. Eisen 69 (1949) S. 117/22.
Sims, Moore, Williams, Amer. Inst. mind. metal urg. Eng. 176 (1948) S. 260/308.
Sykes, Iron Steel Inst. 156 (1947) S. 155.
Herasyenko, Dombrovski, Archiv 14, Heft 3, Sept. 1940, S. 109/115.
Bardenheuer, Keller, Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 593/601.
Hare, Peterson, Soler, Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 38/39.
Kalling und Rudberg, Archiv 12 (1938/39) S. 1/6.
Dana, Shortsleeve, Troiano, I. Metals. 7 (1955).
Burch, Iron Steel Inst. Eng. 27 (1950) Nr. 6, S. 86/94.
Schumann, Metallurgie und Gießereitechnik, Okt. 1953, H. 10, S. 420/24.
Patentanspruch Witten, P. A. 606952.26. 180 13. G. 9272.

Angaben über das Einschmelzen von paketierte Schrott im SM-Ofen und die dabei anfallenden zink- und bleihaltigen Flugstäube

Von E. Zan, Udine, Italien

Dati sulla fusione di rottame di ferro impacchettato nel forno SM e sulla polvere volatile, contenente zinco e piombo

Di E. Zan, Udine, Italia

(Zusammensetzung des im Abgas enthaltenen Flugstaubes; Beschreibung des Schmelzvorganges der Nichteisenmetalle; verursachte Verstopfung der Gitterung.)

(Composition of flue dust contained in flue gas; description of the melting process of non ferrous metals; causes of plugging tse chequerwork.)

(Composition des cendres de fumée contenues dans le gaz d'échappement; description de la fusion des métaux non ferreux; obstruction des empilages.)

(Composizione della polvere volatile contenuta nel gas di scarico; descrizione del procedimento di fusione dei metalli non ferrosi; otturazione procurata agli impilaggi.)

Jeder Stahlwerker, der gezwungen ist paketierte Schrott als Einsatz zu verwenden weiß, daß in ihm viele unerwünschte Bestandteile zu finden sind und daß er trotz gegenteiliger Vorschriften auch immer wieder verzinkte, verbleite und emaillierte Gegenstände enthält.

Beobachtet man nun die Esse eines SM-Ofens, der mit derartigem Schrotteinsatz arbeitet, so sieht man, daß während und einige Stunden nach dem Beschicken mehr oder weniger weißgefärbte Dämpfe austreten, die mitunter an den Betrieb einer Zinkhütte erinnern.

Im Verlaufe der Schmelze ist zu ersehen, daß der Gehalt an Metalloxydflugstaub im Abgas nach jedem Beschicken des Ofens mit Schrottpaketen stark ansteigt und erst gegen Ende der Beschickung nachläßt.

Praktisch wird auch beobachtet, daß das Schmelzen paketierte Schrottes einen verlängerten Schmelzgang verursacht sowie eine dementsprechend starke Oxidation des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffes, was dadurch einen erheblichen Mehrverbrauch an Roheisen bedingt und andererseits hohen Abbrand zur Folge hat.

Die tägliche Beobachtung dieser Erscheinungen gab Veranlassung eingehende Versuche über den Schmelzvorgang und die Art dieses der Esse entströmenden Flugstaubes anzustellen.

Der dem Abhitzkessel entnommene Metalloxydstaub hat folgende chemische Zusammensetzung:

SiO ₂	0,42 %
Al ₂ O ₃	0,48 %
Fe ₂ O ₃	11,76 %
MnO ₂	0,55 %
Cr ₂ O ₃	0,41 %
TiO ₂	0,22 %
CaO	3,82 %

Ogni dirigente d'acciaieria, che è costretto ad impiegare come carico rottami di ferro impacchettato sa che in esso si può trovare di tutto e che, nonostante le prescrizioni in contrario, incontrerà sempre oggetti zincati, piombati e smaltati.

Se si osserva ora il camino di un forno SM, che lavora con una tale carica di rottami di ferro, si vede che durante l'immissione del rottame ed alcune ore dopo ne escono delle nubi di fumo con colore più o meno bianco, spesso così notevoli da far credere di avere davanti gli occhi uno stabilimento per la produzione dello zinco.

Nel corso della fusione si può notare che, dopo ogni singola immissione di pacchetti di rottami nel forno, il tenore di polvere di ossidi metallici nel gas di scarico aumenta fortemente, e diminuisce solo verso la fine della carica.

In pratica si osserva pure che la fusione di questo rottame di ferro impacchettato provoca un ritardo nella durata della colata e che con ciò ha come conseguenza una corrispondente forte ossidazione del carbonio contenuto nella ghisa grezza e quindi richiede un notevole maggior consumo di ghisa grezza, d'altra parte si nota causa l'eccessiva ossidazione dello carico, un più elevato calo al forno.

La quotidiana osservazione di questi fenomeni ha indotto a svolgere esperimenti approfonditi sull'andamento della fusione e sulla natura di questa polvere volatile uscente dal camino.

La polvere di ossidi metallici prelevata dalla caldaia del recuperatore ha la seguente composizione chimica:

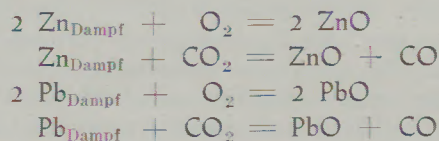
SiO ₂	0,42 %
Al ₂ O ₃	0,48 %
Fe ₂ O ₃	11,76 %
MnO ₂	0,55 %
Cr ₂ O ₃	0,41 %
TiO ₂	0,22 %

MgO	0,34 ‰			CaO	3,82 ‰		
A ₂ O	6,52 ‰			MgO	0,34 ‰		
ZnO	38,36 ‰	=	Zn	30,68 ‰	A ₂ O	6,52 ‰	
PbO	7,29 ‰	=	Pb	6,74 ‰	ZnO	38,36 ‰	=
CuO	0,22 ‰	=	Cu	0,18 ‰	PbO	7,29 ‰	=
SnO ₂	0,31 ‰	=	Sn	0,24 ‰	CuO	0,22 ‰	=
Sb ₂ O ₃	0,15 ‰	=	Sb	0,12 ‰	SnO ₂	0,31 ‰	=
					Sb ₂ O ₃	0,15 ‰	=
					SO ₃	26,610 ‰	
					P ₂ O ₅	0,721 ‰	
					As ₂ O ₃	0,108 ‰	

Da nun, wie bekannt, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn im Stahl als schädliche Verunreinigungen angesehen werden müssen, war der erste Gedanke, mit Hinsicht auf die Flugstaubanalyse, den größten Teil dieser Metalle in Oxydform aus dem Ofen bringen zu können.

Es wurden diesbezüglich verschiedene Schmelzversuche durchgeführt. Die besten Resultate wurden erreicht, wenn man die Schrottpakete zum Schluß in den Ofen einsetzte. Da, wie schon bereits erwähnt, die Schrottpakete sehr langsam abschmelzen, wird dadurch eine sehr intensive Oxydation der Nichteisenmetalle erreicht und die flüchtigen Metalle als Oxyde durch den Gasstrom aus dem Ofen abgeführt, während die Oxyde der nichtflüchtigen Metalle von der bereits entstandenen Schlacke aufgenommen werden.

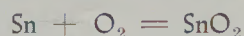
Zink und Blei werden bei Einschmelzen aus der Charge verdampft, im Ofenraum bei Luftüberschuß oxydiert und unmittelbar als Zink- und Bleioxyde verflüchtigt:



Zink ist ein sehr schwer zu reduzierendes Metall und verflüchtigt sich fast restlos, weil es beim Schmelzen in Dampfform erhalten wird und seine Dämpfe nicht nur durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch durch Kohlendioxyd und Wasserdampf lebhaft oxydiert werden.

Da Blei ein sehr leicht (bei 330° C) dünnflüssig schmelzendes Metall ist und ein hohes spezifisches Gewicht (11,4) hat, sickert infolgedessen ein Teil als flüssiges Metall durch die Charge und setzt sich am Boden des Herdes ab. Da andererseits der Siedepunkt des Bleies ungefähr 1620° C beträgt und daher Blei fast restlos in flüssiger Form zurückbleibt, verflüchtigt sich Blei im flüssigen Eisen nur in geringer Menge. Außerdem ist Blei im Eisen unlöslich und bildet mit demselben keine Legierung.

Zinn verbrennt bei Luftüberschuß zu Zinndioxyd

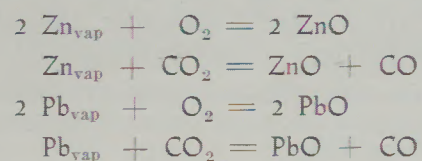


destilliert bei etwa 1600° C und verflüchtigt sich wie Blei im flüssigen Eisen, nur in geringer Menge.

Dato che nell'acciaio, come è noto, Pb, Sn, Sb, Cu e Zn debbono venir considerati come impurità danuose e considerando la quantità degli ossidi metallici contenuti nella polvere, la prima preoccupazione è stata quella di poter estrarre dal forno, in forma di ossidi, la maggior parte di questi metalli.

A questo proposito vennero fatti diversi esperimenti di fusione; il miglior successo fu accertato facendo la carica dei pacchetti per ultima. Dato che, come già fatto presente, i pacchetti di rottame si fondono assai adagio, si ottiene in questo modo una ossidazione assai intensiva dei metalli non ferrosi e si allontanano dal forno i metalli volatilizzabili come ossidi, attraverso la corrente gassosa, mentre gli ossidi dei metalli non volatilizzabili vengono assorbiti dalla scoria già formatasi.

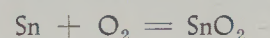
Lo zinco ed il piombo vengono distillati mediante la fusione dalla carica, vengono ossidati con eccesso d'aria nello spazio del forno e direttamente volatilizzati come ossidi di zinco e di piombo:



Lo zinco è un metallo assai difficile da ridurre e si volatilizza pressochè completamente, in quanto al momento della fusione lo si ottiene in forma di vapore ed i suoi vapori non vengono vivacemente ossidati solo dall'ossigeno dell'aria, ne anche dal biossido di carbonio e dal vapore acqueo.

Dato che invece il piombo è un metallo facilmente fusibile (a 330° C) e molto fluido ed avendo un peso specifico elevato (11,4), una parte riesce passare, liquida, attraverso la carica, e si posa sul fondo della suola. Dato che, d'altra parte, il punto di ebollizione del piombo è di circa 1620° C, esso rimane quasi completamente allo stato liquido, e si volatilizza solo in piccola quantità nel ferro liquido. Inoltre, il piombo non è solubile nel ferro, e non forma con esso alcuna lega.

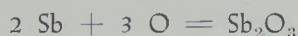
Lo stagno si brucia, con eccesso d'aria, in biossido di stagno



Außerdem kann im Gegensatz zum Blei, flüssiges Eisen ungefähr 19 % Zinn auflösen und die Legierungen Fe_2Sn und FeSn_3 bilden. Ein Entzinnen des flüssigen Eisens durch Oxydieren des Bades (Frischen) ist nicht möglich, weil Zinn das Eisen in allen Phasen des Schmelzprozesses begleitet.

Größte Vorsicht dürfte deshalb aus qualitativen Gründen bei der Verarbeitung von verzinnem oder zinnhaltigem Schrott geboten sein.

Antimon, bei ungenügendem Luftüberschuß erhitzt, bildet Antimontrioxyd:



Eine merkliche Verflüchtigung des Antimontrioxydes beginnt schon bei 575°C . Ein großer Teil des Antimontrioxydes oxydiert aber schon bei hoher Temperatur und großem Luftüberschuß unter Bildung von bei hohen Temperaturen beständigen „nicht-flüchtigen“ Verbindungen:



Die Anwesenheit von Antimon ist ursprünglich in dem im Schrott enthaltenen Hartblei oder Weißmetalllagern zu suchen. Antimon kann direkt als flüssiges Metall vom flüssigen Eisen aufgenommen werden und die Verbindung Fe_2Sb_3 , welche im festen Zustand des Eisens fast unlöslich ist, bilden. Antimon kann nicht durch Oxydieren des Bades aus dem flüssigen Eisen entfernt werden, da Antimon schwerer oxydierbar ist als das Eisen.

Kupfer, das im verarbeiteten Schrott (Bronze, Draht u. a.) enthalten ist, wird nicht verflüchtigt, sondern fast vollständig vom flüssigen Eisen aufgenommen. Auch das sich bildende Kupferoxyd (Cu_2O) ist bei 1200°C schmelzbar, in allen hohen Temperaturen beständig und im flüssigen Eisen löslich.

Email wird vollständig von der Schlacke aufgenommen und erfordert nur einen geringen Mehrverbrauch an Kalk.

Schließlich sei erwähnt, daß aus dem bereits flüssigen Bad immer noch Metalloxyde abrauchen, also Sauerstoff dem Bade entzogen wird. Die im Staub enthaltene Schwefelmenge deutet auf die entschweifende Wirkung dieser Bestandteile hin.

Der normale Einsatz solcher Stahlschmelzen bestand aus 25—30 % Roheisen und 70—75 % Schrott. Diese Mengen beinhalten ungefähr 10.000 kg (30 %) paketierrten Schrott. Die mittleren Analysenwerte solcher Schmelzen sind folgende:

C	0,32 — 0,36 %	Cu	0,20 — 0,30 %
Mn	0,80 — 0,90 %	Sn	0,015—0,020 %
Si	0,30 — 0,35 %	Sb	0,010—0,015 %
S	0,035—0,040 %	Pb	0,010—0,015 %
P	0,015—0,020 %	Zn	Spuren

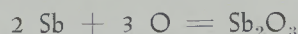
Eine Abneigung, solche Schrottsorten aus qualitativen Gründen dem Eisenbade zuzuführen, ist daher unbegründet.

si distilla a circa 1600°C e, come il piombo, si volatilizza nel ferro fuso solo in piccola quantità.

Inoltre, diversamente che per il piombo, il ferro liquido può sciogliere circa il 19 % di stagno e formare le combinazioni Fe_2Sn e FeSn_3 . Non è possibile una de-stagnazione del ferro liquido mediante ossidazione del bagno (affinatura), poichè lo stagno accompagna il ferro in tutte le fasi del procedimento di fusione.

Per motivi qualitativi occorrerà quindi dedicare la massima attenzione alla lavorazione di rottame stagnato o contenente stagno.

L'Antimonio, riscaldato con insufficiente eccesso d'aria, forma triossido d'antimonio:



Una notevole volatilizzazione del triossido d'antimonio inizia già a 575°C . Una gran parte del triossido d'antimonio si ossida però con alta temperatura e grande eccesso d'aria, formando combinazioni resistenti alle alte temperature, „non volatilizzabili“:



La presenza dell'antimonio risale originariamente al piombo duro e ai cuscinetti in metallo bianco, che si trovano nel rottame. L'antimonio può venir assorbito direttamente quale metallo liquido dal ferro liquido, formando la combinazione Fe_2Sb_3 , che allo stato solido del ferro è quasi insolubile. L'antimonio non può venir liberato dal ferro liquido mediante ossidazione del bagno, in quanto l'antimonio si ossida meno facilmente che il ferro.

Il rame, che è contenuto nel rottame di carica (bronzo, filo ecc.) non viene volatilizzato e viene assorbito quasi completamente dal ferro liquido. Anche l'ossido di rame che si forma (Cu_2O) è fusibile a 1200°C , resistente a tutte le temperature e solubile nel ferro liquido.

Lo smalto viene completamente assorbito dalla scoria ed origina solo un lieve maggior consumo di calce.

Osserveremo in fine che dal bagno già liquido continuano sempre ad uscire fumi di ossidi metallici, pertanto viene sottratto ossigeno al bagno. La quantità di zolfo contenuta nella polvere attesta l'effetto desulfurante di questi elementi.

La carica normale di queste fusioni d'acciaio consistette nel 25—30 % di ghisa grezza e 70—75 % di rottame. In questo quantitativo di rottame si trovavano circa 10.000 kg (30 %) di materiale impacchettato. I valori medi d'analisi di tali fusioni sono i seguenti:

C	0,32 — 0,36 %	Cu	0,20 — 0,30 %
Mn	0,80 — 0,90 %	Sn	0,015—0,020 %
Si	0,30 — 0,35 %	Sb	0,010—0,015 %
S	0,035—0,040 %	Pb	0,010—0,015 %
P	0,015—0,020 %	Zn	tracce

Leider muß jedes Stahlwerk, das solche billigen Schrottsorten verarbeitet, mit der Tatsache rechnen, daß die Kammern durch den entstehenden Flugstaub schneller verstopfen als beim Arbeiten ohne zink- und bleihaltigen Schrott.

Darauf hinweisend, soll der Zustand eines 8 Monate lang mit paketierte amerikanischem Schrott beschickten 30-t-SM-Ofens mit dampferstäubter Ölfeuerung und mit ganzbasischer Zustellung (Radex-Steine) beschrieben werden.

Während der Ofenreise mußte mindestens zweimal im Monat der Ofen für jedesmal ungefähr 12 Stunden abgestellt werden, um den vor der Esse eingebauten Abhitzekegel, dessen Elemente jedesmal vollständig mit Flugstaub verstopft waren und dadurch den Ofenzug verhinderten und die Dampferzeugung verminderten, zu reinigen, obwohl täglich jede Stunde vom Kessel der angesetzte Flugstaub mit 12 Atü Dampfdruck abgeblasen wurde.

Nach ungefähr 800 Schmelzen (ohne Zwischenreparatur) mußte der Ofen wegen Verstopfung der Gitterung frühzeitig abgestellt werden, obwohl die Lebensdauer des Oberofens und der Schächte noch ungefähr 200 Schmelzen betragen hätte. Während der folgenden Instandsetzung der Kammergitterung konnte nachstehendes beobachtet werden:

Bemerkenswert, aber nicht überraschend, war die auf dem Boden des Herdes abgelagerte große Menge von antimonhaltigem Bleimetall, welche an mehreren Stellen in den Boden in mehr oder weniger tiefen Löchern eingesickert waren und dementsprechend die Haltbarkeit des Herdes verschlechterte.

Die Gitterung aus unter hohem Druck gepreßten Chamottesteinen (42—44 % Al_2O_3) hat sich ziemlich gut bewährt. Die Oberflächenschichten der oberen Lagen hatten ungefähr die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens verloren, während der restliche Teil der Gitterung nur stark verschlackt war. Es ist zu bemerken, daß der bereits hohe Schlackenstand in den Schlackensäcken beträchtlich an der verringerten Haltbarkeit der oberen Gitterung beigetragen hat. Die unteren Lagen waren dagegen durch krümeligen Ansatz und daran haftenden Flugstaub stark verlegt. Der Schlackenansatz an den Gittersteinen der oberen und unteren Lagen wurde untersucht und folgende chemische Zusammensetzung gefunden:

Oberer Steinlagen
(geschmolzene Schlacke)

SiO_2	27,52 %
Al_2O_3	6,65 %
Fe_2O_3	36,36 %
MnO_2	1,36 %
Cr_2O_3	1,61 %
CaO	4,15 %
MgO	1,31 %
A_2O	4,52 %

Pertanto sarebbe ingiustificato un rifiuto ad immettere nella carica una parte di queste qualità di rottame, per motivi qualitativi.

Purtroppo, ogni acciaieria che lavori queste qualità di rottame a buon mercato deve tener presente la possibilità che le camere si otturino più rapidamente, a causa della polvere volatile formatasi, di quanto non avvenga colla lavorazione di rottame da fusione esente da zinco e piombo.

Riferendomi a ciò, vorrei descrivere lo stato di un forno SM da 30 to, con combustione a nafta e polverizzazione a vapore, muratura integralmente basica (mattoni Radex), caricato per 8 mesi con rottame impacchettato americano.

Durante la marcia del forno, almeno due volte al mese esso doveva venir fermato per circa 12 ore alla volta, per pulire la caldaia del recuperatore, i cui elementi erano ogni volta otturati di polvere volatile e con ciò impedivano il tiraggio del forno e diminuivano la produzione di vapore, anche si giornalmente, ogni ora, veniva soffiata via a 12 atm di pressione di vapore, la polvere attaccatasi alla caldaia.

Dopo circa 800 fusioni (senza riparazioni intermedie) il forno dovette venir fermato prematuramente per otturazione degli impilaggi, anche se la durata del „laboratorio“ e condotti dell'aria comportava ancora circa 200 colate; durante la forzata riparazione degli impilaggi si poté notare quanto segue:

Notevole, ma non sorprendente, fu una discreta quantità di piombo con tenore di antimonio depositatosi sul fondo della suola, che era penetrato in vari punti in buchi più o meno profondi e che in questo modo peggiorava le condizioni della suola.

L'impilaggio, in mattoni refrattari altamente pressati con 42—44 % Al_2O_3 ha dato abbastanza buona prova. Gli strati superficiali delle file superiori in corrispondenza ai canali dei fumi avevano perso quasi la metà del loro volume originario, mentre l'altra parte dell'impilaggio era solo fortemente carica di scoria. Si dovrà notare che il livello della scoria, già elevato, nelle sacche, ha notevolmente contribuito alla riduzione della resistenza della parte superiore dell'impilaggio. Gli strati inferiori invece erano fortemente coperti da incrostazioni in briciole e di polvere attaccata. Il deposito di scoria dei mattoni dell'impilaggio degli strati superiori ed inferiori fu esaminato, e fu accertata la seguente composizione chimica:

File superiori di mattoni
(scoria fusa)

SiO_2	27,52 %
Al_2O_3	6,65 %
Fe_2O_3	36,36 %
MnO_2	1,36 %
Cr_2O_3	1,61 %
CaO	4,15 %
MgO	1,31 %
A_2O	4,52 %

ZnO	3,25 ‰	=	Zn	2,60 ‰
PbO	0,60 ‰	=	Pb	0,56 ‰
CuO	0,24 ‰	=	Cu	0,19 ‰
SnO ₂	0,12 ‰	=	Sn	0,10 ‰
Sb ₂ O ₃	0,16 ‰	=	Sb	0,13 ‰

SO₃ 10,02 ‰P₂O₅ 0,43 ‰

Untere Steinlagen

(krümelige Schlacke)

SiO₂ 5,75 ‰Al₂O₃ 2,95 ‰Fe₂O₃ 13,54 ‰MnO₂ 1,06 ‰Cr₂O₃ 0,91 ‰

CaO 4,76 ‰

MgO 0,62 ‰

A₂O 7,64 ‰

ZnO 32,75 ‰ = Zn 26,20 ‰

PbO 6,35 ‰ = Pb 5,74 ‰

CuO 0,14 ‰ = Cu 0,11 ‰

SnO₂ 0,16 ‰ = Sn 0,13 ‰Sb₂O₃ 0,15 ‰ = Sb 0,10 ‰SO₃ 20,86 ‰P₂O₅ 0,67 ‰

Beobachtet man die Analysenergebnisse der oberen Lagen, so bemerkt man sofort den hohen Eisenoxyd-gehalt, dessen Ursache in der Verwendung des Walz-zunders als Frischmittel zu suchen ist, welcher im Gasstrom als Schwebestoff mit dem Nichteisenoxyd und Kalkstaub in die Gitterung gelangte.

Nennenswert ist auch der hohe Alkaligehalt der Schlackenansätze der Gittersteine und des Flugstaubes, der sehr gut mit den Analysenergebnissen von N. Skalla (1) übereinstimmt.

Es wäre noch die Möglichkeit zu erwägen, aus den Abgasen des mit paketierte Schrott beschickten Ofens, den metallhaltigen Flugstaub vor dem Aus-tritt aus der Esse niederzuschlagen. Der Staub stellt mit seinem hohen Zink- und Bleigehalt ein wertvolles Material dar. Die Gewinnung des Staubes würde sich eventuell lohnend zeigen.

Zusammenfassung

Es wird über den Schmelzprozeß eines teilweise mit paketierte Schrott beschickten 30-t-SM-Ofen berichtet. Ursache des verlängerten Schmelzanges und des Mehrverbrauches an Roheisen. Untersuchungsergebnisse über die Zusammensetzung des in den Abgasen enthaltenen Flugstaubes. Verhinderter Ofen-zug und verminderte Dampferzeugung durch Verstop-fung des Abhitzekeessels und der Gitterung mit Flugstaub.

ZnO	3,25 ‰	=	Zn	2,60 ‰
PbO	0,60 ‰	=	Pb	0,56 ‰
CuO	0,24 ‰	=	Cu	0,19 ‰
SnO ₂	0,12 ‰	=	Sn	0,10 ‰
Sb ₂ O ₃	0,16 ‰	=	Sb	0,13 ‰

SO₃ 10,02 ‰P₂O₅ 0,43 ‰

File inferiori di mattoni

(scoria sbricciolata)

SiO₂ 5,75 ‰Al₂O₃ 2,95 ‰Fe₂O₃ 13,54 ‰MnO₂ 1,06 ‰Cr₂O₃ 0,91 ‰

CaO 4,76 ‰

MgO 0,62 ‰

A₂O 7,64 ‰

ZnO 32,75 ‰ = Zn 26,20 ‰

PbO 6,35 ‰ = Pb 5,74 ‰

CuO 0,14 ‰ = Cu 0,11 ‰

SnO₂ 0,16 ‰ = Sn 0,13 ‰Sb₂O₃ 0,15 ‰ = Sb 0,10 ‰SO₃ 20,86 ‰P₂O₅ 0,67 ‰

Se osserviamo i risultati delle analisi degli strati superiori, notiamo subito il grande tenore di ossido di ferro, che va ricercato principalmente nell'impiego di scaglia di laminazione al posto del minerale per affinazione e della corrente di gas come mezzo por-tante, col quale pure gli ossidi non ferrosi e la pol-vere di calce arrivano negli impilaggi.

Degno di menzione è pure l'elevato tenore alcalino delle incrostazioni di scoria dei mattoni degli imp-ilaggi e della polvere volatile, che corrisponde egre-giamente coi risultati analitici del sig. N. Skalla (1).

Vi sarebbe ancora da considerare la possibilità di precipitare la polvere metallifera proveniente dai gas di scarico del forno caricato con rottami impacchet-tato, prima dell'uscita dal camino. La polvere, col suo elevato tenore di zinco e di piombo, rappresenta un materiale prezioso; eventualmente, l'estrazione di questa polvere potrebbe risultare economicamente vantaggiosa.

Riassunto

Si riferisce in merito al processo di fusione di un forno caricato in parte con rottame impacchettato (forno SM da 30 to). Causa del prolungato anda-mento della fusione e del maggior consumo di ghisa grezza. Risultati di indagini sulla composizione della polvere volatile contenuta nei gas di scarico. Impedi-mento del tiraggio del forno e diminuzione della pro-duzione di vapore a causa dell'ostruzione della cal-daia del recuperatore e degli impilaggi mediante pol-vere volatile.

Summary

A report is given on the melting process in a 30-ton open hearth furnace fed partly with packeted scrap iron. Cause of prolonged melting and addition consumption of pig iron. Results of composition of flue dust contained in flue gas. Hindrance to furnace drought and reduced steam production due to plugging of waste gas boiler and chequerwork with flue dust.

Résumé

L'auteur discute le processus de fusion au four Martin de 30 tonnes chargé partiellement avec des ferailles paquetées. La cause de la durée prolongée de fusion et de la consommation additionnelle en fonte. Résultats d'examen sur la composition des cendres de fumée dans le gaz d'échappement. Tirage empêché et production réduite de vapeur provoquées par l'obstruction des chaudières de récupération et des empilages par les poussières.

Literaturverzeichnis

1. Skalla, N., Über den Einfluß von Alkalien auf die Gitterung von SM-Öfen, Radex-Rundschau 1951, S. 25.

Werkstoffprobleme im Reaktorbau*)

Von F. Lihl, Wien

Der nachfolgende Aufsatz wendet sich an Fachleute, die allgemein an Werkstoff-Fragen und der Entwicklung neuer Werkstoffe interessiert sind. Der Ausbau technischer Anlagen zur Ausnutzung freiwerdender Kernenergie stellt eine Fülle neuartiger Probleme, bei denen sowohl die Beeinflussung der Eigenschaften bekannter Werkstoffe durch energiereiche Strahlung als auch Korrosionsfragen durch die für die Energieübertragung notwendigen Medien eine erhebliche Rolle spielen. Es ist deshalb erforderlich, bekannte Werkstoffe diesen besonderen Anforderungen anzupassen, bekannte Werkstoffe in dieser Richtung zu verbessern oder neuartige Werkstoffe zu entwickeln. Die in dem folgenden Aufsatz zusammengefaßten Erfahrungen und Ausblicke geben in dieser Hinsicht wertvolle Hinweise und stellen somit eine Grundlage für alle an der Entwicklung von Werkstoffen interessierten Fachleute dar.

(Redaktion der Radex-Rundschau)

(Wichtigste Anforderung an die Reaktorbaustoffe; Auswahl der Elemente vom Standpunkt der Neutronenabsorption; heterogene Reaktoren; Verwendung von metallischem Uran als Reaktorbrandstoff; Korrosionsschutz für Uran; Brennstoffelemente, die das Spaltmaterial in einer metallischen oder keramischen Matrix suspendiert enthalten; Werkstoff-Fragen bei homogenen Reaktoren; Projekt eines kontinuierlich arbeitenden Thorium-Wismut-Reaktors.)

(Most important requirements of reactor constructing materials; choosing elements from the viewpoint of neutron absorption; heterogeneous reactors; the use of metallic uranium as reactor fuel; protecting uranium from corrosion; fuel elements containing fissionable material suspended in a metallic or ceramic matrix; problems of constructing materials with homogeneous reactors; project of a continuously working thorium-bismuth reactor.)

(L'exigence la plus importante des matériaux appropriés à la construction des piles atomiques; choix des éléments du point de vue d'absorption des neutrons; piles atomiques hétérogènes; l'uranium métallique comme combustible des piles atomiques; anti-corrosif pour l'uranium; éléments de combustible contenant les produits de fission en suspension dans une matrice métallique ou céramique; problèmes des matières premières pour la construction des piles atomiques; projet de marche continue à l'aide des piles atomiques en thorium-bismuth.)

Die ständig steigenden Anforderungen der Technik, vor allem der chemischen Industrie, leiteten eine Entwicklung auf dem Gebiete der Werkstoffe ein, welche die Grundvoraussetzung für die Umsetzung so mancher im Laboratorium erdachter Verfahren in die Praxis und damit für die Erschließung neuer Industriezweige bildete. So stehen uns heute, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, vollkommen rost-sichere, gegen eine große Zahl von chemischen Agenzien beständige, bis zu Temperaturen von 1200° C hitzebeständige Stähle zur Verfügung. Man hat ferner Stähle geschaffen, die durch besondere Verschleißfestigkeit gekennzeichnet sind, weiter Stähle, die auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen noch eine ausreichende Festigkeit besitzen, die hochdauerstandfesten Stähle, die im Hochdruckkesselbau, für Dampfturbinen und Strahlantriebe von sehr großer Bedeutung geworden sind. In gleicher Weise wurde auch auf anderen Werkstoffgebieten eine umfangreiche Entwicklungsarbeit geleistet, so daß wir heute über eine sehr große Zahl von Werkstoffen mit den verschiedensten Eigenschaften verfügen, mit denen wir allen, bisher in der chemischen Technik gestellten Forderungen gerecht werden können.

Als neuer Zweig der Technik steht seit einigen Jahren der Bau von Atomreaktoren im Vordergrund des Interesses. Wie bei allen technischen Verfahren,

ist auch in diesem Fall die Werkstoff-Frage von entscheidender Bedeutung. Im folgenden möge daher diskutiert werden, inwieweit mit den bereits bekannten und in der Technik bewährten Werkstoffen auch die Bedürfnisse des Reaktorbaues befriedigt werden können, ferner, welche neuen Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind und schließlich, ob, um den Bedingungen im Reaktor entsprechen zu können, neue, bislang in der Technik nicht übliche Werkstoffe herangezogen werden müssen.

I. Allgemeine Anforderungen an Reaktorbaustoffe

Die wichtigste Forderung, die in gleicher Weise für alle Reaktorteile mit Ausnahme der Kontrollstäbe und der Abschirmung gilt, lautet: Möglichst geringe Neutronenabsorption. Da die meisten Atomreaktoren mit langsamen, sogenannten thermischen Neutronen arbeiten, muß daher der Absorptionsquerschnitt oder, wie man auch sagt, der Einfangquerschnitt der Reaktorbaustoffe für langsame Neutronen möglichst klein sein.

Die Konstruktionsteile müssen ferner eine ausreichende Festigkeit unter den im Reaktor gegebenen Bedingungen aufweisen und dürfen unter der Einwirkung der Neutronen keine nachteiligen Veränderungen ihrer Eigenschaften erleiden. Die Wirkungen einer Neutronenbestrahlung auf die Werkstoffe sind sehr verschieden. Bei Metallen verursachen vor allem schnelle Neutronen durch Verdrängung von Atomen aus ihren normalen Lagen auf Zwischengitterplätze

*) Vortrag, gehalten am 29. März 1956 im Rahmen einer von der Studiengruppe für Atomenergie des Elektrotechnischen Vereines Österreichs veranstalteten Vortragsreihe.

Tabelle 1
Atomare Absorptionsquerschnitte für langsame Neutronen (1)

1. Elemente mit niedrigem Absorptionsquerschnitt		2. Elemente mit mittlerem Absorptionsquerschnitt		3. Elemente mit hohem Absorptionsquerschnitt	
Element	Absorptionsquerschn. barn/Atom	Element	Absorptionsquerschn. barn/Atom	Element	Absorptionsquerschn. barn/Atom
O	< 0.0002	Zn	1.06	Se	11.8
C	0.0045	Nb	1.1	Mn	12.6
Be	0.0090	Sr	1.16	Os	14.7
F	0.010	Ba	1.18	W	19.2
Bi	0.032	N	1.78	Ta	21.3
Mg	0.059	K	1.97	Cs	29
Si	0.13	Ge	2.35	Cl	31.6
Pb	0.17	Mo	2.4	Co	34.8
Zr	0.18	Fe	2.43	Ag	60
P	0.19	Ga	2.71	Li	67
Al	0.215	Cr	2.9	Au	94
H	0.330	Tl	3.3	Hf	115
Ca	0.43	Cu	3.59	Rh	150
Na	0.49	As	4.1	In	190
S	0.49	Ni	4.5	Hg	380
Sn	0.65	Te	4.5	Ir	440
Ce	0.70	V	4.7	B	750
		Ti	5.6	Cd	2400
		Sb	6.4	Eu	4500
		Br	6.5	Sm	6500
		J	6.7	Gd	44000
		Pd	8.0		
		Pt	8.1		

Gitterfehlstellen (sogenannte Frenkel-Defekte). Langsame Neutronen hingegen bilden durch Reaktion mit Atomkernen Atome anderer Elemente. Auch eingeschossene schnelle Ionen können als Verunreinigungen wirken oder zu lokal engbegrenzten Aufschmelzungen führen. In allen Fällen entstehen Gitterstörungen, die sich, ähnlich wie eine Kaltverformung, in einer Erhöhung der Festigkeit und Härte und einer Abnahme des Formänderungsvermögens äußern. Bei Kohlenstoffstählen wurde ferner eine Erhöhung der Übergangstemperatur für Verformungs- und Sprödbruch festgestellt. Alle diese Erscheinungen werden vor allem bei weicheren metallischen Werkstoffen beobachtet, während bei härterem Material der Einfluß einer Neutronenbestrahlung fast unmerklich ist.

Als weitere Forderungen kommen noch hinzu gute Verarbeitbarkeit und vor allem ausreichende Korrosionsbeständigkeit gegenüber den im Reaktor verwendeten Kühlmitteln, sowie bei homogenen Reaktoren auch gegen die als Brennstoffträger dienenden Flüssigkeiten oder Metallschmelzen.

Zu den in der Technik üblichen Anforderungen tritt somit im Reaktorbau ein vollkommen neues

Kriterium hinzu, nämlich die kernphysikalischen Eigenschaften der Werkstoffe. Diese sind deshalb von ausschlaggebender Bedeutung, da ein Atomreaktor um so kleiner dimensioniert werden kann, die Anreicherung an spaltbarem Material um so geringer sein kann, je kleiner der Neutronenabsorptionsquerschnitt der Reaktorbaustoffe ist. Bei zu hohem Neutronenabsorptionsquerschnitt kann schließlich die Aufrechterhaltung der Kettenreaktion überhaupt in Frage gestellt sein. Ein in mechanischer oder korrosionsschemischer Beziehung günstiger Werkstoff wird damit als Reaktormaterial unbrauchbar, wenn er nicht auch in kernphysikalischer Beziehung befriedigt. Daher sei zunächst unter diesem Gesichtspunkt untersucht, welche Elemente für die Herstellung von Konstruktionsteilen thermischer Atomreaktoren in Betracht kommen.

II. Auswahl der Elemente

In Tabelle 1 sind die Absorptionsquerschnitte der wichtigsten Elemente für thermische Neutronen zusammengestellt. Die in dieser Tabelle vorgenommene

Einteilung umfaßt drei Gruppen, nämlich Elemente mit Neutronenabsorptionsquerschnitten unter 1 barn/Atom, Elemente mit Absorptionsquerschnitten von 1 bis 10 barn/Atom und solche mit Absorptionsquerschnitten von mehr als 10 barn/Atom.

Die Elemente zur Herstellung der Konstruktionsteile thermischer Reaktoren werden daher vor allem in der ersten Spalte der Tabelle zu suchen sein. Von den Metallen sind daher vornehmlich Beryllium, Wismut, Magnesium, Blei, Zirkon, Aluminium und Zinn zu berücksichtigen. Davon scheiden Wismut, Blei und Zinn wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes als primäre Konstruktionselemente aus, so daß nur Beryllium, Magnesium, Zirkon und Aluminium übrig bleiben.

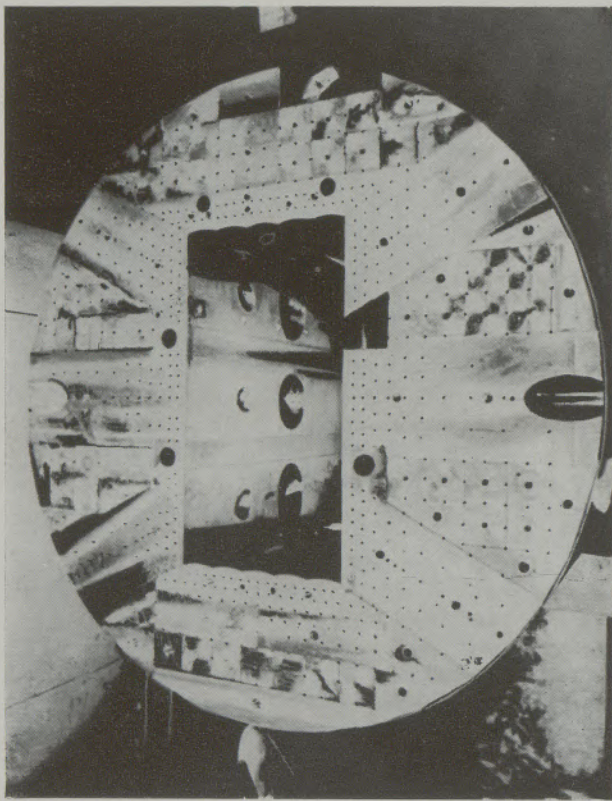


Abb. 1
Beryllium-Reflektor (2)

Diese geringe Zahl der verwendbaren Metalle verringert sich aber noch weiter dadurch, daß Magnesium wegen seiner ungünstigen mechanischen und korrosionschemischen Eigenschaften nur sehr beschränkt einsetzbar ist. Ferner besteht bei Beryllium die große Schwierigkeit, daß es bisher noch nicht gelang, dieses Metall in duktiler Form herzustellen. Außerdem ist seine Verfügbarkeit gering, es ist sehr teuer. Schließlich sei noch auf die Giftigkeit des Berylliums und seiner Verbindungen hingewiesen. Beryllium weist jedoch von allen Metallen den geringsten Neutronenabsorptionsquerschnitt auf. Da ferner der Streuquer-

schnitt für Neutronen außerordentlich günstig ist, wäre Beryllium ein ausgezeichnetes Reflektormaterial und wird auch als solches in Form prismatischer Stäbe in einigen Reaktoren verwendet (2). Als Beispiel zeigt Abb. 1 eine derartige Anordnung.

Zirkon ist infolge seines kleinen Neutronenabsorptionsquerschnittes ein außerordentlich günstiges Metall für Konstruktionselemente des Reaktors. Allerdings muß es frei von Hafnium sein, da Hafnium einen sehr hohen Neutronenabsorptionsquerschnitt besitzt. Der normale Hafniumgehalt des technischen Zirkons von 2% würde den Absorptionsquerschnitt mehr als verzehnfachen.

An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, daß Kohlenstoff, der in Form von Graphit in sehr vielen Reaktoren als Moderators substanz Verwendung findet, absolut frei von Bor sein muß. Verunreinigungen an Bor in der Größenordnung von 10^{-4} % machen Graphit für Reaktor zwecke unbrauchbar.

Von den Metallen der ersten Gruppe sind somit nur Aluminium und Zirkon übriggeblieben, die, wenn es auch möglich ist, durch Legieren mit anderen Metallen mit niedrigem Neutronenabsorptionsquerschnitt die Festigkeitseigenschaften zu verändern, nicht hinreichen, um allen im Reaktor auftretenden Beanspruchungen gerecht zu werden. Man ist daher gezwungen, auch Metalle mit größerem Neutronenabsorptionsquerschnitt zuzulassen. Weiter kommen daher (siehe 2. Gruppe der Tabelle 1) von den technischen Metallen in Betracht: Zink, Niob, Molybdän, Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Vanadium und Titan. Mit diesen Metallen kann ein ziemlich breiter Bereich technischer Legierungen erfaßt werden. Jedoch sollen sie in Konstruktionsteilen thermischer Reaktoren nur in kleinen Mengen verwendet und nur dann herangezogen werden, wenn die Metalle der ersten Gruppe aus mechanischen oder korrosionschemischen Gründen, nicht entsprechen. Bei Reaktoren, die mit schnellen Neutronen arbeiten, sind derartige Bedenken naturgemäß nicht gegeben.

Metalle mit größeren Neutronenabsorptionsquerschnitten als 10 barn/Atom scheiden für Konstruktionswerkstoffe thermischer Reaktoren überhaupt aus. Hierzu gehören von den technischen Metallen: Mangan, Wolfram, Tantal, Kobalt, ferner Silber und Gold und einige Platinmetalle. Die kobalthaltigen hochdauerstandfesten Legierungen können daher im Reaktorbau nicht verwendet werden. Bei diesen ist ja auch zu bedenken, daß Kobalt bei Beschuß mit Neutronen in das hochradioaktive langlebige Isotop Co^{60} übergeht.

Derselbe Gesichtspunkt gilt, wie ergänzend bemerkt werden muß, auch im Falle von Werkstoffverunreinigungen. Die Reaktorbaustoffe dürfen keine Verunreinigungen solcher Elemente enthalten, die langlebige radioaktive Isotope bilden. Andererseits wären etwaige Reparaturarbeiten im Reaktor in Frage gestellt. Bezüglich des Reinheitsgrades der Werkstoffe muß daher ein sehr strenger Maßstab angelegt werden.

Wie aus Tabelle 1 weiter zu ersehen ist, gibt es auch Elemente, mit außerordentlich großem Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen, wie z. B.

Kadmium, Bor, Hafnium und insbesondere einige seltene Erden. Kadmium und Bor haben in Atomreaktoren Bedeutung als Neutronenabsorber, also beispielsweise als Materialien für Regulierstäbe.

Nun benötigt man im Reaktor auch Kühlmittel, sowie bei homogenen Reaktoren flüssige Träger des Spaltmaterials. Außer Wasser kommen von niedrig schmelzenden Metallen unter dem Gesichtspunkt der Neutronenabsorption Wismut, Blei, Natrium, Zinn und aus der zweiten Gruppe Kalium in Betracht. Ferner wäre noch an Gallium zu denken. Dieses Metall kann jedoch, ganz abgesehen von seinem hohen Preis deshalb nicht verwendet werden, weil es praktisch jedes Metall angreift. Quecksilber scheidet wegen seines großen Neutronenabsorptionsquerschnittes für thermische Reaktoren aus. Nur in schnellen Reaktoren, beispielsweise solchen, die der Plutonium-Darstellung dienen, kann die Kühlung mittels Quecksilber erfolgen.

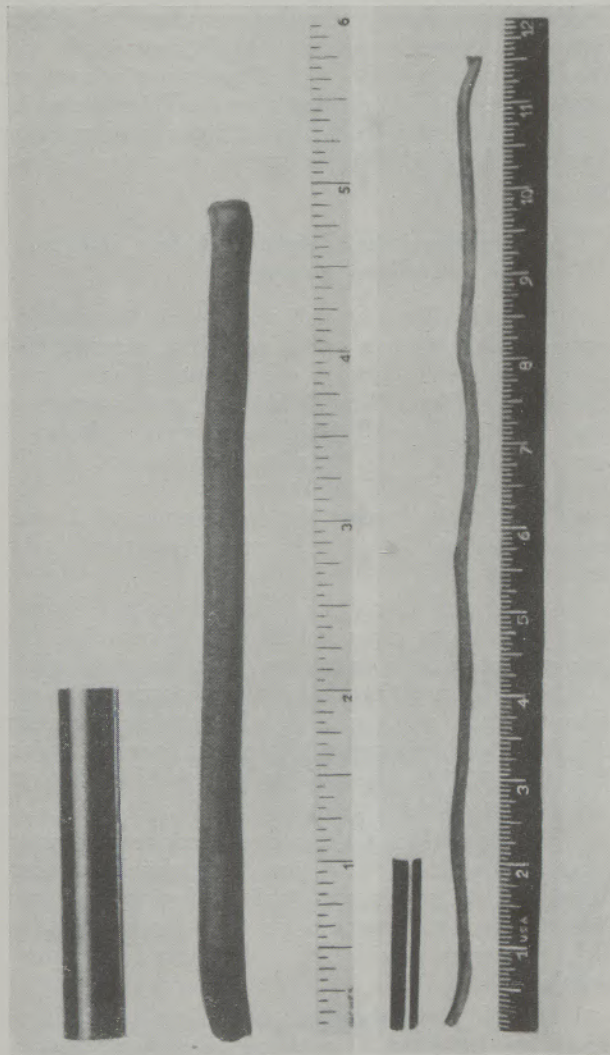


Abb. 2

a) nach 1300 Zyklen
b) nach 3000 Zyklen
Formänderung eines bei 300°C durch Walzen hergestellten Uranzylinders bei zyklisch-thermischer Beanspruchung zwischen 50 und 550°C (3)

Damit wäre die Auswahl der Metalle getroffen, die zur Herstellung von Konstruktionsteilen des Reaktors Verwendung finden können. Die Aufgabe besteht nun darin, die für die einzelnen Teile des Reaktors sowohl hinsichtlich Festigkeit wie Kriechverhalten und Korrosionsbeständigkeit vorteilhaftesten Werkstoffe auszuwählen. Im folgenden sollen nun, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, einige Probleme aufgezeigt werden, denen der Werkstoff-Fachmann im Reaktorbau gegenübersteht. Ferner soll erörtert werden, wie bzw. inwieweit diese Fragen heute schon gelöst sind.

III. Metallisches Uran als Reaktor-Brennstoff

1. Einige physikalische Eigenschaften des Urans (3)

Uran ist polymorph. Die bei niedrigen Temperaturen stabile rhombische α -Phase wandelt bei 668°C in die tetragonale β -Phase und diese bei 774°C in die kubische γ -Phase um. Der Schmelzpunkt liegt bei 1132°C. Bemerkenswert ist die starke Anisotropie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des α -Urans. Er beträgt zwischen 25 und 650°C in der Richtung parallel zur a-Achse $36,7 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, in der Richtung parallel zur b-Achse $-9,3 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ und parallel zur c-Achse $34,2 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. α - und auch γ -Uran ist gut plastisch verformbar.

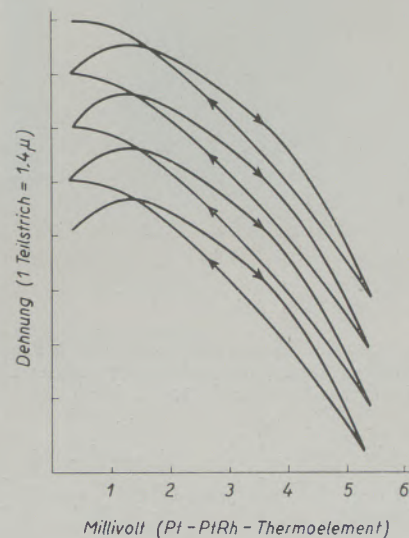


Abb. 3

Längenänderung eines bei 300°C durch Walzen hergestellten Uranzylinders bei zyklisch-thermischer Beanspruchung zwischen 30 und 630°C (3)

Weiter muß auf einen, heute noch nicht in allen Einzelheiten geklärten, jedoch für die Verwendung des metallischen Urans als Reaktor-brennstoff wichtigen Effekt hingewiesen werden. Unterwirft man einen im Temperaturbereich der α -Phase geschmiedeten Uranstab einer zyklischen Wärmebehandlung, dann beobachtet man, wie aus Abb. 2 hervorgeht, gewaltige Dimensionsänderungen. Ein zwischen 50 und 550°C zyklisch wärmebehandelter Uranzylinder

zeigte nach 1500-maligem Temperaturwechsel eine Verlängerung um mehr als 100%; nach 3000 Wärmeyklen war ein wurmförmiges Gebilde von ungefähr der sechsfachen Länge entstanden. Wie diese Längenänderungen vor sich gehen, zeigt Abb. 3. Nach anfänglicher Verlängerung erfolgt bei weiterer Temperatursteigerung eine Kontraktion in der Längsrichtung des Zylinders. Beim Abkühlen tritt eine Elongation ein, so daß nach Ablauf des ersten Zyklus eine kleine Verlängerung zurückbleibt. Dieser Vorgang wiederholt sich nun bei allen folgenden Zyklen. Durch Superposition dieser kleinen Verlängerungen entstehen schließlich die aus Abb. 2 erkennbaren großen Formänderungen. Man stellte weiter fest, daß der geschilderte Effekt um so stärker ist, je besser die Verformungstextur ausgebildet war, wenn also die Formgebung des Stabes im Temperaturbereich der α -Phase erfolgte. Die Verlängerung tritt dabei

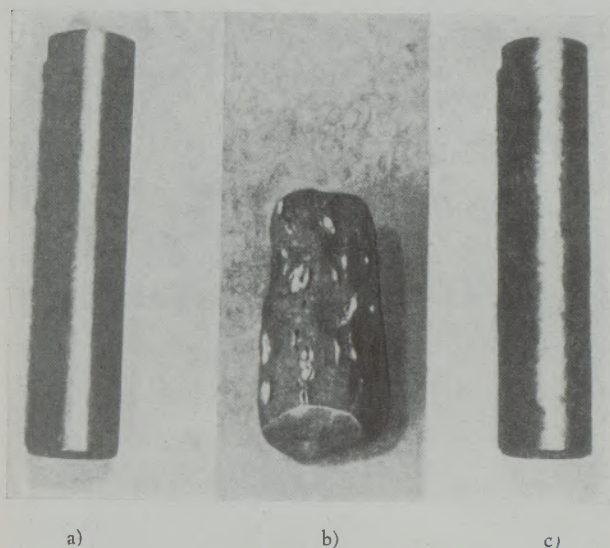


Abb. 4

Formänderung eines im Temperaturbereich der α -Phase durch Walzen hergestellten Uranzylinders bei sehr rascher zyklischer Wärmebehandlung (nach 200 Zyklen) (4)

	a)	b)	c)
Temperaturbereich:	580 — 630° C	630 — 680° C	680 — 730° C
Längenänderung:	+ 0,7 %	— 31 %	— 2,6 %
Durchmesseränderung:	— 0,4 %	+ 19 %	+ 2,4 %

stets in der kristallographischen Vorzugsrichtung ein. Wird die Bearbeitung des Uranstabes im Temperaturbereich der β - oder γ -Phase vorgenommen, dann sind die Dimensionsänderungen weitaus geringer.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß für die Größe der Dimensionsänderungen mehrere Faktoren maßgebend sind. Die größte Wachstumsgeschwindigkeit wird dann beobachtet, wenn man langsames Anheizen und rasches Abkühlen mit einem großen Temperaturbereich kombiniert. Liegt die obere Temperaturgrenze unter 350° C, dann sind die Längenänderungen verschwindend klein; sie nehmen mit steigender Grenztemperatur zu. Ferner spielt auch die Haltezeit bei der Höchsttemperatur insofern eine Rolle, als mit

Verlängerung der Haltezeit die Längenänderungen zunächst sehr stark zunehmen, dann aber geringer werden, um schließlich Konstanz zu erreichen.

Längenänderungen werden bei zyklischer Wärmebehandlung nur bei kristallographisch vorzugsgerichtetem Uran festgestellt, hingegen nicht bei einem Material mit statistischer Kornorientierung. Aus diesem Grunde könnte die pulvermetallurgische Herstellung des Urans Bedeutung besitzen. Uranpulver kann sehr leicht durch Reaktion des Metalls mit Wasserstoff bei 250° C und thermische Zersetzung des dabei gebildeten Uranhydrids im Vakuum bei ungefähr 450° C gewonnen werden.

Bei einer Wärmebehandlung des Urans muß ferner auch auf den Polymorphismus dieses Metalls Rücksicht genommen werden (4). Unterwirft man einen im Temperaturbereich der α -Phase durch Walzen hergestellten Uranzylinder knapp unterhalb der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung, jedoch noch im Gebiet der α -Phase oder knapp oberhalb der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung, also im Bereich der β -Phase, einer sehr rasch erfolgenden thermischen Wechselbeanspruchung in einem Temperaturintervall von nur 50° C, dann sind, wie Abb. 4 erkennen läßt, die Dimensionsänderungen verhältnismäßig klein. Erfolgt aber die Wärmebehandlung in einem die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung umfassenden Temperaturbereich, dann entstehen gewaltige Deformationen.

2. Korrosionschemische Eigenschaften von Uran und Uranlegierungen

Metallisches Uran ist nur sehr wenig korrosionsbeständig und reagiert heftig mit allen nichtmetallischen Elementen. Durch Reaktion mit Wasser entsteht UO_2 . Dieser Angriff nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Beispielsweise wurde, abhängig vom Reinheitsgrad des Metalles, in siedendem destillierten Wasser ein Gewichtsverlust von 0,7 bis 3 mg/cm²·Stunde festgestellt (5). Ferner wird, wie bereits erwähnt, Uran auch von Wasserstoff sehr stark angegriffen.

Ein bewährtes Mittel zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Metalles ist bekanntlich das Legieren mit geeigneten anderen Metallen. Von allen in dieser Richtung bei Uran unternommenen Versuchen führten, wie aus Abb. 5 hervorgeht, folgende drei Wege zu Legierungen, die gegen sauerstofffreies Wasser bis 350° C eine weitaus bessere Beständigkeit aufweisen als das reine Metall (3).

1. Die erste Möglichkeit zur Verringerung eines Korrosionsangriffes ist eine Unterkühlung der γ -Phase. In diese Gruppe gehören Legierungen mit Zusätzen von mindestens 6 bis 7% Molybdän oder Niob; sie zeigen gemäß Abb. 5 das beste Korrosionsverhalten.

2. Die Korrosionsbeständigkeit kann ferner verbessert werden durch Herstellung einer übersättigten α -Phase. Wird eine Legierung mit 3% Niob aus dem γ -Feld rasch abgekühlt, dann erfolgt eine martensitähnliche Umwandlung in die α -Phase, es entsteht damit eine übersättigte α -Phase, die zufolge der Übersättigung eine bessere chemische Beständig-

keit besitzt, als das unlegierte Uran. In beiden Fällen, sowohl bei eingefrorener γ -Phase wie auch bei übersättigter α -Phase, darf jedoch die Legierung nicht auf eine solche Temperatur gebracht werden, bei welcher einerseits die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung abläuft, andererseits die Übersättigung aufgehoben wird.

3. Die dritte Möglichkeit zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit des Urans ist die Herstellung von intermetallischen Verbindungen. Insbesondere

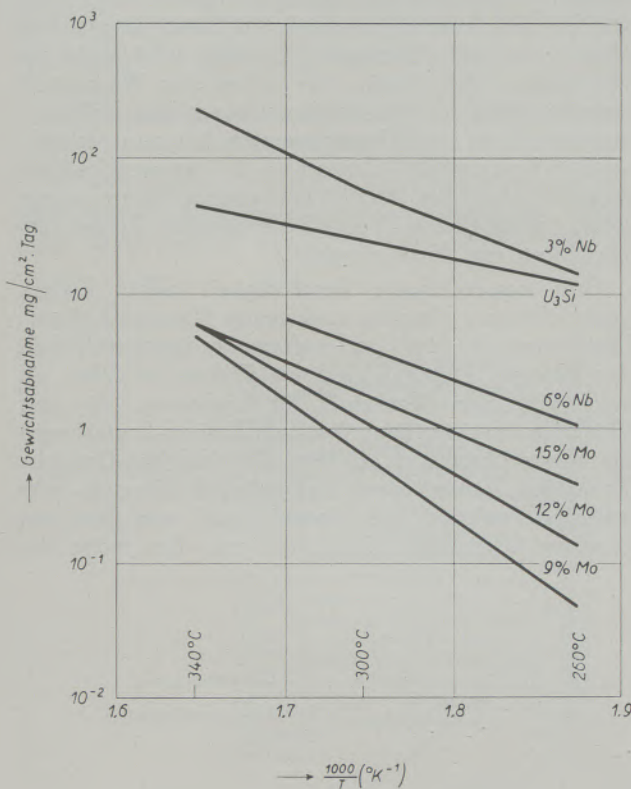


Abb. 5

Korrosion von Uran-Legierungen in destilliertem Wasser (Untersuchungen der Westinghouse Atomic Power Division) (3)

wurde diesbezüglich das System Uran-Silizium untersucht und dabei festgestellt, daß die Phase U_3Si von Wasser wesentlich weniger angegriffen wird als Uran.

Alle diese Untersuchungen lehren, daß man durch Legieren des Urans wohl eine Erhöhung des Korrosionswiderstandes erreichen könnte, daß jedoch der Angriff in den bisher untersuchten Fällen doch so groß ist, daß eine Verwendung des Urans in ungeschützter Form in wassergekühlten Reaktoren nicht in Betracht kommt.

3. Korrosionsschutz des Urans durch Umhüllung (6)

a) Aluminium als Umhüllungsmetall

Als Überzugsmetall wird wegen seines kleinen Neutronenabsorptionsquerschnittes und seiner Wohlfeilheit vor allem Aluminium herangezogen. Die Umhüllung erfolgt dabei auf einfachste Weise so, daß man den Uranstab in eine Aluminiumhülse steckt. Solche Elemente sind an Luft bis 300°C und in

wassergekühlten Reaktoren bis höchstens 250°C brauchbar, im letzteren Fall jedoch nur, sofern technisches Reinaluminium verwendet wird. Reinaluminium ist vollkommen ungeeignet, da es in Wasser bei Temperaturen oberhalb 200°C außerordentlich stark korrodiert (7). Eingehende Untersuchungen lehrten, daß die gegenüber Reinaluminium weitaus höhere Beständigkeit des technischen Reinaluminiums vor allem auf den Gehalt an Silizium und Eisen zurückzuführen ist; vor allem scheint Silizium maßgebend zu sein (8) (9). Höhere Magnesiumzusätze fördern die Korrosion des Aluminiums durch Wasser bei Temperaturen über 200°C, weshalb Legierungen vom Typus AlMg zur Umhüllung von Uranstäben für wassergekühlte Reaktoren nicht geeignet sind.

Überschreitet die Temperatur 300°C, dann beginnt die Diffusion zwischen Aluminium und Uran merklich zu werden (10). Ferner entstehen in wassergekühlten Reaktoren, wie die Erfahrung lehrte, bedingt durch Diffusion von Wasserstoff durch Aluminium zunächst Beulen, später Löcher im Aluminiumzylinder, durch die das Kühlmittel eindringt und den Uranstab zerstört.

Eine gewisse Verbesserung konnte man wohl durch Verlöten des Uranstabes mit der Aluminiumhülse unter Verwendung von Silumin oder durch anodische Oxydation des Aluminiums erreichen. Trotzdem ist aber die Verwendbarkeit solcher Elemente mit 300°C Außentemperatur begrenzt.

b) Magnesium als Umhüllungsmetall

Magnesium kommt wegen seiner geringen chemischen Beständigkeit als Umhüllungsmetall für Uran nur in kohlendioxidgeköhlten Reaktoren in Betracht. Obwohl Magnesium mit Uran bis 500°C nicht reagiert, sind derartige Brennstoffelemente nur beschränkt brauchbar, da bei höheren Temperaturen die Festigkeit des Magnesiums nicht ausreicht.

c) 18/8-Stahl als Umhüllungsmaterial

Für Reaktoren, die der Dampferzeugung dienen sollen, sind Temperaturen von wenigstens 500°C anzustreben. Solche Temperaturen können jedoch nur bei Verwendung eines anderen Umhüllungsmaterials erreicht werden. Als solches hat sich der austenitische 18/8-Stahl bestens bewährt. Wegen seines im Vergleich zum Aluminium wesentlich höheren Neutronenabsorptionsquerschnittes wird die Stärke der Umhüllung möglichst klein zu wählen sein. Als Wandstärke wird 0,25 mm als ausreichend angesehen (4). Ferner soll, um einen guten Wärmekontakt zwischen Stahlhülse und Uranstab zu gewährleisten, als Zwischenschicht eine bei Raumtemperatur flüssige Natrium-Kalium-Legierung mit 22% Natrium verwendet werden. Durch eine solche Zwischenschicht wird außerdem ein direkter Kontakt zwischen Uran und dem Stahlzylinder vermieden und damit die bei Temperaturen über 500°C doch schon erhebliche Diffusion zwischen beiden Metallen ausgeschaltet (siehe Abb. 6).

Die mit solchen Elementen erreichbare Temperatur hängt nun nicht, wie bei Uranstäben mit Aluminiumumhüllung von den Eigenschaften des Um-

hüllungsmaterials, sondern nur von den Eigenschaften des Urans ab. Wegen der bei der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung entstehenden Formänderungen des Urans liegt die Grenztemperatur solcher Elemente bei 668°C . Da im Reaktor Temperaturschwankungen unvermeidlich sind, ist ferner der früher erwähnte, bei zyklischer Wärmebehandlung auftretende Effekt zu berücksichtigen.

d) Zirkon als Umhüllungsmetall

Von anderen Umhüllungsmetallen für Uran wäre noch Zirkon wegen seines kleinen Neutronenabsorptionsquerschnittes in Erwägung zu ziehen. Derartige Elemente wurden auch studiert und dabei festgestellt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit zwischen Zirkon und Uran bis nahe an 800°C sehr klein ist (Abb. 6). Zirkon dürfte somit ein sehr geeignetes Umhüllungsmetall für Uranstäbe darstellen.

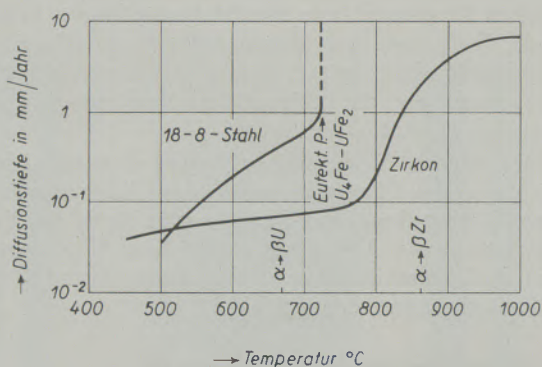


Abb. 6

Temperaturabhängigkeit der Diffusion des Urans in 18/8-Stahl und Zirkon bei metallischem Kontakt (4)

Wird Zirkon als Korrosionsschutz für Uran oder auch zur Herstellung anderer Konstruktionselemente des Reaktors herangezogen, dann erscheint es zweckmäßig, hierfür nicht das reine Metall zu verwenden. Zirkon ist nämlich sehr weich und besitzt vor allem eine sehr niedrige Kriechfestigkeit. Die mechanischen Eigenschaften dieses Metalles können jedoch durch Legieren mit Zinn ganz beträchtlich verbessert werden (11). Wie aus Abb. 7 hervorgeht, nimmt sowohl die Zugfestigkeit wie die Streckgrenze mit steigendem Zinnzusatz zu. Gleichzeitig sinkt auch die Kriechgeschwindigkeit bei kleinen Belastungen. Beispielsweise beträgt für Reinzirkon bei 260°C die zur Erreichung einer Dehngeschwindigkeit von $10^{-4}\%$ /h erforderliche Spannung 10 kg/mm^2 . Bei einer Legierung mit $2,5\%$ Zinn konnte jedoch bei der gleichen Temperatur und einer Spannung von 14 kg/mm^2 eine um eine volle Größenordnung kleinere Dehngeschwindigkeit festgestellt werden.

Sehr erfreulich ist ferner die Tatsache, daß sich ein Zinnzusatz auch in korrosionschemischer Hinsicht sehr günstig auswirkt (12). Bei hochreinem Zirkon wird allerdings durch Zulegieren von Zinn kein positiver Effekt beobachtet. Legiert man hingegen ein Zirkon, welches wie üblich, kleine Verunreinigungen von Kohlenstoff, Stickstoff, Aluminium oder Titan enthält, welche Elemente hinsichtlich Korro-

sionsbeständigkeit gegen Wasser sehr schädlich sind, dann wird der nachteilige Einfluß dieser Verunreinigungen aufgehoben und man erhält ein Material, welches praktisch dieselben korrosionschemischen Eigenschaften besitzt wie Reinzirkon.

Zirkon und Zirkon-Zinn-Legierungen sind jedoch gegen Wasser nur bis ungefähr 300°C korrosionsfest, während bei höheren Temperaturen und insbesondere durch Einwirkung von Wasserdampf bei Temperaturen von 400 bis 500°C unter einem Druck von etwa 100 Atmosphären heftige Angriffe beobachtet wurden. Die dadurch entstandenen Zerstörungen sind ähnlich wie bei Aluminium. Deshalb wird auch angenommen, daß hierfür vor allem der Wasserstoff verantwortlich ist (13). Wenn also auch die Diffusion zwischen Uran und Aluminium sehr langsam verläuft, sind zirkonumhüllte Uranstäbe in wassergekühlten Reaktoren nur bis 300°C verwendbar, bieten somit keine wesentlichen Vorteile gegenüber Brennstoffelementen mit Aluminiumhülle.

Eine ausgezeichnete Beständigkeit weist Zirkon gegen flüssiges Natrium und gegen Natrium-Kalium-Legierungen bis 600°C auf, sofern der Sauerstoffgehalt des flüssigen Metalles klein ist. Zirkon ist daher ein sehr wertvoller Werkstoff für Reaktoren, die mit flüssigem Natrium bzw. Natrium-Kalium-Legierungen als Wärmeüberträger arbeiten. Bei Natrium-Graphit-Reaktoren kommt dem Zirkon noch folgende sehr wichtige Funktion zu: Graphit wird von flüssigem Natrium angegriffen. Sind nun, wie dies meist der

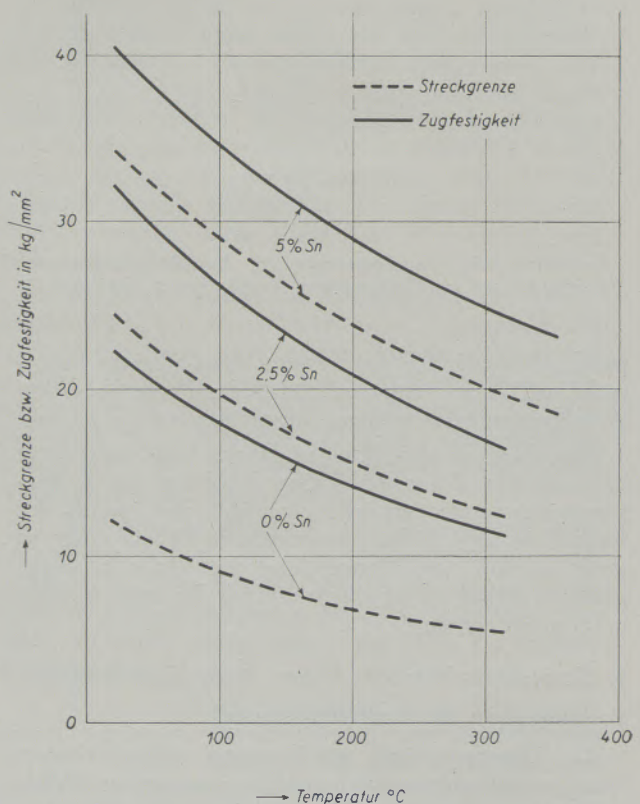


Abb. 7

Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von Zirkon und Zirkon-Zinn-Legierungen (11)

Fall ist, verschiedene Reaktorteile, z. B. Rohrleitungen zum Wärmeaustauscher, aus 18/8-Stahl hergestellt, dann wird dieser aufgekühlt; es entstehen Chromkarbide, die zur gefürchteten interkristallinen Korrosion des Stahles Anlaß geben können. Dieser Gefahr kann jedoch durch Umhüllung des Graphits mit Zirkon begegnet werden.

Die Beständigkeit des Zirkons gegen andere flüssige Metalle ist nur beschränkt. Beispielsweise kann der Widerstand gegen Wismut, Wismut-Blei- und Wismut-Blei-Zinn-Legierungen nur bis 300°C als ausreichend bezeichnet werden, während bei höheren Temperaturen starke Angriffe auftreten (14).

IV. Suspension des Spaltmaterials in einer festen Grundmasse (6)

Bei der Spaltung des Urans entstehen Elemente mit sehr großem Neutronenabsorptionsquerschnitt (häufigste Massenzahlen 85 bis 105 bzw. 129 bis 149), so

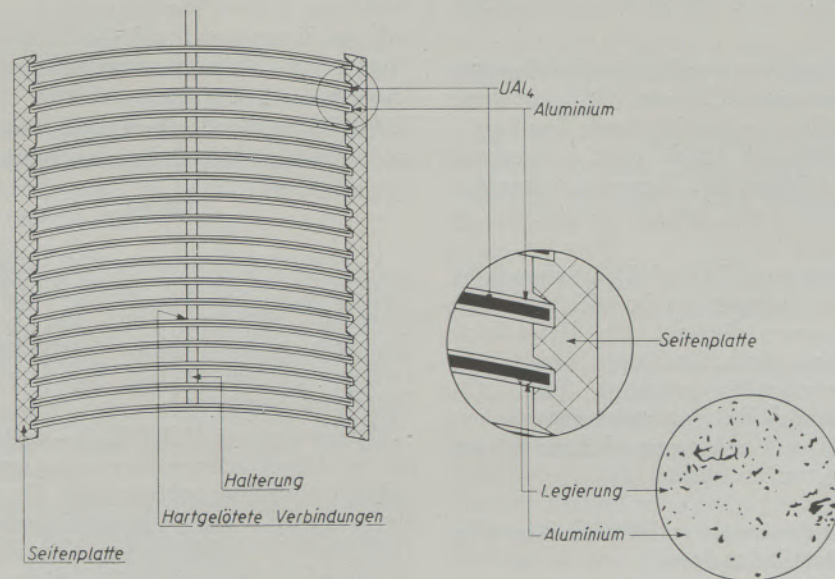


Abb. 8

Schematischer Querschnitt durch ein MTR-Element (6)

daß mit steigendem Abbrand des Spaltmaterials immer größere Neutronenverluste auftreten. Aus diesem Grunde müssen in thermischen Systemen die Uranstäbe bei einem Abbrand von ungefähr 1 bis 2% einer Aufarbeitung unterworfen werden. Im Sinne einer Verringerung der Austauschkosten muß daher das Bestreben dahingehen, die Lebensdauer der Brennstoffelemente möglichst zu erhöhen. Am günstigsten wären naturgemäß Elemente, die bis zur praktisch vollständigen Erschöpfung des spaltbaren Materials ausgenutzt werden können, ein Ziel, welches auch weitgehend durch Dispersion des Spaltmaterials in einer festen Grundmasse erreicht werden kann. Als Träger kommen entweder metallische oder keramische Stoffe in Betracht.

1. Suspension in Metallen

In größerem Umfang werden derzeit Aluminium-Uran-Legierungen mit ungefähr 2 Atomprozent U^{235} verwendet. Solche Elemente sind im MTR-Reaktor sowie in anderen Versuchsreaktoren eingebaut und haben ihre Bewährungsprobe bereits bestanden. In einer Aluminium-Uran-Legierung mit 2% Uran sind in einer Aluminiumgrundmasse, die nur sehr wenig Uran gelöst enthält, UAl_4 -Kristalle eingelagert; es handelt sich somit im wesentlichen um eine Suspension von UAl_4 in Aluminium. Die Legierung muß ferner wegen ihrer Korrosionsanfälligkeit mit Aluminium plattiert oder umhüllt werden (15).

Als Beispiel ist in Abb. 8 der Querschnitt durch ein solches Element des MTR-Reaktors gezeigt. Jedes Element (Querschnitt rund 75x75 mm) enthält 18 1,5 mm starke Platten, die, wie dies schematisch angedeutet ist, aus der angegebenen Aluminium-Uran-Legierung bestehen und an ihrer Oberfläche

eine Aluminiumschicht tragen. Das ganze System befindet sich außerdem noch in einer Aluminiumhülle. Der Vorteil dieser Elemente besteht darin, daß sie bis zur vollständigen Spaltung des U^{235} verwendet werden können. Die Grenztemperatur liegt natürlich wie für aluminiumumhüllte Uranstäbe bei 300°C.

Das Prinzip der Suspension des Spaltmaterials in einer metallischen Grundmasse wurde auch auf andere Systeme ausgedehnt. Beispielsweise wurden Elemente mit einer Suspension von UO_2 in Aluminium entwickelt, die im Genfer Forschungsreaktor erprobt werden sollen.

Für höhere Betriebstemperaturen wird eine Dispersion von UO_2 in 18/8-Stahl oder die Kombination

Thorium-Uran mit 4 % U^{235} als aussichtsreich bezeichnet. In letzterem Falle könnte wegen der hohen Umwandlungstemperatur des Thoriums von $1400^{\circ}C$ eine sehr hohe Temperaturgrenze erwartet werden. Als Umhüllungsmaterial kommt 18/8-Stahl in Betracht. Ebenso könnten auch mit Zirkon umhüllte Zirkon-Uran-Legierungen in Erwägung gezogen werden. Nachteilig für den Einsatz solcher Elemente ist jedoch vor allem der hohe Preis des Zirkons.

2. Suspension in keramischen Stoffen

Bezüglich solcher Elemente, die für besonders hohe Temperaturen günstig sein dürften, wurden bereits mehrere Vorschläge gemacht, wenn auch bisher noch keine Angaben über ihre Bewährung vorliegen. Eine interessante Möglichkeit stellt die Kombination $BeO-UO_2$ dar, wobei BeO gleichzeitig als Moderator wirkt. Einer Anwendung im Reaktor scheinen jedoch die immerhin komplizierte Fertigung der Berylliumoxyd-Körper, ihre Sprödigkeit bei thermischen Schwankungen sowie die hohen Kosten des hierfür vorgesehenen Hochdruck-Helium-Kühlsystems entgegenzustehen.

Als weitere Kombination wurden Graphitelemente mit einer Dispersion von UO_2 oder UC_2 ins Auge gefaßt, deren Herstellung entweder durch Imprägnieren des Graphits oder durch Mischen mit nachfolgender Graphitisierung möglich ist. Elemente dieser Art fanden jedoch bisher noch keine Verwendung in Reaktoren.

Vorteilhaft könnten auch ThO_2-UO_2 -Verbundkörper sein, die sich als Element für Breeder und auch für Kraftreaktoren eignen dürften. Die Herstellung erfolgt am einfachsten durch Sinterung, wobei eine Zugabe von CaO zweckmäßig erscheint. Ein CaO -Zusatz ermöglicht nämlich bei Sintertemperaturen von $1700^{\circ}C$ die Herstellung vollkommen dichter Körper mit 99 % der theoretischen Dichte (16).

V. Lösungen des Spaltmaterials in Flüssigkeiten oder Metallschmelzen

Der Nachteil des festen Spaltmaterials, auch bei Suspension desselben in einer festen Grundmasse liegt darin, daß durch die beim Spaltprozeß gebildeten Elemente mit hohem Neutronenabsorptionsquerschnitt mit fortschreitender Spaltung die Neutronenverluste

zunehmen. Diese Schwierigkeiten fallen jedoch weg, wenn man das Spaltmaterial nicht in einem festen Stoff suspendiert, sondern in einer Flüssigkeit löst. In diesem Fall ist keine besondere Aufarbeitung des Reaktorbrennstoffes erforderlich, da die schädlichen Spaltprodukte laufend entfernt werden können. Beispielsweise werden im Falle einer Wismut-Uran-Schmelze durch eine Behandlung mit einer $KCl-LiCl$ -Schmelze bei $400^{\circ}C$ die im Wismut gelösten seltenen Erden, die wegen ihres außerordentlich hohen Neutronenabsorptionsquerschnittes sehr stören, fast quantitativ in der Salzschmelze abgebunden. Alle derartigen Reinigungen können kontinuierlich im Kreislauf des flüssigen Reaktorbrennstoffes erfolgen. Ein weiterer Vorteil solcher flüssiger Systeme ist ihre einfache Herstellung und, insbesondere bei Verwendung flüssiger Metalle, der gute Wärmeübergang. Ferner werden keine Kühlmittel benötigt. Als solche wirken die Flüssigkeiten selbst, bzw. kann ihre Temperaturerhöhung im Reaktor über Wärmeaustauscher direkt zur Dampferzeugung herangezogen werden. Bei diesen homogenen Reaktoren tritt aber eine Reihe neuer Probleme in den Vordergrund. Vor allem handelt es sich um Korrosions- und Erosionsprobleme, ferner um Fragen der Wärmeaustauscherkonstruktion und der Pumpen.

Als Träger des Spaltmaterials kann entweder Wasser oder eine Metallschmelze verwendet werden.

1. Wäßrige Systeme

Von solchen Systemen sind bisher Lösungen von $UO_2(NO_3)_2$, UO_2SO_4 und $(UO_2)_3(PO_4)_2$ genauer untersucht worden. Über die Konzentration der Lösungen, die erreichbare Grenztemperatur und das geeignete Behälter- und Rohrleitungsmaterial gibt Tabelle 2 Auskunft.

Wegen der bei $UO_2(NO_3)_2$ - und UO_2SO_4 -Lösungen niedrigen Temperaturgrenze treten keine wesentlichen Korrosionsprobleme auf. Der in diesen Fällen als Behälter- und Rohrleitungsmaterial geeignete 18/8-Stahl ist jedoch gegen Uranylphosphatlösungen bei Temperaturen um $400^{\circ}C$ nicht mehr ausreichend beständig. Die der Einwirkung der heißen Lösung ausgesetzten Teile müssen daher entweder mit Gold oder Platin plattiert werden, wobei dem Platin wegen seines niedrigen Neutronenabsorptionsquerschnittes der Vorzug einzuräumen sein wird.

Tabelle 2

Wäßrige Lösungen von Uransalzen (nach (6))

Lösungsmittel	Gelöstes Salz	Konzentration g U^{235}/l	Temperaturbereich	Behältermaterial
H_2O	$UO_2(NO_3)_2$	45 — 50	20 — $87^{\circ}C$	18/8-Stahl
H_2O	UO_2SO_4	30 — 40	$242 — 250^{\circ}C$	18/8-Stahl
D_2O	UO_2SO_4	4 — 5	$242 — 250^{\circ}C$	18/8-Stahl
H_2O	$(UO_2)_3(PO_4)_2$	100 — 150	20 — $455^{\circ}C$	18/8-Stahl, mit Gold oder Platin plattiert

Soll mit solchen wäßrigen Systemen bei höheren Temperaturen gearbeitet werden, dann müssen an die Festigkeitseigenschaften und das Kriechverhalten des Behälter- und Rohrleitungswerkstoffes sehr hohe Anforderungen gestellt werden. Alle derartigen Bedenken werden aber gegenstandslos, wenn an Stelle der wäßrigen Lösungen metallische Systeme verwendet werden, wenn man also das Spaltmaterial nicht in Wasser, sondern in einer Metallschmelze löst.

2. Metallische Systeme

Flüssige Metalle sind besonders wegen ihrer Stabilität bis zu höchsten Temperaturen, ferner wegen ihres verschwindend kleinen Dampfdruckes und ihrer im Vergleich zu Wasser weitaus besseren Wärmeübergangseigenschaften bevorzugt geeignete Träger des Spaltmaterials. Bei der Auswahl der in Betracht kommenden Metalle müssen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

1. Möglichst kleiner Neutronenabsorptionsquerschnitt;
2. Niedrige Schmelztemperatur;
3. Ausreichende Löslichkeit des Spaltmaterials;
4. Resistenz des Behälter- und Rohrleitungsmaterials gegen den Angriff des flüssigen Metalles;
5. Genügende Kriechfestigkeit des Behälter- und Rohrleitungsmaterials bei der Betriebstemperatur.

Diese Bedingungen werden am besten von Wismut erfüllt. Wismut hat von allen niedrigschmelzenden Metallen den kleinsten Neutronenabsorptionsquerschnitt. Außerdem vermag Wismut Uran zu lösen. Die Löslichkeit steigt von etwa 0,1 % bei 300° C, über 0,7 % bei 500° C, auf 3,0 % bei 700° C. Diese Löslichkeit reicht bei weitem hin, um einen Reaktorbetrieb zu gewährleisten.

Bezüglich des hierfür geeigneten Behälter- und Rohrleitungsmaterials wurden ausgedehnte Versuchsreihen durchgeführt. Die Frage der Korrosion ist ja überhaupt das wesentlichste Problem bei homogenen Reaktoren. Würde nämlich Wismut das Behältermaterial korrodieren, dann wäre der Angriff im heißeren Teil des Reaktorsystems größer als im kälteren Teil. Bei der Strömung der heißen Metallschmelze in den kälteren Teil würde sich dort das Korrosionsprodukt an den Wandungen ansetzen und könnte schließlich sogar in weiterer Folge zu Verstopfungen Anlaß geben. Ferner könnte durch das Inlöslichgehen des Behälterwerkstoffes die Löslichkeit des Urans im Wismut ungünstig beeinflusst werden.

Die in dieser Richtung vorgenommenen Untersuchungen lehrten zunächst, daß der 18/8-Stahl von flüssigem Wismut interkristallin durch bevorzugtes Lösen des Nickels angegriffen wird und daß damit die Löslichkeit des Urans im Wismut auf sehr kleine Werte absinkt (17) (18) (19). In gleicher Richtung wirkt auch Mangan. Nickel und Mangan kommen daher als Legierungselemente nicht in Betracht. Die Lösung des Problems wurde schließlich in niedriglegierten Chrom-Molybdänstählen gefunden, die in

ähnlicher Zusammensetzung bereits im normalen Dampfkesselbau Verwendung finden (20) (21). Folgende Stähle werden als besonders geeignet bezeichnet:

1. 2—2,5 % Cr, 0,5 % Si, 0,9—1,1 % Mo,
2. 4—6 % Cr, 1,5 % Si, 0,4—0,6 % Mo.

Große Versuchsreihen mit diesen Stählen zeigten, daß auch dieses Material, wenn auch bei weitem nicht so stark wie der 18/8-Stahl, aber doch teilweise angegriffen wird und daß die dabei entstehenden Korrosionsprodukte zunächst hemmend auf die Strömung des flüssigen Metalles wirken, später jedoch bei engeren Rohren auch zu Verstopfungen führen können. Doch auch diese Schwierigkeit konnte man auf sehr einfache Weise überwinden, nämlich durch Zugabe geringer Mengen von Magnesium und Zirkon zur Wismut-Uran-Schmelze (17) (20). Man stellte fest, daß Anteile dieser Metalle von 10^{-4} % ausreichen, um die erwähnten Nachteile zu beseitigen. Magnesium bindet etwa noch vorhandenen Sauerstoff, während die Wirkung des Zirkons darin bestehen soll, auf der Oberfläche des Stahles eine korrosionshemmende Deckschicht zu bilden, die vor allem das Ansetzen des Korrosionsproduktes verhindert.

Da ferner die angegebenen Stähle gegen flüssiges Natrium, welches wegen seiner hohen Wärmeübergangszahl ein vorzügliches Medium für die Wärmeübertragung in Kraftreaktoren darstellt, vollkommen beständig sind (22), erscheint damit das wesentlichste Werkstoffproblem für homogene Reaktoren mit Wismut als Träger des Spaltmaterials gelöst.

VI. Suspension des Spaltmaterials in Metallschmelzen

Außer einer Lösung des Urans in flüssigem Wismut wurden auch Suspensionen von Uran- und Thoriumverbindungen in flüssigen Metallen untersucht. Zur sicheren Aufrechterhaltung der Suspension ist in allen derartigen Systemen von besonderer Wichtigkeit, daß die suspendierte Phase und die Metallschmelze annähernd dieselbe Dichte besitzen. Eine Zusammenstellung solcher bereits untersuchter Systeme vermittelt Tabelle 3.

Wie bereits erörtert, ist die Löslichkeit des Urans in Wismut begrenzt. Bei höheren Urankonzentrationen sind in der gesättigten Wismut-Uranchmelze Kristalle der Phase U_3Bi_5 suspendiert. Die U_3Bi_5 -Kristalle können ferner auch in der eutektischen Wismut-Blei-Legierung dispergiert werden, welche den Vorteil eines gegenüber Wismut niedrigeren Schmelzpunktes besitzt. Jedoch ist in dieser Wismut-Blei-Legierung die Löslichkeit des Urans um wenigstens eine Größenordnung kleiner. Die Phase UBi steht mit einer Blei-Wismut-Legierung mit mehr als 80 % Blei im Gleichgewicht; sie kann somit nur in bleireichen Schmelzen erhalten werden. Besonders gut ist die Übereinstimmung der Dichte zwischen fester und flüssiger Phase im Falle der Suspension von USn_3 in den Blei-Wismut-Zinnschmelzen der angegebenen Zusammensetzung und von Th_3Bi_5 in Wismut oder der eutektischen Wismut-Blei-Legierung.

Tabelle 3

Suspensionen von Verbindungen des Spaltmaterials
in Metallschmelzen (23)

Verbindung	Feste Phase		Flüssige Phase		Schmelzpunkt bzw. Schmelzbeginn °C
	Dichte g/cm ³	Zusammensetzung Gew. %	Dichte g/cm ³		
U ₃ Bi ₅	12,4	Bi	10,0		273
U ₃ Bi ₅	12,4	55,5 Bi 44,5 Pb	10,3		125
UBi	12,5	85 Pb 15 Bi	10,5		280
USn ₃	10	60 Pb 35 Bi 5 Sn	10		160
USn ₃	10	37,8 Pb 56,2 Bi 6 Sn	9,8		115
Th ₃ Bi ₅	10,5	Bi	10,0		273
Th ₃ Bi ₅	10,5	55,5 Bi 44,5 Pb	10,3		125

Der Mengenanteil der festen Phase darf natürlich nicht so groß sein, daß die Schmelze zu viskos wird. Die Grenze liegt daher bei etwa 25 Volumsprozent, entsprechend einem Uran- bzw. Thoriumgehalt von rund 10 Gewichtsprozent.

Außer den angegebenen Kombinationen könnten, wie am Rande bemerkt sei, auch Dispersionen nicht-metallischer Uranverbindungen in Salzen — beispielsweise UF₄ in geschmolzenen Fluoriden — ins Auge gefaßt werden.

Bei allen Systemen, die mit Suspensionen fester Phasen arbeiten, muß noch die außerordentlich wichtige Frage der Erosion des Behältermaterials durch die suspendierten Teilchen geklärt werden. Eingehende Untersuchungen in dieser Richtung sind für eine Entscheidung hinsichtlich der höchstzulässigen Umpumpgeschwindigkeit unerlässlich.

VII. Das Brookhaven Reaktor-Projekt (24) (25)

Mit diesem Projekt soll, wie aus dem in Abb. 9 dargestellten Schema der Atomkraftanlage zu ersehen ist, eine Kombination einer Lösung von Uran in Wismut mit einer Suspension von Th₃Bi₅ verwirklicht werden. Es handelt sich somit um einen Reaktor mit Bruthülle (breeding reactor). Im äußeren Teil zirkuliert eine Suspension von Th₃Bi₅ in Wismut (Thoriumgehalt rund 10 %). Bei der Spaltung des Thoriums entsteht U²³³ neben Spaltprodukten. Diese letzteren werden in einer angeschlossenen, im Bild nicht dargestellten Anlage mit Hilfe einer Salzsäure ausgewaschen (26) (27) und das U²³³, gelöst in Wismut, dem mit Graphit moderierten eigentlichen Reaktor zugeführt. Die Konzentration an U²³³ soll mit 6,7 · 10⁻⁴ Gew.%, also weit unterhalb der Löslichkeit, bei 400° C bemessen sein. Die beim Spaltprozeß gebildeten Spaltprodukte werden, wie bereits erwähnt, entfernt und die Wismut-Uran-Schmelze mit dem bei der Spaltung des Thoriums entstehenden U²³³ aufgefrischt. Sowohl die Wismut-Thorium-Suspension wie die Wismut-Uran-Schmelze sollen also dauernd im Kreislauf geführt und laufend rege-

neriert werden, so daß damit ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet wäre.

Die Verwirklichung dieses Projektes erfordert die Lösung zahlreicher Werkstoff-Fragen. Da die Wärmeübertragung zum Dampferzeuger mit Hilfe von Wärmeaustauschern durch flüssiges Natrium erfolgen soll, muß das Rohrleitungssystem innerhalb der

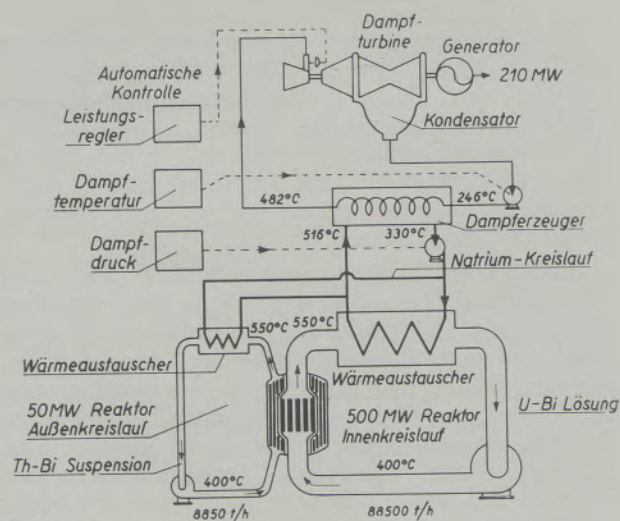


Abb. 9

Schema der vom Brookhaven National Laboratory projektierten Atomkraftanlage (25)

Wärmeaustauscher sowohl gegen flüssiges Wismut wie auch gegen flüssiges Natrium vollkommen beständig sein. Diese Bedingung erfüllen die früher erwähnten niedrig legierten Chrom-Molybdänstähle, wenn dem Wismut Magnesium und Zirkon zugesetzt wird. Auch die Rohrleitungen, in welchen das flüssige Wismut strömt, müssen aus demselben Werkstoff bestehen. Für die Natrium-Leitungen außerhalb der Wärmeaustauscher kann 18/8-Stahl oder auch eine

424,40

Radex-SK-I-Laschensteine als Gewölbe-Reparatursteine

Im Rahmen unseres technischen Service sind wir bestrebt, unseren Abnehmern die größtmögliche Ausnützung der mit unseren Spezialmagnesitsteinen zugestellten SM-Ofenteile zu ermöglichen. Hierzu sollen auch die umseitig zeichnerisch dargestellten Reparaturmöglichkeiten von SM-Ofen-Hängestützgewölben mit unseren Radex-SK-I-Laschensteinen dienen.

Bei den Radex-SK-I-Laschensteinen handelt es sich um Radex-SK-I-Steine (I = Innenblech), bei denen das Aufhängeelement mitgepreßt und an Ort und Stelle nach oben gebogen wird. Abb. 1 zeigt diese neuen Magnesit-Chrom-Steine, die die Bezeichnung Radex-SK-I-L tragen. Einer der Vorteile dieser Laschensteine besteht darin, daß die Aufhängung nicht innerhalb des Steines, wie bei den gebrannten Chrommagnesitsteinen üblich, sondern außerhalb desselben erfolgt und die Aufhängung dadurch wesentlich vereinfacht wird.

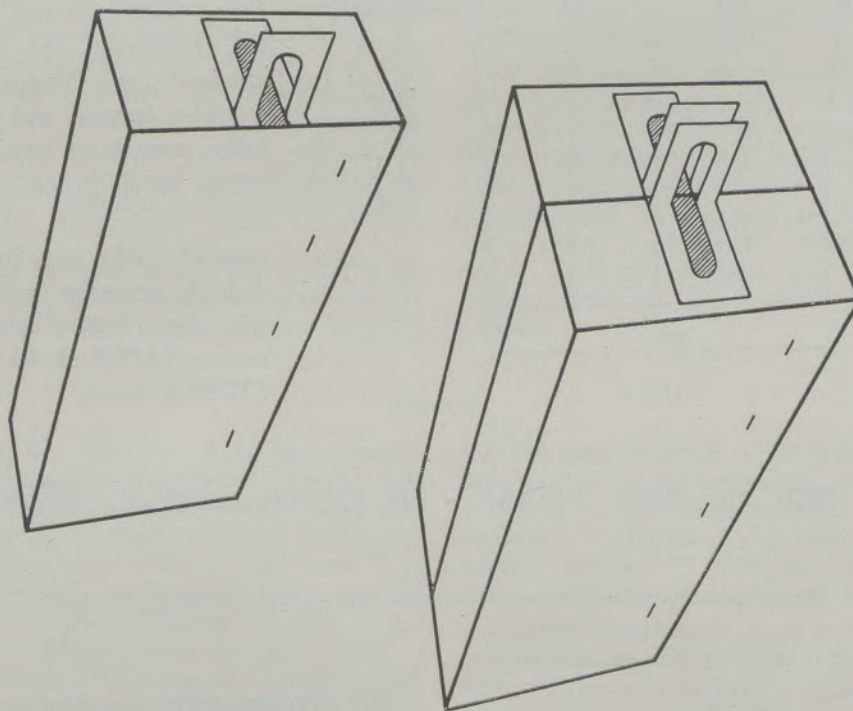


Abb. 1

Diese Aufhängevorrichtung eignet sich u. a. auch bestens für Gewölbereparaturen, wie Abb. 2 und 3 zeigen.

Die Form der Ausführung laut Abb. 2 halten wir für die geeignetere, da die Aufhängehaken einfach über die Aufhängeelemente der Rippensteine gehängt werden und dadurch die Zugänglichkeit des Gewölbes nicht leidet, während dies laut Abb. 3 der Fall ist.

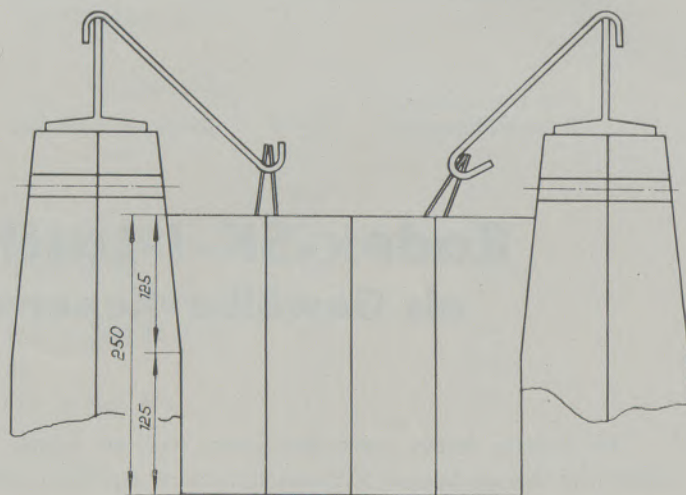


Abb. 2

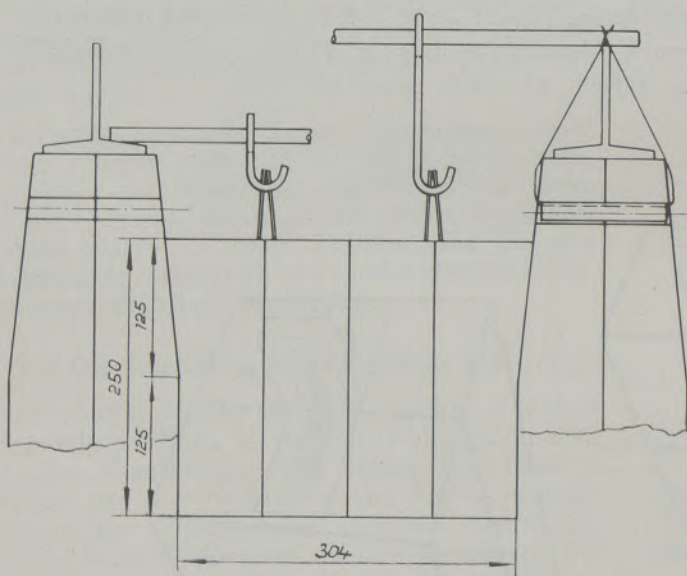


Abb. 3

Der **größte Vorteil** dieser Steine gegenüber gebrannten Chrommagnetsteinen besteht in der Möglichkeit der restlosen Ausnützung des Steines. Bei einem gebrannten Stein gleicher Art beginnt die Bohrung für die Aufhängung etwa 60 mm von der Steinoberkante entfernt. Dieser Stein kann also höchstens bis zu diesem Teil, d. h. bei einem 250 mm langen Stein bis zu 76^{0/0}, bezogen auf die Steinlänge, ausgenützt werden.

Der beim gebrannten Stein nicht ausnützbare Teil beträgt demnach 24^{0/0} und Sie können dadurch ermessen, welche Vorteile Ihnen eine Reparatur mit unseren **RADEX-SK-I-LASCHEN-STEINEN** bietet.

Machen auch Sie einen Versuch - Sie werden sicherlich zufrieden sein

Diese Reparaturvorschrift darf weder teilweise noch gänzlich vervielfältigt werden.

Radenthein, 2. Jänner 1957.

**ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE
MAGNESIT AKTIENGESELLSCHAFT**

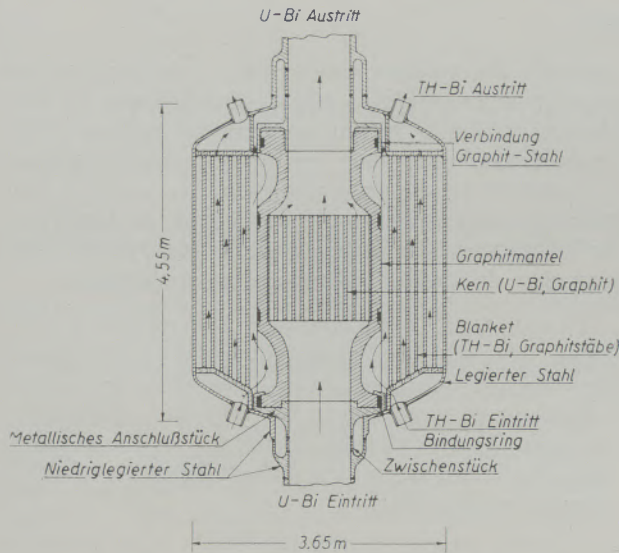


Abb. 10
Vertikalschnitt durch den Reaktor (25)

entsprechende Nickel-Legierung verwendet werden. Derartige Legierungen sind auch als Konstruktions-

werkstoffe heterogener Reaktoren mit Natrium- oder Natrium-Kalium-Kühlung geeignet (28).

Einen Querschnitt durch den Reaktor zeigt Abb. 10. Die Armierungen des inneren Reaktorteiles und auch die Anschlüsse des Wismut-Kreislaufes an den Reaktor müssen aus einer Legierung hergestellt sein, welche einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie Graphit besitzt. Für den Übergang zum Wismut-Uran-Kreislauf sind Zwischenstücke aus entsprechenden Legierungen vorgesehen, die eine Verspannung des Systems beim Betrieb des Reaktors ausschalten sollen. Die durch Schweißen hergestellten Verbindungen sowie auch die Verbindungen im Wismut- und Natrium-Leitungssystem müssen naturgemäß vollkommen dicht sein.

Die hohe Strömungsgeschwindigkeit des flüssigen Wismuts soll, unterstützt durch das Temperaturgefälle von 550 auf 400° C, durch Pumpen erreicht werden, wofür man, um den Kreislauf bei etwaigen Reparaturarbeiten nicht unterbrechen zu müssen, vor allem an elektromagnetische Pumpen denkt. Die benötigte Wismutmenge beträgt etwa 500 Tonnen. Die Kosten der Anlage, die 210 MW Elektrizität zu einem Preis von etwa 0,8 Cents/kWh erzeugen soll, werden auf rund 50.000.000 Dollar geschätzt.

Zusammenfassung

Ausgehend von der durch die kernphysikalischen Eigenschaften bedingten Auswahl der zur Herstellung von Konstruktionsteilen des Reaktors in Betracht kommenden Elemente werden einige wesentliche Werkstoffprobleme heterogener und homogener Reaktoren behandelt. Der Aufbau der Abhandlung wurde auf die allgemeine Entwicklungsrichtung der Reaktortechnik abgestimmt, die offenbar auf den homogenen Reaktor zusteuert. Den Abschluß bildet die Erörterung eines Projektes eines kontinuierlich arbeitenden heterogenen Reaktors, bei welchem auf der Basis Thorium das spaltbare Material laufend erzeugt und von den störenden Spaltprodukten befreit wird.

Die angeführten Beispiele zeigen, wie vielfältig die Anforderungen sind, die an die Konstruktionswerkstoffe für Reaktoren gestellt werden müssen und daß

es oft sehr schwierig ist, allen Bedingungen, wie kernphysikalischen, allgemeinen physikalischen, mechanisch-technologischen und korrosionschemischen Eigenschaften in gleicher Weise zu genügen. Dazu kommt ferner noch die nur kurz angeschnittene Frage der Werkstoffbeeinflussung durch Neutronenstrahlung, die sogenannte Strahlenfestigkeit.

Das Ziel wird in allen Fällen sein müssen, durch geeignete Kombination der kernphysikalisch möglichen Elemente die für die einzelnen Teile des Reaktors günstigsten Werkstoffe auszuwählen bzw. solche zu entwickeln. Auch in Zukunft wird der Reaktorbau noch viele Fragen an den Werkstoff-Fachmann richten und damit zugleich die Entwicklung neuer Werkstoffe fördern, die vielleicht auch auf anderen Gebieten der Technik Anwendung finden können.

Summary

Beginning with the selection of certain elements with regard to their nuclear properties for the production of construction parts of reactors some important constructing material problems of heterogeneous and homogeneous reactors have been dealt with. The treatise has been adapted to the general development of reactor techniques heading apparently towards the homogeneous reactor. Finally a continuously working heterogeneous reactor is discussed in which on the basis of Thorium the fissionable material is produced continuously and cleared of undesired fission products.

The examples mentioned indicate how manifold the requirements for reactor constructing materials

are and how difficult it often is to meet all the requirements as nuclear, physical, mechanical, technological and corrosion resisting properties simultaneously. Furthermore are there the here briefly treated problems of influence on the material by neutron radiation the so called radiation resistance.

The aim should be in all cases by means of proper combination of the nuclear-physically possible elements to choose or develop the best material for the various parts of the reactor. In future reactor constructing will carry many problems to the material expert and herewith at the same time promote development of new materials which perhaps shall also find application in other technical fields.

Résumé

Après avoir indiqué les matières premières appropriées à la construction des éléments de la pile atomique, l'auteur discute quelques problèmes importants des matériaux indiqués pour la construction des piles atomiques hétérogènes et homogènes. Il souligne que la sélection de ces matériaux est déterminée par leurs qualités physico nucléaires. La présente étude traite le développement actuel de la technique des piles atomiques qui semble être orientée vers la construction des piles atomiques homogènes. Il discute finalement le projet de la marche continue d'une pile atomique hétérogène qui sur la base de Thorium produit continuellement le matériau fissionable et enlève les produits de fission gênants.

Les exemples cités montrent que les matériaux utilisés pour la construction des piles atomiques doivent

posséder des qualités nombreuses; il est rare que les matériaux répondent en même temps à toutes les conditions exigées en ce qui concerne les qualités physico-nucléaires, physiques en général, technologiques, mécaniques et chimico-corrosives. En outre il faut prendre en considération le problème de l'influence de la radiation des neutrons sur le matériau de construction, la soi-disante résistance aux rayons.

En tout cas il faudra continuer à chercher et à développer les matériaux appropriés pour la fabrication des éléments de construction d'une pile atomique en combinant éventuellement les éléments convenables du point de vue physico-nucléaire. La construction des piles atomiques posera encore beaucoup de problèmes au spécialiste.

Literaturverzeichnis

1. Reactor Handbook, Bd. Materials; US. Atomic Energy Commission 1955.
2. Weinberg, A. M., u. T. E. Cole: The Materials Testing Reactor and Related Research Reactors: Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 490.
3. Foote, F. G., Physical Metallurgy of Uranium; Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 555; ferner: Nuclear Metallurgy, IMD Special Report Series No. 1 (1955) S. 65.
4. Howe, J. P., Problems in Materials for Nuclear Power; Nuclear Metallurgy, IMD Special Report Series No. 1 (1955) S. 9.
5. Reactor Handbook, Bd. Materials, S. 404.
6. Howe, J. P., The Metallurgy of Reactor Fuels, Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 825.
7. Guillet, L., u. M. Ballay: Compt. rend. 189 (1929) S. 551.
8. Carlsen, K., Corrosion of Aluminium and Aluminium-Alloys in Aqueous Solutions at High Temperatures. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 880.
9. Draley, J. E., u. W. E. Ruther, Aqueous Corrosion of Aluminium-Alloys at Elevated Temperatures. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 535.
10. Kiessling, R., The Solid State Reaction between Uranium and Aluminium. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 786.
11. Reactor Handbook, Bd. Materials, S. 468 ff.
12. Thomas, D. E., u. F. Forscher, Materials and Methods 41 (1955) Nr. 12, S. 115.
13. Thomas, D. E., Corrosion of Zirconium in High-Temperature - Water, Chem. Engineering Progress Symposium Series 50, No. 12, S. 61, ferner: Thomas, D. E., u. I. H. Mandil, Aqueous Corrosion of Zirconium and its Alloys at Elevated Temperatures, Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 537.
14. Reactor Handbook, Bd. Materials, S. 490.
15. Saller, H. A., Preparation, Properties and Cladding of Aluminium-Uranium-Alloys. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 562.
16. Johnson, J. R., u. C. E. Curtis, The Technology of UO_2 and ThO_2 . Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 559.
17. Raseman, C., u. J. Weisman, Nucleonics 12 (1954) Heft 7, S. 20.
18. Tsuprun, L. I. u. M. I. Tarytina, Behaviour of the Stainless-Steel in Contact with Liquid Lead and Bismuth and their Eutectic Alloy at a Temperature of 500 to 600° C. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 638.
19. Epstein, L. F., Corrosion by Liquid Metals. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 119.
20. Gurinsky, D. H., J. A. Atheton, O. F. Kammerer, C. J. Klamut, M. Silberberg, B. Turvolin und J. Weeks, Nucleonics 12 (1954) Heft 7, S. 40.
21. Weeks, J. R., C. J. Klamut, M. Silberberg, W. E. Miller, D. H. Gurinsky: Corrosion Problems with Bismuth-Uranium-Fuel. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 118.
22. Liquid Metals Handbook, US Atomic Energy Commission 1955.
23. Teitel, R. J., D. H. Gurinsky, J. S. Bryner, Nucleonics 12 (1954) Heft 7, S. 14.
24. Williams, C., u. F. T. Miles, Nucleonics 12 (1954) H. 7, S. 11.
25. Miles, F. T., u. C. Williams, Liquid Metal Fuel Reactor. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 494.
26. Bareis, D. W., R. H. Wiswall u. H. E. Winsche: Nucleonics 12 (1954) Heft 7, S. 16.
27. Dwyer, O. E., R. J. Teitel u. R. H. Wiswall: High Temperature Processing Systems for Liquid-Metal Fuels and Breeder Blankets. Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 550.
28. Koenig, R. F., u. E. G. Brush: Selecting Materials for Liquid Sodium Systems. Materials and Methods 42 (1955) No. 6, S. 110.

Außerdem sei im Zusammenhang mit dem behandelten Thema noch auf folgende Bücher bzw. Veröffentlichungen verwiesen:

S. Glasstone: Principles of Nuclear Reactor Engineering C. van Nostrand Comp. Inc. 1955.

H. H. Hausner u. St. B. Roboff: Materials for Nuclear Power-Reactors. Reinhold Publishing Corp. New York 1955.

St. M. Lain: Materials for Nuclear Reactors. Chem. Eng. Progr. 50 (1954) S. 240.

D. O. Leeser: Engineering Materials in Nuclear-Fueled Power Plants. Materials and Methods 41 (1955) No. 5, S. 98.

K. Lintner u. E. Schmid: Werkstoff-Fragen des Reaktors E. u. M. 72 (1955) S. 334.

W. Riezler: Beeinflussung von Werkstoffen durch Strahlung. Stahl und Eisen 76 (1956) S. 14.

W. Siegfried: Werkstoff-Fragen beim Bau von Kernreaktoren, Schweizer Archiv 21 (1955) S. 377.

Die Vickers-Mikrohärte und die Rückfederungsfrage

Von H. Tertsch, Wien

(Deutung der gesetzmäßigen Verzerrungen an Vickers-Eindrücken aus dem plastischen Verhalten der Kristalle; Rückführung von Winkelverzerrungen auf die elastische Rückfederung.)

(Explanation of the regular distortion on Vickers hardness impressions with regard to the elastic behaviour of crystals; concluding angular distortions of elastic vibration.)

(La déformation (distorsion) conforme à la loi des empreintes Vickers interprété par le comportement plastique des cristaux; reconstitution des déformations d'angles sur la contre-flexion élastique.)

Helmut Bückle beschäftigte sich in seiner Abhandlung: „Die Lastabhängigkeit der Vickers-Mikrohärte“ (1), gestützt auf überaus sorgfältige Beobachtungen und Versuche, wie auch auf ein umfängliches Schrifttum, sehr eingehend mit der Frage, wie weit für die beobachteten, gesetzmäßigen Verzerrungen bei Vickers-Eindrücken an kristallinem Material eine elastische Rückfederung zur Erklärung herangezogen werden kann. Seine, durch vorzügliche Abbildungen verdeutlichte Darstellung führt zu dem Schluß, daß bei der Längenmessung der „Diagonalen“ der Vickers-Mikroindrücke auch die eingehendsten und genauesten Beobachtungen keinerlei meßbare Beeinflussung durch eine allfällige, elastische Rückfederung feststellen ließen. Nach Bückles Ausführungen seien für die gesetzmäßigen Verzerrungen nur die Form und Verteilung der Randwülste der Eindrücke (für die er ausgezeichnete photographische Aufnahmen einzelner Beispiele gibt) maßgebend, nicht aber eine elastische Rückfederung. So grundlegend auch Bückles Untersuchungen sind, scheinen doch die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen die Frage um die Rückfederung oder Nicht-Rückfederung bei den Vickers-Eindrücken noch nicht völlig zu klären, sondern noch einiger Ergänzungen bedürfen, die hier ganz kurz erläutert werden sollen (2).

Die meßbaren, gesetzmäßigen Verzerrungen von Vickers-Mikroindrücken an kristallinem Material umfassen Verzerrungen der Länge der Diagonalen und deren Neigung zueinander und Verzerrungen der Umrißform, der im Normalfall streng quadratischen Eindrücke. Gerade die Umrißverzerrungen lassen sich nach Bückles überzeugender Darstellung fast ausnahmslos aus der Art der die Eindrücke umsäumenden Randwülste erklären. Da die Randwülste in ihrer Verteilung und Größe eindeutig vom Auftreten kristallographisch orientierter, plastischer Verformung durch Gleitung abhängen, ist der Zusammenhang der gesetzmäßigen Verzerrungen mit der Symmetrie der gedrückten Kristallfläche leicht zu erkennen und zu verstehen. Die Randwülste geben die Art an, wie durch Gleitung das durch Einpressen der Vickers-Pyramide verdrängte Material rund um den Eindruck verlagert wird. Geschähe dies nicht, dann hätte das Einpressen eine völlige Zerstörung des Kristallbaues an der gedrückten Stelle zur Folge und eine figurierte Eindruckmulde wäre unmöglich. Es ist leicht verständlich, daß die Verteilung und Form der Randwülste die Ausmessung der „Diagonalen“-Länge

unter Umständen sehr bedeutend verfälschen kann. Abb. 1 zeigt schematisch, wie weit, je nach der Höhe der Randwülste (die allerdings in der Abbildung sehr bedeutend überhöht sind) die meßbare, scheinbare Länge (d_1 oder d_2) von der für die Kristallfläche (KF) selbst gültigen Länge (d_0) abweichen kann. Diese Art der Beeinflussung der Diagonalenlängen hat tatsächlich nichts mit der Frage der Rückfederung zu tun. Auch die geschwungenen, ein- oder ausgebuchteten Umrißlinien sind nicht Folgen elastischer Rückfederung, sondern weitestgehend durch die Art der Randwülste bedingt (3).

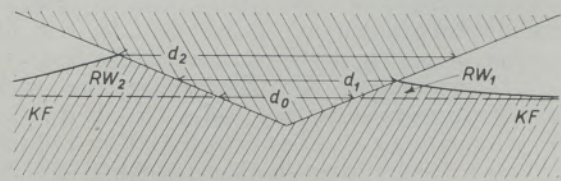


Abb. 1

Einfluß der Randwülste (RW) auf die Länge der „Diagonalen“ (d), KF = Kristallfläche (schematisiert)

Dazu muß noch besonders betont werden, daß die Vermessung der Eindruck-Diagonalen überhaupt nicht die wahren Längen der Kanten der Eindruckpyramide ergibt, sondern nur deren Projektion auf die behandelte Kristallfläche. Dadurch wird es auch verständlich, daß die vielfach beobachtete und auch schon gemessene Tiefen-Rückfederung (4) (vgl. dazu die Literaturangaben bei Bückle) bei der Diagonalenmessung in keiner Weise zum Ausdruck kommt. Bückle konnte bei den sorgfältigsten Untersuchungen nie das Anzeichen einer Rückfederung der Kanten der Eindruckpyramide feststellen, und das ist auch durchaus erklärlich, denn das plastische Rückfedern einer kristallographischen Richtung allein ist kristallographisch unvorstellbar. Auch darf nicht vergessen werden, daß die Kanten (und Flächen) der Eindruckmulde eine plastische, also bleibende Verformung darstellen, keinesfalls aber eine rein elastische Deformation, denn sonst müßte diese ja nach Aufhören des Druckes wieder restlos verschwinden (5). Jede plastische Verformung kann erst

nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze auftreten. Die Kanten der Eindruckpyramide sind neu entstandene „Bruchkanten“. Sobald diese einmal aufgetreten sind, ist eine „elastische“ Reaktion der Kanten gar nicht mehr möglich.

Bei der beobachteten Tiefen-Rückfederung (die wohl auch in seitlichen Richtungen denkbar ist) handelt es sich offenbar um das elastische Rückfedern ganzer Netzebenenpakete, also um eine flächige Reaktion, wie etwa bei einem hohl liegenden Brett, das man durch Druck in der Mitte erst durchbiegt, bis nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze ein Durchknicken längs einer Bruchkante erfolgt. Ist einmal eine solche Bruchkante entstanden, also eine bleibende Verformung eingetreten, dann ist natürlich jedes weitere elastische Verhalten ausgeschlossen.

Gerade die von Bückle betonte Abhängigkeit der Diagonalenlängen von der plastischen Verformung durch Gleitung schließt gleichwohl die Einflußnahme einer elastischen Rückfederung nicht vollkommen aus. Gleitungen sind als plastische Verformungen an kristallographisch durch den Feinbau bedingte Ebenen und Richtungen gebunden, die ihrerseits wieder durch das elastische Verhalten bedingt sind. Die Richtungsabhängigkeit des elastischen Verhaltens im Kristall und die dadurch bedingte Verschiedenheit des Überschreitens der Elastizitätsgrenze in verschiedenen Richtungen hat zur Folge, daß die von der Form und Verteilung der Gleitungen abhängigen, erst nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze wirksamen Verformungen letzten Endes doch durch das anisotrope, elastische Verhalten bedingt sind. Es ist durchaus denkbar, daß bei den „Diagonalen“ dieser Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten in Richtung und Gegenrichtung erst bei verschiedenen Drucken erfolgt, was sich in einer Ungleichheit der von der Pyramiden spitze aus vermessenen Bruchkanten zeigen müßte. Man muß zugeben, daß es außerordentlich schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist, diese grundsätzlich möglichen Verschiedenheiten der „Diagonalenlängen“ messend zu verfolgen. Immerhin muß aber betont werden, daß auch die völlige Rückführung der gesetzmäßigen Verzerrungen auf das plastische Verhalten gerade darin auch die Einflußnahme des diesem zugrundeliegenden elastischen Verhaltens zum Ausdruck bringt.

Eine Verzerrungs-Erscheinung gibt es aber, die ohne die Annahme einer elastischen (Flächen)-Rückfederung nicht erklärbar bleibt, nämlich die Tatsache, daß auf Kristallflächen, in denen eine zweizählige Deckachse allein austritt, die Diagonalen zwar nicht in ihrer Länge „rückfedern“, wohl aber nach Aufhören der Belastung einen von 90 Grad verschiedenen Winkel einschließen (6). Das kann dann eintreten, wenn die gedrückte Fläche zwei angenähert senkrechte Richtungen aufweist, die in ihrem elastischen Verhalten (Höhe der Elastizitätsgrenze) sehr stark voneinander abweichen. Wird nun die Vickers-Pyramide so aufgesetzt, daß ihre Umrißlinien diesen beiden, extrem verschiedenen Elastizi-

tätsrichtungen parallel laufen, dann werden jene Flächen der Eindruckpyramide, deren Umrißkanten senkrecht zu der hochelastischen Richtung stehen, zurückfedern, während die anderen beiden Flächen die Elastizitätsgrenze schon überschritten haben und nicht mehr zurückfedern können. Der ursprünglich quadratische Umriß wird zu einem Rechteck verzerrt, dessen Diagonalen zwar gleich lang sind, aber schief zueinander stehen. Laufen die Umrißlinien geneigt zu den beiden extremen Elastizitätsrichtungen, dann verzerrt sich das Quadrat zu einem Rhomboid (7), wobei wieder die Diagonalen nicht mehr senkrecht aufeinander stehen. Diese Winkelverzerrung ist aus der Art der Verteilung der Randwülste nicht erklärbar und kann wohl nur durch die Annahme einer verschiedenen elastischen Rückfederung nach verschiedenen Richtungen verstanden werden. Zur Verdeutlichung der Verhältnisse mag ein Modellversuch dienen.

Man befestigt die Enden eines breiten Gummibandes spannungslos (!) auf einem glatten Brett. Bei einem Metallstempel in der Form der Vickers-Pyramide bestreicht man die Kanten der flachen, vierflächigen Pyramide mit einer geeigneten Farbe, setzt den so vorbereiteten Stempel senkrecht auf die Bandfläche auf (wobei die Umrißlinien des Stempels parallel und senkrecht zur Längsrichtung des Gummibandes liegen) und treibt ihn mit einem kräftigen

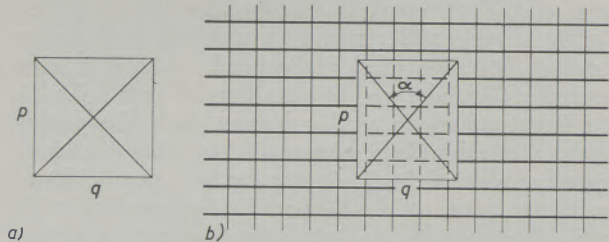


Abb. 2

Modellversuch: a) unverzerrter Vickers-Eindruck, $p = q$, b) durch Rückfederung verzerrt, $p > q$; — = elastische Fäden, - - - = unelastische Fäden, $\angle \alpha < 90^\circ$

Hammerschlag ein. Nach Abheben des Stempels sieht man die Farbspuren der bestrichenen Pyramidenkanten auf dem Gummiband nicht mehr senkrecht zueinander, sondern unter einem deutlich von 90 Grad verschiedenen Winkel. Die Umrißlinien (Verbindung der Enden der Kantenspuren) bilden ein deutliches Rechteck, wobei die Seiten senkrecht zur Banderstreckung (p) unverändert bleiben, jene parallel der Längsrichtung (q) dagegen verkürzt erscheinen (Abb. 2).

Die Erklärung ist einfach. Bei einem Gummiband laufen hochelastische (Gummi-)Fäden in der Längsrichtung, in der Querrichtung liegen dagegen unelastische Fäden. Die elastischen (Gummi-)Fäden können also bei Eintreiben des Stempels gedehnt werden und nach Aufhören des Druckes wieder zurückschnellen, die unelastischen bleiben davon un-

berührt. Daher wird eine elastische Wirkung an den Seiten q sichtbar, wogegen die p -Seiten in ihrer Länge erhalten bleiben.

So roh dieser Modellversuch ist, beweist er doch, daß eine Änderung des Diagonalenwinkels auf Grundlage der elastischen Rückfederung durchaus möglich ist, wogegen der Versuch einer Deutung aus dem plastischen Verhalten (Gleitung, Randwülste) vollständig versagt.

Zusammenfassung

Die Versuche einer Erklärung der gesetzmäßigen Verzerrung der Vickers-Eindrücke bei Kristallen einzig aus dem plastischen Verhalten versagt bei der Tatsache der Winkelverzerrung der „Diagonalen“.

Es wird gezeigt, daß die elastische Rückfederung hier eine Deutung ermöglicht (Modellversuch).

Summary

The attempts to explain the regular distortion of Vickers hardness impressions on crystals only of their plastic behaviour are failing on the fact of angular distortion of the „diagonal“. It is shown that elastic resonance provides here an explanation (model test).

Résumé

Le fait d'une déformation d'angles de la „diagonale“ ne permet pas d'interpréter la déformation conforme à la loi des empreintes Vickers sur les cristaux par le comportement plastique. L'auteur montre que la contre-flexion élastique en permettrait une interprétation dans ce cas là.

Angaben und Literaturverzeichnis

1. Bückle, H., Z. Metallk. 45 (1954) 623—632 u. 694—701.
2. Eine eingehendere Darstellung erfolgte im Neuen Jahrbuch f. Min., Monatshefte 1956 (241—250).
3. Vgl. dazu auch H. Tertsch, Festigkeitserscheinungen der Kristalle, Springer-Verlag, Wien 1949, S. 230 ff.
4. Bei einem normalen Vickers-Eindruck beträgt nach den Abmessungen der Diamantpyramide die Tiefe rund $1/7$ der Diagonalenlänge. Tatsächliche Beobachtungen ergeben aber oft eine auffallend flache Eindruckmulde, ein unlegbarer Beweis für eine Rückfederung aus der Tiefe.
5. Ist die Drucklast zu klein, dann ist nach Entfernen der Last auch nicht die Spur eines Eindruckes zu erkennen, wenn auch während der Belastung ein Eindringen des Druckkörpers nachweisbar ist.
6. Vgl. dazu in Radex-Rundschau, 1950, S. 198, Abb. 5. Das Lichtbild zeigt die Verhältnisse auf einer Fläche des verwendeten Prismas (1120) vom Kalkspat. Der Diagonalenwinkel beträgt 82° (statt 90°).
7. Vgl. dazu Tertsch, Festigkeitserscheinungen. Abb. 174. S. 231.

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

424,40

R A D E X

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM MÄRZ 1957

INHALT

	Seite
Die Temperaturwechselbeständigkeit verschiedener feuerfester basischer Baustoffe <i>Von W. Harjes, Freiberg</i>	501
Über die Anwendbarkeit der elektromagnetischen Bohrkernorientierung <i>Von W. H. Legat, Leoben</i>	508
Prämienlohngebung für eine Blechstrecke <i>Von F. Katzianka und K. v. Tinti, Donawitz</i>	512
Über Widerstandsthermometer aus Halbleitern <i>Von F. Trey, Leoben</i>	519
Die Anwendung von Analogien zur Deutung des Kriechvorganges an kristallinen und amorphen Stoffen ohne und mit Berücksichtigung eines Wärmeeinflusses, I. <i>Von K. Seidl, Leoben</i>	525



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.

Die Temperaturwechselbeständigkeit verschiedener feuerfester basischer Baustoffe

Von W. Harjes, Freiberg

Mitteilung aus dem Institut für Silikathüttenkunde der Bergakademie Freiberg, Leiter Prof. Dr. Th. Haase

(An dreizehn ungebrauchten Steinen verschiedener Erzeuger für basische Ofenzustellungen wurde die Temperaturwechselbeständigkeit durch Messung der maximalen Dehnung und der linearen Wärmeausdehnung nach der Formel $T_W = \frac{\epsilon_{\max}}{\alpha}$ [°C] bestimmt; das Verfahren ergab stark differenzierte Werte und erlaubt wertvolle Schlüsse auf das spätere Betriebsverhalten; ferner wird eine kurze Literaturübersicht über das Gebiet der temperaturwechselfesten Magnesit- und Chrommagnetsteine gegeben.)

(Resistance against temperature fluctuation of thirteen bricks of different makes for basic furnaces was determined by measuring the maximum elongation and linear dilatation according to the formula $T_W = \frac{\epsilon_{\max}}{\alpha}$ [°C]; this method gave values varying within a wide range and affords valuable conclusions in regard to future performance during operation; a bibliography regarding magnesite and magnesite chromium brick resistant against temperature fluctuation is added.)

(La résistance aux variations de température de 13 briques neuves de différente provenance destinées pour la construction basique des fours fut déterminée par le mesurage de la dilatation thermique maximale et de la dilatation thermique linéaire suivant la formule $T_W = \frac{\epsilon_{\max}}{\alpha}$ [°C]; par cette méthode on obtient des valeurs fortement différenciées; ce procédé permet de tirer des conclusions importantes sur le comportement des briques en service; l'auteur donne un aperçu de la littérature sur le domaine des briques de magnésie et de chrome-magnésie résistant aux variations de température.)

1. Einleitung

Ungenügende Temperaturwechselbeständigkeit ist eine der Ursachen für den Verschleiß basischer Ofenzustellungen, sei es beim Anheizen oder im Betrieb. Oft wird die beim ungebrauchten Stein vorhandene Temperaturwechselbeständigkeit durch Silikatwanderung, Sammelkristallisation, Zonenbildung und Zuwanderung von Fremdstoffen herabgesetzt, so daß Temperaturschwankungen zur Zerstörung des Steines führen, denen der ungebrauchte Stein ohne weiteres widerstanden hätte [1]. Die genannten Auswirkungen der Betriebsbeanspruchungen lassen sich zusammenfassend zurückführen auf Hochtemperatureinwirkungen und chemische Einflüsse. Als Folge dieser Beanspruchungsarten wird der ursprüngliche Kornaufbau der Steine stark geändert, und häufigtritt vollkommene Auslöschung des Gefüges auf. Bei dem großen Einfluß der Gefügeausbildung auf die Temperaturwechselbeständigkeit ist es offenkundig, daß dadurch das Temperaturwechselverhalten beträchtlich verschlechtert wird. Messungen zur Charakterisierung der Temperaturwechselfestigkeit sind daher sowohl bei ungebrauchten wie auch bei degenerierten Steinen von Bedeutung.

2. Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit

Im folgenden wird berichtet über Messungen der Temperaturwechselfestigkeit an ungebrauchten Magnesit-, Magnesitchrom-, Chrommagnesit- und Chromitsteinen der Erzeugerstaaten Österreich, Ungarn, Tschechoslowakei und Deutsche Demokratische Republik.

2. (1) Meßverfahren

Üblicherweise wird die Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Baustoffe nach DIN 1068 durch Abschrecken der erhitzten Steine in kaltem Wasser bestimmt. Die Anzahl der Abschreckungen bis zum Auftreten von Absplitterungen oder Zerplatzungen ergibt die Abschreckzahl. Diese Methode befriedigt nicht, da der zeitliche Aufwand erheblich sein kann und die Gutachten subjektiven Charakter haben. Eine genügend exakte Differenzierung verschiedener Erzeugnisse läßt sich nur schwer erreichen. Bei basischen Steinen ist das Verfahren nach DIN 1068 noch aus einem anderen Grund abzulehnen. Durch das Abschrecken mit Wasser kann der Stein hydratisieren, er wird mürbe und zerbröckelt und verfälscht so das Ergebnis der Untersuchung. Von der österreichischen Methode der Preßluftanblasung [2] wurde ebenfalls Abstand genommen, da sich in diesem Fall die Untersuchung unerträglich in die Länge gezogen hätte.

Es wurde daher der Versuch unternommen, die Temperaturwechselbeständigkeit mit Hilfe physikalischer Größen nach der Formel

$$T_W = \frac{\epsilon_{\max}}{\alpha} \text{ [°C]}$$

nach Th. Haase [3] zu ermitteln. Danach wird die Eigenschaft eines Körpers, Temperaturstürze zu ertragen, durch das Verhältnis der maximalen Dehnung zum Ausdehnungskoeffizienten ausgedrückt. Der Erhalt einer einzigen Kennzahl mit quantitativer Aussage und die Anschaulichkeit der Dimension sprechen für den genannten Ausdruck. Da die Längenänderun-

gen der untersuchten Steinproben in allen Fällen fast linear waren und jeweils ein Ausdehnungskoeffizient zur Charakterisierung genügte (siehe Abschnitt 2. (3)), gelten die T_W -Werte (Tabelle 1) zunächst für alle Fälle für den Temperaturbereich bis 740 °C. Aus der Literatur dürfte jedoch der nur schwach weiter ansteigende Verlauf der Wärmeausdehnungskurven für Magnesit und Chrommagnesit bekannt sein, so daß sich die Wärmeausdehnungskoeffizienten für die Prüfkörper mit höheren Temperaturen nur unwesentlich ändern würden und somit auch die vorliegenden T_W -Werte kaum beeinträchtigt werden. Zu diskutieren wäre freilich noch die Temperaturabhängigkeit der maximalen Dehnung mit ihren Auswirkungen auf die genannte Formel. Vielleicht macht es sich später nach erfolgten Messungen einmal notwendig, analog dem Wärmeausdehnungskoeffizienten einen oder mehrere „Temperaturdehnungskoeffizienten“ an Stelle der maximalen Dehnung bei Raumtemperatur zu benutzen. Man muß sich dann allerdings vor Ver-

wechslungen hüten und scharf unterscheiden zwischen der durch Temperatureinwirkung hervorgerufenen Ausdehnung und der unter Krafteinwirkung maximal ertragbaren Dehnung bei verschiedenen Temperaturen. Überlegungen dieser Art sind jedoch bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt worden.

2. (2) Dehnungsmessungen

Die Dehnungseigenschaften feuerfester Baustoffe sind im allgemeinen mäßig bis schlecht, verglichen mit anderen Werkstoffen. Sie stellen spröde Körper dar, die sich nicht plastisch deformieren lassen. Plötzliche mechanische Belastungen und innere Spannungen beanspruchen das Material auf Dehnung, und es ist daher vielfach wünschenswert, diese Eigenschaft zu verbessern.

Die Form der Probekörper richtet sich nach dem angewandten Meßverfahren. Als Meßgerät wurde das

Tabelle 1

Maximale Dehnung, Ausdehnungskoeffizient und Temperaturwechselbeständigkeit der untersuchten Steinqualitäten

Bezeichnung	maximale Dehnung	Ausdehnungskoeffizient 20 — 740 °C	Temperaturwechselbeständigkeit
Kurzzeichen	ϵ_{\max}	α	T_W
Dimension	10^7	$10^7/^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$
M-Stein Aken	2 760	139	20
M-Stein Österreich Radex-MD	2 370	143	17
M-Stein Österreich Radex-A	46 650	125	373
Schmelz-M-Stein Österreich Radex-B2	2 310	140	17
Schmelz-M-Stein Österreich Radex-B6	50 440	139	362
MC-Stein Aken	38 200	122	313
MC-Stein Österreich Radex-MU	31 930	103	310
MC-Stein Österreich Radex-EZ	66 700	105	636
CM-Stein Aken	43 630	89,2	488
CM-Stein Österreich Radex-E	56 880	89,5	634
CM-Stein Ungarn Miagonit	39 300	88,2	455
CM-Stein CSR Lovinit III HK	38 330	93	412
C-Stein Aken	4 870	85,5	57

Anmerkung: M = Magnesit, MC = Magnesitchrom, CM = Chrommagnesit, C = Chromit

Die oben angeführten Werte der Akener Steine wurden ausschließlich an handelsüblichen Qualitäten bestimmt

von Th. Haase und K. Petermann verwendete Gerät benutzt [4]. Hierbei wurde die Dehnung aus der Durchbiegung der stabförmigen Prüflinge mit Hilfe der von K. Petermann aufgestellten Gebrauchsgleichung für diese Anordnung bestimmt:

$$\varepsilon = 17,8 \cdot H \cdot b \cdot 10^{-7}$$

Es bedeuten:

H = Höhe des Stabes in mm,

b = Ausschlag des Lichtzeigers in Skt.

Gemessen wurde die Dehnung bei progressiver Belastung sowie die bei starrer Belastung an jeweils drei Proben. Im ersteren Fall wird jederzeit die volle Biegelast durch eine Federwaage übertragen und nicht die maximale Dehnung erfaßt, da bei den geringsten mikroskopischen Strukturveränderungen der Körper schon zu Bruch geht. Im zweiten Fall dagegen tritt bei einem Anriß des Prüfkörpers Aufhebung der Belastung ein, und bei einer restlichen Bruchfestigkeit von etwa 3 kg/cm² läßt sich die maximale Durchbiegung bzw. Dehnung ermitteln.

Für die Charakterisierung der Dehnungseigenschaften eines feuerfesten Materials ist die maximale Dehnung bei starrer Belastung bezeichnender, da diese Belastungsart in der Praxis vorherrschen dürfte und auftretende Spannungen durch unelastische Deformationen ausgeglichen werden, ohne daß das Material völlig zu Bruch geht.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Dehnungsmessungen (maximale Dehnungen) zusammengefaßt. Die sich ergebenden Mittelwerte für die Dehnungen wurden jeweils auf ganze Zehner abgerundet.

Für den Magnesitstein Aken, den Magnesitstein Österreich Radex-MD und den Schmelzmagnesitstein Österreich Radex-B2 sind die ermittelten Dehnungen sehr ähnlich und liegen zwischen $2300 \cdot 10^{-7}$ und $2800 \cdot 10^{-7}$. Die Dehnung des Akener Magnesitsteines ist sogar noch etwas größer als die des österreichischen Magnesitsteines. Sehr beachtlich sind die Dehnungseigenschaften der besonders auf Temperaturwechselbeständigkeit gezüchteten österreichischen Magnesitsteine Radex-A und Radex-B6. Die Dehnung dieser beiden Steine beträgt etwa das Zwanzigfache der Dehnung eines gewöhnlichen Magnesitsteines.

Von den drei untersuchten Magnesitchromsteinen zeichnet sich besonders der österreichische Radex-EZ-Stein durch seine hohe Dehnung von fast $70.000 \cdot 10^{-7}$ aus. Diejenige des Akener Magnesitchromsteines beträgt dagegen nur etwas über die Hälfte davon, während die des chemisch gebundenen österreichischen Magnesitchromsteines Radex-MU etwas unter der halben Dehnung des EZ-Steines liegt.

Bei den vier Chrommagnesitsteinen schwankt die Dehnung zwischen $38.000 \cdot 10^{-7}$ und $57.000 \cdot 10^{-7}$, wobei der ungarische und der tschechische Stein die geringste Dehnung besitzen, dann der Akener Stein folgt und der österreichische Radex-E-Stein die höchste Dehnung aufweist.

Für die Dehnung des Chromitsteines Aken ist leider keine Vergleichsmöglichkeit vorhanden. Mit

fast $5000 \cdot 10^{-7}$ ist sie etwa doppelt so groß wie die eines normalen Magnesitsteines.

Der Vergleich der Dehnzahlen bei progressiver Belastung fällt etwa analog dem bei starrer Belastung aus, nur sind diese Dehnzahlen weitaus kleiner.

Die hohen Dehnungen der Magnesitsteine Radex-A und Radex-B6, sowie die des Magnesitchromsteines Radex-EZ, sind auf entsprechende Aufbereitung der Sintermagnesite und planmäßigen Gefügebau zurückzuführen. Diese Typen stellen Spezialsteine dar, denen zur Zeit in der DDR keine gleichwertigen Erzeugnisse gegenüberstehen. In den Abschnitten 2. (4) und 3. wird noch näher auf Maßnahmen zur Erzielung hoher Dehnung eingegangen.

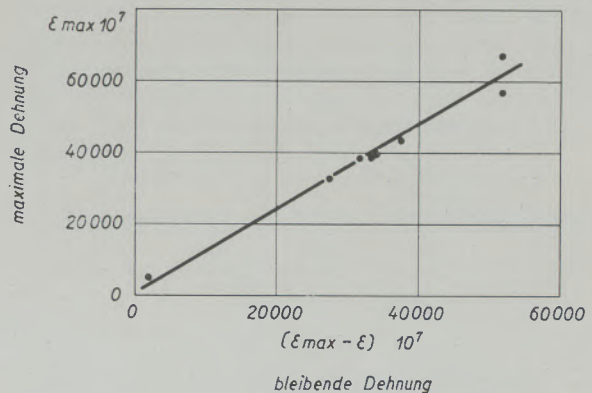


Abb. 1

Gesamtdehnung in Abhängigkeit von der bleibenden Dehnung bei Magnesitchrom-, Chrommagnesit- und Chromitmaterial

Interessant bei den oben diskutierten Dehnungswerten ist die Tatsache, daß eine Feststellung von K. Endell und W. Müllensiefen [5] bestätigt werden kann. Diese maßen mit einem Torsionsmesser die Verdrehungen feuerfester Steine und fanden, daß die bleibende Verdrehung (plastische Verdrehung) mit steigender Gesamtverdrehung zunimmt. Im vorliegenden Fall nehmen die Differenzen aus ϵ_{max} (Dehnung bei starrer Belastung) und ϵ (Dehnung bei progressiver Belastung), die als plastische Dehnungen bezeichnet werden können, mit steigender maximaler Dehnung (Gesamtdehnung) zu. In Abb. 1 ist diese Abhängigkeit für Magnesitchrom-, Chrommagnesit- und Chromitsteine dargestellt. Bei den Magnesitsteinen ließ sich diese Beziehung nicht untersuchen, da mit dem benutzten Meßgerät die Bestimmung der Dehnung bei progressiver Belastung für diese Proben nicht möglich war. Die von Endell und Mitarbeiter als innere Beweglichkeit bezeichnete Eigenschaft ist nichts anderes als die Dehnbarkeit des feuerfesten Materials.

2. (3) Messung der Wärmeausdehnung

Die Wärmeausdehnung der Magnesitbaustoffe und ihrer Abarten ist als mittelmäßig bis hoch anzusehen, verglichen mit anderen feuerfesten Steinsorten. Ein niedrigerer Ausdehnungskoeffizient ist stets will-

kommener als ein hoher, der bei einem Wechsel der Hochtemperatureinwirkungen höhere Spannungen im Stein hervorruft und sich auch nachteilig beim Anheizen eines Ofens auswirken kann.

Die Längenänderungen der 13 Steinproben mit der Temperatur wurden mit einem Differential-Dilatometer von 20 zu 20 °C gemessen. Bei diesen Geräten wird die Differenz zwischen der Wärmeausdehnung der Halterung und der der Probe bestimmt. Bei dem benutzten Gerät bestand die Haltevorrichtung aus

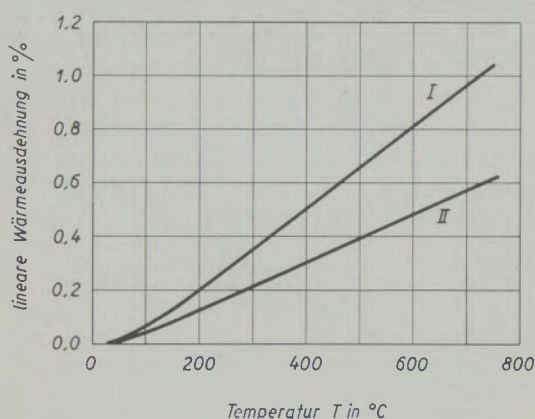


Abb. 2

Lineare Wärmeausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur für den Magnesitstein Radex-MD (I) und den Chromitstein Aken (II)

einer Cordieritmasse, deren Ausdehnung als Korrektur zu den abgelesenen Lichtzeigerausschlägen addiert wurde. Durch Eichmessung mit absolut geeichten Stäben lassen sich die Skalenwerte in Prozente Längenänderung umrechnen. Bei dem verwendeten Gerät bestand die Beziehung: 1 % Wärmeausdehnung = 520 Skalenteile, bei einer Probenlänge von 100 mm.

Die Ergebnisse der Ausdehnungsmessungen in Form der Ausdehnungskoeffizienten sind in Tabelle 1 enthalten. Abb. 2 zeigt die prozentuale lineare Wärmeausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur für das Material mit der größten Ausdehnung (Radex-MD) und der kleinsten Ausdehnung (Chromitstein Aken). Die Längenzunahme war fast gleichmäßig und geradlinig bei allen Steinproben.

Die hohe Wärmeausdehnung des Periklas kommt in den Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen basischen Steine gut zum Ausdruck. Der abnehmende MgO-Gehalt vom Magnesitstein zum Chromitstein läßt sich deutlich verfolgen. Den höchsten Koeffizienten haben die Magnesitsteine mit $125\text{--}143 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Erwartungsgemäß folgen dann die Magnesitchromsteine mit $103\text{--}122 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Die Chrommagnesitsteine liegen abermals niedriger mit $88\text{--}93 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, und der untersuchte Chromitstein hatte den noch etwas kleineren Koeffizienten von $85 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

Die Akener Steine besaßen jeweils fast die gleiche Ausdehnung wie die entsprechenden österreichischen Radex-Steine. Lediglich der Akener Magnesitchrom-

stein ist mit $122 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ durch eine höhere Ausdehnung als der österreichische Radex-EZ-Stein mit $105 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ gekennzeichnet. Dies dürfte auf den höheren MgO-Gehalt des Akener Steines zurückzuführen sein.

Die Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten mit dem MgO-Gehalt zahlreicher Proben ist in Abb. 3 dargestellt. Die Streuung ist nicht groß, so daß sich bei wiederholten TWB-Bestimmungen nochmalige Ausdehnungsmessungen vermeiden lassen, sofern der MgO-Gehalt bekannt ist und das technologische Verfahren der Steinherstellung nicht geändert worden ist. Außer der chemischen Zusammensetzung hat nämlich auch das Herstellungsverfahren der Magnesitsteine einen Einfluß auf die Wärmeausdehnung. Durch Steigerung des Vorpreßdrucks, Erhöhung der Brenntemperatur bzw. der Brenndauer, ließ sich die Wärmeausdehnung bis zu 20 % herabsetzen. Diese Verminderung wird erklärt durch die Anreicherung der als Zwischensubstanz vorhandenen Schmelzmasse mit Magnesia, deren Ausdehnung in Silikaten oder Gläsern erheblich niedriger ist, als in Form des freien Oxyds [6].

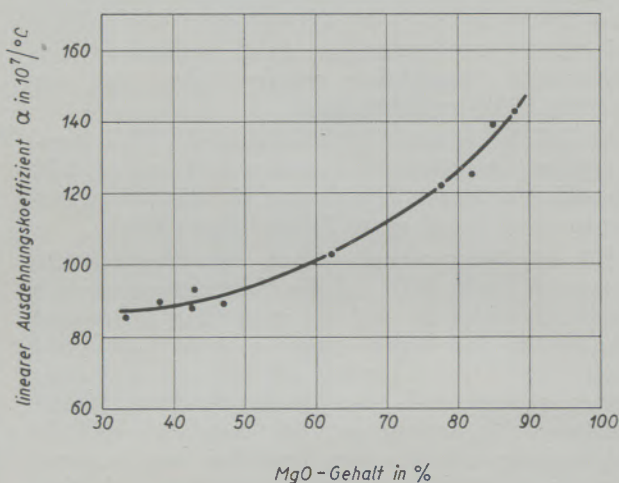


Abb. 3

Zusammenhang zwischen Ausdehnungskoeffizient und MgO-Gehalt bei verschiedenen basischen Steinproben

2. (4) Errechnete Temperaturwechselbeständigkeiten und Diskussion

Eine Zusammenstellung der errechneten Werte für die Temperaturwechselbeständigkeit enthält die Tabelle 1. Die T_W -Werte wurden dabei auf ganze Zahlen abgerundet. Wie man erkennen kann, ist eine gute Differenzierung der Kennzahlen eingetreten, was auf Grund der Dehnungsergebnisse zu erwarten war.

Unter den Magnesitsteinen fallen die beiden, als temperaturwechselbeständig bezeichneten, österreichischen Steine Radex-A und Radex-B6 auf, die T_W -Werte von 362 °C und 373 °C haben. Im krassen Gegensatz dazu weisen die übrigen drei Magnesitsteine nur die sehr niedrigen Werte von 17—20 °C

auf. Der österreichische Magnesitchromstein Radex-EZ ergab den höchsten ermittelten T_W -Wert von 636°C , während die beiden anderen Steine dieser Gattung mit 310°C und 313°C etwa den halben Temperatursturz auszuhalten scheinen. Die 3 Chrommagnetitsteine aus Ungarn, der Tschechoslowakei und der DDR nehmen T_W -Werte von $412\text{--}488^\circ\text{C}$ an,

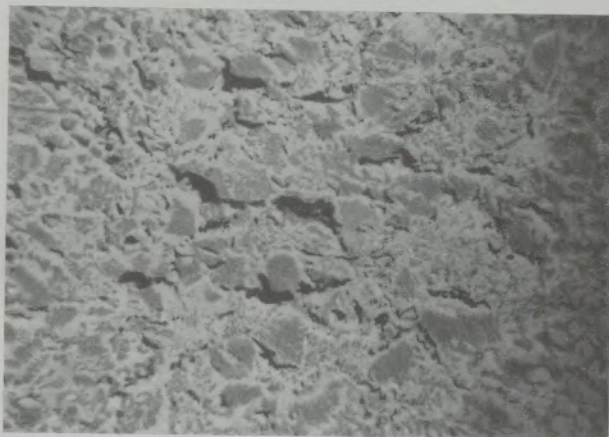


Abb. 4
Makrostruktur des Radex-A-Steines, Porosität 13-14%,
4-fache Vergr.

der Radex-E-Stein hat wieder eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit mit 634°C . Der Akener Chromitstein liegt mit einem T_W von 57°C nicht allzu günstiger als die gewöhnlichen Magnetitsteine.

Durch den Erhalt derartiger T_W -Werte läßt sich feststellen, daß das benutzte Verfahren recht gut zur Charakterisierung der Temperaturwechselbeständigkeit basischer Baustoffe geeignet ist und sich mit ihm fundierte Schlüsse auf das Betriebsverhalten der einzelnen Steinsorten ziehen lassen. An Hand der gefundenen Ergebnisse ist die Überlegenheit des Chrommagnetitsteines gegenüber dem gewöhnlichen Magnetitstein bei Temperaturwechsel quantitativ zu erkennen, wobei die im Abschnitt 2. (1) erwähnten Einschränkungen hinsichtlich der Dehnung erhalten bleiben müssen. Weiterhin kommt die gesteigerte Temperaturwechselfestigkeit der Magnesitsondersteine (Radex-A, Radex-B6) durch die verwendete Methode gut zum Ausdruck. Nachteilig anrechnen könnte man der benutzten TWB-Methode den Verzicht der Erfassung gewisser thermischer Eigenschaften, insbesondere der Wärmeleitfähigkeit. Das Verfahren nach F. Klasse und A. Heinz [7] [8] erfaßt auch diese Größen durch einen zusätzlichen Abkühlungsversuch, wodurch die Autoren allerdings zu einer willkürlichen dimensionslosen Kennzahl gelangen. Sofern man jedoch die Temperaturwechselbeständigkeit auf eine plötzliche Abschreckung bezieht oder in der Temperaturleitfähigkeit der zu untersuchenden Materialien nur geringe Unterschiede bestehen, wie es bei gleichartigen Stoffen meist der Fall ist, erscheint die Einbeziehung dieser Eigenschaft als nicht notwendig.

Die bei manchen Steinen hohe Temperaturwechselbeständigkeit ist auf Grund der großen Dehnung verständlich. Um eine solche zu erreichen, ist es nach angestellten Gefügebetrachtungen notwendig, den Anteil an Bindemittel klein zu halten und den Kornaufbau weiter so zu steuern, daß Spalten und Risse im Gefüge entstehen. Diese Forderung ist z. B. beim Radex-A-Stein verwirklicht. In Abb. 4 erkennt man die große Anzahl breiter Spaltrisse, die diesem Steinmaterial zum Teil seine hohe Dehnung ermöglichen. Dadurch können sich auftretende Spannungen örtlich ausgleichen, und es kommt nicht zu einem makroskopischen Bruch. Eine entsprechend hohe Porosität allein genügt nicht, um hohe Dehnung zu erhalten. Die Radex-A- und Radex-B6-Steine beispielsweise haben sogar trotz erhöhter Dehnung eine etwas kleinere Porosität als die Radex-MD- und Radex-B2-Steine. Entscheidend ist also die Gestalt und Verteilung der Porenräume (siehe dazu Abb. 5, Gefüge des Radex-MD-Steines, im Vergleich zu Abb. 4). Auch bei der Verschlackungsbeständigkeit ist die Porenform bestimmend.

3. Literaturangaben und Temperaturwechselfestigkeit

In der Literatur finden sich zahlreiche Angaben zur Erzielung von Temperaturwechselbeständigkeit der Magnetitsteine und ihrer Abarten. Die ältere Auffassung, daß Spaltebenen im Periklaskorn für die Temperaturwechselbeständigkeit der Radex-A-Steine verantwortlich zu machen sind [9], erwies sich als irrig. Die im Dünnschliff dunklen Streifen stellten sich im Auflicht als helle Lamellen von $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ heraus [10], die eine besondere Entmischungsform darstellen. Die Temperaturwechselfestigkeit des Radex-A-Steines beruht nach der letztgenannten Arbeit auf besonderen Körnungsmaßnahmen (wenig Mittelkorn) und einem spinellbildenden Zusatz. Dadurch sind im Feinanteil beträchtliche Mengen von Spinell $\text{MgO}\cdot(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ vorhanden, die überwiegend in Forsterit eingebettet sind. Es wäre denkbar, daß diese feinkristalline Bindung eine erhöhte Ela-

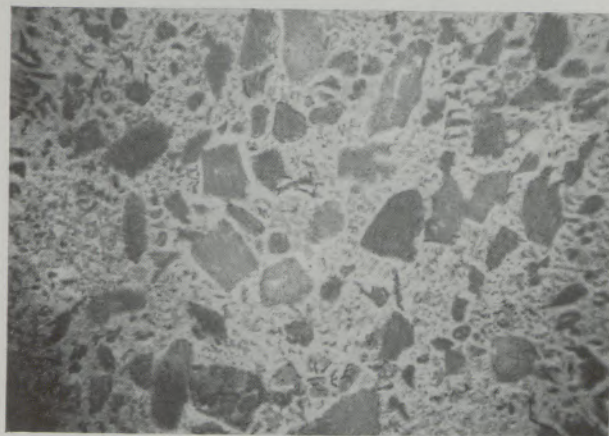


Abb. 5
Makrostruktur des Radex-MD-Steines, Porosität 16-17%,
4-fache Vergr.

stizität besitzt. Derartiges will wahrscheinlich auch P. P. Budnikow [11] zum Ausdruck bringen, wenn er in diesem Zusammenhang von den sehr guten „wärmemechanischen Eigenschaften“ der Spinellbindung spricht. An anderer Stelle [12] wird ein Tonerdezusatz von 2—6 % und ein Gehalt von weniger als 45 % des Anteiles von 100—800 μ angegeben. Vor zu hohen Temperaturen und zu langer Brenndauer der Magnesitsteine wird gewarnt, da dadurch reichliche Bildung starrer Schmelzmasse stattfindet, die den Kornverband unelastisch macht [6]. Ebenso ist die Verwendung von zu viel Feinkorn nicht angebracht. Für Steine mit guter Temperaturwechselbeständigkeit werden genannt höchstens 20 % der Körnung 0—0,25 mm [13], 10—15 % an Feinstanteil 0—0,20 mm [14] und 10—20 % Sintermagnesit-Feinmehl 0—0,15 mm, sowie 15—30 % naßgemahlener Sintermagnesit unter 40 μ [15]. Das

Grobkorn schwankt dabei in den Grenzen von 0,25 bis 4,5 mm.

Chrommagnesitsteine guter Temperaturwechselbeständigkeit sollen ein bestimmtes Verhältnis von Chromit zu Magnesit (75 : 25) haben [16] und geeignete Körnung (Hauptmenge des Magnesits als feine Fraktion) aufweisen [12]. Im Widerspruch hierzu stehen allerdings andere Literaturangaben, nach denen die temperaturwechselbeständigsten Chrommagnesitsteine bei einem Verhältnis Sintermagnesit zu Chromit von 2 : 1 erreicht werden [11].

Schmelzmagnesitsteine werden als besonders günstig in ihren Eigenschaften angesehen [17]. Sie vereinigen hohe Temperaturwechselbeständigkeit, höchste Druckfeuerbeständigkeit und genügende Widerstandsfähigkeit gegen Schlackenangriffe. Beachtenswert ist ferner die hohe Raumbeständigkeit dieser Steine.

Zusammenfassung

Die üblichen Bestimmungsverfahren für die Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Baustoffe sind entweder sehr zeitraubend, ungenau und umständlich, oder für basische Steine ungeeignet infolge der Hydratisierung, die das Meßergebnis verfälscht. Aus diesem Grunde wurde versucht, durch Messung der maximalen Dehnung und der Wärmeausdehnung mit Hilfe der Formel $T_W = \frac{\varepsilon_{\max}}{\alpha} [^{\circ}\text{C}]$ das Verhalten bei Temperaturwechsel von verschiedenen Steinproben festzustellen. Untersucht wurden 13 basische Steinsorten; 7 aus Österreich, 4 aus der DDR und je eine aus Ungarn und der Tschechoslowakei. Die errechneten

T_W -Werte lagen zwischen 17 $^{\circ}\text{C}$ (Radex-MD) und 636 $^{\circ}\text{C}$ (Radex-EZ) und ließen erkennen, daß die benutzte Methode recht brauchbar ist, obwohl die Entwicklung dieses und ähnlicher Verfahren noch nicht als abgeschlossen angesehen werden darf. Für die gute Differenzierung der Ergebnisse sind besonders die sehr unterschiedlichen Dehnungseigenschaften der verschiedenen Steinsorten verantwortlich.

Im Anschluß an die mitgeteilten eigenen Untersuchungen wurde ein kurzer Überblick über die Literatur temperaturwechselbeständiger Magnesit- und Chrommagnesitsteine gegeben.

Summary

The customary methods of determining the resistance of refractory material against temperature fluctuation are either taking up much time, are inaccurate or circumstantial or not suited for basic bricks due to hydration, which would adulterate the results. For this reason it was attempted to examine the performance of various sample bricks at temperature fluctuation by determining the maximum elongation according to the formula $T_W = \frac{\varepsilon_{\max}}{\alpha} [^{\circ}\text{C}]$. Of the thirteen bricks under investigation seven originated from Austria, four from the DDR and one each from

Czechoslovakia and Yugoslavia. The calculated T_W -values ranged between 17 $^{\circ}\text{C}$ (Radex-MD) and 636 $^{\circ}\text{C}$ (Radex-EZ) from which may be concluded that the method followed is quite useful, although the development of this method and of similar methods cannot be considered terminated. A pronounced difference of the various results is particularly due to the distinct elongation characteristics of various types of brick.

In addition to the results of the author's investigation a short bibliography regarding magnesite and chromium-magnesite bricks is added.

Résumé

Les méthodes en usage pour déterminer la résistance aux variations de température des réfractaires sont compliquées, inexacts et prennent du temps; par suite de l'hydratation qui falsifie le résultat ces procédés ne sont pas indiqués pour le mesurage des briques basiques. En mesurant la dilatation maximale et la dilatation thermique à l'aide de la formule

$T_W = \frac{\varepsilon_{\max}}{\alpha} [^{\circ}\text{C}]$ on a essayé de déterminer le comportement de différents échantillons de brique aux variations de température. Treize sortes de briques furent examinées; sept de provenance d'Autriche, quatre de la DDR, une de la Hongrie et une de la Tchécoslovaquie. Les valeurs T_W

déterminées se situaient entre 17 °C (Radex-MD) et 636 °C (Radex-EZ) et permettaient de constater que la méthode employée est très utile bien que cette méthode et les procédés analogues ne soient pas encore développés définitivement. La bonne différenciation des résultats s'explique par les caracté-

ristiques de dilatation très diverses des qualités de briques différentes.

Après avoir exposé de personnelles recherches l'auteur donne un aperçu de la littérature apparue sur la résistance aux variations de températures des briques de magnésie et de chrome-magnésie.

Literaturverzeichnis

1. Skalla, N., und F. Trojer, Radex-Rundschau 1955, H. 5/6, S. 506—517.
2. Radex-Rundschau 1951, H. 2, S. 72—74.
3. Haase, Th., Silikattechnik 1 (1950), S. 5—7.
4. Haase, Th., und K. Petermann, Silikattechnik 7 (1956), S. 505—510.
5. Endell, K., und W. Müllensiefen, Ber. dtsh. keram. Ges. 14, 1933, S. 16—28.
6. Salmang, H., und K. Schnitzler, Ber. dtsh. keram. Ges. 14, 1933, S. 61—84.
7. Klasse, F., und A. Heinz, Berechnung der Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Werkstoffe aus einfach zu ermittelnden physikalischen Meßwerten, Tonindustrie (79) 1955, S. 296.
8. Klasse, F., Apparatur zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit, Tonindustrie (79) 1955, S. 383.
9. Endell, K., Stahl und Eisen 52, 1932, S. 759—763.
10. Trojer, F., Radex-Rundschau 1948, H. 5/6, S. 98—101.
11. Budnikow, P. P., Technologie der keramischen Erzeugnisse, VEB, Verlag Technik, Berlin 1953, S. 312, S. 331.
12. Hütter, L., Radex-Rundschau 1948, H. 5/6, S. 116—122.
13. Salmang, H., und P. Nemitz, Sprechsaal 1934, S. 717 usw.
14. Pohl, H., Ber. dtsh. keram. Ges. 22, 1941, S. 415—418.
15. Reinhart, F., Sprechsaal 1952, Nr. 2, S. 27—28.
16. Chesters, J. H., Engineering 145, 1938, Nr. 3776, S. 612. Ref. Sprechsaal 1940, S. 220.
17. Lanser, P., Radex-Rundschau 1948, H. 5/6, S. 96—97.

Über die Anwendbarkeit der elektromagnetischen Bohrkernorientierung

Von W. H. Legat, Leoben

(Beschreibung der elektromagnetischen Bohrkernorientierung; Problemstellung; Auswahl der geeigneten Proben, chemische Analyse, magnetische Analyse, Vergleich und Diskussion der Ergebnisse.)

(Description of electromagnetic orientation of core drilling; problems involved; selection of suitable samples, chemical analysis, magnetic analysis, comparison of the results and discussion.)

(Description de l'orientation électromagnétique du forage des noyaux; les problèmes posés; choix des échantillons convenables, analyse chimique et magnétique; comparaison des résultats et discussion.)

Beschreibung der Methode*)

Ein Bohrkern kann — unter der Voraussetzung eines remanenten Magnetismus in dem Gestein, dem er entnommen wurde — als schwacher Magnet angesehen werden. Die Richtung seiner Magnetisierung wird im allgemeinen weder parallel zu seiner Achse, noch senkrecht dazu liegen. Als Ursache der Magnetisierung muß das Feld der Erde angenommen werden, so daß die Richtung der Magnetisierung im Gestein mit der des Erdfeldes übereinstimmt. Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, durch Bestimmung der magnetischen Nord-Süd-Richtung an der Gesteinsprobe, diese ober Tag wieder so zu orientieren, wie sie ursprünglich im Gestein lag, ohne den Bohrvorgang zu stören. Es genügt dabei, die Richtung der Magnetisierung senkrecht zur Achse des Bohrkernes zu bestimmen. Mit Hilfe der orientierten Probe und der sich an ihr abzeichnenden Schichtung können dann wertvolle Rückschlüsse auf die Lagerung der durchbohrten Gesteine gezogen werden.



Abb. 1

Oszillogramm eines Bohrkernes mit der Phasenmarke

Man hat es also mit einem, allerdings sehr schwachen, zylindrischen Magneten zu tun, der bei der Rotation um seine Achse an den Enden einer benachbarten Spule sinusförmige Spannungsschwankungen erzeugt. Entsprechend dem geringen Feld des Kernes, sind auch diese Schwankungen sehr klein und bewegen sich trotz einer Windungszahl von 40.000 in der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-6} Volt. Wird diese Spannung entsprechend verstärkt, so ist es möglich, das vom Kern ausgehende Signal einem Kathodenstrahloszillographen zuzuführen, und dort sichtbar zu

machen. Das Ergebnis ist die erwartete sinusförmige Schwingung, wie sie durch ein rotierendes Magnetfeld induziert wird (Abb. 1). Durch ein kurzzeitiges Signal, welches zusätzlich jedesmal bei derselben Umdrehungsphase induziert wird, kann die Zuordnung zwischen Oszillogramm und der Umdrehungsphase des Kernes vorgenommen werden. Mit Hilfe eines Magneten von bekannter Polarität, der an Stelle des Bohrkernes in die Apparatur eingespannt wird, wird dann nach Übereinstimmung der Phasenlage die Richtung der Magnetisierung am Bohrkern bestimmt. Die erreichte Genauigkeit beträgt 5 Grad.

Auswahl der Proben

Bisher war es nun weder möglich, von vornherein eine Auswahl der für die Methode geeigneten Proben zu treffen, noch zu erklären, warum manche Proben auf das Verfahren nicht ansprechen.

Um nun bereits vor dem Orientierungsversuch eine Aussage darüber treffen zu können, welche Proben eine Orientierung mit Erfolg erwarten lassen, ist es wünschenswert, mit einfachen Methoden eine Auswahl unter den zu untersuchenden Gesteinen zu treffen. Als Träger der remanenten Magnetisierung und damit als Indikator für die Orientierung mit der elektromagnetischen Methode, sind die ferromagnetischen Beimengungen der Gesteine anzusehen, von denen den ferromagnetischen Eisenverbindungen die Hauptrolle zukommt.

Es ist daher nötig festzustellen, ob in dem Gestein überhaupt ferromagnetische Substanzen vorhanden sind, und ob ein genügend großer Prozentsatz von ihnen vorliegt.

Die chemische Analyse*)

Naturgemäß greift man bei einem derartigen Problem auf die Methoden der chemischen Analyse zurück, die mit einfachen Mitteln eine Bestimmung des Eisengehaltes gestattet. Damit eine Auswahl auf diese Art vorgenommen werden kann, muß man voraussetzen, daß trotz des Vorhandenseins nicht-ferromagnetischer Eisenverbindungen, gleichzeitig mit dem Eisengehalt wenigstens annähernd auch die ferro-

*) Siehe auch „Glückauf“, Jahrgang 90 (1954), H. 43/44, S. 1414.

*) Für die Durchführung der chemischen Analyse bin ich Herrn Dipl.-Ing. R. Reichert, Montanistische Hochschule Leoben, zu Dank verpflichtet.

magnetischen Bestandteile zunehmen und damit auch die remanente Magnetisierung der Bohrprobe steigt. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis der chemischen Untersuchung von 10 Bohrkernen auf ihren Eisengehalt. Die Proben wurden so ausgewählt, daß die mit 1 bis 6 bezeichneten Kerne nicht orientiert werden konnten, während 7 bis 10 bei der Untersuchung verschieden starke Signale lieferten.

Nimmt man den mittleren Prozentgehalt der nicht orientierbaren Proben einerseits und der orientierten andererseits, so erhält man die Werte 2,7 und 3,7 Prozent. Die Vermutung, daß mit dem Eisengehalt auch die remanente Magnetisierung steigt, kann also für den Durchschnitt als richtig angesehen werden. Wie man jedoch aus der Tabelle sieht, kann diese Übereinstimmung für den Einzelwert nicht mit der nötigen Eindeutigkeit festgestellt werden. Die chemische Analyse muß daher für den praktischen Gebrauch als zu wenig präzise angesehen werden.

Die magnetische Analyse

Eine andere Möglichkeit der Vorauswahl ist dadurch gegeben, daß man sich direkt die ferromagnetischen Eigenschaften der Beimengungen zunutze macht. Als geeignete Methode hat sich die Trennung der ferromagnetischen Bestandteile der Probe durch verschieden starke magnetische Felder erwiesen. Wie die chemische Analyse ist auch dieses Verfahren ein-

fach durchzuführen und hat ebenfalls den Vorteil, daß nur eine geringe Menge des Gesteins (etwa 50 g und darunter) nötig ist, die sich leicht von einem Bohrkern abschlagen läßt, oder einem engbenachbarten Stück entnommen werden kann. Nachdem die Probe trocken auf genügende Feinheit (unter 0,2 mm Maschenweite) gemahlen wurde, wird sie nun bei verschiedenen Feldstärken der Magnetscheidung unterzogen.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der magnetischen Analyse in Prozenten der Gesamtsubstanz der Probe für dieselben 10 Bohrkern, die schon der chemischen Analyse unterzogen wurden, eingetragen. Wie man sieht, werden durch die Magnetscheidung bei den Feldstärken von 1500, 4000 und 7000 Oersted verschieden starke Anteile aus der Probe herausgezogen. Die Werte lassen eine gute Übereinstimmung mit der Orientierbarkeit erkennen. Um die Ergebnisse übersichtlicher zu gestalten, sind die Proben nicht willkürlich gereiht, sondern nach steigendem Prozentgehalt des Auszuges von 0 bis 4000 Oe numeriert. In derselben Reihenfolge sind die Ergebnisse in die Abb. 2 eingetragen und die zueinander gehörenden Punkte miteinander verbunden, um den Überblick zu erleichtern. Noch leichter als aus der Tabelle, ist aus der Abb. 2 zu ersehen, daß der Anteil an ferromagnetischem Material bei den orientierbaren Kernen höher liegt. Bereits der Auszug bei den Feldstärken 0 bis 1500 zeigt diese Tatsache. Besser ist dies noch für die Feldstärken 1500 bis 4000 Oe zu erkennen,

Tabelle 1

Ergebnis der chemischen Analyse: Prozentualer Eisengehalt der 10 Bohrproben

Kern Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eisengehalt in %	4.12	2.21	2.94	3.58	0.77	4.28	3.42	4.66	2.86	3.11

Tabelle 2

Ergebnis der Magnetscheidung: Der Anteil der Auszüge von magnetischem Material bei verschiedenen Feldstärken in Prozenten der Gesamtsubstanz. In der letzten Zeile sind für die orientierten Kerne die Stärken ihrer Signale in Millivolt angegeben

Feldstärken in Oersted	Name der Probe									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0 — 1500	0	0	0	0.05	0.09	0.35	0.30	0.10	1.70	0.50
1500—4000	0	0.05	0.06	0.06	0.02	0.21	0.50	4.7	3.3	10.4
4000—7000	21.4	3.48	2.21	12.1	0.18	14.7	6.7	8.7	5.9	7.1
m V							10	500	100	30

das heißt, daß der Anteil, welcher bei mittleren Feldstärken auf das Verfahren anspricht, schon eine konkrete Aussage gestattet. Für die Feldstärken 4000 bis 7000 Oe kann keine Gesetzmäßigkeit mehr gefunden werden. Sie zeigen lediglich im Vergleich mit den ebenfalls eingetragenen Werten der chemischen Analyse denselben Gang wie diese. Daraus kann geschlossen werden, daß bei diesen Feldstärken bereits die

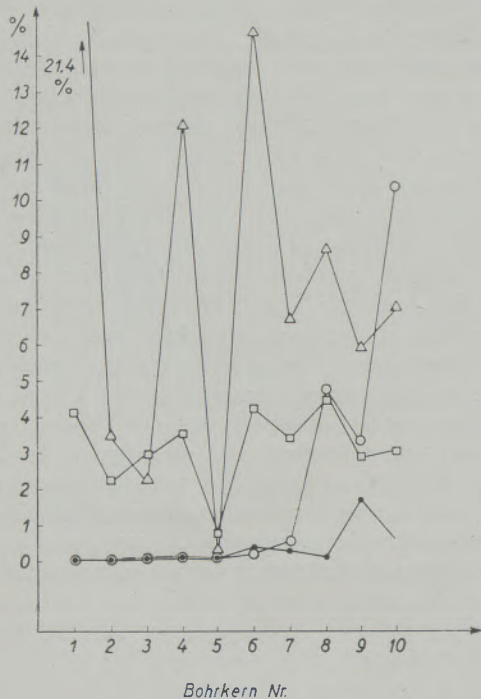


Abb. 2

Graphische Darstellung der Ergebnisse der Magnetscheidung aus Tabelle 2. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind ebenfalls eingetragen. Die zueinander gehörenden Punkte sind miteinander verbunden. Man erkennt das Ansteigen der Auszüge bei steigenden Feldstärken

paramagnetischen Eisenverbindungen herausgezogen werden, die ja auch in der chemischen Analyse mit erfaßt werden. Die hohen Feldstärken sind daher nicht geeignet.

Am deutlichsten zeigt sich der Effekt in Abb. 3, in der die Werte von 0 bis 4000 Oe (also jeweils die Summe aus Zeile 1 und 2 der Tabelle 2) eingetragen sind. In ihr sind nur noch zum Vergleich die Stärken der am Kathodenstrahloszillographen erzielten Signale eingetragen. Man erkennt aus ihr mit noch größerer Klarheit, daß es nur nötig ist, den Prozentgehalt von magnetischem Material bei dieser Feldstärke zu bestimmen. Die Grenze von der an die Kerne orientierbar sind, liegt bei 0,5 Prozent.

Diskussion des Ergebnisses

Das Ziel der Untersuchungen, nämlich eine einfache Methode zur Vorauswahl der Bohrkern zu finden,

die die Möglichkeit einer elektromagnetischen Orientierung ergeben und zugleich nicht orientierbare Kerne von vornherein auszuschalten, kann als erreicht angesehen werden. Natürlich läßt sich das Verfahren nicht mit der chemischen Analyse vergleichen, welche trotz ihrer Exaktheit weniger geeignet ist. Daß die Stärke des bei der Orientierung erzielten Signals nicht besser mit dem Gehalt an magnetischer Substanz übereinstimmt, hat verschiedene Ursachen. Einige von ihnen seien hier erwähnt. Erstens werden die magnetischen Einschlüsse durch das Mahlen nicht vollständig von den unmagnetischen Bestandteilen getrennt, so daß letztere bei der Magnetscheidung auch noch verschiedentlich mitgerissen werden.

Zweitens hat die Stärke der Magnetisierung, wie auch die Größe der ferromagnetischen Beimengungen, einen Einfluß auf die Stärke des resultierenden magnetischen Momentes.

Drittens spielt bei den Sedimenten die Art der Entstehung eine Rolle, da die Lage der magnetischen Körner zueinander bei sonst völlig gleichen Bedingungen bei paralleler Ausrichtung der Teilchen einen maximalen Wert, oder bei idealer Unordnung den Wert Null der Magnetisierung bewirken kann.

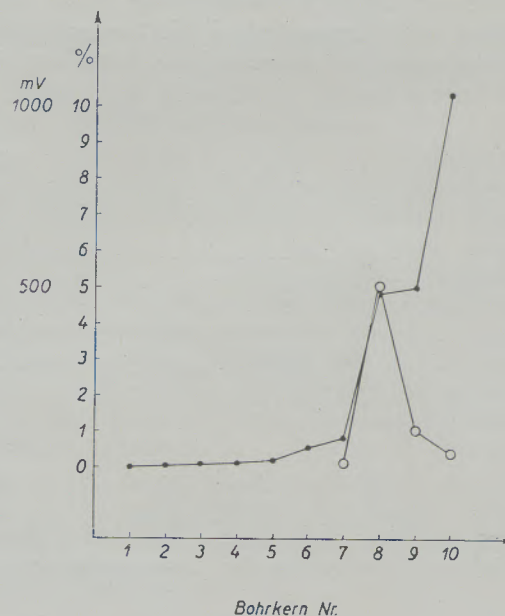


Abb. 3

Der Auszug bei 0—4000 Oersted und die Stärke des Signals bei orientierten Kernen

Die Anwendbarkeit des Verfahrens wird dadurch nicht beeinträchtigt, wohl aber ist es verständlich, daß die oben angegebene Grenze nicht als scharf angesehen werden darf, auch in dem Sinne, daß eine Verfeinerung des Orientierungsverfahrens sie noch unterschreiten könnte, so daß z. B. auch noch Kern 5 orientierbar wird.

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Beschreibung des elektromagnetischen Verfahrens zur Orientierung von Bohrkernen, welches darauf beruht, daß der schwach magnetische Bohrkern neben einer Spule rotiert, und so, ähnlich einem Wechselstromgenerator, in dieser einen Wechselstrom induziert, der zur Feststellung der magnetischen Polarität benutzt wird, werden zuerst die Ergebnisse der chemischen Analyse von zehn Proben diskutiert. Nachdem das chemische Verfahren für die Vorauswahl zu undeutliche Ergebnisse liefert, wird

eine mit dem Magnetscheider durchgeführte Methode beschrieben. Die bei verschiedenen Feldstärken erzielten Auszüge an magnetischen Bestandteilen zeigen vor allem bei einer Feldstärke von 4000 Oersted bei den orientierbaren Kernen ein deutliches Ansteigen. Oberhalb eines Gehaltes von 0,5 Prozent der Proben an magnetischem Material ist mit sehr großer Sicherheit zu erwarten, daß der Bohrkern orientiert werden kann.

Summary

Orientation of drilled cores is based on the principle, that a core of low magnetic properties rotates alongside a coil, thus inducing — similar to an alternator — an alternative current. This current is used for determining the magnetic polarity. Results of the chemical analysis of ten samples are discussed. Chemical methods gave too indistinct results for a preliminary selection; therefore a magnetic selection

was chosen which is described. The amount of magnetic particles obtained in magnetic fields of varying intensity showed a pronounced increase in cores serving for orientation, particularly at a field intensity of 4000 Oersted. To all probability it is possible, that a core can be used for orientation, if the samples contain more than 0,5 % of magnetic material.

Résumé

L'orientation des noyaux forés base sur le principe qu'un noyau à faibles qualités magnétiques tourne à côté d'une bobine induisant — analogue à un alternateur — un courant alternatif. Ce courant permet de déterminer la polarité magnétique. L'auteur discute les résultats de l'analyse chimique de 10 échantillons. Les résultats obtenus par les méthodes chimiques étant trop indistincts, on avait choisi une sélection magnétique. Cette méthode est

décrite. La quantité des particules magnétiques obtenue dans les champs magnétiques d'intensité différente montraient une augmentation de noyaux servant d'orientation particulièrement à une intensité du champ de 4000 Oersted. Il est possible qu'un noyau pourra servir d'orientation lorsque les échantillons contiennent plus de 0,5 % de matière magnétique.

Literaturverzeichnis

1. Lehrbuch der Geophysik, Herausg. von Beno Gutenberg. Berlin, Borntraeger 1926—1929.
2. Handbuch der Geophysik, Herausg. von Beno Gutenberg. Bd. 6, Lfg. 1. Berlin, Borntraeger 1931.
3. Haalck, H., Die magnetischen Verfahren der angewandten Geophysik. Berlin, Borntraeger 1927.
4. Haalck, H., Der Gesteinsmagnetismus. Leipzig, Akad. Verlagsges. Becker und Erler 1942.
5. Haalck, H., Lehrbuch der angewandten Geophysik. 1. Aufl., Berlin, Borntraeger 1934.
6. Haalck H., und H. Reich, Beiträge zur angewandten Geophysik. Berlin, Akad. Verlagsges. 1942.
7. Lynton, E. D., Laboratory orientation of well cores by their magnetic polarity. Bull. Am. Ass. Petr. Geol. 21 (1937) S. 580.
8. Meisser, O., Praktische Geophysik für Lehre, Forschung und Praxis. Dresden und Leipzig. Th. Steinkopff 1943.
9. Niggli, P., Gesteine und Minerallagerstätten. Bd. 1 und 2. Basel, Birkhäuser 1948—1952.
10. Reich, H., Angewandte Geophysik für Bergleute und Geologen. 25. Leipzig, Akad. Verlagsges. Becker und Erler 1933—1934.
11. Reich, H., und R. v. Zwerger, Taschenbuch der angewandten Geophysik. Leipzig, Akad. Verlagsges. Becker und Erler 1943.
12. Roberts, D. C., und E. R. Webb, Polar core orientation. Sperry-Sun Well Surveying Company. Philadelphia 1939.

Prämienlohngebung für eine Blechstrecke

Von Franz Katzianka und Karlheinz v. Tinti, Donawitz

(Beschreibung der Strecke; Auswirkung der bisherigen Entlohnung; Beschreibung des neu anzuwendenden Lohnsystemes; betriebswirtschaftliche Untersuchung der Strecke; Auswertung der Ergebnisse; Entwicklung der Arbeitsfaktoren; Rechenbeispiele der Prämienmittlung.)

(Description of roller train; effect of present wage system; description of a future wage system; investigation of economy of roller train; evaluation of the results; description of the components of calculation; examples of calculation of premiums.)

(Description d'un laminoir à tôles; l'effet du système actuel des salaires; description d'un système futur de calculer le travail salarié; examens de l'exploitation économique du laminoir à tôle; interprétation des résultats développement des facteurs de calcul; exemples de calcul des primes.)

A) Allgemeines (Abb. 1)

1. Die nachfolgende Untersuchung wurde in einem Blechwalzwerk des Baujahres 1900 angestellt, in welchem ein Lauth'sches Triogerüst ($D_1 = 850$ mm, $D_2 = 600$ mm, 65—68 Upm) in Betrieb ist. Auf diesem können Walzungen der verschiedenartigsten Dimensionen und Qualitäten, vom Mittelblech angefangen bis zu schweren Grobblechsorten und Breiten bis zu 2,7 m, durchgeführt werden. Der Strecke vorgeschaltet ist ein doppelschübiger Stoßofen von der Ofenbaugesellschaft Düsseldorf mit einer Leistung von 14 t/h, geheizt mit ungereinigtem Generatorgas, dessen Dimensionen, insbesondere in der Breite, von wesentlichem Einfluß auf den möglichen Satz sind.

Dem Walzensteller und Wippenführer stehen hydraulisch gesteuerte Bedienungseinrichtungen zur Verfügung, während das Zurechtrichten des Walzgutes von Hand aus erfolgt. Der Transport der Brammen und Blöcke wird von einem 5-t-Kran mit händisch zu bedienendem Zangengestänge bewerkstelligt. Der Strecke nachgeschaltet ist eine Warmrichtmaschine der Fa. Schulz und Goebel, Kalker Werkzeugmaschinenfabrik, deren Kapazität in jedem Fall die Streckenleistung nicht beeinträchtigt.

Die Strecke ist bei einem zweischichtigen Walzbetrieb, der auch mehrere Tätigkeiten in Dreischichtbesetzung erfordert, mit 76 Mann besetzt. Die Entlohnung erfolgte durch Bezahlung eines Grundlohnes plus einer Leistungsprämie für

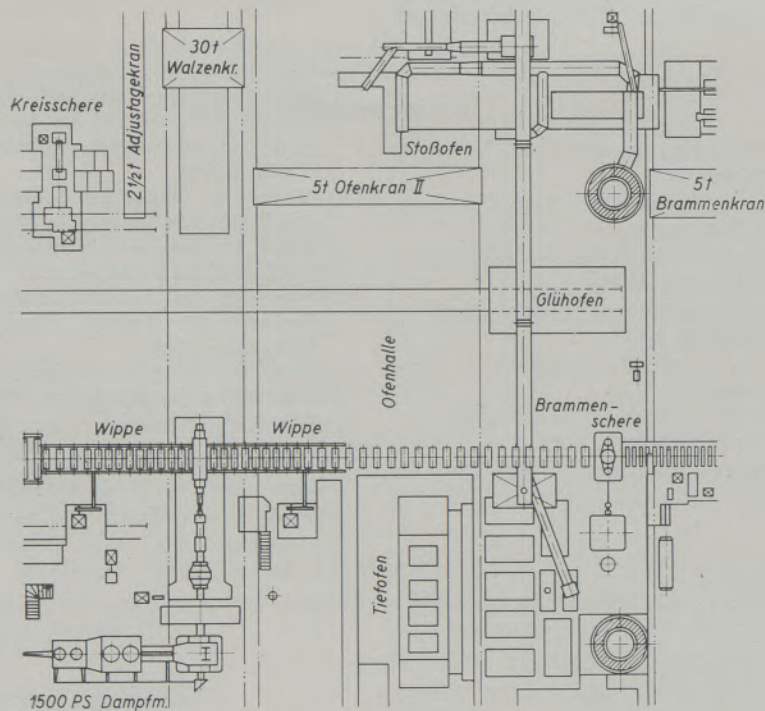


Abb. 1

Schematische Skizze der Blechstrecke

Erzeugungstonne pro Walzstunde, ausgedrückt in Groschen.

2. Die genannte Entlohnungsart hatte sich so lange bewährt, als sich der Auftragsstand in Qualität und Format in annähernd gleichen Grenzen hielt. Mit dem Beginn von größeren Schwankungen des Walzprogrammes ergaben sich auch große Differenzen in den Endverdiensten, da bei dem vorliegenden Entlohnungssystem gar keine Rücksicht auf die tatsächliche Arbeitsintensität genommen worden war und in ihrer Auswirkung „schwere Tonnen“ (Blokkeinsatz) die gleiche bezahlungsmäßige Gewichtung erfuhren, wie „leichte Tonnen“ (Brammeneinsatz). So sank ungerechtfertigterweise mit „leichtem Auftragsstand“ die Prämie trotz hoher Arbeitsintensität oder umgekehrt.

Außerdem brachte der starre Groschenzuschlag trotz der Grundlohnstufungen eine Nivellierung der Endlöhne, die dem Anreiz zur Leistungssteigerung hinderlich war.

Es war nun zu untersuchen, ob ein Prämien-system mit Ausweis des Leistungsgrades auf den formatbedingten Zeitbedarf Rücksicht nehmen und damit den Lohnfrieden sichern kann. Eine Änderung der bestehenden Einrichtungen und somit Rationalisierungsmaßnahmen auf dem Investitionswege auch im geringfügigen Ausmaße, sollte hiebei nicht in Betracht gezogen werden, da wegen des Alters der Anlage und aus gesamtwirtschaftlichen Überlegungen eine allfällige Stilllegung dieses Betriebes zum gegebenen Zeitpunkt zu erwarten ist.

B) Prämien-system

Es sollte das bereits in anderen Betrieben, wie Hochofen, Stahlwerken usw., eingeführte und bewährte Prämienlohn-system nach A. Feix in Anwendung gebracht werden. Das Wesentliche dieses Systems sei an dieser Stelle kurz dargestellt. Die Grundformel lautet:

$$LG = \frac{M \times AF}{Std.} = \frac{AW}{Std.}$$

Hierin bedeuten:

- LG . . . den in der untersuchten Zeiteinheit erzielten Leistungsgrad der Arbeitenden in Prozenten.
- M . . . die Menge des erzeugten Produktes in Stück bzw. in kg oder t.
- AF . . . den Arbeitsfaktor (vorgegebene Zeit), ausgedrückt in 1/100 Stunden je Einheit, oder der Arbeitswert bei der Grundleistung von 100 %.
- AW . . . den Arbeitswert, das ist das Produkt aus Menge mal Arbeitsfaktor.
- Std. . . die Prämienkopfstunden, das ist die Gesamtstundenanzahl aller an dieser Produktion in der untersuchten Zeit-

einheit Beschäftigten — auf der Basis des laut Arbeitsuntersuchung zugebilligten Mannschaftsstandes, abzüglich jener Kopfstunden, welche durch unverschuldete Stillstände (z. B. Stromausfall) angefallen sind.

Der Weg zum Arbeitsfaktor ist für die verschiedenen Produktionsarten auf Grund der unterschiedlichen Einflußgrößen auf die Vorgabezeit nicht immer der gleiche.

Die Ermittlung der Arbeitsfaktoren stellt die Hauptarbeit jeder Prämienlohngebung dar, wobei dem Erkennen der signifikanten Einflußgrößen auf die Erzeugungshöhe eine dominierende Bedeutung zuzumessen ist. Zweckmäßig zerlegt man die Arbeit in Teilvorgänge, stellt durch Arbeitsstudien oder aus Betriebsaufschreibungen die dazugehörigen Zeiten fest und bestimmt für jedes Kollektiv nach dem Gesetz der großen Zahlen im linearen oder logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz aus der Summenhäufigkeitslinie die Zentralwerte und die dazugehörigen Optimalwerte. Die Auswertung der Großzahluntersuchungen erfolgt vorteilhaft über Lochkarten durch Ablochung der Karten und Ordnen bzw. Summieren derselben, wodurch sich eine bedeutende Arbeitseinsparung ergibt. Die Kenntnis der Optimalwerte ist für den Betrieb von ganz besonderer Wichtigkeit, weil dadurch die Sollerzeugung für einen bestimmten Arbeitsplatz gegeben ist, so lange an der bestehenden Arbeitseinrichtung und am Arbeitsvorgang nichts geändert wird.

Erfahrungsgemäß kann ein normaler Arbeiter bei guter Zeitausnutzung ohne Überanstrengung einen Leistungsgrad erzielen, der ein Drittel über dem normalen liegt. Bei Gruppenarbeit an Maschinen kann aber die normale Erzeugung wegen der maschinellen Gegebenheiten nur durch Steigerung des manuellen Leistungsgrades, durch Verkürzung der Zwischenzeiten und daher nur um einen geringen Betrag gesteigert werden. Die Höhe der Steigerungsmöglichkeit des manuellen Leistungsgrades und damit der Erzeugung ist abhängig davon, wie groß die Maschinenzeit in Bezug auf die gesamte Stückzeit ist. Je größer der Maschinenzeitanteil ist, desto geringer ist die Möglichkeit der manuellen Leistungssteigerung und damit der Erhöhung der Erzeugung.

Auf Grund dieser Gegebenheiten erfolgt die Erstellung des Gruppenakkordes für Maschinenbedienung in der Weise, daß die Optimalwerte aller Teilvorgänge aus dem Wahrscheinlichkeitsnetz abgelesen, deren Summe bestimmt und dafür der Leistungsgrad von 140 % gesetzt wird. Aus der 140-prozentigen optimalen Erzeugung ergibt sich durch Division durch 1,4 die 100-prozentige Grundleistung und Erzeugung.

Wenn bei Gruppenarbeiten an Maschinen verschiedene verzögernde, sich unregelmäßig wiederholende Einflüsse auftreten, die von der Belegschaft nicht ständig beseitigt, sondern zeitweilig in Kauf genommen werden müssen, z. B. verschiedene Temperaturen des Einsatzgutes, Unregelmäßigkeiten im Zu- und Abtransport, wegen anderwärtiger Beschäftigung

des Kranes usw., so können der Gruppe diese in Kauf zu nehmenden Verlustzeiten in der Weise abgegolten werden, daß an Stelle des Akkordes eine Prämienbezahlung tritt. Für die 140-prozentige Optimalleistung werden 40 Prozent, für die 100-prozentige Grundleistung aber wegen der eingetretenen Behinderungen schon 20 Prozent Prämie bezahlt.

Wenn für die einzelnen Arbeitsplätze täglich für jede Schicht die erzielte Leistung vom Vortage und der Durchschnitt vom 1. des Monats bis inklusive Vortag errechnet und im Betrieb ausgewiesen wird, so sieht die Belegschaft täglich außer der ab 1. des Monats erzielten Durchschnittsleistung auch ihren am Vortag erzielten Leistungsgrad und damit ihren Verdienst und kann eventuell unterlaufene Fehler sofort reklamieren.

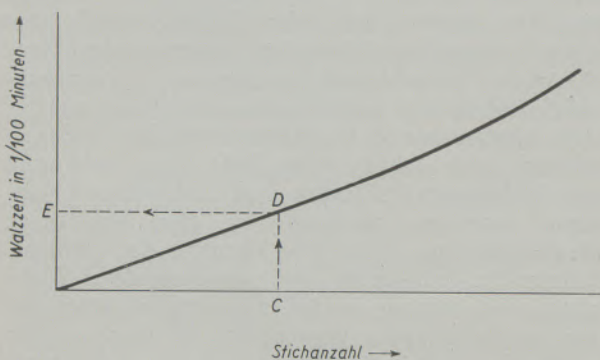


Abb. 2

Beziehung zwischen Walzzeit und Stichanzahl

Von Abb. 3 Stichanzahl C auftragen, auf Punkt D und bei Punkt E Walzzeit in 1/100 Minuten ablesen

Die Betriebsleitung wird durch den täglichen Leistungsausweis sofort auf Minderleistungen aufmerksam und kann eingetretene Mängel sofort beheben, bevor sie sich noch ungünstig auf die Monatserzeugung ausgewirkt haben.

Da die Arbeitsfaktoren die Zeit für die Erzeugung einer Mengeneinheit (kg, t, m, Stück) beim Leistungsgrad 100 sind, so ergeben sich für die einzelnen Dimensionen und Qualitäten wertvolle Unterlagen für die Planung und Kalkulation.

Weiters bringt dieses System den großen Vorteil, daß es sich selbst kontrolliert. Jede länger dauernde Überschreitung des Leistungsgrades von 140 % zeigt unmißverständlich an, daß sich im Produktionsablauf wesentliche Veränderungen ergeben haben müssen, welche die Vorgabezeit unmittelbar beeinflussen. Die Prämien Grundlagen entsprechen nicht mehr den tatsächlichen Verhältnissen und die Arbeitsfaktoren müssen gemäß den geänderten Arbeitsbedingungen neu erstellt werden.

In einer geeigneten Relation, z. B. der in Abb. 7 gezeigten, die tunlichst in allen Betrieben die gleiche sein soll, wird der erzielte Leistungsgrad in Prozent mit der auszuzahlenden Prämie in Prozent zum Grundlohn in Beziehung gesetzt.

C) Untersuchung der Blechstrecke

Zunächst wurde eine eingehende Ablaufstudie der gesamten Vorgänge durchgeführt und diese ergab die Erkenntnis, daß als signifikante Einflußgrößen die Höhenabnahme (Anfangsdicke — Enddicke) und die Breitung pro Stück in Frage kommen.

Andere Einflüsse wie z. B. Stahlqualität usw. sind nicht bedeutsam.

Weiters wurde der notwendige zuzubilligende Mannschaftsstand festgelegt. (Ablösefragen, Blindschichtbesetzung usw.).

Diese Einteilung wurde durch eine analytische Arbeitsplatzbewertung jeder Tätigkeit, nach der analytischen Arbeitsbewertungsmethode von A. Feix theoretisch untermauert (Schwere der Arbeit, Umwelteinflüsse wie Hitze usw. bezogen auf notwendige Ablösezeiten oder Erholung in Prozenten der Arbeitszeit).

Hierauf wurden in einer Großzahl von Zeitstudien auf Grund der Erkenntnisse der Ablaufstudien die Zeiten der verschiedenen Teilvorgänge bestimmt und sonstige notwendige Daten (Dimensionen usw.) für die nachfolgenden Auswertungen festgehalten.

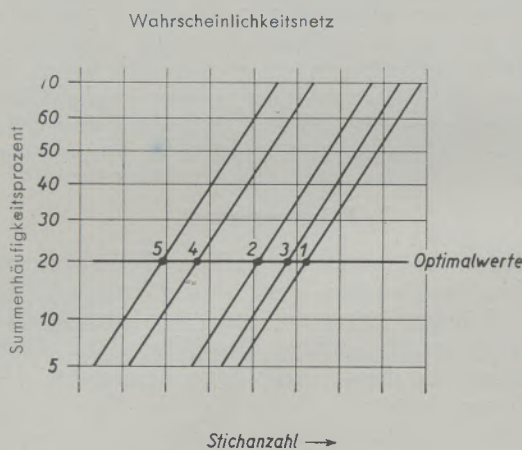


Abb. 3

Punkt 1 — 5 (Optimalwerte) in Abb. 4 eintragen
 Blechbreite 980 — 1369 mm
 Anfangsdicke 140 — 179 mm

D) Auswertung

1. Walzzeit pro Stück

Die in den Untersuchungen gemessenen Walzzeiten pro Stück von 3500 Blechen in verschiedenen Schichten und zu verschiedenen Zeiten wurden in Beziehung gesetzt zu den hiebei festgestellten Stichanzahlen und eine Kurve der Optimalwerte wurde graphisch bestimmt (Abb. 2).

Wegen der außerordentlich vielseitigen Möglichkeiten der Erzeugung der Blechstrecke (etwa 11.000 Varianten) mußten sowohl die Anfangsdicke der zur Walzung kommenden

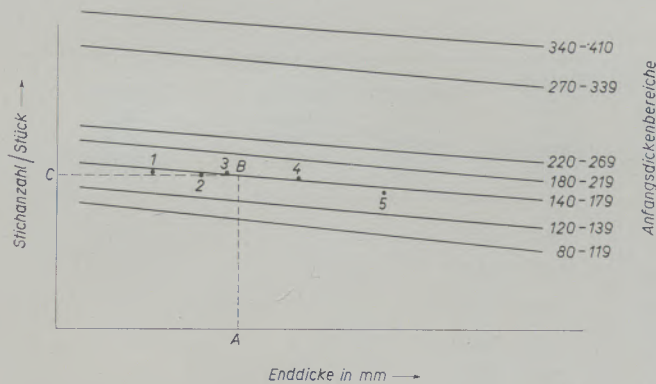


Abb. 4
 Von Enddicke A auf Punkt B und bei Punkt C
 Stichanzahl/Stück ablesen
 Blechbreite 980 — 1369 mm

Blöcke und Brammen, die Enddicke der fertig gewalzten Bleche als auch deren Breite in Bereiche zusammengefaßt werden.

Die gewählten Bereiche sind:

- Anfangsdicke 80—119, 120—139, 140—179, 180—219, 220—269, 270—339, 340—410.
- Enddicke 3—5, 5—10, 10—20, 20—40, 40—70, 70 und mehr.

Blechbreite 500—699, 700—979, 980—1369, 1370—1919, 1920—2700.

Diese Bereichseinteilung ergibt noch immer 210 Möglichkeiten.

Zunächst wurden die Optimalwerte der in Frage kommenden Stichanzahlen für die oben angeführten Bereiche ermittelt (Abb. 3). Daraus wurden dann Kurven entwickelt, welche die Beziehung zwischen Stichanzahl pro Stück und Enddicke für gegebene Anfangsdicken- und Blechbreitenbereiche ersehen lassen (Abb. 4). Als wesentliche Erleichterung zur Bestimmung des Kurvenverlaufes diente die Überlegung, daß bei Anfangsdicke gleich Enddicke die Stichanzahl und die Walzzeit Null sein muß und daher die entsprechenden Kurven bei dem Punkt Enddicke gleich Anfangsdicke die Abszissenachse schneiden müssen. Mit Hilfe der Abb. 2 wurden die gewonnenen Stichanzahlkurven (Abb. 4) in solche umgezeichnet, welche unmittelbar die Walzzeit pro Stück (Abb. 5) für die verschie-

denen Bereiche ablesen lassen. Auf Grund des flachen Verlaufes dieser Kurven wurden diese noch nach Enddickenbereichen linear mit Stufenabfall (Abb. 6) geführt. Mit Ermittlung dieser Werte, nämlich Walzzeit in 1/100 Minute pro Stück, war der erste Schritt zum Aufbau der Arbeitsfaktoren getan.

Die Kontrolle, daß während der Zeitaufnahmen nicht von der Mannschaft bewußte Verzögerungen bewerkstelligt wurden, geschah in der Art, daß erstens nicht die Walzzeit, sondern vor allem die Stichanzahl pro gleichartiges Stück miteinander verglichen wurde, wobei starke Abweichungen sofort aufgefallen wären. Zweitens wurde das Anzeigergerät des Walzenstellers beobachtet, so daß kontrolliert werden konnte, ob die Kurve der Querschnittsabnahme bei gleichartigen Stücken annähernd dieselbe ist.

2. Zwischenzeit pro Stück

Außer der reinen Walzzeit entstehen zwischen Walzungsende des vorhergehenden Bleches und Walzungsbeginn des neuen Blockes betriebsbedingte Zwischenzeiten. Diese sind um so größer, je größer das Anfangsformat und damit die Anfangsdicke ist. Der Grund hierfür ist, daß einerseits die Walzen sich nach jedem Blech etwas abkühlen müssen und die Erwärmung um so größer ist, je größer die Berührungsfläche zwischen Blech und Walze und je länger die

Abb. 5
 Auf Ordinate Walzzeit/Stück E von Abb. 2
 und auf Abszisse Enddicke A von Abb. 4 auftragen,
 Schnittpunkt F ergibt Walzzeit/Stück für diese Enddicke
 Blechbreite 980 — 1369 mm

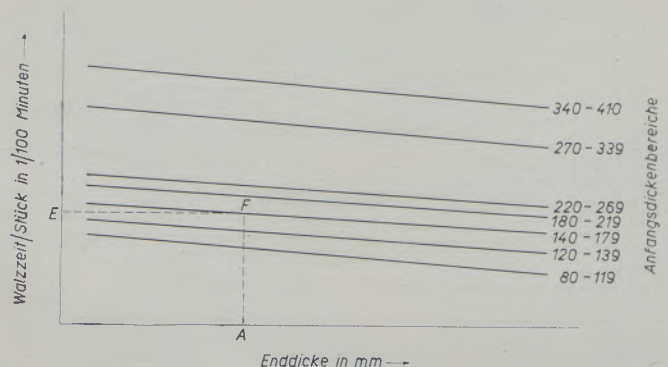


Tabelle 1

Anfangs- dicken- bereich in mm	Blech- breiten- bereich in mm	End- dicken- bereich in mm	An- zahl Stück	Arbeits- faktor in h/100 pro Stück	Gesamt- verf. Kopf- std.	Still- stände in Min.	Ursache des Still- standes
340—410	1370—1919	20—40	1	734			
340—410	1920—2700	10—20	4	885			
270—339	1920—2700	5—10	6	562			
270—339	1920—2700	10—20	9	548			
180—219	980—1369	5—10	2	285			
180—219	1370—1919	5—10	3	309			
180—219	1920—2700	5—10	41	326			
140—179	1920—2700	3— 5	4	265			
120—139	1370—1919	3— 5	23	227			Rep. Antriebs- gestänge
80—119	980—1369	3— 5	2	180	300	35	Einlauf- wippe
1	2	3	4	5	6	7	9
aus Betriebsaufschreibung				aus Tabelle	aus Betriebsaufschreibung		
Sp. = Spalte							

Einwirkungsdauer ist. Andererseits dauert die Manipulation zwischen Stoßofen und Einlaufwippenrollgang bei größeren Blöcken länger, da diese nicht zu früh den Stoßofen verlassen dürfen, um unnötige Temperaturverluste beim eventuellen Warten zu vermeiden. Weiters benötigt das vorsichtiger Absenken auf den Einlaufwippenrollgang bei den größeren Blöcken mehr Zeit als bei den leichten Brammen.

Aus den Zeitaufnahmen wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen Anfangsdicke und Zwischenzeit gefunden und für den Aufbau der Arbeitsfaktoren verwendet.

3. Ofenkapazität

Schon bei der Ablaufstudie und später bei den Zeitstudien wurde es offensichtlich, daß bei

den gegebenen Verhältnissen im Dauerbetrieb nur zweischichtig mit vierstündiger Walzpause zwischen den Walzschichten zu fahren ist, da diese 4 Stunden dringend für das Aufheizen des schweren Satzes im Stoßofen benötigt werden. Die zu geringe Ofenkapazität wurde jeweils besonders offenbar, wenn es betrieblich notwendig wurde, drei Schichten hintereinander zu walzen. Bereits in der zweiten, spätestens in der dritten Walzschicht, trotz leichten Satzes (gut durchwärmbar), waren Hitzepausen notwendig.

Die Ofenkapazität für den theoretischen Einsatz von gleichartigen Blöcken bzw. Brammen wurde errechnet. Dabei wurde festgestellt, daß man bei dem tatsächlich zur Verwendung gelangenden gemischten Satz (Ausnützung der Herdoberfläche) einen ofenkapazitätsbedingten

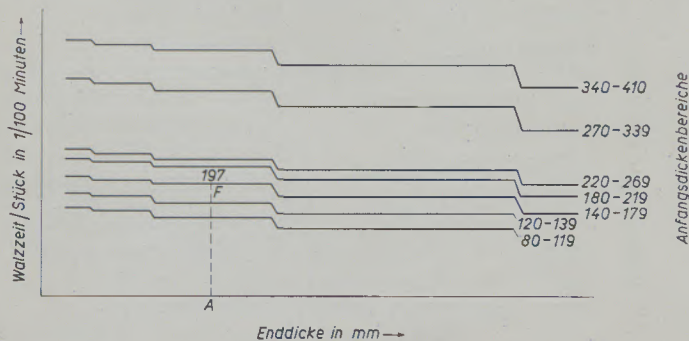


Abb. 5 wegen flachen Verlaufes der Walzzeitlinie, in Enddickenbereiche zusammengefaßt
Blecbreite 980 — 1369 mm

Abb. 6

27. März 1956, Schicht II, 18 bis 2 Uhr

Absetzb. Stillstands-Kopfstd.	Prämienkopfstd.		Arbeitswert			Leistungsgrad		Prämie in %	
	am Tag	ab 1. des Monats	einzeln	am Tag	ab 1. des Monats	am Tag	ab 1. des Monats	am Tag	ab 1. des Monats
			734						
			3540						
			3372						
			4932						
			570						
			927						
			13366						
			1060						
			5221						
22,04	277,96	6771,24	360	34.082	808.486	122,6	119,4
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Spalte 7x38 60	Spalte 6 Spalte 10	Spalte 11 ≥ Spalte 11	Sp. 4 x Sp. 5	Σ Sp. 13	Σ Sp. 14	Sp. 14 : Sp. 11	Sp. 15 : Sp. 12	aus Tabelle	

Zuschlag in linearer Abhängigkeit von der Anfangsdicke im Arbeitsfaktor berücksichtigen muß. Rein betrieblich wird dieser geringen Ofenkapazität dadurch Rechnung getragen, daß im Stoßofen zuerst der schwere Satz eingesetzt wird, der durch die vier Stunden dauernde Walzpause am längsten Hitze bekommt und dann langsam abfallend sich der Satz bis zu den leichtesten Brammen verringert.

4. Verlustzeiten

Bei der Ablaufstudie wurde festgestellt, daß als betriebsbedingte Verlustzeiten, die sich gesetzmäßig ständig wiederholen, nur das Gleich-

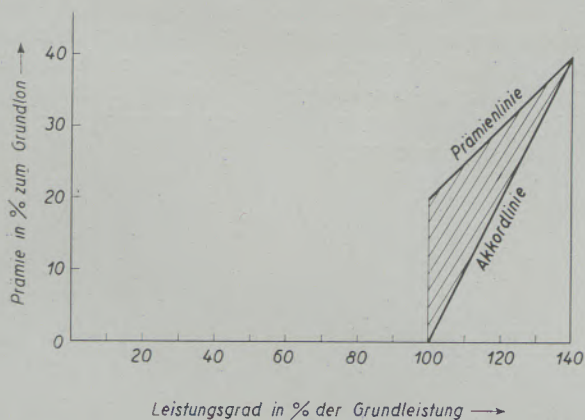


Abb. 7

Beziehung zwischen Leistungsgrad und Prämie in %

stellen der Mittelwalze und der Streckenschmieren auftreten. Daher wurde nur der Wert dieser Verlustzeiten in den AF eingebaut. Alle anderen anfallenden betriebsbedingten Verlustzeiten sind durch die Betriebsaufzeichnungen zu erfassen und werden in der schichtweisen Prämienabrechnung berücksichtigt.

5. Entwicklung der Arbeitsfaktoren

In folgendem wird ein Beispiel des Aufbaues von einem der 210 Arbeitsfaktoren gegeben.

Anfangsdickenbereich 140—179 mm (Bramme)

Blechbreitenbereich 980—1369 mm

Enddickenbereich 10—20 mm

Walzzeit lt. Abb. 6 197 1/100 Min. pro Stück

Zwischenzeit (s. Pkt. 2) 56 1/100 Min. pro Stück

253 1/100 Min. pro Stück

Kein ofenbed. Zuschlag 0

+ 4,2 % (20 Min. Mittelwalze gleichstellen und Schmieren

der Strecke). 10,63 1/100 Min. pro Stück

263,63 1/100 Min. pro Stück

Umrechnung in 1/100 Stunde

pro Stück . . . 4,394 1/100 Stunde/Stück

Streckenarbeits-

faktor = 4,394

1/100 Stunden pro Stück

Laut Besetzungsplan sind 76 Mann mit je einer 8-Stunden-Schicht innerhalb 24 Stunden festgelegt. Das ergibt 608 Kopfstunden pro Tag (24 Stunden).

In gleicher Weise sind 2 Walzschichten zu je 8 Stunden innerhalb 24 Stunden eingeteilt, was somit 16 Streckenstunden pro Tag (24 Stunden) ergibt.

Somit entsprechen 608 Kopfstunden 16 Streckenstunden bzw. eine Streckenstunde ist gleich $608 : 16 = 38$ Kopfstunden.

Der Mannschaftsarbeitsfaktor ist daher gleich dem Streckenarbeitsfaktor mal 38.

$$4,394 \times 38 = 166,97 \text{ 1/100 Stunden je Stück.}$$

Rückrechnung auf Grundleistung ($\times 1,4$), da die Zeiten Optimalwerte sind und einem Leistungsgrad von 140 entsprechen. $166,97 \times 1,4 = 233,76 \text{ 1/100 Stunden je Stück.}$

$$\text{Arbeitsfaktor} = 234,0 \text{ 1/100 Stunden je Stück.}$$

6. Rechenbeispiel

In Tabelle 1 ist ein Beispiel der Errechnung des Leistungsgrades und der Prämie in Prozenten angeführt.

Für die betrieblichen Aufschreibungen wurden übersichtliche Formulare entwickelt. Zur Kontrolle der gesamt verfahrenen Stunden werden dieselben jeweils mit dem Lohnbüro abgestimmt. Der täglich erzielte Leistungsgrad beider Walzschichten wird täglich durch Aushang bekanntgegeben.

Zusammenfassung

Für ein Blechwalzwerk älterer Bauart wird die Prämienlohngebung nach der Methode A. Feix, welche gleichzeitig näher besprochen wird, in ihren einzelnen Phasen, beginnend von der Ablaufstudie über die Zeitstudie, die Auswertung derselben, die Erstellung der Arbeitsfaktoren, bis zur übersichtlichen täglichen Abrechnung beschrieben.

Durch die Neufassung der Prämierung konnten bestehende Ungerechtigkeiten beseitigt werden. Es wurden Arbeitsfaktoren (Zeitvorgaben) ermittelt, welche dem tatsächlichen Zeitaufwand für alle signifikanten Einflußgrößen gerecht werden. Eine Lohnbefriedigung sowie eine Leistungssteigerung waren die unmittelbare Folge.

Summary

Calculation of a premium bonus according to method of A. Feix is discussed in connection with a plate mill of somewhat antiquated design. Mr. Feix's method is evaluated in its various stages, a detail of the components of calculation is followed by the description of a lucidly arranged daily account.

By this new method a certain existing injustice could be eliminated. Components of calculation (time elements) were determined, which also take into account every factor that might influence the amount of time consumed. It is expected that this system might result in a stability of wages combined an increased output.

Résumé

Le calcul des primes et salaires suivant la méthode de M. A. Feix, près d'un laminoir à tôle d'une construction plus vieille est discuté. Toutes les phases de cette méthode sont évaluées. Un décompte journalier permettant une facile orientation est décrit.

L'utilisation de cette méthode éliminera une certaine injustice actuelle du calcul des salaires. Les composantes du calcul prenant en considération tous les facteurs qui pourraient influencer les phases et durée du travail effectué sont déterminées. Une stabilité de salaire accompagnée d'une augmentation de la production en résulteront.

Über Widerstandsthermometer aus Halbleitern

Von F. Trey, Leoben

(Widerstandsthermometer auf Halbleiter-Basis haben jetzt auch in der Technik Eingang gefunden; die grundlegenden Erscheinungen der Halbleiter-Leitung sind von John Bardeen und William Shockley an Ge und Si geklärt worden; es werden Angaben über Herstellung und Empfindlichkeit von zehn für Temperaturmessungen geeigneten Halbleitern gebracht und deren Anwendungsmöglichkeiten auch auf anderen Gebieten erwähnt.)

(Resistance thermometers based on the characteristics of the semiconductors are now in use for technical purposes; the fundamental principles of the conductivity of semi-conductors were investigated by John Bardeen and William Shockley for Ge and Si; the production of ten semi-conductors which are suited for thermometers, their sensitivity is discussed together with the possibility of their use in other domains.)

(La technique utilise actuellement des thermomètres à résistance qui se basent sur les caractéristiques des semi-conducteurs; MM John Bardeen et William Shockley ont déterminé le phénomène fondamental de la conductivité de semi-conducteurs en ce qui concerne Ge et Si; l'auteur discute la production de dix semi-conducteurs convenables pour le mesurage de températures, leur sensibilité ainsi que leur utilisation dans d'autres domaines.)

Bis vor kurzem benutzte man zur Herstellung von Widerstandsthermometern ausschließlich Metalldrähte. Der Widerstand von Metallen nimmt linear mit der Temperatur zu — $R_t = R_0 (1 + \alpha t)$ —. Der Temperaturkoeffizient α variiert zwischen $0,17 \cdot 10^{-3}$ pro Grad (Mn) und $6,7 \cdot 10^{-3}$ pro Grad (Ni). Die relative Widerstandsänderung der Metalle — $(R_t - R_0) / R_0$ — erreicht daher höchstens 0,7 % pro Grad. Demgegenüber nimmt der Widerstand von Halbleitern erstens mit steigender Temperatur ab und zweitens ändert sich ihr Widerstand nicht linear, sondern exponentiell mit der Temperatur — $R_T = A \cdot e^{c/T}$ —. Hier bedeutet T die absolute Temperatur und A, sowie c sind zwei Materialkonstanten. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit haben die Halbleiter im allgemeinen keinen konstanten Temperaturkoeffizienten (1); die relativen Widerstandsänderungen nehmen mit zunehmender Temperatur ab, sind aber dafür in weiten Bereichen bis zu zehnmal größer, als die der Metalle. Man hat Halbleiter hergestellt, deren relative Widerstandsänderung 5 % und mehr je Grad beträgt. Da die Halbleiter außerdem einen größeren spezifischen Widerstand haben als die Metalle, können die Dimensionen der temperaturempfindlichen Testkörper aus meßtechnischen Gründen viel kleiner sein als die Ausmaße der Metallthermometer. Es ist sogar gelungen, so kleine Halbleiterthermometer zu erzeugen, daß man mit ihnen die Temperaturdifferenzen an verschiedenen Stellen von Blättern lebender Pflanzen messen konnte. Schließlich vertragen die Halbleiterthermometer, auch „Thermistore“^(*) genannt, sehr hohe Temperaturen, da sie aus Stoffen mit hohen Schmelzpunkten, meist Oxyden, hergestellt werden. So können z. B. Widerstände aus Sinterkorund (Al_2O_3) zum Regeln von Öfen, die mit Stromtoren (2) gesteuert werden, verwandt werden. Ihre Verwendungsmöglichkeiten in der Technik sind überhaupt sehr mannigfaltig.

Es ist daher anzunehmen, daß die Halbleiter mit der Zeit die metallischen Widerstandsthermometer für viele Zwecke ersetzen werden.

Bevor wir zur Beschreibung der Oxyd-Widerstandsthermometer und deren Herstellung übergehen, sollen zuerst die beiden wichtigsten Halbleiter-Elemente, das Germanium (Ge) und das Silizium (Si), kurz besprochen werden, da ihre Halbleitereigenschaften am besten untersucht und daher auch am besten bekannt sind. Die amerikanischen Forscher John Bardeen und William Shockley haben ja unlängst gerade für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet den Nobelpreis für Physik erhalten.

Bei allen Halbleitern kommt es zunächst darauf an, die Ausgangsstoffe chemisch möglichst rein zu erhalten. Man hat z. B. beim Si Reinheitsgrade bis zu 10^{-8} erreicht; d. h., daß bei diesen Präparaten auf 100 Millionen ihrer Atome erst ein Fremdatom kommt und man könnte es 99,999.999 Si nennen. Fremdatome, auch vereinzelt, verursachen Gitterstörungen, die gleich über viele Atomabstände reichen. Sie beeinflussen die Eigenschaften der Stoffe daher sehr stark und in fast unübersichtlicher Weise: einzelne Fremdstoffe sind befähigt, die Anzahl der freien Elektronen zu vergrößern, die meisten Fremdstoffe aber absorbieren Elektronen und stören die Fortbewegung der restlichen freien Elektronen, indem jedes der Fremdatome viele Versetzungen im Gitter erzeugt. Wir sehen daher zunächst, um eine Übersicht im Großen zu gewinnen, von der Mitwirkung jeglicher Fremdstoffe ab und fassen nur ganz reines Si bzw. Ge ins Auge. Durch Extrapolation (4) bei der Annäherung an die höchsten Reinheitsgrade und durch theoretische Überlegungen kommt man zu folgenden Angaben für idealreines Si und Ge (Tabelle 1).

In der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur sind Si und Ge vollkommene Isolatoren, wie es der Diamant auch noch bei höheren Temperaturen ist: alle 4 sogenannten Valenzelektronen in der äußersten Schale ihrer Elektronenhüllen werden, wie in allen Diamantgittern, für die gegenseitige Bindung der Atome durch Elektronenpaare ausgenutzt, da jedes Atom in der Mitte eines regelmäßigen Tetraeders aus 4 Atomen angeordnet ist. Erst bei höheren Temperaturen können einzelne dieser Elektronen infolge der Wärmebewegung der Atome einen so

^{*}) Thermally sensitive resistor.

Tabelle 1

	Si	Ge
Atomgewicht	28,06	72,60
Dichte in g/ccm	2,40	5,35
Gitterkonstante in Å („Diamantgitter“) bei 20° C	5,41937 (3)	5,64585
Spez. Widerstand in Ohm cm (20° C)	300 000	60
Zur Erzeugung von Leitungs- trägern erforderliche Energie E in eV	1,12	0,76
Relative Änderung der Eigen- leitung in % pro Grad bei 20° C	15%	10%
Zahl der Atome im ccm (Atomdichte)	$5,0 \cdot 10^{22}$	$4,5 \cdot 10^{22}$

großen zusätzlichen Energiebetrag erhalten, daß sie neben ihrer Verwendung als Bindungselektronen auch noch zur Aufnahme von Bewegungsenergie aus einem elektrischen Felde befähigt werden. Man sagt, die Elektronen werden aus dem Valenzband der Energie in das Leitungsband gehoben. Dazu sind, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, bei Ge und Si verschiedene große Energiebeträge E (auch Aktivierungsenergie genannt) erforderlich, nämlich 0,76 eV für das Ge und 1,12 eV beim Si ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$). Diese E-Beträge, dividiert durch die Boltzmann-Konstante $k = 1,4 \cdot 10^{-16} \text{ erg/Grad} = 0,87 \cdot 10^{-4} \text{ eV/Grad}$, liefern die Konstanten $c = \frac{E}{k}$ in der

Formel $R = A \cdot e^{c/T}$. Mit steigender Temperatur wird der Exponent kleiner und der Widerstand nimmt ab; man berechnet also auf diesem Wege indirekt die Zunahme der Anzahl der Elektrizitätsträger bei der Erwärmung. Dabei ist noch zu beachten, daß an jeder Stelle, an der ein Elektron aus seinem Bindungszustand herausgehoben wird, im Gitter eine Defekt- oder Fehlstelle zurückbleibt. Diese Fehlstellen vermögen sich unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes ebenso wie die Elektronen im Gitter zu verlagern (5). Sie wandern aber durch das Atom-

gitter in der entgegengesetzten Richtung und verhalten sich also wie „positive Elektronen“. Bei der durch Erwärmung idealer Kristalle hervorgerufenen Leitfähigkeit, die man zum Unterschied von der durch Fremdatome verursachten Leitfähigkeit „Eigenleitung“ nennt, entstehen somit bei jedem Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband immer gleich 2 El-Träger: ein negatives freies Elektron und ein positives Defekt- oder Lochelektron. Um von den erwähnten Größen eine zahlenmäßige Vorstellung zu geben, haben wir (Tabelle 2) die Werte der Konstanten und die Zahl der Elektrizitätsträger in ccm für $T = 300 \text{ Grad abs.}$ berechnet.

Den spezifischen Widerstand erhält man aus Messungen; auch die Beweglichkeit μ muß experimentell (Hall-Effekt) bestimmt werden. Dann ergibt sich für die Leitfähigkeit die Beziehung $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$, in der e die Elektronenladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coul}$ bedeutet. So kommt man zu einer angenäherten Bestimmung der Zahl der Ladungsträger, die sich bei Ge im Vergleich mit der Atomzahl im ccm ($4,5 \cdot 10^{22}$) als sehr klein erweist; von 2 Milliarden ($2 \cdot 10^9$) Atomen ist nur bei einem Atom eines seiner 4 Valenzelektronen in das Leitungsband gehoben.

Tabelle 2

	Si	Ge
Die Konstante c in 1/Grad	12800	8700
Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,016
Mittlere Beweglichkeit μ in cm^2/Vs	1200	2700
Anzahl d. El-Träger $n = \sigma/\mu$ im ccm	$1,7 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^{13}$
Anzahl der gehobenen Elektronen im ccm	$8,5 \cdot 10^9$	$1,85 \cdot 10^{13}$

Der geschilderten Eigenleitung der Stoffe überlagert sich nun die Fremdleitung, welche durch im Gitter eingelagerte Fremdatome verursacht wird. Diese Erscheinung kompliziert die Vorgänge in hohem Maße. Es kann hier nur angedeutet werden, worin diese Komplikationen bestehen. Der Einfluß verschiedener Beimengungen ist sehr verschieden; bei einer so minimalen Beimischung (Reinheitsgrad 10^{-8}), mit der hier gerechnet werden muß, ist die Anzahl der Fremdatome schwer faßbar, ja selbst ihre Art läßt sich nicht immer angeben. Bei Anwesenheit von bestimmten Fremdatomen im Gitter ist die für den Übertritt der Elektronen in das Leitungsband erforderliche Energie geringer als im reinen Gitter; sie beträgt beiläufig nur 0,05—0,1 eV. Eine Verkleinerung dieses Energiebeitrages um das 10-fache zum Beispiel bedeutet aber eine Steigerung der Größe der e -Potenz um einen Faktor $e^{10} = 22.000(!)$. Einer solchen Vermehrung der Leitungsträger wirkt jedoch wieder die erhöhte Rekombination der positiven und negativen Träger entgegen. Diese kurzen Bemerkungen müssen genügen, um das Verständnis für die Vorgänge in der Halbleiter-Verbindung vorzubereiten und zu zeigen, wie sehr man hier noch auf experimentelle Angaben angewiesen ist.

Wir gehen nun zur Beschreibung der verschiedenen Halbleiterwiderstände über, welche man bisher erprobt hat, ohne jedoch eine erschöpfende Aufzählung anzustreben; doch sollen auch ältere Versuche (6) berücksichtigt werden.

1. CuO . Das pulverförmige Kupferoxyd wird durch Reduktion von CuSO_4 (100 g in 400 ccm Wasser) mit NaOH und KOH (40 g NaOH in 200 ccm H_2O und 56 g KOH in 980 ccm H_2O) bei 90°C in etwa 25 Min. als schwarzbrauner Niederschlag erhalten, gewaschen und bei 60°C getrocknet. Dann wird es mit 100 kp/cm² gepreßt und bei verschiedenen Temperaturen (500 — 900°C) gesintert. Diese Wärmebehandlung ist für die Eigenschaften der Präparate von ausschlaggebender Bedeutung. Auch die Zeit der Erwärmung (30—120 Min.) beeinflußt das Ergebnis stark. Als Beispiel sei erwähnt, daß gleich hergestellte und dimensionierte Kupferoxydpräparate in 30 Min. bei einer Sinter-Temperatur von 500°C einen spezifischen Widerstand von $\rho = 9$ Ohm cm hatten, dagegen bei 850°C einen spezifischen Widerstand von $\rho = 156.000$ Ohm cm erreichten. Man erkennt daraus, wie erstaunlich groß die Mannigfaltigkeit solcher Präparate ist: man kann mit einer Preßform durch Wahl der Sinter-Temperaturen nach Wunsch ganz verschiedene Widerstände herstellen. In einzelnen Fällen empfiehlt es sich, die Präparate einem Alterungsprozeß durch wiederholte Erwärmung zu unterwerfen, damit sich bei der Verwendung ihre Eigenschaften nicht mehr ändern. Die relative Widerstandsänderung solcher Präparate liegt bei $\alpha = -2,6\%$ pro Grad.
2. UO_2 . Für Urandioxyd wird als Ausgangsmaterial $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ verwandt. Beim Entwässern erhält man ein gelb bis braunes Pulver, das aus

UO_3 oder U_3O_8 und UO_3 besteht. Beim Erwärmen in Luft geht das zu den Isolatoren gehörende U_3O_8 in UO_2 über, welches als relativ guter Leiter bekannt ist. Sintert man die Präparate 5 Min. bei 900°C , so erhalten sie einen spezifischen Widerstand von $\rho = 0,77$ Ohm cm, der bei längerem (80 Min.) Sintern auf $\rho = 0,44$ heruntergeht. Bei Abwesenheit von Sauerstoff, also z. B. beim Sintern im Wasserstoff, sind die Widerstände bis 50% größer, doch zerfallen sie dann leicht an der Luft.

Die Dimensionen der Präparate betragen 1,2x4x18 mm. Bemerkenswert ist, daß die Veränderungen mit der Erwärmungszeit so regelmäßig erfolgen, daß man umgekehrt aus der Veränderung des Widerstandes auf die Dauer der Erwärmung schließen kann (Zeitrelais). Der mittlere Temperaturkoeffizient beträgt $\alpha = -3,2\%$ pro Grad.

3. CuO und Mn_3O_4 . Chemisch reines $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ wird in Lösung mit verschiedenen Mengen wasserfreiem MnSO_4 bei 80°C vermischt und mit Ammoniak (5n) gefällt. Man erhält ein komplexes Cu-Salz blauer Färbung, das wie üblich abfiltriert, gewaschen, getrocknet, gepreßt und gesintert wird. Diese Präparate zeichnen sich durch zwei auffallende Eigentümlichkeiten aus. Erstens haben sie von 5—60% Mn_3O_4 einen unveränderlichen spezifischen Widerstand von nur 5 Ohm cm, während sie außerhalb dieses Gehaltbereiches wiederum einen fast konstanten spezifischen Widerstand von etwa 10 Millionen Ohm cm besitzen. Und zweitens gibt es beim Sintern zwei Temperaturgebiete, innerhalb deren die spezifischen Widerstände der Präparate geringfügig mit der Sinter-Temperatur variieren: von 500° — 700°C erhält man Präparate mit $\rho = 22$ Ohm und zwischen 800°C und 1000°C annähernd $\rho = 4,5$ Ohm cm. Infolgedessen kann man gewünschte Präparate erhalten, ohne die Sinter-Temperatur, wie bei den anderen Stoffen, genau einhalten zu müssen. Der Koeffizient α liegt bei $\alpha = -3\%$ pro Grad.
4. $\text{TiO} + \text{MgO}$. Als Ausgangsprodukt dienen die im Handel geführten Oxyde, die gepreßt und 30 Min. in H_2 gesintert werden. Als Beispiel sei ein Präparat aus 2 Mol $\text{TiO} + 1$ Mol MgO erwähnt, das seinen Widerstand von $R = 1590$ Ohm cm bei 21°C auf 485 Ohm cm bei 140°C verringert. Die mittlere relative Widerstandsänderung betrug also in diesem Falle $\alpha = -0,9\%$ pro Grad.
5. Ag_2S . Das Schwefelsilber gewinnt man am besten durch Ausfällen aus einer Silbernitratlösung mit H_2S . In diesem Falle kommt man mit Pressen ohne nachfolgendes Sintern aus. Das Schwefelsilber besitzt eine besonders hohe Temperaturempfindlichkeit: ein bei 16°C 90.000 Ohm betragender Widerstand nahm bis zu 835 Ohm bei 107°C ab, er wurde also bei einer Temperaturänderung von nur 91°C rund 100-mal

kleiner. Leider ist es nicht gelungen, solche Veränderung reversibel zu gestalten, da sich bleibende Änderungen einstellen. Man arbeitet, um Polarisationserscheinungen zu vermeiden, in diesem Falle mit Wechselstrom.

6. Al_2O_3 . Das eingangs erwähnte Sinterkorund ist ebenfalls ein keramischer Stoff mit hoher Temperaturempfindlichkeit. In diesem Fall ergeben sich besondere Schwierigkeiten bei der Herstellung der Kontakte. Während man bei den übrigen Widerstandspräparaten mit den gebräuchlichen Verfahren der elektrolytischen Versilberung oder auch der Versilberung durch Reduktion von Silberoxyd, sowie mit der Herstellung leitender Kontakte durch Aufdampfen von Ag oder Cu das Auslangen finden kann, werden beim Sinterkorund Platinkontakte benützt. Diese müssen aber durch eine ganz dünne Porzellanschicht von dem eigentlichen Widerstand getrennt werden, um das Hineindiffundieren des Platins in diesen zu verhindern. Der Widerstand des Korunds ist so groß, daß der zusätzliche Widerstand der winzigen Porzellanschicht nicht ins Gewicht fällt. Neuerdings (7) hat man zu Forschungszwecken das Sinterkorund aus Reinstaluminium unter Einwirkung von Leitfähigkeitswasser über Bayerit und nachfolgendem Glühen als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hergestellt. Die Gesamtverunreinigungen blieben unter 0,03 %. Das erhaltene Pulver wird in einer zylindrischen Form mit der Hand zu dünnen Stäbchen gepreßt und gleich 5 Stunden lang auf 1000°C erhitzt. Nach dieser Vorbehandlung wurden die Stäbchen dann im Hochvakuum bei 1800°C (30 Min.) gesintert. Bei den Messungen der erhaltenen Widerstände wurden Pt-Elektroden mit einer Schraubvorrichtung gegen die angeschliffenen und platinieren Stirnflächen der Prüfkörper gepreßt. Der Temperaturbereich solcher Widerstandskörper reicht bis 1500°C . Sie beanspruchen mehr ein wissenschaftliches als praktisches Interesse, da sie gegen Feuchtigkeit empfindlich sind und vor der Messung geblüht werden müssen.

Die Abb. 1 bestätigt die allgemeine Beobachtung, daß man bei Verwendung extrem reiner Materialien zu besonders einfachen Zusammenhängen gelangt. Man entnimmt dem Diagramm, daß bei 400°C zur Änderung des spezifischen Widerstandes um eine Zehnerpotenz eine Temperaturänderung von 100°C genügt, während dazu bei 1500°C eine Erwärmung um 200°C erforderlich ist; die Temperaturempfindlichkeit liegt also zwischen 10 % und 5 % pro Grad.

7. ZnO . Verwendet wird im Handel erhältlich Zinkoxyd, das gepreßt, in Luft gesintert und durch Variation der Sintertemperatur leicht mit beliebigem spezifischem Widerstand erhalten werden kann. So ergaben ansonst gleiche Präparate bei einer Sintertemperatur von 800°C $\rho = 116.000\ \text{Ohm cm}$ und bei 1300°C einen

vielmals geringeren spezifischen Widerstand von nur $0,8\ \text{Ohm cm}$.

8. Co_3O_4 . Kobaltoxyd zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus und hat ebenfalls einen hohen Temperaturkoeffizienten von $\alpha = -2,7\ \%$ pro Grad.
9. NTC. Eine besondere Gruppe von temperaturempfindlichen Halbleitern bilden die von der Firma Philips (8) entwickelten NTC-Widerstände, die wie alle Halbleiter einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen und deshalb so heißen. Sie werden im Temperaturbereich von -100 bis $+300^\circ\text{C}$ eingesetzt. Sie bestehen aus Mischkristallen von Fe_3O_4 mit anderen Spinellen (Mangan-Aluminiumoxyd oder Zink-

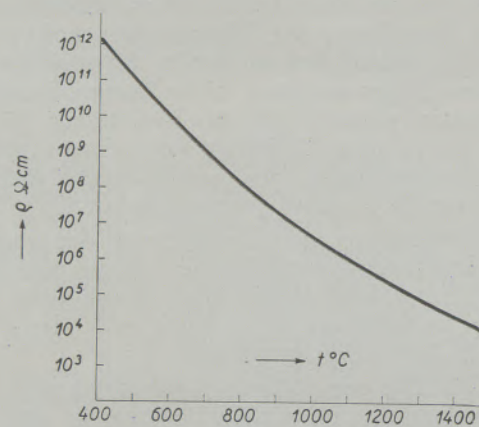


Abb. 1

Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Sinter- Al_2O_3

Titanoxyd). Die NTC-Widerstände werden auch durch Pressen und nachfolgendes Sintern hergestellt. Ihr Temperaturkoeffizient ist bei Zimmertemperatur fast $-4\ \%$ pro Grad und beträgt bei 300°C immer noch $-1\ \%$ pro Grad.

10. III-V-Verbindungen. Zu den schon länger bekannten Halbleitern sind jetzt eine ganze Gruppe neuer Halbleiter-Widerstände gekommen. Sie werden durch Legieren von Ge und Si mit Elementen der Nachbargruppen (III und V) des periodischen Systems hergestellt. Die dreiwertigen Elemente (Bor u. a.) erzeugen Defektleiter, die fünfwertigen (P. u. a.) Elektronenüberschußleiter. An der vielversprechenden Vervollkommnung dieser Halbleiter wird noch gearbeitet (10) (11).

Zum Abschluß seien noch einige der unzähligen Anwendungsmöglichkeiten der Halbwiderstände erwähnt. Peerson (9) teilt diese in 3 Gruppen, je nachdem, ob die Widerstände durch das umgebende Medium, oder durch einen im Halbleiter fließenden Strom, oder durch einen Strom in einer Hilfsspirale erwärmt werden. Die letzte Art der Erwärmung er-

möglichst es z. B. mit einer minimalen Leistung von nur 20 Milliwatt den Widerstand eines Prüfkörpers um rund 100.000-mal zu verringern. In der Praxis gelingt es schon, mit Halbleiterwiderständen den Anlaufstrom von Motoren stark herabzusetzen. Halbleiter, die nach der dritten Art erwärmt werden, können auch mit gutem Erfolg als kontinuierlich veränderbare Rheostaten Verwendung finden. Die Vorzüge der Halbleiter bei der Temperaturmessung liegen in ihrer höheren Empfindlichkeit und in den, nur bei ihnen möglichen, kleinen Dimensionen; diese gestatten u. a. auch die Trägheit der bisherigen Thermometer in vielen Fällen zu unterbieten (12) (Fieberthermometer mit 10 s statt früher 3 Min. Einstell-

dauer.) Mit Metallwiderständen kombiniert können temperaturunempfindliche Widerstände hergestellt werden. In Verbindung mit einem beliebigen Relais, das beim Absinken des Widerstandes in Tätigkeit gesetzt wird, können mit Hilfe von Halbleitern Zeitkontakte von 0,01 bis 10 sek. Dauer eingestellt werden. Die Halbleiter finden auch noch in der Hochfrequenztechnik Verwendung, ferner bei Strom- und Leistungsmessungen, sowie Vakuummessungen, auch als Bolometer für Strahlungsmessungen, als Stabilisatoren von Strom und Spannung, zur Messung magnetischer Felder, und nicht zuletzt auch zur Intensitätsmessung von Kernstrahlungen aus Reaktoren und Teilchenbeschleunigern.

Zusammenfassung

Die Vorgänge der Elektrizitätsleitung in Halbleitern sind von J. Bardeen und W. Shockley geklärt worden. Es ist zwischen Eigenleitung (intrinsic) des idealreinen Kristallgitters und der Fremdleitung bei Anwesenheit von Fremdatomen (impurities) im Kristallgitter des Grundstoffes zu unterscheiden. Für die Eigenleitung von Ge und Si werden theoretisch berechnete Werte für 300° K angegeben. Bezüglich der Fremdleitung ist man auf die Angabe experimenteller Ergebnisse angewiesen, da der Widerstand der Halbleiter, sowie auch deren Temperaturabhängigkeit

sehr stark von minimalen Fremdstoffzusätzen und von der Wärmebehandlung (sintern) abhängig ist. Es werden Angaben über Halbleiter aus CuO, UO₂, CuO + Mn₃O₄, TiO + MgO, Ag₂S, Al₂O₃, ZnO, Co₃O₄, NTC-Widerstände der Firma Philips und Legierungen von Ge und Si mit Elementen der III- und V-Gruppe des periodischen Systems der Elemente gebracht. Alle Halbleiter können, außer für Temperaturmessung, auch noch für zahlreiche andere Zwecke mit Erfolg verwendet werden.

Summary

The phenomenae of conductivity of electricity in semi-conductors were made clear by J. Bardeen and W. Shockley. A distinction must be made between the intrinsic conductivity of an ideally pure crystal lattice and the additional conductivity caused by the presence of impurities in the base material. The conductivity values of Ge and Si were determined by theoretical calculation for 300° K. As to the additional conductivity of impurities one is dependent upon the results of experiments, since the resistance of semi-conductors, as well as the dependence of

same on temperature are greatly influenced by trace of heterogeneous elements and also of the (sintering) effect of thermal treatment. Data about semi-conductors of CuO, UO₂, CuO + Mn₃O₄, TiO + MgO, Ag₂S, Al₂O₃, ZnO, Co₃O₄, is given, also regarding the NTC-type resistance of the Philips Co. and alloys of Ge and Si with elements of the groups III and V of the periodic system of elements. Besides their use in thermometers, semi-conductors may also be successfully used for numerous other purposes.

Résumé

MM J. Bardeen et W. Shockley ont éclairci le phénomène de la conductivité d'électricité dans les semi-conducteurs. Il faut distinguer entre la conductivité propre d'un réseau cristallin pure et la conductivité additionnelle provoquée de la présence d'impuretés dans le réseau cristallin de l'élément. Les valeurs de conductivité de Ge et Si calculées théoriquement s'élevaient à 300° K. Quant à la conductivité additionnelle d'impuretés il faut s'en rapporter aux résultats des expériences vu que la résistance aux variations de température des semi-

conducteurs est largement influencée par des traces d'éléments hétérogènes et par l'effet du traitement thermique. L'auteur fournit des indications sur des semi-conducteurs fabriqués à partir de CuO, UO₂, CuO + Mn₃O₄, TiO + MgO, Ag₂S, Al₂O₃, ZnO, Co₃O₄, résistances NTC de la maison Philips et des alliages de Ge et Si avec les éléments du 3^e et 4^e groupe du système périodique des éléments. Les semi-conducteurs peuvent être utilisés non seulement pour le mesurage de la température mais aussi dans nombreux champs d'application.

Literaturverzeichnis

1. ATM — Archiv für technisches Messen — Z. 119-3, S. 162.
2. ATM, J. 221-2, S. 162.
3. Straumanis, M. E., and E. Z. Aka, Journal of Applied Physics Vol. 23, No. 3332, 1952.
4. Haywang, W., M. Zerbst und F. Bischoff, Naturwissenschaften, Jg. 41, H. 13, S. 301/02, 1954.
5. Shockley, W., Electrons and Holes in Semiconductors D. Van Nostrand Company, New York 1950, S. 14.
6. Kolomijez, B. T., Thermistore. Elektrizität Nr. 3, S. 26, 1947 (russ.).
7. Heldt, K., und G. Haase, Der el. Widerstand von reinem hochvakuumgesinterten Al_2O_3 , Ztschr. f. angew. Physik. Bd. IV, H. 4, S. 159, 1954.
8. NTC — Widerstände und ihre Verwendung in Industrie, Wissenschaft und Technik. Österr. Philips Ztschr., H. 5, Bd. 2, S. 123, 1956.
9. Peerson, Bell Labor. Records, p. 106, No. 4, 1940.
10. Welker, H., Neuere Untersuchungen der Halbleitereigenschaften von III-V-Verbindungen. Scientia Electrica, Bd. 1, H. 4, 1954.
11. Welker, H., Semiconducting Intermetallic Compounds. Physica XX, 893—909, 1954.
12. ATM, Z. 119-5, S. 209. Montanistische Hochschule, Leoben

Die Anwendung von Analogien zur Deutung des Kriechvorganges an kristallinen und amorphen Stoffen ohne und mit Berücksichtigung eines Wärmeeinflusses*), I.

Von K. Seidl, Leoben

(Die Schwingung tritt in allen Teilgebieten des anwendenden Ingenieurs auf; mit Hilfe des Formalismus ihrer Differentialgleichung werden, ohne vorher die Lösung zu benötigen, Analogien entwickelt; diese erstrecken sich auf Begriffe, Feldgrößen und Feldparameter; es ergeben sich Analogien zwischen bekannten Gesetzen und solchen die deduktiv gefunden werden; ein System der Grundgesetze wird aufgestellt; aus ihm entnommen bieten sich funktionelle Zusammenhänge, die auf einfachem Wege gestatten, den Vorgang des Kriechens auch bei erhöhter Temperatur gesetzmäßig darzustellen.)

(Oscillations are to be dealt with in mostly any special line of engineering; based upon the structure of the respective differential equations, analogies may be developed without previous knowledge of the solution; this sphere also comprises field dimensions and field parameters; analogies between well known laws may be discovered, or laws might be established by deductive conclusions; system of fundamental rules; this system permits conclusive deductions, by which the phenomenon of creeping at elevated temperature may be scientifically explained.)

(Les oscillations se présentent presque dans tous les domaines de la technique; en se basant sur le formalisme de leur équations différentielles des analogies sont développées avant de connaître la solution; ce domaine comporte également l'intensité et paramètres du champ; des analogies entre des lois bien connues peuvent être découvertes; des conclusions déductives permettent d'établir des lois; ce système permet des déductions conclusives par lesquelles le phénomène du fluage à des températures élevées peut être expliqué scientifiquement.)

I. Einleitung

Analogiebetrachtungen sind bereits vor etwa 110 Jahren angestellt worden [1]. Das Ziel war Modellanordnungen quasi in Ersatzform zu schaffen, um, wie von Kirchhoff berichtet wird, eine experimentelle Erforschung des Wärmeströmungsvorganges, durch andere Wege, beispielsweise am Vorgang der mehr bekannten galvanischen Strömung, zu untersuchen. In der Anwendung der Analogien war es naheliegend, Gesetzmäßigkeiten gleichen mathematischen Aufbaues heranzuziehen und gegenüberzustellen. Diese Analogien haben, wie sich erwiesen hat, nur bedingten Wert. Zur Untersuchung von Entsprechungen erscheint es wesentlich, daß eine Gegenüberstellung von Gesetzmäßigkeiten zur Beurteilung von Naturvorgängen nur dann heranzuziehen ist, wenn diese von einer gemeinsamen und vor allem naturgegebenen Grundform abzuleiten sind.

Der Verfasser verwendet die Wesensgleichheit des Schwingungsvorganges, der in allen Teilgebieten des Naturgeschehens einen gleichartigen Vorgang bietet.

Es ist bekannt, daß dieses Geschehen in der Mechanik und in der Elektromagnetik auftritt. Weiter sei erinnert, daß einerseits Mechanik, Akustik und andererseits Elektromagnetik, Optik diese Eigenart erkennen lassen, die selbst in der Thermik einen Zusammenhang zum mechanischen und galvanischen Fluß vorfindet.

Es gilt daher der Grundsatz:

Nehmen bestimmte physikalische Größen mathematisch zueinander eine Stellung ein, die sich bei

anderen physikalischen Größen wiederfindet, so können natürliche Analogien angegeben werden.

Der Austausch von Energie zwischen zwei geeigneten Trägern, z. B. potentieller und kinetischer Art, findet sich in jedem Teilgebiet der Physik, das Umkehrarbeit aufweist. Hier seien zuerst die Zusammenhänge zwischen Mechanik und Elektromagnetik betrachtet. Der anwendende Ingenieur erhält auf Grund mathematischer Zusammenhänge, abgelesen an der Differentialgleichung der Schwingung, eine entsprechende und sinngemäße Zuordnung von Begriffen. Es bietet sich nun auf diesem Wege eine natürliche Analogie von Naturgesetzen und Definitionen.

Eine diesbezügliche Verfolgung vermittelt brauchbare Zusammenhänge, die es vorerst gestatten, ein System von Gesetzen aufzustellen, das stets ergänzt werden kann. Darüber hinaus ist es möglich, auf deduktivem Wege Ansätze zu formulieren, die experimentell erhärtet, als Beitrag zur Grundlagenforschung angesehen werden können.

Es sei hier erwähnt, daß bei Multiplikationen analoger Größen mit analogen Faktoren, um die Dimension einer Leistung, einer Arbeit oder einer Wirkung zu erhalten, zuzüglich eines Zahlenwertfaktors, der die Wahl der Einheit berücksichtigt, man dann auswertbare Formen gewinnt, um rechnerisch aus den Schranken des einen Teilgebietes [2, S. 29], z. B. Elektromagnetik in ein anderes z. B. Mechanik oder Thermik, übertreten zu können.

Das Ziel ist, auf der Basis eines gemeinsamen Formalismus, wie ihn eine Differential-Gleichung vorstellt, physikalisch ausgerichtet durch beschriebene Naturvorgänge, wie z. B. solche der Mechanik, der Elektromagnetik und der Wärmelehre, eine Gegenüberstellung der in diesen Fachgebieten üblichen Begriffe.

*) Vorgetragen beim metallkundlichen Kolloquium in Hofgastein von 8. bis 15. April 1955 veranstaltet durch das Institut für Metallkunde an der Mont. Hochschule, Leoben, Steiermark.

Im Falle eines Fehlens einer Größe ergibt sich sinngemäß die Aufstellung einer Ergänzung. Das Ergebnis einer derartigen Gegenüberstellung ist dann die Aufstellung eines Systems von Grundgesetzen, das mit Grundelementen beginnend, beliebig weit fortgeführt werden kann.

Man erinnere sich an das periodische System der Elemente. Hier erhält die Chemie auf Grund der Doktrin der Kernladungszahl nicht nur Ausrichtung und Ordnung, sondern einen grundsätzlichen Hinweis für ergänzende Forschung und Grenze. Auch der Physik bietet sich auf Grund natürlicher Analogien, abgelesen an der Differentialgleichung der Schwingung, eine sinngemäße Zuordnung der Begriffe. Der Zweck einer solchen Aufstellung ist nicht nur ein bisher von jedem Techniker benötigtes Gerüst zur Einordnung seiner physikalischen Ausgangskennnisse, sondern bietet darüber hinaus ein Mittel, sich, in anfallenden Grenzgebieten anderer Sparten des Naturgeschehens, wenn nötig einzuarbeiten.

Die im folgenden gebrachten Ausführungen zeigen, daß die Anwendung von natürlichen Analogien zur Deutung des Kriechvorganges an kristallinen und amorphen Stoffen, einschließlich Wärmeeinfluß durchaus brauchbar erscheinen.

II. Einführung

Es sei erinnert, daß die Verbindung zweier geeigneter Speicherorte von Energie bei Anstoß eine ungedämpfte Schwingung ermöglichen. Tritt aber noch eine materialbedingte Umformung, z. B. eine Energieabzweigung bzw. ein Verlust auf dem Austauschwege zwischen den beiden Energieträgern auf, so kommt es gegebenenfalls zu einer gedämpften Schwingung. Ihre mathematische Darstellung ist die homogene Differentialgleichung mit den Konstanten K_1 , K_2 und K_3 .

$$K_1 \frac{d^2y}{dt^2} + K_2 \frac{dy}{dt} + K_3 y = 0$$

Ohne eine Lösung vorerst zu beanspruchen, bietet dieser Aufbau, gegeben durch Ordnung der Differentialquotienten, eine naturgegebene Zuordnung von Begriffen, die im folgenden als natürliche Analogie verwertet wird.

Es folgt eine Aufzählung bekannter Naturgesetze, die zur Darstellung des Schwingungsvorganges in skalarer Form im weiteren zur Verwendung kommen.

Mechanik

$$\text{Newton'sches Gesetz: } P = m \cdot b = m \cdot \frac{d^2l_p}{dt^2}$$

$$\text{Reibungsgesetz: } P = r_p \cdot v = r_p \cdot \frac{dl_p}{dt}$$

$$\text{Hook'sches Gesetz: } l_p = N_p \cdot P$$

$$\text{Impulsgesetz: } \int P dt = m \cdot v = p$$

Elektromagnetik

$$\text{Ladungsgesetz: } Q = U \cdot C$$

$$\text{Ohm'sches Gesetz: } U = I \cdot R = \frac{dQ}{dt} \cdot R$$

$$\text{Induktionsgesetz: } U = L \cdot \frac{dI}{dt} = L \cdot \frac{d^2Q}{dt^2}$$

$$\text{Durchflutungsgesetz: } \Phi = I \cdot L$$

Thermik

$$\text{Gesetz der Entropie: } S = \frac{Q_t}{\vartheta}$$

$$\text{Gesetz der Wärmeleitung: } \vartheta = \frac{Q_t}{t} \cdot R_t$$

III. Differential-Gleichungen

Bei Betrachtung des Schwingungsvorganges in jenen Sparten, die den Ingenieur interessieren, kann festgestellt werden, daß in der Mechanik die Vertreter der Begriffe: Masse, Reibung und Federung, letztere ausgedrückt durch die Nachgiebigkeit, jeweils so angeordnet werden können, daß alle drei Elemente eine bewegungsgleiche Verbindung eingehen, d. h. bei Anregung, jedes Element die gleiche Geschwindigkeit aufweist. Die rechnerische Erfassung dieses Schwingungsvorganges möge mit der Kennzeichnung A verbunden sein. Sie lautet:

$$m \frac{dv}{dt} + r_p \cdot v + \frac{1}{N_p} \int v dt = 0$$

$$\text{bzw.: } m \frac{d^2l_p}{dt^2} + r_p \frac{dl_p}{dt} + \frac{l_p}{N_p} = 0$$

Dieselben Begriffselemente lassen sich andererseits auch so anordnen, daß sie eine kraftgleiche Verbindung vorstellen, d. h. bei Anregung jedes dieser Elemente unter gleiche Kraftwirkung gestellt wird.

Die Aufstellung der entsprechenden Differentialgleichung möge eingeordnet werden unter:

$$\text{A) Form } \alpha) m \frac{dv}{dt} + r_p v + \frac{1}{N_p} \int v dt = 0$$

$$\text{Form } \beta) m \frac{d^2l_p}{dt^2} + r_p \frac{dl_p}{dt} + \frac{l_p}{N_p} = 0$$

$$\text{B) Form } \alpha) N_p \frac{dP}{dt} + g_p P + \frac{1}{m} \int P dt = 0$$

$$\text{Form } \beta) N_p \frac{d^2p}{dt^2} + g_p \frac{dp}{dt} + \frac{p}{m} = 0$$

In der Elektromagnetik sind es, der Träger des elektrischen Feldes die Kapazität, der Träger des

Symbole und Begriffe

t Zeit, l Baulänge, q Querschnitt

Analoge Größen:			
\mathfrak{P}	Kraft, gerichtet	$M_d, m_d (\mathfrak{M}_d)$	Drehmoment
P	Kraft, skalar	Θ	Trägheitsmoment
p	Kraft, Momentanwert	N_d	Nachgiebigkeit gegen Torsion
l_p	Auslängung, die unter Kraftwirkung steht	r_d	Reibungstorsionswiderstand
m	Masse	$\omega = \frac{d\varphi}{dt}$	Winkelgeschwindigkeit
N_p	Nachgiebigkeit	$g_d = \frac{1}{r_d}$	Reibungstorsionsleitwert
r_p	Reibungswiderstand	J	Drall, Drehimpuls
$v = \frac{dl_p}{dt}$ (v)	Geschwindigkeit	Nicht analoge Größen:	
$g_p = \frac{1}{r_p}$	Reibungsleitwert	K	Konstante
p, p	Impuls	r	Abstand bzw. vorübergehende Baulänge
U, u (\mathfrak{U})	Spannung EMK	A	Arbeit, Energie
Q	Ladung	N	Leistung
L	Induktivität	H	Wirkung
C	Kapazität	Y	Erfolg
R	galvanischer Widerstand	e	Basis des natürlichen Logarithmus
$I = \frac{dQ}{dt}$ (\mathfrak{I})	Strom, galvanischer Fluß	Indizes:	
$G = \frac{1}{R}$	galvanischer Leitwert	Im Kraft-Bewegungsfeld:	
Φ	magnetischer Fluß	p	bei Kraftwirkung
Q_t	Wärmemenge, umgeformte Arbeit	v	bei Geschwindigkeitswirkung
\oplus	fiktive Wärmeinduktivität	f	bei mechanischer Flußwirkung
S	Wärme-Kapazität	Im elektro-magnetischen Feld:	
$S = \frac{Q_t}{\vartheta}$	Entropie	m	bei magnetischer Wirkung
R_t	thermischer Widerstand	e	bei Wirkung einer Ladung
$\dot{N}_w = \frac{dQ_t}{dt}$	Leistung, thermischer Fluß	g	bei galvanischer Flußwirkung bzw. Stromwirkung
G_t	thermischer Leitwert	Im Wärme-Temperatur-Feld:	
ϑ	Temperatur, Temperaturdifferenz	ϑ	bei Wirkung einer Temperaturdifferenz
		N, w	bei Wirkung einer Wärmebewegung
		t	bei thermischer Flußwirkung

Symbole und Begriffe

\mathfrak{I} Impuls-Felddichte*)	\mathfrak{L} Drall-Feldstärke*)
\mathfrak{B} magnetische Felddichte (Induktion)	\mathfrak{Q} Drehverformungs-Feldstärke*)
\mathfrak{C} Translations- Strömungsfelddichte*) (Verformungsstromdichte)	\mathfrak{R} Rotations-Felddichte*) (Schraubungsfelddichte)
\mathfrak{D} elektrische Felddichte (Dielektrische Verschiebung)	\mathfrak{S} Drehverformungs-Felddichte*)
\mathfrak{E} elektrische Feldstärke	ε elektrische Leitfähigkeit (Dielektrizitätskonstante)
\mathfrak{F} Impuls-Feldstärke*)	ζ Impulsleitfähigkeit*)
\mathfrak{G} galvanische Strömungsfelddichte (galvanische Stromdichte)	α galvanische Leitfähigkeit
\mathfrak{H} magnetische Feldstärke	λ thermische Strömungsleitfähigkeit
\mathfrak{M} Wärme-Felddichte*)	μ magnetische Leitfähigkeit (Permeabilität)
\mathfrak{N} thermische Strömungsfelddichte*) (Wärmestromdichte)	ξ Verformungs-Leitfähigkeit*)
\mathfrak{T} Temperatur-Feldstärke	σ Wärme-Leitfähigkeit zwecks Speicherung
\mathfrak{V} Temperatur-Felddichte	γ Temperatur-Leitfähigkeit*), fiktiv
\mathfrak{W} Verformungs-Felddichte*)	ψ Translations-Leitfähigkeit*)
\mathfrak{X} Verformungs-Feldstärke*)	β Drall-Leitfähigkeit*)
\mathfrak{Y} Wärme-Feldstärke*)	η Rotations-Leitfähigkeit*)
\mathfrak{Z} Drall-Felddichte*)	δ Drehverformungs-Leitfähigkeit*)

*) Bisher nicht allgemein übliche, aber auf Grund von natürlicher Analogie zwangsläufig sich ergebende Symbole und Begriffe.

magnetischen Feldes die Induktivität und das Mittel zur Umformung der Energie der Ohm'sche Widerstand, jene Elemente, die sich einerseits bei der Reihenschaltung in eine stromgleiche Verbindung einordnen

$$\text{C) Form } \alpha) L \frac{dJ}{dt} + RJ + \frac{1}{c} \int I dt = 0$$

$$\text{Form } \beta) L \frac{d^2Q}{dt^2} + R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = 0$$

und andererseits bei Parallelschaltung eine spannungsgleiche Verbindung ergeben:

$$\text{D) Form } \alpha) C \frac{dU}{dt} + GU + \frac{1}{L} \int U dt = 0$$

$$\text{Form } \beta) C \frac{d^2\Phi}{dt^2} + G \frac{d\Phi}{dt} + \frac{\Phi}{L} = 0$$

In der Wärmelehre bietet sich die entsprechende Energie so an, daß sie speicherbar ist. Demgegenüber ist eine Fassung eines kinetischen Auftretens der Gesamtenergie nicht zu finden. Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei hier betont, daß die Betrachtung auf den Gesamtvorgang der Äußerung der Wärmeenergie

bezogen ist und nicht auf ein Kollektiv von Ersatzvorstellungen, wie z. B. die Wärmebewegung sie bietet.

Es sei daher festgehalten, daß das Energiegeschehen der Wärmelehre neben einer Wärmeströmung eine Wärmespeicherung aufweist. Um die bekannten Vorgänge der Wärmelehre in die vorher gekennzeichnete Analogie einzubauen, hat der Verfasser eine fiktive Wärmeinduktivität eingeführt, um mit ihr und einer reellen Wärmekapazität, aufgefaßt als Entropie, einen ersatzmäßigen Schwingungsvorgang aufzubauen. Ihre Darstellung erfolgt unter dem Titel einer wärme-stromgleichen Verbindung durch die Differentialgleichung:

$$\text{E) Form } \alpha) \oplus \frac{dN_w}{dt} + R_t N_w + \frac{1}{S} \int N_w dt = 0$$

$$\text{Form } \beta) \oplus \frac{d^2Q_t}{dt^2} + R_t \frac{dQ_t}{dt} + \frac{Q_t}{S} = 0$$

und weiter, die Form einer zeitbezogenen temperaturgleichen Verbindung:

$$\text{F) Form } \alpha) S \frac{d\left(\frac{\vartheta}{t}\right)}{dt} + G_t \left(\frac{\vartheta}{t}\right) + \frac{1}{\oplus} \int \left(\frac{\vartheta}{t}\right) dt = 0$$

$$\text{Form } \beta) S \frac{d^2\vartheta}{dt^2} + G_t \frac{d\vartheta}{dt} + \frac{\vartheta}{\oplus} = 0$$

Diese hier gegebene Zusammenstellung bildet den Ausgang zum System von Grundgesetzen auf Grund von Analogien, wie es in der Tabelle 4 erscheint. Bevor auf weitere Einzelheiten eingegangen werden soll, muß die Tatsache Erwähnung finden, daß auch paarweise Zusammenstellungen von einzelnen schwingungsfähigen Elementen, die aber aus Mangel eines der beiden Träger von wechselnder Energie z. B. vorerst die Feder mit ihrer Nachgiebigkeit als Träger potentieller Energie, oder die Masse als Träger kinetischer Energie, beaufschlagungsmöglich sind. Das Gleiche gilt für Schaltungen von Kapazität und Ohm'schen Widerstand und Induktivität. Da derartige Kombinationen ebenso grundlegend sind und wie sofort dargelegt werden wird, zum Beschreiben des Flußvorganges dienen, müssen auch diese in das System aufgenommen werden.

Wenn die Betrachtungsweise zwischen den bisher angegebenen Formen: A, B, C, D, E und F als verbindende Analogie angesprochen werden möge, so sei die Anwendung der eben um einen Grad heruntergesetzten Differentialgleichungen entsprechend mit Kleinbuchstaben bezeichnet: a, b, c, d, e und f, als Brückenanalogie angesprochen.

Es bedeutet a), daß das linke Glied der herausgegriffenen, vollständigen homogenen Differentialgleichung

$$m \cdot \frac{d^2 l_p}{dt^2} + r_p \cdot \frac{dl_p}{dt} + \frac{l_p}{N_p} = 0$$

z. B. hier aus Mangel des Energiespeichers (m), verschwindet. Der übriggebliebene Ausdruck bietet eine Beziehung um den Energieabfluß vom restlichen Energiespeicher (z. B. hier N_p) über den Energieumformer (z. B. hier r_p) in mathematischer Form zu beschreiben.

Physikalisch aufgefaßt, stellt dies die Beschreibung des Ausgleichsvorganges vor. Dieser benötigt, wie bekannt, Zeit. Man nennt die Übergangszeit auch Nachwirkungszeit oder Relaxationszeit. Ein Maß für sie ist die Zeitkonstante, ein anderes angewendetes Maß die Halbwertszeit. Die nun erhaltene homogene Differentialgleichung erster Ordnung

$$r_p \frac{dl_p}{dt} + \frac{l_p}{N_p} = 0$$

gestattet rein dimensionsmäßig aufgefaßt, eine Definition des restlichen Speicherortes. Hier z. B.

$$r_p \frac{l_p}{t} = \left\{ \frac{l_p}{N_p} \right\}; N_p = \left\{ \frac{t}{r_p} \right\} = g_p \cdot t$$

Ganz entsprechend gestattet der Fall a) bei $N = \infty$ die Beziehung zu verwenden

$$m \frac{l_p}{t^2} = \left\{ r_p \frac{l_p}{t} \right\}; m = \left\{ r_p \cdot t \right\} = \frac{t}{g_p}$$

Die Brückenanalogie, hier z. B. im Vorgang einer bewegungsgleichen Verbindung betrachtet, ergibt den Leitwert des mechanischen Kraftflusses und damit die

Grundlage einer Analogie zwischen Feldverhältnissen und Flußverhältnissen.

Die Folgen der damit gewonnenen Zusammenhänge sind im Anschluß für naheliegende Begriffe in den Tabellen 1 bis 5 aufgeführt.

IV. Analogien

Die nun gewonnene Basis der gemeinsamen Form der homogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$K_1 \frac{d^2 y}{dt^2} + K_2 \frac{dy}{dt} + K_3 y = 0$$

bietet eine natürliche und analoge Verbindung zwischen der Sparte Elektromagnetik, der Sparte Mechanik, und der Sparte Wärmelehre. Die hier niedergelegten Entsprechungen in der Wärmelehre, postuliert durch eine fiktive Wärmeinduktivität, vervollständigen diese Übersicht und ermöglichen eine konsequente Verfolgung von analogen Begriffen und Symbolen.

Wie bekannt, ist die Elektromagnetik durch die beiden Maxwell'schen Gleichungen, ausgedrückt mit vier Feldvektoren \mathcal{E} , \mathcal{D} , \mathcal{H} , \mathcal{B} , und drei Feldparametern ϵ , μ , κ imstande, in dieser Sparte das Energiegeschehen befriedigend zu beschreiben. Vorderhand muß einschränkend gesagt werden, daß die Feldparameter, wie die Dielektrizitätskonstante, die Permeabilität und die galvanische Leitfähigkeit als skalare und nicht gerichtete, Materialeigenschaften beschreibende, Größen angesehen werden. Zur endgültigen Klärung über die Vorstellung des Feldparameters liegt wie bekannt, die nicht kontinuierliche und atomare Auffassung der Materie in der Wissenschaft vor, die heute mitten im Zuge steht, Fortschritte und maßgebende Erkenntnisse zu sammeln.

Man erkennt, daß die hier angestellte Betrachtung eine wechselseitige bzw. interbehavioire ist [12] und ihre Folgerung, daß in der Sparte Mechanik, wie in der Sparte Wärmelehre ebenso ein Feldgeschehen, wie in der Elektromagnetik vorstellungsmäßig angenommen werden darf. Die Folgerungen dieses Schlusses sind in den weiteren Ausführungen niedergelegt und bringen abschließend eine Anwendung, die den Titel dieser Arbeit begründet.

In Tabelle 1 sind die analogen Begriffe, die Feldgrößen und die Feldparameter aufgestellt um im Zusammenhang eines Stromgesetzes, eines Kraftgesetzes und dem Begriff der Feldstärke zum Formalismus der beiden Feldgleichungen hinzuzuführen. Bei endgültigem Nachweis der Gültigkeit aller Feldgleichungen bieten diese eine übergeordnete Formel für das Weltbild jedes Ingenieurs.

In den Tabellen 2a und 2b sind analoge Symbole und Begriffe in einer Übersicht ausgeführt, wie es dem Verfasser erscheint, daß sie dem allgemein gebildeten Ingenieur von Wichtigkeit sein könnten. Bei dieser Gelegenheit ist es nicht ohne Reiz festzustellen, daß der Begriff einer Leistung stets dem Produkt aus Ursache und Folge eines Energiegeschehens ent-

spricht. Zum Begriff der Wirkung sei festgestellt, daß diese in sich noch die Zeit enthält. Würde man weiter in der Zeitintegration fortschreiten, wie es üblich ist, wenn man von der Leistung zur Arbeit und von der Arbeit zur Wirkung weiterschreitet, so erhält man einen von der Zeit unabhängigen Begriff, den der Verfasser mit „Erfolg“ bezeichnen möchte. In der Mechanik wäre es das Produkt aus Masse und dem Quadrat der durch Wirkung erzeugten Weglänge, in der Elektromagnetik das Produkt aus Selbst-Induktionskoeffizient und Quadrat der Ladung. In der Wärmelehre erscheint dieser Ausdruck als fiktive Größe.

In den Tabellen 3a und 3b sind die Entwicklungen analoger Zusammenhänge dargestellt, die in den Tabellen 2a und 2b eingetragen sind. Die dort gegebene kleine laufende Nummer gilt als ordnende Leitziffer für den Zusammenhang und zum Aufsuchen in Tabelle 3a bzw. 3b.

In der Mechanik bzw. in der Lehre von der Bewegung unterscheidet man grundsätzlich zwei Arten von zurückgelegtem Weg. Die Translatorik beschreibt Vorgänge in gleichbleibender bzw. gerader Richtung. Die Rotatorik beschreibt Vorgänge, wobei der zurückgelegte Weg eine Krümmung aufweist. Vom Standpunkt des Energiegeschehens sind beide gleichwertig. Vom Standpunkt der Geometrie jedoch nicht. Sie unterscheiden sich daher um die Größe des Normalabstandes der Bewegungsrichtung, vom Fußpunkt der Betrachtung. Dieser Abstand tritt bei Kraftwirkungen als Hebelarm auf. Er weist im Rahmen der Translatorik den Betrag Null oder Unendlich auf, um im Rahmen der Rotatorik einen endlichen Wert anzunehmen. Dieser Abstand, rein geometrischer Natur, spielt daher im Naturgeschehen eines Energieumsatzes, letzterer zwecks Betrachtung von den natürlichen Analogien verwendet, — keine maßgebliche Rolle. Dieser Abstand bezieht sich allein auf die Beschreibung des Ortes im Raum. Es wurden bereits in Tabelle 1 in der Aufzählung der Begriffe und Symbole die Baulänge l in Richtung eines Feldes, dem Bauquerschnitt q senkrecht zur Richtung eines Feldes und der Abstand r , ebenso als nicht analoge Größen vorweggenommen und so bezeichnet, da sie auf Ursache und Folge eines Energiegeschehens nur betragsmäßig, aber nicht grundsätzlich Einfluß haben. Um die natürliche Analogie auch auf die gegenseitige Kraftwirkung zwischen den Energieträgern von Impuls, Verformung, magnetischen Feld, elektrischer Ladung, Temperatur und Wärmemenge auszudehnen, eröffnet sich die Frage dieser Zusammenhänge an Schwingungsgleichungen mit Störfunktionen. Es drängt sich z. B. die Betrachtung an einer vertikal translatorischen Schwingung unter Vorspannung mit Schwerkraft auf. Als Störfunktion ist hier die Kraftwirkung zwischen der schwingenden Masse m_1 und der anziehenden Erdmasse m_2 anzusetzen. Ihr Produkt stellt einen Kraftfaktor vor, der wie bekannt, mit einer Naturkonstante behaftet, das Newton'sche Gesetz ergibt. Zur Beachtung der Bedeutung der Naturkonstanten im Kraftgesetz sei erwähnt, daß K_p die Naturkonstante des Kraftgesetzes und $K_N = K_p \cdot v^2$ die Newton'sche Gravitationskonstante bildet.

$v_1 = v_2 = v$ stellt dann die Inertialgeschwindigkeit oder die Geschwindigkeit der beiden Massen im Raum vor, wobei die relative Geschwindigkeit $v_1 - v_2$ zwischen m_1 und m_2 Null zu setzen ist.*)

Im folgenden erkennt man in Verbindung mit der Störfunktion die nicht mehr homogene Schwingungsgleichung als Klammerausdruck dargestellt. Die Störfunktion erzwingt Dimension: Kraft, wodurch die Dimension der jeweiligen Gleichung daher umzurechnen ist. Die Folgen werden von der Naturkonstante getragen.

$$\text{Fall A: } P \equiv (A) \cdot \frac{P}{P} = K_p \frac{m^2 v^2}{r^2}$$

$$\text{Fall B: } P \equiv (B) \cdot \frac{P}{v} = K_v \frac{l_p^2}{r^2}$$

$$\text{Fall C: } P \equiv (C) \cdot \frac{P}{U} = K_m \frac{\Phi^2}{r^2}$$

$$\text{Fall D: } P \equiv (D) \cdot \frac{P}{I} = K_e \frac{Q^2}{r^2}$$

$$\text{Fall E: } P \equiv (E) \cdot \frac{P}{(\vartheta)} = K_{\vartheta} t^2 \frac{\vartheta^2}{r^2}$$

$$\text{Fall F: } P \equiv (F) \cdot \frac{P}{\left(\frac{N_w}{t}\right)} = K_w \frac{N_w^2}{r^2}$$

Es sei der Fall (C) herausgegriffen.

$$\left(L \frac{d^2 Q}{dt^2} + R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} \right) \frac{P}{U} = K_m \frac{\Phi^2}{r^2} = \\ = \frac{Pr^2}{\Phi^2} \cdot \frac{\Phi^2}{r^2}$$

Unter der Voraussetzung, daß $K_m = \frac{Pr^2}{\Phi^2}$

erhält die Gleichung (C) eine Umformung. Unter nimmt man entsprechendes zum Beispiel in der (A)-Gleichung, so erhält man für die Konstante

$$K_p = \frac{Pr^2}{m^2 v^2}$$

Man erkennt, daß die Naturkonstanten untereinander in entsprechenden Größen darstellbar sind. Dadurch erscheint ein Nachweis, daß der Einbezug der Kraftgesetze in die natürliche Analogie statthaft ist.

Setzt man als Kraftfaktor nicht wie zuerst $\frac{P_1 \cdot P_2}{r^2}$ das Produkt der Impulse an, wie es im Ausdruck $\frac{\Phi_1 \cdot \Phi_2}{r^2}$ als Coulomb'sches Gesetz erscheint, bzw. $\frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$ wie es als Priestly'sches Gesetz bekannt ist, sondern von der bekannten Form $\frac{m_1 \cdot m_2}{r^2}$ des Newton'schen Gesetzes ausgehend, so erhält man:

*) Siehe Abschnitt VI (Theorie der Vorzeichen).

Tabelle 1

Analogien	Teilgebiet	Symbol	Analoge Begriffe und Feldgrößen sowie Feldparameter	Ordnung	Stromgesetz				Kraftgesetz			Feldstärke	Feldgleichungen
					Zeitintegral der Gleichgewichtsgröße	Felddichte	Feldparameter	Feldstärke	Kraft	Feldstärke	Zeitintegral d. Gleichgewichtgr.		
A	Verform-Impulsik	\mathfrak{M}	Impuls-Felddichte	A	p	$= q \cdot \mathfrak{M}$	$= q \cdot \epsilon \cdot \mathfrak{E}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{E} \cdot p$	$\mathfrak{E} = K_p \frac{p}{r^2}$	$\frac{1_p}{q}$	$\text{div } \mathfrak{E} = 0$	$\text{div } \mathfrak{E} = 0$	
		ϵ	Impuls-Leitfähigkeit		$a \}$	$\mathfrak{E} = 0$	$\mathfrak{P}_r = 0$	$\mathfrak{E} = K_p \frac{p}{r^2}$					
		\mathfrak{E}	Impuls-Feldstärke										
		\mathfrak{C}	Translations-Strömungsfelddichte (Verformungsfelddichte)	$a \}$	$r_p \cdot t \cdot v$	$= q \cdot r_p \cdot t \cdot \mathfrak{C}$	$= q \cdot \frac{t \cdot l^2}{\psi \cdot q^2} \cdot \mathfrak{E}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{E} \cdot r_p \cdot t \cdot v$	$\mathfrak{E} = K_p \frac{p}{r^2}$				
		ψ	Translations-Leitfähigkeit		$\} a$								
B	Verform-Impulsik	\mathfrak{B}	Verformungs-Felddichte	B	l_p	$= q \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot \epsilon \cdot \mathfrak{X}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{X} \cdot l_p$	$\mathfrak{X} = K_v \frac{l_p}{r^2}$	$\frac{\delta \mathfrak{X}}{\delta t} + \psi \cdot \mathfrak{X} = \text{rot } \mathfrak{E}$	$\frac{\delta \mathfrak{E}}{\delta t} = \text{rot } \mathfrak{X}$		
		ϵ	Verformungs-Leitfähigkeit		$b \}$	$\mathfrak{E} = 0$	$\mathfrak{P}_r = 0$	$\mathfrak{X} = K_v \frac{l_p}{r^2}$					
		\mathfrak{X}	Verformungs-Feldstärke										
		\mathfrak{E}	Verformungs-Feldstärke	$\} b$	$g_p \cdot t \cdot \mathfrak{P}$	$= q \cdot t \cdot \mathfrak{C}$	$= q \cdot \psi t \cdot \mathfrak{X}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{X} \cdot g_p \cdot t \cdot \mathfrak{P}$	$\mathfrak{X} = K_v \frac{l_p}{r^2}$				
C	Elektro-Magnetik	\mathfrak{B}	Magnetische Felddichte (Induktion)	C	$\dot{\Phi}$	$= q \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot \mu \cdot \mathfrak{H}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{H} \cdot \Phi$	$\mathfrak{H} = K_m \frac{\Phi}{r^2}$	$\frac{Q}{q}$	$\text{div } \mathfrak{E} = 0$	$\text{div } \mu \mathfrak{H} = 0$	
		μ	Magnetische Leitfähigkeit (Permeabilität)		$c \}$	$\mu = 0$	$\mathfrak{P}_r = 0$	$\mathfrak{H} = K_m \frac{\Phi}{r^2}$					
		\mathfrak{H}	Magnetische Feldstärke										
		\mathfrak{C}	Galvanische Strömungsfelddichte (galv. Stromdichte)	$c \}$	$R \cdot t \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot R \cdot t \cdot \mathfrak{C}$	$= q \cdot \frac{t \cdot l^2}{z \cdot q^2} \cdot \mathfrak{H}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{H} \cdot R \cdot t \cdot \mathfrak{B}$	$\mathfrak{H} = K_m \frac{\Phi}{r^2}$				
		z	Galvanische Leitfähigkeit		$\} c$								
D	Elektro-Magnetik	\mathfrak{D}	Elektrische Felddichte (dielektrische Verschiebung)	D	\dot{Q}	$= q \cdot \mathfrak{D}$	$= q \cdot \epsilon \cdot \mathfrak{E}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{E} \cdot Q$	$\mathfrak{E} = K_e \frac{Q}{r^2}$	$\frac{\delta \mathfrak{E}}{\delta t} + z \cdot \mathfrak{E} = \text{rot } \mathfrak{H}$	$\frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta t} = \text{rot } \mathfrak{E}$		
		ϵ	Elektrische Leitfähigkeit (Dielektrizitätskonstante)		$d \}$	$\epsilon = 0$	$\mathfrak{P}_r = 0$	$\mathfrak{E} = K_e \frac{Q}{r^2}$					
		\mathfrak{E}	Elektrische Feldstärke										
		\mathfrak{C}	Elektrische Feldstärke	$\} d$	$G \cdot t \cdot \mathfrak{D}$	$= q \cdot t \cdot G$	$= q \cdot z t \cdot \mathfrak{E}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{E} \cdot G \cdot t \cdot \mathfrak{D}$	$\mathfrak{E} = K_e \frac{Q}{r^2}$				
E	Kalori-Thermik	\mathfrak{B}	Temperatur-Felddichte	E	$\dot{\theta} \cdot t$	$= q \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot \chi \cdot \mathfrak{T}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{T} \cdot \theta \cdot t$	$\mathfrak{T} = K_\theta \frac{\theta \cdot t}{r^2}$	$\frac{Q_t}{q}$	$\text{div } \mathfrak{H} = 0$	$\text{div } \chi \mathfrak{T} = 0$	
		χ	Temperatur-Leitfähigkeit		$e \}$	$\chi = 0$	$\mathfrak{P}_r = 0$	$\mathfrak{T} = K_\theta \frac{\theta \cdot t}{r^2}$					
		\mathfrak{T}	Temperatur-Feldstärke										
		\mathfrak{B}	Thermische Strömungsfelddichte (Wärmestromdichte)	$e \}$	$R_t \cdot t \cdot N_w$	$= q \cdot R_t \cdot t \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot \frac{t \cdot l^2}{\lambda \cdot q^2} \cdot \mathfrak{T}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{T} \cdot R_t \cdot t \cdot N_w$	$\mathfrak{T} = K_\theta \frac{\theta \cdot t}{r^2}$				
		λ	Thermische Strömungsleitfähigkeit		$\} e$								
F	Kalori-Thermik	\mathfrak{B}	Wärme-Felddichte	F	\dot{N}_w	$= q \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot \sigma \cdot \mathfrak{Y}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{Y} \cdot \dot{N}_w$	$\mathfrak{Y} = K_w \frac{N_w}{r^2}$	$\frac{\delta \mathfrak{Y}}{\delta t} + \lambda \cdot \mathfrak{Y} = \text{rot } \mathfrak{T}$	$\frac{\delta \mathfrak{T}}{\delta t} = \text{rot } \mathfrak{Y}$	$\sigma \text{ div } \mathfrak{T} = 0$	
		σ	Wärme-Leitfähigkeit		$f \}$	$\sigma = 0$	$\mathfrak{P}_r = 0$	$\mathfrak{Y} = K_w \frac{N_w}{r^2}$					
		\mathfrak{Y}	Wärme-Feldstärke										
		\mathfrak{T}	Wärme-Feldstärke	$\} f$	$G_t \cdot t \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot t \cdot \mathfrak{B}$	$= q \cdot \lambda t \cdot \mathfrak{Y}$	$\mathfrak{P}_r = \mathfrak{Y} \cdot G_t \cdot t \cdot \mathfrak{B}$	$\mathfrak{Y} = K_w \frac{N_w}{r^2}$				

Tabelle 2a
Analogien von Symbolen und Begriffen

A	a \	\ a	B	b \	\ b	C	c \	\ c	D	d \	\ d	E	e \	\ e	F	f \	\ f	Bemerkung
t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	Zeit
l_p	l_p	l_p	p	p	p	Q	Q	Q	Φ	Φ	Φ	Q_t	Q_t	Q_t	θ	θ	θ	Zeitl. Veränderliche
m	O	$r_p \cdot t$	N_p	O	$g_p \cdot t$	L	O	$R \cdot t$	C	O	$G \cdot t$	\oplus	O	$R_t \cdot t$	S	O	$G_t \cdot t$	Speicherort
N_p	$\frac{t}{r_p}$	∞	m	$\frac{t}{g_p}$	∞	C	$\frac{t}{R}$	∞	L	$\frac{t}{G}$	∞	S	$\frac{t}{R_t}$	∞	\oplus	$\frac{t}{G_t}$	∞	Speicherort
r_p	r_p	r_p	g_p	g_p	g_p	R	R	R	G	G	G	R_t	R_t	R_t	G_t	G_t	G_t	Energieumformer
g_p	g_p	g_p	r_p	r_p	r_p	G	G	G	R	R	R	G_t	G_t	G_t	R_t	R_t	R_t	Kehrwert d. Energieumform.
v	v	v	P	P	P	I	I	I	U	U	U	N_w	N_w	N_w	$\frac{\theta}{t}$	$\frac{\theta}{t}$	$\frac{\theta}{t}$	Erste Abteilung d. zeitl. Veränderlichen. Kennzeichen der Energie
P	P	P	v	v	v	U	U	U	I	I	I	θ	θ	θ	$\frac{N_w}{t}$	$\frac{N_w}{t}$	$\frac{N_w}{t}$	Gleichgewichtsgröße Dimension d. Schwinggl.
P_v	P_v	P_v	vP	vP	vP	UI	UI	UI	IU	IU	IU	θN_w	θN_w	θN_w	$N_w \theta$	$N_w \theta$	$N_w \theta$	Leistung = Ursache. Folge
$P l_p$	O	$P l_p$	$l_p P$	$l_p P$	$l_p P$	UQ	O	UQ	QU	QU	QU	θQ_t	O	θQ_t	$Q_t \theta$	$Q_t \theta$	$Q_t \theta$	Arbeit: $A = N \cdot t$
$p l_p$	O	$p l_p$	$l_p p$	$l_p p$	$l_p p$	ΦQ	O	ΦQ	$Q \Phi$	$Q \Phi$	$Q \Phi$	$\theta t Q_t$	O	$\theta t Q_t$	$Q_t \theta t$	$Q_t \theta t$	$Q_t \theta t$	Wirkung: $H = N \cdot t^2$
$m l_p^2$	O	$m l_p^2$	$l_p^2 m$	$l_p^2 m$	$l_p^2 m$	$L Q^2$	O	$L Q^2$	$Q^2 L$	$Q^2 L$	$Q^2 L$	$\oplus N_w Q_t$	O	$\oplus N_w Q_t$	$N_w Q_t \oplus$	$N_w Q_t \oplus$	$N_w Q_t \oplus$	Erfolg: $Y = N \cdot t^3$
$\frac{m v^2}{2}$	O	$\frac{r_p t v^2}{2}$	$\frac{N_p P^2}{2}$	O	$\frac{g_p t P^2}{2}$	$\frac{L I^2}{2}$	O	$\frac{R t I^2}{2}$	$\frac{C U^2}{2}$	O	$\frac{G t U^2}{2}$	$\frac{\oplus N_w^2}{2}$	O	$\frac{R_t t N_w^2}{2}$	$\frac{S \left(\frac{\theta}{t}\right)^2}{2}$	O	$\frac{G_t t \left(\frac{\theta}{t}\right)^2}{2}$	Wechselnde Energie
$\frac{r_p t v^2}{2}$	$\frac{r_p t v^2}{2}$	$\frac{r_p t v^2}{2}$	$\frac{g_p t P^2}{2}$	$\frac{g_p t P^2}{2}$	$\frac{g_p t P^2}{2}$	$\frac{R t I^2}{2}$	$\frac{R t I^2}{2}$	$\frac{R t I^2}{2}$	$\frac{G t U^2}{2}$	$\frac{G t U^2}{2}$	$\frac{G t U^2}{2}$	$\frac{R_t t N_w^2}{2}$	$\frac{R_t t N_w^2}{2}$	$\frac{R_t t N_w^2}{2}$	$\frac{G_t t \left(\frac{\theta}{t}\right)^2}{2}$	$\frac{G_t t \left(\frac{\theta}{t}\right)^2}{2}$	$\frac{G_t t \left(\frac{\theta}{t}\right)^2}{2}$	Umgeformte Energie
p	p	p	\dot{l}_p	\dot{l}_p	\dot{l}_p	$\dot{\Phi}$	$\dot{\Phi}$	$\dot{\Phi}$	\dot{Q}	\dot{Q}	\dot{Q}	$\frac{\oplus \dot{N}_w}{q}$	$\frac{\oplus \dot{N}_w}{q}$	$\frac{\oplus \dot{N}_w}{q}$	\dot{N}_w	\dot{N}_w	\dot{N}_w	Erstes Zeitintegral der Gleichgewichtsgröße Form I

Tabelle 2b
Analogien von Symbolen und Begriffen

A	a\	\a	B	b\	\b	C	c\	\c	D	d\	\d	E	e\	\e	F	f\	\f	Bemerkung
$\frac{1}{t} = \mathfrak{F}$	\mathfrak{F}	\mathfrak{F}	$\frac{1}{t^2} = \mathfrak{X}$	\mathfrak{X}	\mathfrak{X}	\mathfrak{S}	\mathfrak{S}	\mathfrak{S}	\mathfrak{E}	\mathfrak{E}	\mathfrak{E}	$\frac{N_w}{l} = \mathfrak{T}$	\mathfrak{T}	\mathfrak{T}	$\frac{\dot{\theta}}{tl} = \mathfrak{Y}$	\mathfrak{Y}	\mathfrak{Y}	Feldstärke
ζ	\circ	$\frac{tl^2}{\psi q^2}$	ξ	\circ	ψt	μ	\circ	$\frac{tl^2}{\kappa q^2}$	ε	\circ	κt	χ	\circ	$\frac{tl^2}{\lambda q^2}$	σ	\circ	λt	Materialkonstante
\mathfrak{A}^{13}	\circ	$r_p t \mathfrak{C}^{13}$	\mathfrak{B}^{13}	\mathfrak{B}	$t \mathfrak{C}^{13}$	\mathfrak{B}^{13}	\circ	$R_t \mathfrak{G}^{13}$	\mathfrak{B}	\circ	$t \mathfrak{G}^{13}$	\mathfrak{B}^{13}	\circ	$R_t t \mathfrak{N}^{13}$	\mathfrak{M}^{12}	\circ	$t \mathfrak{N}^{13}$	Feldstärke
$\frac{\mathfrak{P}}{l} = \mathfrak{X}$	$\frac{\mathfrak{P}}{l}$	$\frac{\mathfrak{P}}{l}$	$\frac{1}{t} = \mathfrak{F}$	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{t}$	\mathfrak{E}	\mathfrak{E}	\mathfrak{E}	\mathfrak{S}	\mathfrak{S}	\mathfrak{S}	$\frac{\dot{\theta}}{tl} = \mathfrak{Y}$	$\frac{\dot{\theta}}{tl}$	$\frac{\dot{\theta}}{tl}$	$\frac{N_w}{l} = \mathfrak{T}$	$\frac{N_w}{l}$	$\frac{N_w}{l}$	Feldstärke
ξ	ξ	∞	ζ	ζ	∞	ε	ε	∞	μ	μ	∞	σ	σ	∞	χ	χ	∞	Materialkonstante
\mathfrak{B}	\mathfrak{B}	∞	\mathfrak{A}	\mathfrak{A}	∞	\mathfrak{D}	\mathfrak{D}	∞	\mathfrak{B}	\mathfrak{B}	∞	\mathfrak{M}	\mathfrak{M}	∞	\mathfrak{B}	\mathfrak{B}	∞	Feldstärke
$\frac{\psi \cdot q}{l}$	$\frac{\psi \cdot q}{l}$	$\frac{\psi \cdot q}{l}$	$\frac{1}{\psi \cdot q}$	$\frac{1}{\psi \cdot q}$	$\frac{1}{\psi \cdot q}$	$\frac{\kappa \cdot q}{l}$	$\frac{\kappa \cdot q}{l}$	$\frac{\kappa \cdot q}{l}$	$\frac{1}{\kappa \cdot q}$	$\frac{1}{\kappa \cdot q}$	$\frac{1}{\kappa \cdot q}$	$\frac{\lambda \cdot q}{l}$	$\frac{\lambda \cdot q}{l}$	$\frac{\lambda \cdot q}{l}$	$\frac{1}{\lambda \cdot q}$	$\frac{1}{\lambda \cdot q}$	$\frac{1}{\lambda \cdot q}$	Leitwert
\mathfrak{C}	\mathfrak{C}	\mathfrak{C}	$\frac{\mathfrak{P}}{q}$	$\frac{\mathfrak{P}}{q}$	$\frac{\mathfrak{P}}{q}$	\mathfrak{G}	\mathfrak{G}	\mathfrak{G}	$\frac{\mathfrak{U}}{q}$	$\frac{\mathfrak{U}}{q}$	$\frac{\mathfrak{U}}{q}$	\mathfrak{N}	\mathfrak{N}	\mathfrak{N}	$\frac{\dot{\theta}}{t \cdot q}$	$\frac{\dot{\theta}}{t \cdot q}$	$\frac{\dot{\theta}}{t \cdot q}$	Strömungsfeldstärke
$m v$	\circ	$r_p t v$	$N \mathfrak{P}$	\circ	$\xi_p t \mathfrak{P}$	$L \mathfrak{D}$	\circ	$R \cdot t \cdot \mathfrak{D}$	$C \mathfrak{U}$	\circ	$G t \mathfrak{U}$	$\oplus \dot{N}_w$	\circ	$R_t \dot{Q}_t$	$S \frac{\dot{\theta}}{t}$	\circ	$G_t \dot{\theta}$	Erstes Zeitintegral der Gleichgewichtsgröße Form II
p	\circ	$\frac{t \cdot l^2}{q \cdot \psi \cdot q} \mathfrak{D}$	\dot{l}_p	\circ	$q \cdot \psi \cdot t \cdot \mathfrak{X}$	$\dot{\Phi}$	\circ	$\frac{t \cdot l^2}{q \cdot \kappa q^2} \mathfrak{D}$	\dot{Q}	\circ	$\frac{\dot{\theta} N_w}{q}$	$\dot{\theta}$	\circ	$\frac{t \cdot l^2}{q \cdot \lambda \cdot q^2} \mathfrak{D}$	\dot{Q}_t	\circ	$q \cdot \lambda \cdot t \cdot \mathfrak{Y}$	Erstes Zeitintegral der Gleichgewichtsgröße Form III

Tabelle 3a
Entwicklung analoger Zusammenhänge

Lf. Nr.	C	D	E	F	A	B	Lf. Nr.	C	A	B	E	F	D
1	$\frac{\delta}{l} = \mathfrak{S}$	$\frac{ll}{l} = \mathfrak{E}$	$\frac{N_w}{l} = \mathfrak{T}$	$\frac{\theta}{t.l} = \mathfrak{Y}$	$\frac{v}{l} = \frac{1}{t} = \delta$	$\frac{\mathfrak{P}}{l} = \frac{m}{t^2} = \mathfrak{X}$	7	$\frac{ll}{l} = \mathfrak{E}$	$\frac{\mathfrak{P}}{l} = \mathfrak{X}$	$\frac{v}{l} = \frac{1}{t} = \delta$	$\frac{N_w}{l} = \mathfrak{T}$	$\frac{\theta}{t.l} = \mathfrak{Y}$	$\frac{\delta}{l} = \mathfrak{S}$
2	u	ε	ζ	σ	ξ	ξ	8	$\mathfrak{D} = \varepsilon.\mathfrak{E}$	$\mathfrak{B} = \xi.\mathfrak{X}$	$\mathfrak{A} = \zeta.\mathfrak{S}$	$\mathfrak{M} = \sigma.\mathfrak{Y}$	$\mathfrak{B} = \zeta.\mathfrak{T}$	$\mathfrak{B} = \mu.\mathfrak{S}$
3	$\mathfrak{B} = \mu.\mathfrak{S}$	$\mathfrak{D} = \varepsilon.\mathfrak{E}$	\mathfrak{B}	\mathfrak{M}	\mathfrak{A}	\mathfrak{B}	9	ε	ζ	ξ	σ	ζ	μ
4	$\mathfrak{E} = \frac{ll}{l}$	$\mathfrak{S} = \frac{\delta}{l}$	\mathfrak{Y}	\mathfrak{T}	\mathfrak{X}	\mathfrak{S}	10	$\frac{\delta}{q} = \mathfrak{S}$	$\frac{v}{q} = \mathfrak{E}$	$\frac{\mathfrak{P}}{q}$	$\frac{N_w}{q} = \mathfrak{R}$	$\frac{\theta}{t.q}$	$\frac{ll}{q}$
5	$\varepsilon = \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{E}}$	$\mu = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{S}}$	$\sigma = \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{Y}}$	$\zeta = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{T}}$	$\xi = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{X}}$	$\xi = \frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{S}}$	11	$\varepsilon = \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{E}} = \frac{\delta.l}{q.l}$	$\mu = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{S}} = \frac{v.l}{l.\mathfrak{S}}$	$\sigma = \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{Y}} = \frac{l^2}{q.v.\psi.q^2}$	$\lambda = \frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{Y}} = \frac{N_w.l}{q.\theta}$	$\frac{\theta.l}{q.N_w} = \frac{l^2}{\lambda.q^2}$	$\frac{ll}{q} = \frac{l^2}{z.q^2}$
6	$G = \frac{z.q}{l}$	$R = \frac{1}{z.q}$	$G_t = \frac{\lambda.q}{l}$	$R_t = \frac{1}{\lambda.q}$	$g_p = \frac{\psi.q}{l}$	$r_p = \frac{1}{\psi.q}$	16	$\mu = L \frac{1}{q}$	$\zeta = m \frac{1}{q}$	$\xi = N_p \frac{1}{q}$	$\lambda = \oplus \frac{1}{q}$	$\sigma = S \frac{1}{q}$	$\varepsilon = C \frac{1}{q}$

Man beachte die laufende Nummer (Lf. Nr.), sie ist in Tabelle 2 b als ordnende Leitziffer in Verwendung.

Tabelle 3b
Entwicklung analoger Zusammenhänge

Lf. Nr.	A	a}	a	B	b}	b	C	c}	c
12	$p = m.v$	O	$r_p.t.v$	$l_p = N_p.\mathfrak{P}$	O	$g_p.t.\mathfrak{P}$	$\Phi = L.\mathfrak{S}$	O	$R.t.\mathfrak{S}$
13	$\mathfrak{A} = \frac{m.v}{p}$	O	$\frac{r_p.t.v}{q} = r_p.t.\mathfrak{E}$	$W = \frac{N_p.\mathfrak{P}}{q}$	O	$g_p.\frac{t.\mathfrak{P}}{q} = \frac{t.v}{q} = t.\mathfrak{E}$	$\mathfrak{B} = \frac{\Phi}{q} = \frac{L.\mathfrak{S}}{q} = L.\mathfrak{S}$	O	$R.t.\mathfrak{S}$
14	p	O	$r_p.t.v = q \frac{l^2}{\psi.q^2} . t. \frac{v}{l} = q \frac{t.l^2}{\psi.q^2} . \mathfrak{S}$	l_p	O	$g_p.t.\mathfrak{P} = \frac{q.\psi}{l} . t.\mathfrak{X} l = q.\psi.t.\mathfrak{X}$	Φ	O	$q.R.\mathfrak{S} = q \frac{l^2}{z.q} t \frac{\delta}{q l} = q \frac{t.l^2}{z.q^2} \mathfrak{S}$
15	ξ	O	$\frac{t.l^2}{\psi.q^2}$	ξ	O	$\psi.t$	μ	O	$\frac{t.l^2}{z.q^2}$
Lf. Nr.	D	d}	d	E	e}	e	F	f}	f
12	$\dot{Q} = C.l$	O	$G.t.l$	$\dot{\theta}.t = \oplus.N_w$	O	$R_t.t.N_w$	$\dot{N}_w = S.\frac{\dot{\theta}}{t}$	O	$G_t.t.\frac{\dot{\theta}}{t}$
13	$\mathfrak{D} = \frac{\dot{Q}}{q} = \frac{Cl}{q}$	O	$\frac{G.t}{q} . l = t.\mathfrak{S}$	$\mathfrak{B} = \oplus \frac{N_w}{q} = \oplus \mathfrak{R}$	O	$R_t.t.\mathfrak{R}$	$\mathfrak{M} = \frac{S.\dot{\theta}}{q.t}$	O	$\frac{G_t.t.\left(\frac{\dot{\theta}}{t}\right)}{q} = \frac{t.N_w}{q} = t.\mathfrak{R}$
14	\dot{Q}	O	$G.t.l = \frac{q.z}{l} . t . \mathfrak{E}.l = q.z.t.\mathfrak{E}$	$\frac{\oplus N_w}{q}$	O	$R_t.t.N_w = q \frac{l^2}{\lambda.q^2} t \frac{N_w}{l} = q \frac{t.l^2}{\lambda.q^2} \mathfrak{T}$	Q_t	O	$G_t.t \frac{\dot{\theta}}{t} = \frac{q.\lambda}{l} . t.\mathfrak{Y}.l = q.\lambda.t.\mathfrak{Y}$
15	ε	O	$z.t$	λ	O	$\frac{t.l^2}{\lambda.q^2}$	σ	O	$\lambda.t$

Man beachte die laufende Nummer (Lf. Nr.), sie ist in Tabelle 1 b als ordnende Leitziffer in Verwendung.

Tabelle 5

Nr.	T	Lösung der Differentialgleichung f(a) = 0		Lösung der Differentialgleichung f(a) = ±a	
		Entladung	xt	Aufladung	xt
A	$r_p N$	$v = \frac{V_0 \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{r^2 \cdot N}{4m}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{mN} - \frac{r^2}{4m^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4m}{r^2 \cdot N} - 1} \right]$	$I_p = \frac{I_{p0} \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{r^2 \cdot N}{4m}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{mN} - \frac{r^2}{4m^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4m}{r^2 \cdot N} - 1} \right]$	$v = V_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{r^2 \cdot N}{4m}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{mN} - \frac{r^2}{4m^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4m}{r^2 \cdot N} - 1} \right] \right\}$	$I_p = I_{p0} \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{r^2 \cdot N}{4m}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{mN} - \frac{r^2}{4m^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4m}{r^2 \cdot N} - 1} \right] \right\}$
B	$\frac{m}{r_p}$	$p = \frac{P_0 \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{g^2 \cdot m}{4N}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{N \cdot m} - \frac{g^2}{4N^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4N}{g^2 \cdot m} - 1} \right]$	$p = \frac{p_0 \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{g^2 \cdot m}{4N}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{N \cdot m} - \frac{g^2}{4N^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4N}{g^2 \cdot m} - 1} \right]$	$p = P_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{g^2 \cdot m}{4N}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{N \cdot m} - \frac{g^2}{4N^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4N}{g^2 \cdot m} - 1} \right] \right\}$	$p = p_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{g^2 \cdot m}{4N}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{N \cdot m} - \frac{g^2}{4N^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4N}{g^2 \cdot m} - 1} \right] \right\}$
C	$\frac{L}{R}$	$u = \frac{U_0 \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R^2 \cdot C}{4L}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{L \cdot C} - \frac{R^2}{4L^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4L}{R^2 \cdot C} - 1} \right]$	$\Phi = \frac{\Phi_0 \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R^2 \cdot C}{4L}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{L \cdot C} - \frac{R^2}{4L^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4L}{R^2 \cdot C} - 1} \right]$	$u = U_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R^2 \cdot C}{4L}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{L \cdot C} - \frac{R^2}{4L^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4L}{R^2 \cdot C} - 1} \right] \right\}$	$\Phi = \Phi_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R^2 \cdot C}{4L}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{L \cdot C} - \frac{R^2}{4L^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4L}{R^2 \cdot C} - 1} \right] \right\}$
D	CR	$i = \frac{J_0 \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G^2 \cdot L}{4C}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{C \cdot L} - \frac{G^2}{4C^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4C}{G^2 \cdot L} - 1} \right]$	$q = \frac{q_0 \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G^2 \cdot L}{4C}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{C \cdot L} - \frac{G^2}{4C^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4C}{G^2 \cdot L} - 1} \right]$	$i = J_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G^2 \cdot L}{4C}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{C \cdot L} - \frac{G^2}{4C^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4C}{G^2 \cdot L} - 1} \right] \right\}$	$q = q_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G^2 \cdot L}{4C}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{C \cdot L} - \frac{G^2}{4C^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4C}{G^2 \cdot L} - 1} \right] \right\}$
E	$R_t \cdot S$	$\vartheta = \vartheta_0 \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R_t^2 \cdot S}{4\oplus}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{\oplus \cdot S} - \frac{R_t^2}{4\oplus^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4\oplus}{R_t^2 \cdot S} - 1} \right]$	$\vartheta t = \frac{\vartheta_0 \cdot t \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R_t^2 \cdot S}{4\oplus}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{\oplus \cdot S} - \frac{R_t^2}{4\oplus^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4\oplus}{R_t^2 \cdot S} - 1} \right]$	$\vartheta = \vartheta_0 \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R_t^2 \cdot S}{4\oplus}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{\oplus \cdot S} - \frac{R_t^2}{4\oplus^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4\oplus}{R_t^2 \cdot S} - 1} \right] \right\}$	$\vartheta t = \vartheta_0 t \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{R_t^2 \cdot S}{4\oplus}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{\oplus \cdot S} - \frac{R_t^2}{4\oplus^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4\oplus}{R_t^2 \cdot S} - 1} \right] \right\}$
F	$\frac{\oplus}{R_t}$	$n_w = \frac{N_w \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G_t^2 \cdot \oplus}{4S}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{S \cdot \oplus} - \frac{G_t^2}{4S^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4S}{G_t^2 \cdot \oplus} - 1} \right]$	$q_t = \frac{Q_{t0} \cdot e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G_t^2 \cdot \oplus}{4S}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{S \cdot \oplus} - \frac{G_t^2}{4S^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4S}{G_t^2 \cdot \oplus} - 1} \right]$	$n_w = N_w \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G_t^2 \cdot \oplus}{4S}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{S \cdot \oplus} - \frac{G_t^2}{4S^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4S}{G_t^2 \cdot \oplus} - 1} \right] \right\}$	$q_t = Q_{t0} \left\{ 1 \pm \frac{e^{-\frac{t}{2T}}}{\sqrt{1 - \frac{G_t^2 \cdot \oplus}{4S}}} \cdot \cos \left[\sqrt{\frac{1}{S \cdot \oplus} - \frac{G_t^2}{4S^2}} \cdot t - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4S}{G_t^2 \cdot \oplus} - 1} \right] \right\}$

Fall	A	B	C	D	E	F
Kraftfaktor	$\frac{m_1 m_2}{r^2}$	$\frac{N_{p1} N_{p2}}{r^2}$	$\frac{L_1 L_2}{r^2}$	$\frac{C_1 C_2}{r^2}$	$\frac{\oplus_1 \oplus_2}{r^2}$	$\frac{S_1 S_2}{r^2}$
Konstante	$K_N = K_p v^2$	$K_W = K_v P^2$	$K_{Cb} = K_m J^2$	$K_{Pr} = K_e U^2$	$K_T = K_\theta N_w^2$	$K_{II} = K_w \left(\frac{\vartheta}{t}\right)^2$

Bei Betrachtungen der Konstanten K_p, K_v, K_m usw., die, wie nun nachgewiesen, in die Analogien einbeziehbar sind, zeigt sich, daß jedesmal als Faktor das durchaus entsprechende Quadrat der ersten Ableitung der zeitlichen Veränderlichen v^2, P^2, I^2 usw., oder, vielleicht besser gesagt, das Quadrat des Kennzeichens des Energievorganges dazugesellt wird und dadurch diesen neuen Zusammenhang nicht stört. Weiter erscheint die Tatsache richtig, daß jeweils die Differenz der Wurzeln aus dem zugesellten Quadrat als beistehender Zusatz Null wird und damit eine Voraussetzung des Gesetzes gibt.

Also nochmals: $v_1 = v_2$ und daher $v_1 - v_2 = 0$, wobei aber $v_1 \neq 0 \neq v_2$.

Um keine Wiederholung zu geben, sei erwähnt, daß diese Überlegungen im Abschnitt VI, Theorie der Vorzeichen, durchlaufend durchgeführt sind.

V. Analogie zwischen Wärmeströmung und galvanischem Fluß

Unabhängig von der vom Verfasser postulierten Wärmeschwingung durch Einsetzen einer fiktiven Wärmeinduktivität, bietet die Tatsache der Verwendung von galvanischen Netzwerken bzw. Widerstandsschaltungen zur modellhaften Nachbildung von Wärmeströmung und ihr brauchbares Ergebnis den Beweis ihrer Analogie.

Zur Untersuchung der Abkühlungsverhältnisse von sich erwärmenden Leiterbündeln in Schichten hat man den Wärmeübergangswiderstand durch Ohm'sche Widerstände ersetzt und auf diese Weise ein galvanisches Netzwerk geschaffen, welches an Hand elektrischer Spannungsverteilung und Stromstärken die Temperaturverteilung und Wärmeströmungen rascher und billiger als ein Wärmeversuch zur Kenntnis brachte [3].

Es wird berichtet, daß man bei stationären Vorgängen Ohm'sche Widerstände und bei nichtstationären Vorgängen Kapazitäten zur Abbildung von Wärmespeicherung verwendet.

Die Elektrotechnik arbeitet mit der Ladung Q , Stromstärke J und Stromdichte \mathcal{G} . Der Wärmetechniker verwendet $\lambda \triangleq \epsilon$ entsprechende Größen: Wärmemenge $Q_t = N_w \cdot t$; Wärmestrom N_w und spezifischen Wärmebelastung $\mathcal{N} = \frac{N_w}{p}$ wobei N_w in Watt und q in cm^2 einsetzbar sind.

Ursache von Wärmestrom bzw. galvanischem Strom sind Temperaturdifferenzen oder Wärmespannung ϑ und elektrische Spannung U . Das Ohm'sche Gesetz bzw. Flußgesetz lautet:

$$U = IR; \triangleq \vartheta = N_w R_t$$

wobei sich die Definition des Widerstandes, wie bekannt, aus materialabhängigem Leitwert, Baulänge und Querschnitt ergibt.

$$\frac{1}{\kappa q} \triangleq \frac{1}{\lambda q}$$

Liegt Beharrungszustand vor, so ist die räumliche Temperaturverteilung zeitlich unveränderlich: $\vartheta = 0$, daher wird auch keine Wärme aufgespeichert. Ist das Temperaturfeld außerdem frei von Wärmequellen, $\text{div } \mathcal{N} = 0$ und ist $\int \mathcal{N} dq = 0$; so gilt der erste Kirchhoff'sche Satz $\sum I = 0$ auch für die Wärmeströmung.

Ebenso ist die Differentialform des Ohm'schen Gesetzes bei Wärmeströmung gültig: Temperaturgefälle und Spannungsgefälle bzw. Wärmefeldstärke \mathcal{Y} und elektrische Feldstärke \mathcal{E} . Es ist entsprechend $\mathcal{Y} = -\text{grad } \vartheta_t$ und $\mathcal{E} = -\text{grad } \varphi$, so daß aus dem Experiment ermittelt für thermische Strömungsfeldstärke \mathcal{N} und Stromdichte \mathcal{G} der Zusammenhang gilt:

$$\mathcal{N} = \lambda \mathcal{Y}; \triangleq \mathcal{G} = \kappa \mathcal{E}$$

wobei λ die thermische Strömungsleitfähigkeit darstellt. Wegen der Wirbelfreiheit des temperierten Gebildes oder Temperaturfeldes gilt:

$$\text{rot } \mathcal{Y} = 0 \text{ bzw. } \oint \mathcal{Y} dl = 0$$

D. h. die Summe aller Wärmespannungen ist auf einem geschlossenen Weg Null, was dem zweiten Kirchhoff'schen Gesetz für Wärmeströmung entspricht. Das Linienintegral der Wärmefeldstärke zwischen den Punkten 1 und 2 ist gleich der dazwischen herrschenden Temperaturdifferenz, die vom Wege unabhängig ist:

$$\int_1^2 \mathcal{Y} dl = \vartheta_{12}$$

Damit sind auch die Gesetze der Reihen und Parallelschaltungen zu übernehmen. Es sei festgestellt, daß auf Grund dieser Analogie es berechtigt erscheint, die Gesetze des galvanischen Flusses (I) mit denen der Wärmeströmung bzw. des thermischen Flusses (ϵ) in Verbindung zu bringen.

\int_e	Wärmeströmung	\cong	\int_c	Galvanischer Fluß
Q_t	Wärmemenge, Arbeit	\cong	Q	Elektrische Ladung
N_w	Wärmestrom, Leistung	\cong	I	Galvanischer Strom
\mathfrak{N}	Thermische Strömungsfeldichte Wärmestromdichte, Abstrahlung	\cong	\mathfrak{G}	Galvanische Strömungsfeldichte, Galvanische Stromdichte
ϑ	Temperatur-Differenz	\cong	U	Spannung, EMK
R_t	Thermischer Widerstand	\cong	R	Galvanischer Widerstand
λ	Thermische Strömungsleitfähigkeit	\cong	\varkappa	Galvanische Leitfähigkeit
\mathfrak{J}	Wärmefeldstärke	\cong	\mathfrak{E}	Elektrische Feldstärke

Ein weiterer Nachweis für die Anwendung der Analogien zwischen Wärmeströmung und galvanischem Fluß ist das bereits oft verwendete Beuckenmodell [1], dessen Ausführung zu einer Analogiemethode Anlaß gibt und von der Voraussetzung ausgeht, daß sämtliche Naturvorgänge durch ihre Differentialgleichung mit den zugehörigen Grenz- und Anfangsbedingungen hinreichend beschrieben sind.

Daraus entsteht die Folgerung, zwei physikalisch verschiedene Vorgänge, denen die gleichen mathematischen Gesetzmäßigkeiten zugrundeliegen, werden bei gleichen Anfangs- und Grenzbedingungen auch gleichartig verlaufen. Das Beuckenmodell verwendet die Analogien zwischen der Differentialgleichung der Wärmeströmung und der Differentialgleichung eines induktionsfreien Kabels. Beide Differentialgleichungen stellen bereits einen Sonderfall allgemeiner Feldtheorie vor und unterstützen dadurch den vom Verfasser eingeschlagenen Weg, die allgemeine Schwingungsgleichung über alle möglichen Begriffe bis zur abschließenden Feldtheorie heranzuziehen. Überdies zeigt die Form der Differentialgleichung für ein induktionsfreies Kabel den Hinweis, daß analog dazu in der Wärmeströmung keineswegs ein reell zu nehmender Begriff, vergleichbar einer Induktivität, genommen werden darf. Diese Tatsache unterstützt weiter die Annahme einer fiktiven Wärmeinduktivität, wie sie der Verfasser getroffen hat, um den Formalismus der Schwingungsgleichungen in Übereinstimmung zu bringen. Es sei erwähnt, daß im letztgenannten Beuckenmodell die Analogie $(f) \cong (d)$ angewendet wird.

VI. Theorie der Vorzeichen

Die im Naturgeschehen auftretende Wirkung und Gegenwirkung zeigt letzten Endes stets Gleichgewicht. Mathematisch beschrieben, der Einfachheit halber unabhängig von der Größe Zeit, ist Aktion A und Reaktion R stets Null, $A + R = 0$. Soll diese Beziehung zum Ausdruck für Gleichgewicht verwendet werden, so ist die Aktion der umgekehrten Reaktion zu setzen. $A = -R$. Der Begriff des Pluszeichens (+) zeitigt somit den Begriff des Entgegengesetzten, nämlich das Zeichen des Minus (-). Weiter entspricht der Auffassung des Technikers, daß der Quotient negativer Größen und paarweise negativer Faktoren stets einen positiven Wert ergibt bzw. auch das Umgekehrte seine Geltung hat, wie z. B.

$$(+)\ L = \frac{(-)\ \Phi}{(-)\ I}$$

Damit schreibt sich das Ausgleichsgesetz zu:

$$-\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d(LI)}{dt} = U; \quad U = -L \frac{dI}{dt}$$

wobei U ein neuer Begriff ist. Aus der Tatsache der Spannungszunahme beim magnetischen Schwund behält U das entgegengesetzte Vorzeichen von Φ .

Das gleiche gilt für:

$$-\frac{dQ}{dt} = -\frac{d(CU)}{dt} = I'; \quad I' = -C \frac{dU}{dt}$$

Auch in den Feldverhältnissen der Mechanik kann entsprechend geschrieben werden:

$$-\frac{dp}{dt} = -\frac{d(mv)}{dt} = P; \quad P = -m \cdot b$$

Der Verlust an Impuls bedeutet Kraftzuwachs oder auch: Kraft findet in Masse mal Gegenbeschleunigung (-b) bzw. Verzögerung ihr Gegengewicht.

Bei den Flußverhältnissen (Gleichungen a, b, c, d, e, f) ist zu beachten, daß sich diese über die Brückenanalogien aus den Feldverhältnissen (Gleichungen A, B, C, D, E, F) herleiten. Wieder sei an Gleichung (C) folgendes in Erinnerung gebracht:

$$c) \ R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = 0$$

beschreibt den Gleichgewichtszustand beim Abfließen der Ladung Q aus der Kapazität C in Form des Stromes $I = \frac{dQ}{dt}$ längs eines Leiters mit dem Widerstand R . Der Brückenzusammenhang, mit Vorzeichen bedacht, ergibt:

$$\frac{Q}{C} = (-) R \cdot I \text{ und es folgt: } U = -(R \cdot I)$$

Die Zuziehung des negativen Vorzeichens zu I beläßt dem Leitwert seine für das Leitwertgesetz festgelegte Konstanz. Das Ausgleichsgesetz lautet dann:

$$-\frac{dI}{dt} = G \cdot \frac{dU}{dt} = I'; \text{ bzw.}$$

$$-\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} = U'$$

Der Differentialquotient nach der Zeit (I' oder U') beschreibt im Zusammenhang mit dem Vorzeichen die Phasenverhältnisse am Leitwert bzw. Widerstand.

Auch am Kraftgesetz spielt das Vorzeichen eine Rolle. Das Gleichgewicht einer unfreien Schwingung wird mathematisch durch das Verschwinden der Summe aller Gleichgewichtsgrößen beschrieben. Die homogene Differentialgleichung, vermehrt um die Störungsfunktion, muß Null sein. Die Störungsfunktion stellt einen Ausdruck für zugeführte Energie dar, um hier eine Schwingung erzwungen aufrecht zu erhalten. Tritt Energieabfuhr auf, wechselt das Vorzeichen der Störungsfunktion. Beachtet man die Störungsfunktion, so erhält sie implizit ein negatives Vorzeichen, welches in Zukunft der Naturkonstanten beigelegt wird. Ein positives Vorzeichen tritt dann auf, wenn Energieabfuhr gelten soll.

Innerhalb der Feldzustände zeigt das Kraftgesetz eine Kontinuität der die Energieart kennzeichnenden Größen. Im Kraftfeld der Translation ist die Geschwindigkeit v das energetische Kennzeichen des Impulses p . Das Newton'sche Gesetz gilt auch unter der Bedingung, daß die Massen zueinander in Ruhe sind, also die Relativgeschwindigkeit Null ergibt: $(+v_1) + (-v_2) = 0$. Es herrscht also die Kontinuität $+v_1 = -(-v_2)$ oder $+v_1 = +v_2$.

$$P = -K_p \frac{(+v_1 m_1) \cdot (-v_2 m_2)}{r^2} = +K_N \frac{m_1 m_2}{r^2} \\ +v_1 - v_2 = 0$$

Im Kraftfeld der Verformung muß es entsprechend heißen:

$$P = -K_v \frac{(+I_{p1}) \cdot (-I_{p2})}{r^2} = +K_w \frac{N_{p1} N_{p2}}{r^2} \\ P_1 - P_2 = 0$$

Im magnetischen Feld ergibt sich die Kontinuität aus dem Begriff des magnetischen Kreises, der nur jenen Fluß arbeiten läßt, dessen Betrag an einer Schnittstelle im Austritt und Eintritt der Kraftlinien wiederzufinden ist:

$$(+\Phi_1) + (-\Phi_2) = 0 \text{ bzw. } L_1 I_1 - L_2 I_2 = 0 \\ W_1 = W_2$$

$$P = -K_m \frac{(+\Phi_1) \cdot (-\Phi_2)}{r^2} = +K_{Cb} \frac{L_1 L_2}{r^2} \\ +I_1 - I_2 = 0$$

Das Priestly'sche Gesetz des elektrischen Feldes bezieht sich ebenfalls auf Faktoren, die das erste Zeitintegral der Gleichgewichtsgröße vorstellen.

$$\text{Hier gilt: } Q = \int I dt = CU.$$

Die Darstellung einer Ladung Q bedingt eine Polarisation des neutralen Zustandes in gleich viel positive als auch negative Ladungen.

$$(+Q_1) + (-Q_2) = 0$$

Auf Grund einer Potentialdifferenz U bzw. Influenzwirkung herrscht die Kontinuität $+Q_1 = -(-Q_2)$ oder $+C_1 U_1 - C_2 U_2 = 0$.

Es gilt somit im elektrischen Feld:

$$P = -K_e \frac{(+Q_1) \cdot (-Q_2)}{r^2} = +K_{Pr} \frac{C_1 C_2}{r^2} \\ +U_1 - U_2 = 0$$

VII. Zur Betrachtung des Kraftgesetzes

Seiner Wichtigkeit entsprechend sei wiederholt, daß am Kraftgesetz das Vorzeichen eine besondere Rolle spielt. Das Gleichgewicht einer unfreien bzw. erzwungenen Schwingung wird mathematisch durch das Verschwinden der Summe aller Gleichgewichtsgrößen beschrieben. Die homogene Differentialgleichung, vermehrt gegebenenfalls um eine periodische Störungsfunktion, muß Null sein. Die Störungsfunktion stellt einen Ausdruck für zugeführte Energie dar, um hier eine Schwingung erzwungen aufrecht zu halten. Tritt Energieabfuhr auf, so wechselt selbstredend das Vorzeichen der Störungsfunktion.

Beachtet man die Störungsfunktion, so erhält sie implizit ein negatives Vorzeichen, welches in Zukunft der Naturkonstante beigelegt wird. Ein positives Vorzeichen tritt dann auf, wenn Energieabfuhr gelten soll.

Innerhalb der Feldzustände zeigt das Kraftgesetz eine Kontinuität der die Energieart kennzeichnenden Größen. Im Kraftfeld der Translation ist die Geschwindigkeit v das energetische Kennzeichen des Impulses p . Das Newton'sche Gesetz gilt, wenn die Relativgeschwindigkeit Null ergibt:

$$(+v_1) + (-v_2) = 0$$

Es herrscht also Kontinuität:

$$+v_1 = -(-v_2) \text{ oder } +v_1 = +v_2$$

$$P = -K_p \frac{(+v_1 m_1) \cdot (-v_2 m_2)}{r^2} = +K_N \frac{m_1 m_2}{r^2} \\ +v_1 - v_2 = 0$$

Im Kraftfeld der Verformung muß es entsprechend heißen:

$$P = -K_v \frac{(+I_{p1}) \cdot (-I_{p2})}{r^2} = +K_w \frac{N_{p1} N_{p2}}{r^2} \\ +P_1 - P_2 = 0$$

Im magnetischen Feld ergibt sich die Kontinuität aus dem Begriff des magnetischen Kreises, der nur jenen Fluß arbeiten läßt, dessen Betrag an einer Schnittstelle im Austritt und Eintritt der Kraftlinien wiederzufinden ist.

$$(+\Phi_1) + (-\Phi_2) = 0 \text{ bzw. } L_1 I_1 - L_2 I_2 = 0; W_1 = W_2$$

$$P = -K_m \frac{(+)\Phi_1 \cdot (-)\Phi_2}{r^2} = +K_{Cb} \frac{L_1 L_2}{r^2} + I_1 - I_2 = 0$$

Das Priestly'sche Gesetz des elektrischen Feldes bezieht sich ebenfalls auf Faktoren, die das erste Zeitintegral der Gleichgewichtsgrößen vorstellen. Hier gilt: $Q = \int Idt = CU$.

Die Darstellung einer Ladung Q bedingt eine Polarisation des neutralen Zustandes in gleichviel positive als auch negative Ladungen: $(+Q_1) + (-Q_2) = 0$.

Auf Grund einer Potentialdifferenz U bzw. Influenzwirkung herrscht die Kontinuität $+Q_1 = -(-Q_2)$ oder $+C_1 U_1 - C_2 U_2 = 0$.

Es gilt somit im elektrischen Feld:

$$P = -K_e \frac{(+)Q_1 \cdot (-)Q_2}{r^2} = K_{Pr} \frac{C_1 C_2}{r^2} U_1 - U_2 = 0$$

Analog sind die Verhältnisse im Temperaturfeld, das allerdings fiktiv erscheint, mit der Formalität:

$$P = -K_\theta \cdot t^2 \frac{(+)\vartheta_1 \cdot (-)\vartheta_2}{r^2} = K_T \frac{\oplus_1 \cdot \oplus_2}{r^2} + N_{w1} - N_{w2} = 0$$

im Wärmefeld gilt nach den bisherigen Analogien:

$$P = -K_w \frac{(+N_{w1} \cdot (-)N_{w2}}{r^2} = K_H \frac{S_1 S_2}{r^2} + \frac{\vartheta_1}{t} - \frac{\vartheta_2}{t} = 0$$

Zurückblickend beachte man die Träger der Energie: m, N_p, L, C, \oplus und S . Ihre Kennzeichen: v, P, I, U, N_w sowie $\frac{\vartheta}{t}$ und deren Zusammenhang.

Die hier entwickelte Vorzeichenanordnung entspricht der üblichen Verwendung des Kraftgesetzes, wenn bei Feldverhältnissen (A, B, C, D, E, F) mit $(+P)$ eine Anziehung, bei entgegengesetztem Ergebnis aber eine Abstoßung $(-P)$ dargelegt werden soll. Bei den Flußverhältnissen (a, b, c, d, e, f) gilt das gleiche. Bei den Flußverhältnissen ist die Folge der Brückenanalogie zu beachten. Wird z. B. im Fall $\{c$ zu einem Abschnitt des Stromkreises $(+I_1) = +\frac{Q_1}{t}$ ein paralleler Abschnitt eines gleichgerichteten Stromkreises mit der gleichen Stromgröße $(+I_2)$ angeordnet, so gilt nach der Brückenanalogie $+Q_2 \{ = (-I_2) \cdot t$;*) so daß nun hier anzuwenden ist

$$P = -K_e \frac{I}{t^2} \frac{(+)Q_1 \cdot (-)Q_2}{r^2}$$

$$*) \{ c : L \frac{d^2 Q}{dt^2} + R \frac{dQ}{dt} = 0; L = Rt$$

$$Rt \frac{Q}{t^2} = -RI; Q = (-I) \cdot t$$

Das Kraftgesetz des galvanischen Flusses gibt somit an, daß Leiter mit gleichgerichteten Strömen eine Anziehung $(+P)$ erfahren. Tritt am Flußvorgang eine Strömung auf, deren Vorzeichen-Ergebnis negativ wird, so herrscht Abstoßung unter den Längsrichtungen der gleichartigen Strömungen. Dieser Fall wird anschließend an Hand der Deutung zum Kraftgesetz noch näher vorgebracht.

Eine punktförmige Quelle wird also eine kugelförmige Ausbreitung verursachen. Z. B. liegt am thermischen Fluß eindeutig gleichartige Strömung vor. Das Nichtvorhandensein beschreibender Feldverhältnisse, bzw. das Alleinstehen einer Wärmekapazität S gegenüber einer nur fiktiven Wärmeinduktivität \oplus ergibt den Mangel eines Brückenzusammenhanges, d. h. der Wärme fluß je Stromfaden betrachtet, ist stets gleichartig gerichtet, $\frac{Q_{t1}}{t}$ besitzt das gleiche

Vorzeichen wie $\frac{Q_{t2}}{t}$. Es herrscht Abstoßung.

Während im System der Grundgesetze auf Tabelle 4 das Kraftgesetz in analoger Form aufscheint, ist hier die eben gezogene Konsequenz erfüllt mit

$$P = -K_w \frac{N_{w1} \cdot N_{w2}}{r^2}; \quad \frac{\vartheta_1}{t} - \frac{\vartheta_2}{t} = 0$$

Man erkennt, daß die Analogien auch mit dem Begriff des Vorzeichens behaftet, mit Hilfe naturgegebener Kontinuität richtige und, soweit bekannt, auch lückenlose bzw. nicht widersprechende Ergebnisse im Bereich bekannter Fachgebiete erzielen. Die Brückenanalogie ermöglicht die Erklärung, daß ungleichartige $[(-) \cdot (+)]$ ruhende Ladung sich anzieht, aber ungleichartige sich bewegende Ladung abstößt.

Zur Deutung des Kraftgesetzes möge folgendes beachtet werden. Wie vorhin abgeleitet wurde, erhält die Naturkonstante K ein negatives Vorzeichen, wenn die Kraftwirkung unter Energiezufuhr auf die jeweiligen Energieträger erfolgt. Beim umgekehrten Vorgang, also beim Ablauf eines Energientzuges erhält die Konstante das positive Vorzeichen. Die Folge dieser Festsetzung sei im weiteren für alle vorkommenden Fälle besprochen.

$$\text{Fall A) } P = -K_p \frac{p_1(-p_2)}{r^2} = K_N \frac{m_1(+m_2)}{r^2}$$

Versteht man unter positiver Masse Materie bzw. nach Einstein Energie, so stellt negative Masse Leere bzw. Energiemangel vor. Mit dieser Auffassung ergibt das Newton'sche Gesetz positive Werte bei Anziehung von Massen und negative Werte bei Gegenüberstellung von Materie und Leere, bzw. eine Abstoßung zwischen einem Abschnitt größerer und geringerer Dichte, wobei der Raum sonst, erfüllt mit größerer Dichte, linear nach beiden Seiten fortgesetzt, gedacht ist.

a) Unter Energiezufuhr*) wird die Konstante negativ $(-K_p)$. Bei z. B. solarer Energiezufuhr tritt

*) Man beachte z. B. die Existenz der Solarkonstante, die mit $1,9 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ festgestellt wurde.

auf: $[+m_1(\pm v_1)]$, $[+m_2(\mp v_2)]$. Die Summe der Geschwindigkeiten verschwindet:

$$+v_1 + (-v_1) = 0$$

Das Kennzeichen der Energie ist hier die Geschwindigkeit v . Der Ablauf sei unabhängig von der Zeit, also stationär. Die Massen sind in Ruhe.

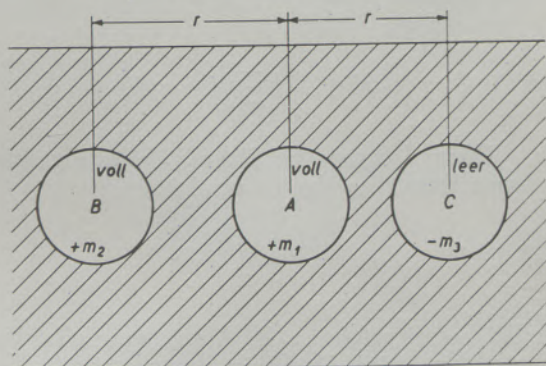
Das Ergebnis des Vorganges ergibt $(+P)$, dem entspricht eine Anziehung der aufeinanderwirkenden Massen m_1 und m_2 .

Man erkennt Massenanziehung, gemäß dem Newton'schen Gesetz: $P = K_N \frac{m_1 m_2}{r^2}$

Tritt eine Masse $(+m_1)$ mit einer Leere $(-m_3)$ bei Ruhe in Wechselwirkung, so gilt: $[+m_1(\pm v_1)]$, $[-m_3(\mp v_2)]$.

Das Ergebnis wird negativ $(-P)$. Man muß von Abstoßung zwischen m_1 und m_3 sprechen. Der Begriff von Leere ist nur dann gegensätzlich, also mit negativen Vorzeichen behaftet, wenn die gesamte Umgebung ihrerseits unterschiedlich, nämlich voll ist. Diese Deutung gewinnt an Überzeugungskraft, wenn die untenstehende Skizze beachtet wird:

Schematische Skizze



- A voller Raum
- B zu C gegenüber A symmetrischer aber voller Raum
- C leerer Raum
- $m = 0$: Zustand zwischen flüchtig und gasförmig, gesättigtes Gas, beschrieben durch: Kohäsion $P = 0$

b) Unter Energieabfuhr ist das Vorzeichen der Konstanten positiv $(+K_p)$. Unter diesen Umständen ist das Ergebnis der Beziehung von m_1 und m_2 mit negativem Vorzeichen behaftet $(-P)$. Die Deutung ergibt eine gegenseitige Abstoßung der Materie, man spricht von Zer-

fall bzw. Zerstrahlung.*) Es tritt, betrachtet für den stationären Zustand, das Kennzeichen der Energie in Differenzform auf:

$$(+v_1) - (-v_2) = 0$$

bzw. die Geschwindigkeiten sind entgegengesetzt, die zur Diskussion stehenden Massen auseinanderstrebend.

Tritt Masse $(+m_1)$ und Leere $(-m_3)$ gegenüber, so erscheint das Ergebnis positiv $(+P)$. Die Deutung ergibt die Aussage, daß Masse von der Leere angezogen wird. Mit anderen Worten, es tritt Zerfall auf.

Zusammenfassend sei erwähnt, daß die vorliegende Deutung erkennen läßt, daß ganz allgemein Energiezufuhr auf Materie ihren Bestand erklärt und Energieabfuhr gleichgültig in welcher Form, letzten Endes einen Zerfall verursacht.

$$\text{Fall B) } P = -K_v \frac{l_{p1} \cdot (-l_{p2})}{r^2}$$

Das Kraftgesetz, abgeleitet aus der kraftgleichen Verbindung, zeigt als Kraftfaktor das Produkt er-

*) Z. B. Eine Elektronmasse und eine Positronmasse zerstrahlen unter Aussendung eines Photons. Es kann also unter Energieabfuhr eine Paarbildung von Elektron und Positron stattfinden. Man spricht von Materialisation. Es wird vom Verfasser darauf hingewiesen, hier weitere Bindungsgesetze atomarer Kernkräfte zu suchen. Die im Rahmen der Atomphysik definierten Elementarteilchen besitzen Eigenschaften, denen durch Analogie Gesetze für Bindungskräfte zugeordnet werden können.

$$\text{Masse: } P = -K_p \frac{v_1 m_1 (-v_2 m_2)}{r^2} \quad \text{Fall A}$$

$$\text{Spin: } P = -K_t \frac{\omega_1 \Theta_1 (-\omega_2 \Theta_2)}{r^2} \quad \text{Fall A rotatorisch}$$

$$\text{Magnetron: } P = -K_m \frac{\Phi_1 (-\Phi_2)}{r^2} \quad \text{Fall C}$$

Diese für statische Betrachtungen dienenden Formeln ergänzen sich um die folgenden für dynamische Verhältnisse anwendbaren Beziehungen,

$$\text{Anheben, Rückfall: } P = -K_v \frac{l_{p1} (-l_{p2})}{r^2} \quad \text{Fall B}$$

$$\text{Anregen: } P = -K_{\omega} \frac{\varphi_1 (-\varphi_2)}{r^2} \quad \text{Fall B, rotatorisch}$$

$$\text{Ladung: } P = -K_e \frac{Q_1 (-Q_2)}{r^2} \quad \text{Falle D}$$

$$\text{Wärmeumsatz: } P = -K_w \frac{N_{w1} (-N_{w2})}{r^2} \quad \text{Fall F}$$

Energieumsatz:

die zur Erklärung von Anregung und Wiedereinfang bzw. einer Wiederherstellung eines statischen Zustandes dienen.

Ein universales Bindungsgesetz muß daher alle Möglichkeiten berücksichtigen, wobei Feld- und Flußverhältnisse ein Gleichgewicht ergeben:

$$\Sigma P = 0$$

$$A \dots F$$

$$a \dots f$$

zielter Längenänderungen bzw. linearer Verformung an. Als Deutung wird festgelegt, daß zwischen zwei nebeneinander sich befindenden Teilchen der Materie eine Kraftwirkung herrscht, die sich aus dem Produkt der beiden Verformungen ergibt. Solange das Hooke'sche Gesetz Geltung findet, tritt elastische Verformung auf. Wenn dieses überschritten ist verschwindet die Größe N_p (Fall b)) und es tritt plastische Verformung auf. I_p wird als Verformung bzw. Weglänge unter Wirkung eines äußeren Einflusses angesehen.

a) Unter Energiezufuhr wird die Konstante negativ. ($-K_v$) durch mechanische Energiezufuhr:

bei Dehnen tritt auf: $+I_{p1}, -I_{p2}$;

bei Stauchen tritt auf: $-I_{p1}, +I_{p2}$.

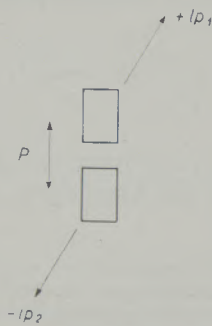


Abb. 1

Vorstellung zweier nebeneinander liegender Teilchen, die durch Verformung beeinflusst werden

Das Ergebnis beider Vorgänge ergibt $(+P)$, also eine Anziehung der beiden nebeneinander liegenden Materialteile, man spricht von Verfestigung.

Tritt die Energiezufuhr in einer anderen Form auf, z. B. bestrahlen oder erwärmen, so erfolgt wie bekannt, die Wegänderung der Materialteilchen gleichartig: $+I_{p1}, +I_{p2}$, das Ergebnis ist $(-P)$. Es tritt Abstoßung ein. Man spricht von schmelzen bzw. verdampfen.

b) Bei Energieabfuhr ist das Vorzeichen der Konstante positiv ($+K_v$). Im Bereich der Mechanik betrachtet:

bei Entspannen tritt auf: $\mp I_{p1}, \pm I_{p2}$.

Das Ergebnis zeigt $(-P)$, eine Tendenz umgekehrt zur Verfestigung, man spricht von erweichen oder nachlassen.

Bei Energieabstrahlung bzw. Unterkühlung ist der Vorgang am Wegelement wieder gleichartig, aber entgegengesetzt:

bei Abkühlung tritt auf: $-I_{p1}, -I_{p2}$.

Das Ergebnis ist ein positives $(+P)$. Man spricht von erstarren bzw. versproden.

$$\text{Fall C) } P = -K_m \frac{\Phi_1(-\Phi_2)}{r^2}$$

a) Unter Energiezufuhr bzw. Aufregung wird die Konstante negativ ($-K_m$).

Es tritt auf: Nordpol und Südpol: $+\Phi_1, -\Phi_2$. Das Ergebnis ist positiv $(+P)$. Man erkennt Anziehung.

Es tritt auf: Nordpol und Nordpol oder Südpol und Südpol:

$$+\Phi_1, +\Phi_2 \text{ oder } -\Phi_1, -\Phi_2.$$

Das Ergebnis ist negativ $(-P)$. Man erkennt Abstoßung.

b) Energieabfuhr bzw. Aberregung ergibt gleiche Ergebnisse, da der Vorgang nur auf gleichbleibende bzw. gleichartige Verhältnisse des Erregerstromes bezogen wird, der seinerseits in den Zustand einer gleichen, das heißt zur magnetischen Wirkung, führen kann.

$$\text{Fall D) } P = -K_e \frac{Q_1(-Q_2)}{r^2}$$

a) Bei Energiezufuhr bzw. Aufladen wird die Konstante negativ ($-K_e$).

Es tritt auf: positive und negative Ladung: $+Q_1, -Q_2$; das Ergebnis ist positiv $(+P)$. Man erkennt Anziehung. Es tritt auf: positive und positive Ladung oder negative und negative Ladung: $\pm Q_1, \pm Q_2$. Das Ergebnis ist negativ $(-P)$. Man findet Abstoßung.

b) Bei Energieabfuhr bzw. Entladen erhält man das gleiche Ergebnis, da der Vorgang sich auf momentane, bzw. im Gleichgewicht stehende Verhältnisse bezieht.

$$\text{Fall E) } P = -K_{\theta} t^2 \frac{\vartheta_1(-\vartheta_2)}{r^2} = K_T \frac{\oplus_1(-\oplus_2)}{r^2}$$

Dieser Vorgang ist fiktiv! Es besteht daher keine Erwartung ihn zu verifizieren.

$$\text{Fall F) } P = -K_w \frac{N_{w1} \cdot (-N_{w2})}{r^2}$$

a) Bei Energiezufuhr, z. B. Anwärmung oder Einstrahlung wird die Konstante negativ ($-K_N$).

Es tritt auf: $\pm N_{w1}, \pm N_{w2}$. Das Ergebnis ist negativ $(-P)$.

Es findet eine Abstoßung der Stromfäden gleicher Energie statt.

Es ist dies das Kennzeichen einer Energiequelle.

b) Bei Energieentzug, z. B. Abkühlung bzw. Ausstrahlung, wird die Konstante positiv $(+K_N)$.

Es tritt auf: $\pm N_{w1}, \pm N_{w2}$. Das Ergebnis ist Anziehung oder Kontraktion von Energiefäden gleicher Art. Es tritt eine Energiesenke auf.

(Fortsetzung und Schluß im nächsten Heft)

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

RADDEX

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM MAI 1957

INHALT

	Seite
Das Heizöl in der westdeutschen Eisenindustrie <i>Von H. Wübbenhorst, Düsseldorf</i>	541
Physikalische Grunderscheinungen in belasteten Körpern, IV. <i>Von W. Späth, Lustadt</i>	555
Über die submikroskopische Struktur von aktivem Magnesiumoxyd <i>Von L. Bachmann, Innsbruck</i>	564
Die Anwendung von Analogien zur Deutung des Kriechvor- ganges an kristallinen und amorphen Stoffen ohne und mit Berücksichtigung eines Wärmeeinflusses, II. <i>Von K. Seidl, Leoben</i>	578
Für den Praktiker: Die Prüfung feuerfester Steine auf Temperaturwechsel- beständigkeit, III.	596



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.

Das Heizöl in der westdeutschen Eisenindustrie

Von H. Wübbenhorst, Düsseldorf

(Heizölsorten und -normung; Verbrauchsanstieg in der Eisenhüttenindustrie; der Siemens-Martin-Ofen als Schwerpunkt des Verbrauchs; Heizölbewertung; Schwefel und Vanadium in Heizölen; Entwicklung des Heizöl-Marktes; voraussichtliche Bedarfsentwicklung; Zusammenfassung.)

(Various brands of fuel oil and their standardization; increased consumption by iron industry; open-hearth furnace being the focus; evaluation of fuel oil; sulphur and vanadium in fuel oil; development in marketing of fuel oil; presumptive future demand; summary.)

(Les différentes sortes de fuel-oil et de mazout et leur standardisation; augmentation de la consommation dans la sidérurgie; l'importance du four Martin du point de vue consommation; évaluation du fuel-oil; le soufre et le vanadium dans le fuel-oil; le développement du marché du fuel-oil; les besoins probables dans l'avenir; résumé.)

Wie in anderen Industrieländern stieg in der Bundesrepublik während der letzten fünf Jahre der Verbrauch an flüssigen Brennstoffen stark an (Abb. 1), da bei vermehrter Gütererzeugung das Energieangebot aus Kohle nicht ausreichte. Es ist sicher, daß das Mineralöl auch in den nächsten Jahren noch eine weiter steigende Bedeutung erhält (1) (2). Daß die Ölversorgung von politischen Spannungszuständen abhängt, zeigte der Suez-Konflikt, der für die westeuropäischen Länder zu einer mehr oder weniger erschwerten Heizölversorgung führte. Gerade im gegenwärtigen Zeitpunkt ist eine energiewirtschaftliche Betrachtung über die Verwendung von Heizöl in der westdeutschen Eisenhüttenindustrie notwendig; es wird die Entwicklung von 1952 bis 1956 untersucht.

Heizölsorten und -normung

Unter Heizöl werden flüssige Brennstoffe aus der Verarbeitung von Erdöl, Stein- sowie Braunkohlenteeren und Ölschiefer verstanden.*) Für Qualitätsfestlegungen hat man in Deutschland amerikanische Normvorschriften (besonders ASTM/D 396-48 T) benutzt. Diese Norm reichte für den deutschen Heizölmarkt nicht aus, weil auch Teeröle mit zu berücksichtigen sind, die in Nordamerika eine vergleichsweise untergeordnete Bedeutung haben. In Tab. 1 sind die Mindestanforderungen für fünf nicht nur in der Viskosität unterschiedlichen Heizölsorten nach DIN-Entwurf 51603 zusammengefaßt. Für metallurgische Öfen und Dampfkessel werden wegen des niedrigen Wärmepreises meist nur das Heizöl S (frühere Bezeichnung Bunker-C-Öl) und Teeröle als Heizöl M gebraucht. Auf einzelne physikalisch-chemische Eigenschaften der Heizöle kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Die wichtige Frage des Schwefelgehaltes wird bei der Besprechung der Heizölbewertung behandelt.

Verbrauchsanstieg in der Eisenhüttenindustrie

In der eisenschaffenden Industrie hat sich in den Jahren 1953 bis 1956 der Verbrauch an Heizöl rund

*) Wegen der zoll- und steuerrechtlichen Auslegung des Heizölbegriffes vgl. Literaturverzeichnis (3).

vervierfacht (Abb. 2). Der mittlere monatliche Heizöleinsatz betrug im Jahre 1953 etwa 9000 t, im Jahre 1954 etwa 20.000 t, im Jahre 1955 etwa 27.000 t und im Jahre 1956 etwa 41.000 t. Vor 1953 fehlen statistisch erfaßte Verbrauchsangaben. Die Darstellung zeigt auch, daß gegenwärtig der größere Anteil als mineralisches Heizöl verbraucht wird, was bis 1954 nicht der Fall war. Aus Abb. 2 geht schließlich hervor, daß der mittlere Heizölverbrauch stärker anstieg als die mittlere monatliche Rohstahlerzeugung.

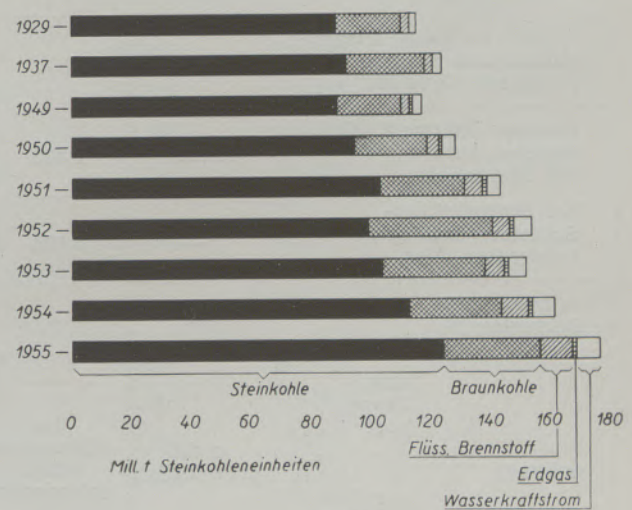


Abb. 1

Primärenergieverbrauch der Bundesrepublik
(nach Unterlagen des Unternehmensverbandes Ruhrbergbau)

Für den erhöhten Verbrauch in der Eisenhüttenindustrie sind verschiedene technisch-wirtschaftliche Gründe maßgebend gewesen:

- Schwierigkeiten in der Ferngasversorgung, vor allem in den Wintermonaten.
- Mangel an Generatorkohlen (Braunkohlenbriketts und Gasflammkohlen).
- Der nicht immer technisch befriedigende Stand der Generatoranlagen.

Tabelle 1

Eigenschaften von Heizölen (Mindestanforderungen nach DIN-Entwurf 51 603)

Die Normblattangaben werden mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses wiedergegeben. Maßgebend ist die jeweils neueste Ausgabe des Normblattes im Normformat A 4, das bei der Beuth Vertrieb G. m. b. H., Berlin W 15, und Köln zu beziehen ist

	Heizöl EL	Heizöl L	Heizöl M	Heizöl S	Heizöl ES	Prüfung nach
Dichte bei 15° C g/ml	höchstens 0,860	ist anzugeben				DIN 51 757
Flammpunkt im geschlossenen Tiegel mindestens °C	55	55	55	65	65	DIN 51 758
Viskosität höchstens cSt.	bei 20° C ≈ 10 (≈ 1,8 E)	bei 20° C ≈ 17 (≈ 2,5 E)	bei 50° C ≈ 75 (≈ 10 E)	bei 50° C 450 (≈ 59 E) bei 100° C 40 (≈ 5 E)	bei 50° C über 450 (≈ 59 E)**	DIN 51 560 DIN 51 561 DIN 51 562
Stockpunkt ¹ höchstens °C	— 10	— 5	0 ^{2 3}	—	—	DIN 51 583
Verkokungsrückstand nach Conradson unter Gew.-%	0,1	2,0	—	—	—	DIN 51 551
Schwefelgehalt höchstens Gew.-%	1,0 ⁴	2,5 ⁵	3,5 ⁵	* ist anzugeben		DIN 51 768
Wassergehalt höchstens Gew.-%	0,1	—	—	0,5	—	DIN 51 582
Gehalt an festen Fremd- stoffen und Wasser höchstens Gew.-%	—	0,5	1	1,0	2	DIN 51 582 DIN 51 592
Unterer Heizwert (Hu) mindest. kcal bei Mineralölen	10 000	9 800	9 500	9 500	9 200	DIN
bei Braunkohlen-, Schiefer- und Stein- kohlenteer-Ölen	—	9 000	9 000	—	—	(in Vor- bereitung)
Aschegehalt höchstens %	0,02	—	—	—	—	DIN 51 575
Vor- wärmen	zum Trans- port	nicht erforderlich	im allgemeinen nicht erforderlich	im allgemeinen nicht erforderlich	im allgemeinen erforderlich	
	zur Ver- brennung			im allgemeinen erforderlich		

¹ Bei Lieferung von Steinkohlenteer ist statt des Stockpunktes die Satzfreiheit anzugeben

² Oberer Stockpunkt

³ Bei Heizöl M, gewonnen aus der Braunkohlenschwelung, muß mit einem Stockpunkt von ≈ 40° C gerechnet werden

⁴ Je nach dem Ausgangspunkt kann der Schwefelgehalt bis 1,25 Gew.-% ansteigen

⁵ Bei Steinkohlenteer-Heizöl unter 1,0%

* Anzustreben für Öfen der Stahl- und Glasindustrie und Dampfkessel mit weitgehender Abwärmenutzung ein Schwefelgehalt unter 3,5%

** Bei 100° C über 50

d) Die Annahme, daß durch Ölbeheizung eine Steigerung der Ofenleistung und eine Senkung des Wärmeverbrauchs zu erzielen sei.

e) Der niedrige Wärmepreis des Heizöls S, der bis zur Suez-Krise gehalten wurde.

Der Heizölverbrauch in den verschiedenen hüttenmännischen Betrieben ist in Tabelle 2, soweit er nach Menge und Sorte aus der Statistik zu entnehmen ist, zusammengestellt. Der überwiegende Teil des Heizöls wurde von vornherein für die Beheizung

Tabelle 2
Verbrauch von Heizölen in der Eisenhüttenindustrie

	Mineralöl t	Teeröl ¹⁾ t	Gesamt t
1953			
SM-Stahlwerk			60.834
Warmwalzbetrieb			27.305
Kesselhaus			14.077
Sonstige			7.417
Summe			109.633
1954			
SM-Stahlwerk			141.719
Warmwalzbetrieb			58.988
Kesselhaus			35.898
Sonstige			8.297
Summe			244.902
1955			
SM-Stahlwerk	109.773	103.627	213.400
Warmwalzbetrieb	67.558	11.930	79.488
Kesselhaus	12.034	4.249	16.283
Sonstige	11.285	7.611	18.896
Summe	200.650	127.417	328.067
1956			
SM-Stahlwerk	211.665	145.513	357.178
Warmwalzbetrieb	62.494	11.999	74.493
Kesselhaus	19.976	2.081	22.057
Sonstige	14.664	22.516	37.180
Summe	308.799	182.109	490.908

¹⁾ Einschließlich Teer und Pech

von Siemens-Martin-Öfen, geringere Anteile für Industrieöfen im Warmwalzbetrieb und Dampfkessel eingesetzt. Die Verbrauchsmengen für Siemens-Martin-Öfen und Stoßöfen bzw. andere Walzwerksöfen sind seit 1953 in unterschiedlichem Maße angestiegen. Die Heizölmengen für die Dampferzeugung haben 1954 einen einmaligen Höchstwert erreicht. Die Verbrauchsanteile für die einzelnen Betriebe haben sich also im Laufe der Zeit verschoben. Abb. 3

zeigt, daß der Anteil am Gesamtverbrauch für Siemens-Martin-Öfen von 55 auf 73 % anstieg. Der Anteil für den Warmwalzbetrieb fiel von 25 auf 15 %; der Verbrauch für die Dampferzeugung ging noch stärker, nämlich von 13 auf 4 %, zurück. Nach dem Stand von 1956 sind alle anderen Betriebe, in erster Linie Hüttenkokereien, Thomas-Werke und Schmiedebetriebe nur mit insgesamt 8 % am Gesamtverbrauch beteiligt.

Versucht wurde durch Gegenüberstellung der Brennstoffverbrauchswerte von gemischten Hüttenwerken einerseits und Stahl- und Walzwerken andererseits, zu einer Verbrauchsanalyse für das Heizöl in der eisenschaffenden Industrie zu kommen. Nach Tabelle 3 beträgt der Heizölverbrauch nach dem Stand Anfang 1956 im Mittel für gemischte Hüttenwerke nur etwa 11 kg/t Rohstahl, für Stahl- und Walzwerke dagegen etwa 81 kg/t Rohstahl. Dem Heizöl kommt also in den Stahl- und Walzwerken vergleichsweise eine stärkere Bedeutung zu als in den gemischten Hüttenwerken. Darauf hinzuweisen ist, daß der Siemens-Martin-Stahl zu mehr als 75 % in gemischten Hüttenwerken erzeugt wird.

burierungsmittel mehr benötigen, fiel auch der getrennt angegebene Braunkohlenstaubanteil. Neben Heizöl, dessen Anteil seit 1953 aus der Statistik zu erfassen ist, hat das Erdgas seit 1955 Bedeutung. Sein Anteil wird für 1956 mit 4,8 % ausgewiesen. Da in den betrachteten Jahren die Siemens-Martin-Stahlerzeugung um mehr als 100 % anstieg, sind für eine Verbrauchsanalyse auch die absoluten Brennstoffmengen zum Vergleich heranzuziehen. Die starke prozentuale Verschiebung ist dadurch begründet, daß die Generatorgasmenge bei weiterem Anstieg der Rohstahlerzeugung im Jahre 1954 einen Höchstwert erreichte. Seit 1955 bleibt die Verbrauchsmenge an

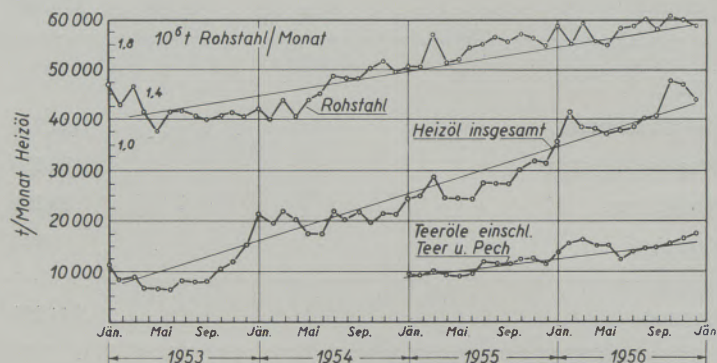


Abb. 2

Rohstahlerzeugung und Heizölverbrauch der eisenschaffenden Industrie (Monatswerte in 1953/1956)

Der Siemens-Martin-Ofen als Schwerpunkt des Verbrauchs

Erst während der letzten vier Jahre ist man über die Ölkarburierung (bis 10 % der zugeführten Wärme als Heizöl zur Erzeugung einer leuchtenden Flamme) zur Ölzusatz-Beheizung und an einigen Öfen zur ausschließlichen Beheizung mit Öl übergegangen. Nach Mund und Kreutzer (4) wurden im Januar 1953 an 40 von den insgesamt 58 mit Koksofengas beheizten Öfen die Flamme mit Heizöl karburiert (Gesamtzahl der damals betriebenen Siemens-Martin-Öfen: 194 Stück).

Es fehlen zwar genaue Angaben über die Beheizung der einzelnen Öfen mit den verschiedenen Brennstoffen; aus der Statistik läßt sich aber die wachsende Bedeutung des Heizöls für den Siemens-Martin-Ofen darstellen (Tabelle 4). Wärmemäßig beträgt der Anteil des Heizöls im Jahre 1956 bereits 18,1 %. Im Jahre 1949 waren Koksofengas und Generatorgas mit je etwa 45 % an der Beheizung der Öfen beteiligt; der Rest entfiel auf Hochofengas. Die weitgehende Umstellung geht aus dem Vergleich mit den Angaben für das Jahr 1956 hervor. Am stärksten fiel der Anteil des Generatorgases ab, nämlich auf 29,6 %. Der Anteil des Koksofengases verminderte sich auf 40,3 %, der Anteil des Hochofengases auf 6,9 %. Da ölbeheizte Öfen kein Kar-

koksofengas etwa auf der gleichen Höhe. Auch die Hochofengasmengen haben sich trotz Erhöhung der Roheisen- und Stahlerzeugung seit 1954 nicht wesentlich vergrößert. Der aus dem Gesamtwärmeverbrauch und der Rohstahlerzeugung errechnete bezogene Wärmeverbrauch fiel von 1949 bis 1956 von 1,58 auf $1,48 \times 10^6$ kcal/t, also um etwa 6 %.

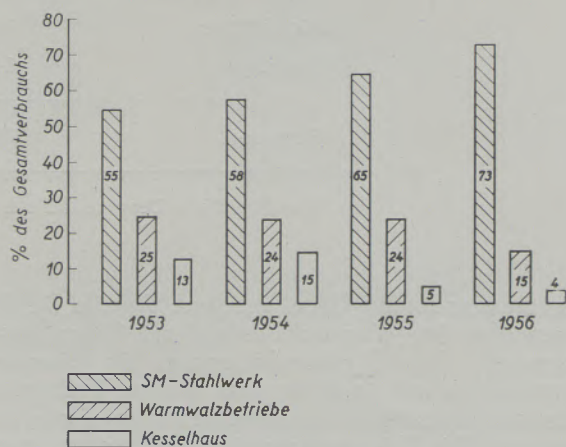


Abb. 3

Wichtigste Verbrauchsgruppen in der eisenschaffenden Industrie (Jahresmittelwerte 1953/1956)

Tabelle 3
Brennstoffverbrauchswerte deutscher Hüttenwerke (Beispiel aus I/1956)

	Gemischte Hüttenwerke			Stahl- und Walzwerke		
	kg bzw. Nm ³ bzw. kWh t Rohstahl	10 ⁶ kcal t Rst.	%	kg bzw. Nm ³ bzw. kWh t Rohstahl	10 ⁶ kcal t Rst.	%
Feste Brennstoffe						
Koks	750	5,250	75,4	20	0,140	2,8
Koksgrus	26	0,156	2,2	—	—	—
Steinkohle	70	0,490	7,1	100	0,700	13,8
Braunkohle ¹⁾	3	0,013	0,2	220	0,990	19,5
Gas und Öl						
Koksofengas	170	0,646	9,4	275	1,045	20,5
Heizöl	11	0,099	1,4	81	0,729	14,3
Fremdstrom	75	0,300	4,3	370	1,480	29,1
Bruttowärmeverbrauch		6,954	100,0		5,084	100,0
Abgaben ²⁾		0,600			0,060	
Nettowärmeverbrauch		6,354			5,024	

¹⁾ Als Brikett und Staub

²⁾ Gichtgas, Strom, Dampf an nichtmetallurgische Betriebe

Heizölbewertung

Die energiewirtschaftliche Bewertung des Heizöls im Vergleich zu den auf Hüttenwerken benutzten Gasen ist bei den noch kurzen Erfahrungen mit der Ölbeheizung nicht umfassend und eindeutig zu geben. Es wird deshalb versucht, die Bedeutung von bestimmten Einzelfragen darzulegen.

Gase werden den Verbrauchsstellen mit Erzeugungs- bzw. Kompressionsdruck angeliefert, während Heizöle nur nach Zwischenlagerung verwandt werden können. Den wesentlichen Unterschied in den verbrennungstechnischen Eigenschaften von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen gibt der Aggregatzustand: der gasförmige Zustand ist die natürliche Voraussetzung für die homogene Verbrennung. Gas und Luft lassen sich leicht mischen und können praktisch im stöchiometrischen Verhältnis vollkommen verbrannt werden. Heizöl dagegen muß erst in einen verbrennungsreifen Zustand überführt werden. Besonders bei schweren und mittleren Heizölen muß der Verbrennung eine Vorwärmung und Zerstäubung vorausgehen, die eine Tropfenbildung und Vernebelung bewirkt.

Bei dem Heizöleinsatz treten also Vorkosten für Entladung, Lagerhaltung, Erwärmung, Verbrauch an Zerstäubungsmitteln sowie Kapital- und Bedienungskosten auf. H. Kallenbach (5) gibt diese je nach den technischen Voraussetzungen und der Ausnutzung der Anlage mit mindestens 15 DM/t an.

Bei der theoretischen Verbrennung von Öl liegt der feuerungstechnische Wirkungsgrad höher als der von Ferngas, Generatorgas und Hochofengas. Zu

berücksichtigen ist, daß man zur vollständigen Verbrennung von schweren und mittleren Heizölen einen Luftüberschuß von 20 % und mehr gegenüber einem solchen von 5 bis 10 % bei Gasen braucht. Diese Überlegungen sind für den Vergleich an Wärmöfen wichtig. Für Stoßöfen gibt

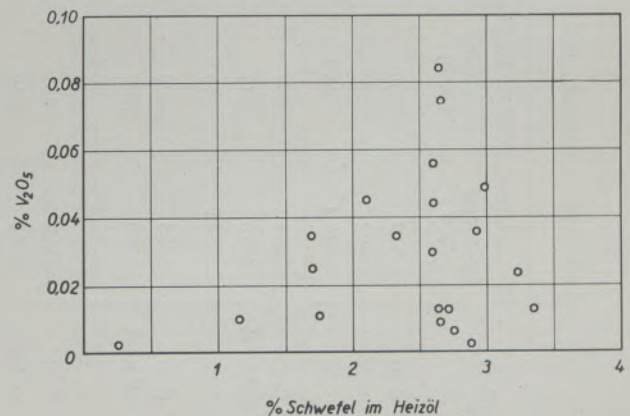


Abb. 4

Schwefel und Vanadium-Pentoxyd in mineralischen Heizölen (nach Konopicky 10)

H. Weineck (5) bei der Ölbeheizung einen um 5 % höheren Wärmeverbrauch an als bei Ferngasbeheizung. Für die Beheizung von satzweise beschickten Öfen ist die geringe Teillastfähigkeit der Brenner für schweres Heizöl nachteilig.

Tabelle 4

Brennstoffverbrauch und -anteil für die westdeutsche Siemens-Martin-Stahlerzeugung

Jahr	Verbrauch und Anteil an den Brennstoffen	Koksofengas kcal/Nm ³ 4000	Generatorogas kcal/Nm ³ 1600 ³⁾	Erdgas ¹⁾ kcal/Nm ³ 6800	Hochofengas kcal/Nm ³ 1000	Heizöl ²⁾ kcal/kg 9000	Braunkohlenstaub kcal/kg 4500	Gesamter Wärmeverbrauch 10 ⁹ kcal	SM-Rohstahl 10 ³ t	Bezogener Wärmeverbrauch 10 ⁶ kcal/t
1949	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	919	2200		683			7.695	4.868	1,58
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	3492	3520		483					
	Anteil in %	45,4	45,7		8,9					
1950	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	1204	2967		843			10.165	6.661	1,54
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	4575	4747		843					
	Anteil in %	45,0	46,6		8,3					
1951	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	1325	3200		878			11.033	6.958	1,58
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	5035	5120		878					
	Anteil in %	45,6	46,4		8,0					
1952	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	1522	3461		991			12.653	7.871	1,57
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	5784	5540		991					
	Anteil in %	57,0	45,0		8,0					
1953	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	1463	3410		953	61	30	12.653	8.341	1,52
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	5560	5456		953	549	135			
	Anteil in %	44,0	43,1		7,5	4,3	1,1			
1954	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	1596	3727		1126	142	32	14.523	9.516	1,53
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	6066	5963		1126	1276	142			
	Anteil in %	41,6	40,9		7,7	8,8	1,0			
1955	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	1793	3660	79	1173	213	22	16.657	11.136	1,50
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	7170	5760	538	1173	1917	99			
	Anteil in %	41,6	35,7	3,3	7,1	11,7	0,6			
1956	Verbrauch in 10 ⁶ Nm ³ (kg)	1719	3259	125	1214	357	13	17.673	11.894	1,48
	Verbrauch, umger. in 10 ⁹ kcal	7120	5220	850	1214	3210	59			
	Anteil in %	40,3	29,6	4,8	6,9	18,1	0,3			

¹⁾ Mangels genauer Unterlagen geschätzt, daß 70% des Erdgasverbrauchs der Eisenindustrie für SM-Öfen

²⁾ Mineralöl + Teeröl + Pech

³⁾ Heizwert einschl. fühlbarer Wärme und Teer, jedoch ohne Dampfwärme im Unterwind

Besonders schwierig ist der Brennerstoffvergleich für den Siemens-Martin-Ofen. Praktische Gegenüberstellungen waren bisher nicht möglich, da keine vergleichbaren Öfen, z. B. mit Heizöl einerseits und Mischgas andererseits betrieben wurden. Beim Siemens-Martin-Ofen hat der höhere Luftbedarf für Heizöl gegenüber Gasen wärmetechnisch keine Nachteile, da der Frischprozeß mit oxydierender Flamme zu führen

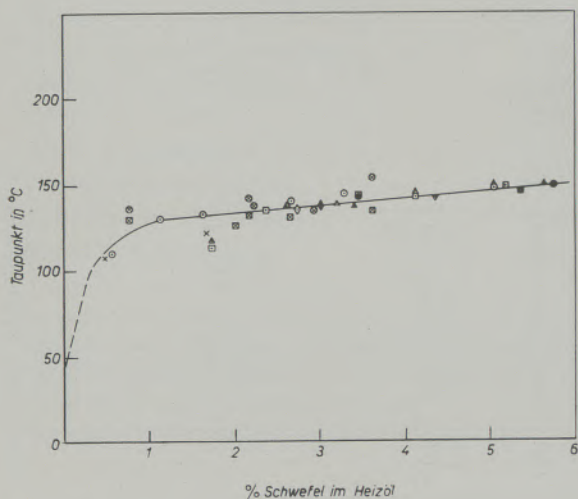


Abb. 5
Heizölschwefel und Taupunkt
(nach Rendle und Wilsdon 11)

ist. Eine Bewertung der höheren Flammentemperaturen und der besseren Wärmeübertragung bei der Ölbeheizung ist zur Zeit noch nicht möglich. Man kennt zwar eine Reihenfolge für das ansteigende Leuchtvermögen der Brennstoffe: Generatorgas, mineralisches Heizöl, Steinkohlenteeröl, ist aber bisher nicht in der Lage, bestehende Unterschiede im Zusammenhang mit der Leistung der Öfen auszuwerten, da sie nur in Verbindung mit der Steinhaltbarkeit, die durch die Flammentemperatur herabgesetzt wird, gesehen werden dürfen.

Konstruktiv hat der Öfen im Vergleich zu Heißgas-Öfen Vorteile durch den Fortfall der Gaskammern, Gaskanäle und der gaseitigen Umsteuerorgane und kleinere Ofenköpfe (6) (7). Bei gleicher Ofenleistung ist der Wärmehaushalt eines mischgasbeheizten Ofens nicht wesentlich ungünstiger als der eines Ölofens, da bei ersterem die Abwärme des Oberofens auch zur Gasvorwärmung ausreicht (vgl. Tab. 4a). Für die Abhitzedampfgewinnung ist zu beachten, daß die Abgastemperaturen hinter den Kammern bei Mischgas- und Ölofen niedriger liegen als bei Kaltgasöfen. Bei Umbauten von Heißgasöfen auf Ölbeheizung (oder auf Kaltgasbeheizung) kann die nicht mehr benötigte Gaskammer zusätzlich zur Luftvorwärmung herangezogen werden. Vielfach tritt eine höhere Ofenleistung nach solchen Umstellungen deshalb ein, weil die Brennstoffwärmezufuhr (einschließlich Luftvorwärmung) für den Oberofen nicht ausreichte. Bei Heißgasöfen mit Ölzusatzbeheizung darf

der Ölanteil meist nicht mehr als 25 bis 30 % betragen (8). Höhere Heizölzusätze können die Beaufschlagung der Gaskammern und damit die Strömungsverhältnisse ungünstig beeinflussen.

Schwefel und Vanadium in Heizölen

sind als unerwünschte Bestandteile bei der Bewertung zu berücksichtigen. Der Schwefelgehalt von mineralischen Heizölen schwankt je nach der Herkunft des Rohöles. Bei der Destillation geht der größte Teil des Schwefels in das schwere Heizöl über. Meist ist der Schwefelgehalt im Heizöl S doppelt so hoch wie im Rohöl (9). Tabelle 5 zeigt, daß im Siemens-Martin-Ofen das Schwefelangebot durch das Heizöl S (mineralisch) höher ist als bei anderen Brennstoffen. Es gibt zwar auch schwefelarmer Sorten, z. B. mit 1,7 %, die aber immer noch ungünstiger liegen als das Teeröl, das Erdgas oder das Ferngas. Eine Ausnahme macht nur das österreichische Heizöl aus Zistersdorf mit einem Schwefelgehalt von nur 0,3 %. Die aus anderen Gründen erforderliche Verbrennung mit Luftüberschuß und ein ausreichender Mangangehalt der Einsatzstoffe kann die Schwefelaufnahme des Stahles vermindern, aus metallurgischen Gründen ist aber die Entschwefelungsmöglichkeit begrenzt.

Bei der Verbrennung von mineralischem Heizöl können Korrosionsschäden eintreten. Die Asche von Mineralöl enthält in geringen Mengen Vanadiumpentoxyd (Abb. 4). Das leichtschmelzende Oxyd greift

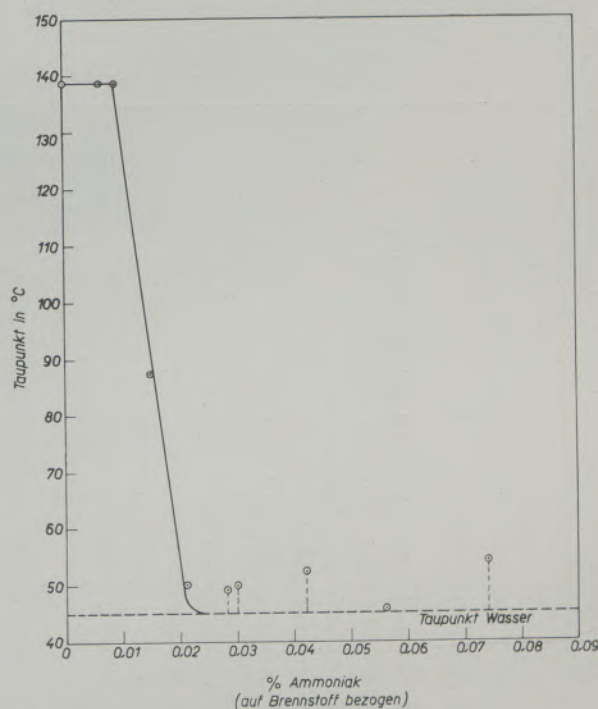


Abb. 6
Taupunktsenkung durch Ammoniakzusatz
zu Heizöl-Verbrennungsgasen
(nach Rendle und Wilsdon 11)

Tabelle 4a — Abwärmebilanzen für Siemens-Martin-Öfen. (Beispielsrechnungen ohne Berücksichtigung exothermer Frischreaktionen)

		Mischgasöfen	Kaltgasöfen	Ölöfen
(1) Brennstoffart		Koksofen- + Gicht- + Generatorgas	Koksofengas	Heizöl
(2) Bezogene Luft- und Abgasmenge				
(2a) l_0 theoretische Luftmenge	Nm ³ /1000 kcal Heizgas	0,94	1,02	1,06
(2b) a_0 theoretische Abgasmenge	Nm ³ /1000 kcal Heizgas	1,35	1,20	1,13
(2c) l Luftmenge (bei $\lambda = 1,3$)	Nm ³ /1000 kcal	1,22	1,33	1,38
(2d) a Abgasmenge (bei $\lambda = 1,3$)	Nm ³ /1000 kcal	1,63	1,51	1,45
(3) Angenommene Temperaturen				
(3a) t_1 Abgastemperatur hinter Herd	°C	1650	1650	1650
(3b) t_2 Luftvorwärmtemperatur	°C	1300 ¹⁾	1300 ¹⁾	1300 ¹⁾
(3c) t_3 Gaseingangstemperatur	°C	400	—	—
(3d) t_4 Gasvorwärmtemperatur	°C	1200 ¹⁾	—	—
(4) Q_1 Wärmeabfuhr aus dem Oberofen (2d) · (3a) · c_{pm}	kcal/1000 kcal	$1,63 \cdot 1650 \cdot 0,395 = 1060$	$1,51 \cdot 1650 \cdot 0,385 = 960$	$1,45 \cdot 1650 \cdot 0,390 = 970$
(5) Q_2 theoret. Wärmeaufwand für Luftvorwärmung (2c) · (3b) · c_{pm}	kcal/1000 kcal	$1,22 \cdot 1300 \cdot 0,345 = 546$	$1,33 \cdot 1300 \cdot 0,345 = 597$	$1,38 \cdot 1300 \cdot 0,345 = 620$
(6) Q_3 theoret. Wärmeaufwand für Gasvorwärmung s. (3c) und (3d)	kcal/1000 kcal	$0,5 \cdot 1200 \cdot 0,345 = 208$ $-0,5 \cdot 400 \cdot 0,330 = 66$	—	—
(7) Q_4 theoret. Gesamtaufwand für Vorwärmung = (5) + (6)	kcal/1000 kcal	142 688	597	620
(8) im Oberofen nutzbare Wärme $\frac{1000 - (4) + (7)}{1000} \cdot 100 \%$	kcal/1000 kcal	63	64	69
(9) Q_5 tatsächlicher Wärmeaufwand $\frac{(7)}{\eta}$	kcal/1000 kcal	$\frac{688}{0,88} = 782$	$\frac{597}{0,9} = 663$	$\frac{620}{0,9} = 688$
(10) Q_6 Wärmeinhalt der Abgase nach Verlassen der Kammern (4) — (9)	kcal/1000 kcal	278	297	242
(11) t_5 Abgastemperatur hinter Kammer $\frac{(10)}{(2d) \cdot c_{pm}}$	°C	490	550	480

¹⁾ Bei diesen Beispielsrechnungen wird mit optimalen Vorwärmtemperaturen gerechnet, die nicht immer erreicht werden.

Tabelle 5
Schwefelangebot durch Brennstoff im Siemens-Martin-Ofen

	Heizwert Hu kcal/Nm ³ bzw. kg	gS/Nm ³ bzw. kg	Schwefelangebot	
			gS 10 ⁶ kcal Brennstoff	gS/t Rohstahl ¹⁾
Hochfengichtgas	1000	Spuren	—	—
Ferngas (gereinigtes Koksofengas)	4000	1	250	300
Erdgas (deutsche Fundstellen)	7000	2	285	340
Braunkohlengeneratorgas	1600 ²⁾	1,3 ³⁾	810	980
Heizöl M (Teeröl)	9000	10 ⁴⁾	1010	1330
Heizöl S (mineralisch; S-arm)	9500	bis 17	1800	2150
Steinkohlengeneratorgas	1600 ²⁾	4,3 ⁵⁾	2690	3230
Koksofengas, ungereinigt	4000	bis 12	3000	3600
Heizöl S (mineralisch)	9500	35 ⁴⁾	3700	4400

1) Bei einem Heizwärmeverbrauch von $1,2 \cdot 10^6$ kcal/t

2) Heizwert einschließlich fühlbarer Wärme und Teer

3) Bei 0,3% verbrennlichem Schwefel und einer Gasausbeute von 2,3 Nm³/kg Rohkohle

4) Höchstwert nach DIN-Entwurf 51603

5) Bei 1,5% verbrennlichem Schwefel und einer Gasausbeute von 3,5 Nm³/kg Rohkohle

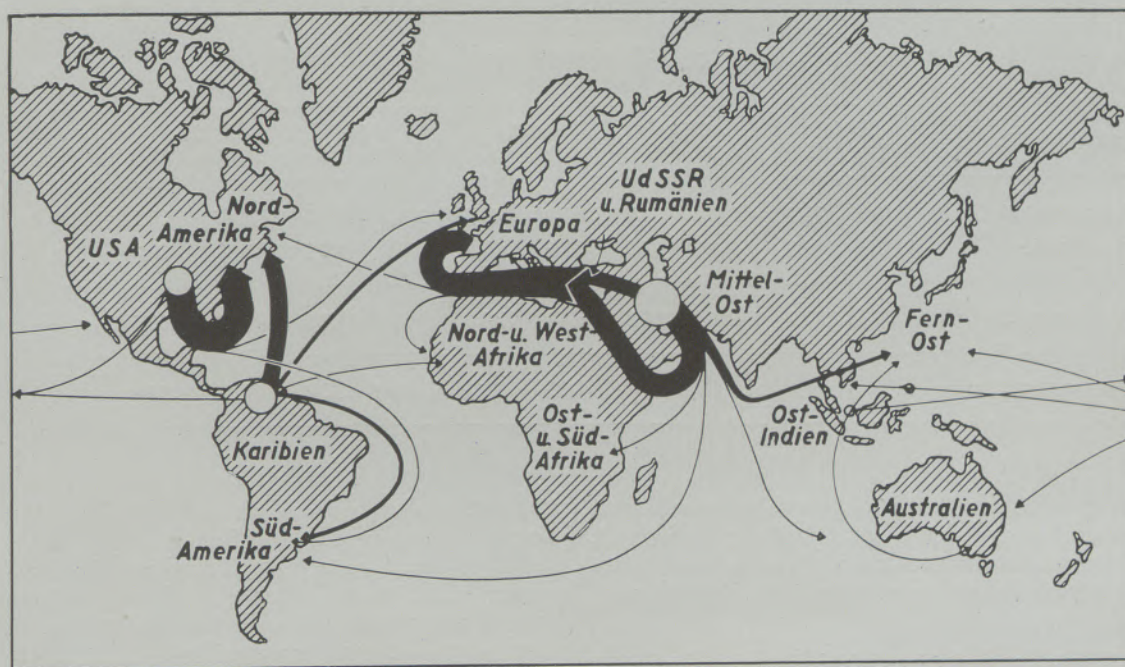


Abb. 7

Transportwege für den Welthandel mit Mineralöl

feuerfestes Mauerwerk und metallische Heizflächen an Dampfkesseln und Rekuperatoren hinter Industrieöfen an (10). Neben dieser Korrosion im Temperaturbereich von 600 bis 650 °C kann das Vanadiumpentoxyd aber auch katalytisch die Bildung von Schwefeltrioxyd bewirken. Bei einem Schwefelgehalt über 0,5 % steigt der Taupunkt der Verbrennungs-

gase stark an (11) (Abb. 5). Dadurch tritt eine weitere Gefährdung der Heizflächen ein, die man aber in Zukunft zu beherrschen hofft. Führt man den Verbrennungsgasen Ammoniakgas bei Temperaturen von 300 bis 350 °C zu, so gelingt es annähernd quantitativ, das Schwefeltrioxyd in das ungefährliche Ammonsulfat umzusetzen, wodurch der Taupunkt

Tabelle 6

Erzeugung, Import und Inlandsabsatz an Heizöl in Tonnen

Heizöl aus	1952	1953	1954	1955	1956
Erdöl					
Erzeugung	844.304	975.452	1.608.921	1.920.148	2.368.186
Import	119.125	84.276	421.784	1.176.820	2.391.387
Inlandsabsatz		593.472	1.185.290	2.090.892	3.757.236
Steinkohlen					
Erzeugung	144.024	191.235	262.204	298.648	308.579
Import		—	—	1.006	—
Inlandsabsatz		132.216	208.572	255.489	278.220
Braunkohlen und Ölschiefer					
Erzeugung	140.427	143.474	146.425	130.212	122.670
Import		—	—	75.609	105.761
Inlandsabsatz		125.398	121.425	198.901	222.839
Summe des Inlandsabs.		851.086	1.515.287	2.545.373	4.258.295

Tabelle 7

Mineralöl-Verarbeitung und -Fertigwareneinfuhr in der Bundesrepublik

Herkunft des Rohöls	1950		1952		1953		1954		1955		1956	
	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%
Deutsches Rohöl	1119	35,1	1755	34,7	2189	33,0	2666	30,9	3147	30,7	3490	30,6
Einfuhr-Rohöl	2273	64,9	3449	65,3	4459	67,0	5974	69,1	7111	69,3	7904	69,0
Rohöl insgesamt	3392	100,0	5204	100,0	6648	100,0	8640	100,0	10.258	100,0	11.394	100,0
Fertigwareneinfuhr					809	12,1	1109	12,8	2089	20,4		

gesenkt wird (Abb. 6). Es ist auch vorgeschlagen, das Schwefeltrioxyd durch feste Stoffe, wie Dolomit und Magnesia niederzuschlagen. Entsprechende Versuche werden zur Zeit in verschiedenen Dampfkesselbetrieben vorgenommen.

Heizöl mit hohem Schwefelgehalt kann auch biologische Schäden verursachen (12). Bestimmte Pflanzen werden bereits bei etwa 1 mg SO₂/m³ Luft geschädigt. 1 Nm³ Abgas von schwerem Heizöl enthält aber 5 g SO₂.

Entwicklung des Heizölmarktes

Die eisenschaffende Industrie verbrauchte in den letzten Jahren etwa 10 % des inländischen Heizölabsatzes und liegt damit über dem Einsatz in der chemischen Industrie oder der Industrie der feuerfesten Steine oder der Glasindustrie. Von 1952 bis

1956 stieg der Inlandsabsatz an Heizöl in der Bundesrepublik erheblich an (Tab. 6). Um das Zweifache erhöhte sich der Rohöldurchsatz in den Raffinerien (Tab. 7). Fast 70 % des Rohöls mußte eingeführt werden. Die Einfuhrabhängigkeit ist im Laufe der Jahre größer geworden.

Die Nachfrage nach Mineralheizöl war so stark, daß der Bedarf nicht aus der Erzeugung inländischer Raffinerien gedeckt werden konnte. Die Fertigwareneinfuhr betrug schon 1955 20,4 % des inländischen Rohöldurchsatzes. Bei den Import-Rohölen steigerte sich der Anteil der Mittelost-Öle gegenüber den venezolanischen Ölen (Tab. 8). 1955 kamen 88,3 % der Öleinfuhren aus den Gebieten des mittleren Ostens, die mehr als ein Fünftel der Welterzeugung liefern (Tab. 9). 31 % unseres Rohölimportes gingen durch den Suez-Kanal. Die zeitweilige Blockierung des Suez-Kanals (Abb. 7) und Sperrung einiger Pipelines (Abb. 8) zeigen, daß eine reibungslose Heizöl-

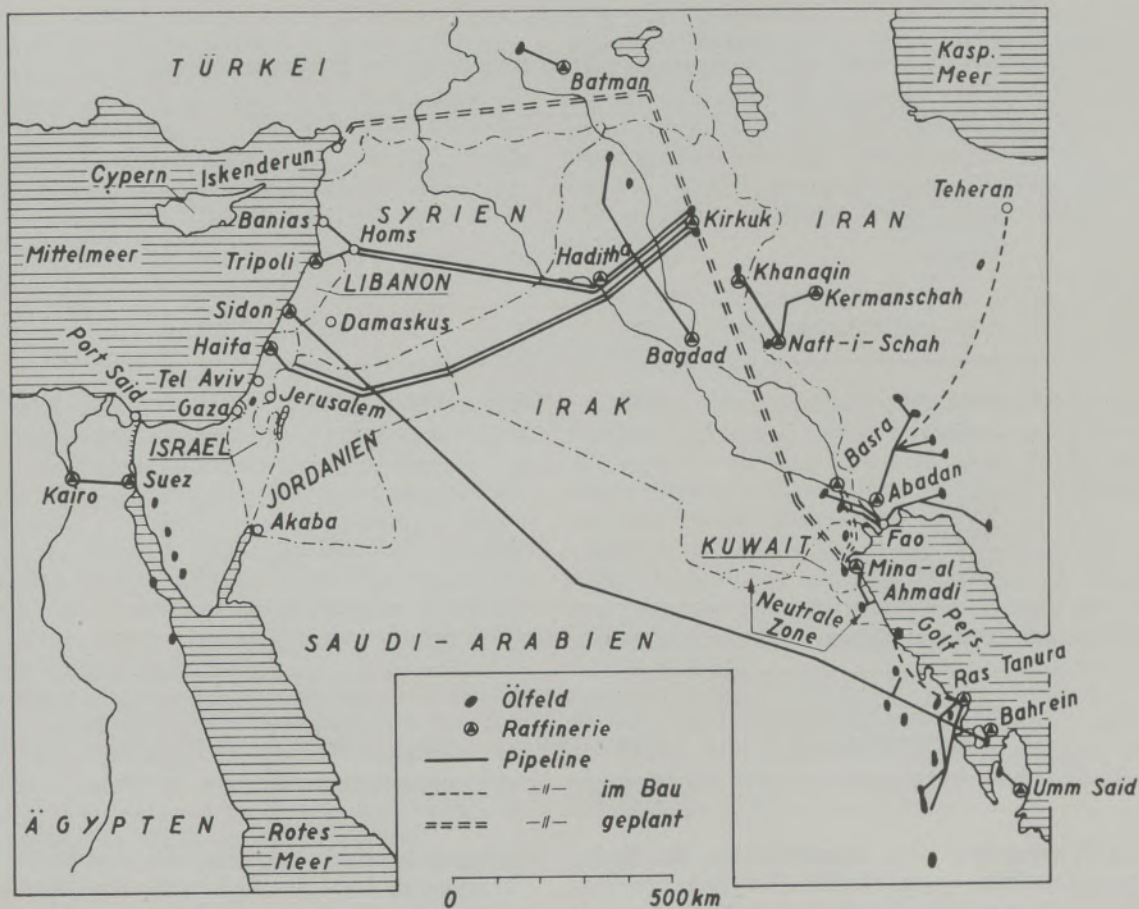


Abb. 8

Ölfelder und Pipelines im mittleren Osten

versorgung mehr eine Frage des Transportes als der Vorräte (Abb. 9) oder der Verarbeitung sind. Die Mengen an Teerheizölen konnten vergleichsweise nur wenig gesteigert werden.

beheizung der Kokereien, Entnahme aus Untertage-speichern und Druckvergasung) haben zur Entlastung beigetragen.

Voraussichtliche Bedarfsentwicklung

Die Mineralölwirtschaft rechnet für die nächsten Jahre mit einer weiteren Erhöhung des westdeutschen Heizölbedarfs und will noch mehr Rohöl einführen und die Raffinerien ausbauen. Sachverständige Kreise (1) (2) glauben, daß sich der Mineralölbedarf bis 1960/1961 verdoppeln und bis 1965 verdreifachen wird. Ob dies erreicht wird, ist von der zukünftigen Versorgung mit Rohöl, vom weiteren Anstieg des Energiebedarfs und der Industrieerzeugung sowie der Energiepreisentwicklung abhängig.

Wie sich der Bedarf in der Eisenindustrie entwickeln wird, ist schwer vorzusehen. Da die Öl-anwendung durch die zeitweise erhebliche Verknappung von Generatorkohlen und Ferngas beeinflusst wurde, darf die Entwicklung nicht unabhängig von der Kohle- und Gaswirtschaft gesehen werden. Bemerkenswert ist, daß sich die Ferngasversorgung in den letzten Jahren verbessert hat. Verschiedene aus-gebaute und neue Verfahren (verstärkte Schwachgas-

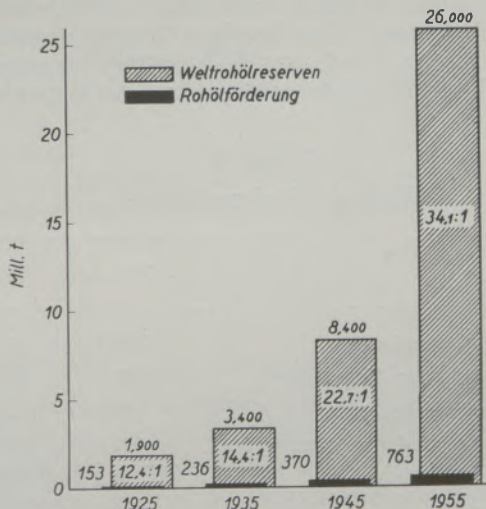


Abb. 9

Rohölreserven und Rohölförderung der Welt (nach Patow 14)

Tabelle 8

Einsatz und Herkunft der Importrohöl in der Bundesrepublik

	1953		1954		1955	
	1000 t	v. H.	1000 t	v. H.	1000 t	v. H.
Venezuela	630	14,5	696	11,6	731	10,3
Mexiko	51	1,2	92	1,5	104	1,4
Süd- und Mittelamerika	681	15,7	788	13,1	835	11,7
Saudi-Arabien	1796	41,5	2586	43,1	2781	39,4
Kuwait	387	9,0	991	16,5	1268	18,0
Irak	1464	33,8	1621	27,0	2071	29,4
Iran	—	—	—	—	81	1,2
Qatar	—	—	16	0,3	15	0,2
Neutrale Zone	—	—	—	—	6	0,1
Mittlerer Osten	3647	84,3	5214	86,9	6222	88,3
Gesamteinsatz von Importrohölen	4328	100	6002	100	7057	100

Die Verwendung von Mineralöl für die Stahlerzeugung würde einen starken Auftrieb erhalten, wenn es gelingt, den häufig zu hohen Schwefelgehalt des Heizöls S durch hydrierende Raffination (9), oder durch Herstellen von lagerfähigen, nicht koagulierenden Mischungen mit schwefelarmem Teeröl zu begrenzen. Der Heizölverbrauch wird sich wahrscheinlich noch eindeutiger auf den Siemens-Martin-Betrieb verlagern. Die Umstellung von bestehenden Ofenanlagen und der Neubau von Ölöfen ist noch nicht abgeschlossen. Zum Gichtgasausgleich auf Hüttenwerken hat auf der anderen Seite die Mischgasbeheizung von Siemens-Martin-Öfen noch entscheidende Bedeutung. Das Mischgas besteht volumemäßig zu Zweidritteln aus Gichtgas und vermindert damit die hohen Gichtgasüberschüsse der gemischten

Hüttenwerke (Abb. 10). Aus der erwarteten Mehrerzeugung an Stahl für die kommenden Jahre auf den höheren Heizölbedarf zu schließen ist nicht möglich, weil einmal mit höherem Gichtgasanfall zu rechnen ist und weiter sich der Anteil in den Stahlerzeugungsverfahren verschieben kann (Mehrerzeugung an Elektrostahl und Blasstahl) und eine Herabsetzung des Wärmeverbrauchs angestrebt wird. Neue Öfen

Tabelle 9
Weltrohölförderung 1955

	Mill. t	%
Nordamerika	349,8	45,9
Karibische Zone	120,1	15,8
Übriges Amerika	21,0	2,7
Naher und mittlerer Osten	161,6	21,2
Ferner Osten	18,1	2,4
Europa	9,4	1,2
Ostblock und China	83,3	10,8
Welt insgesamt	763,1	100,0

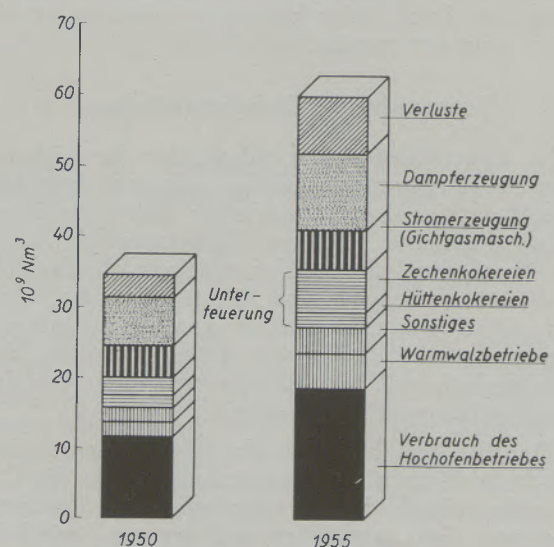


Abb. 10

Hochofengaserzeugung und Verbrauch
(nach Laurien 4)

von hoher Leistung erzeugen mit flüssigem Einsatz Stahl bei einem Wärmeaufwand unter $1,0 \cdot 10^6$ kcal/t, bei festem Einsatz unter $1,2 \cdot 10^6$ kcal/t. Diese Richtwerte liegen wesentlich unter den gegenwärtig erreichten Mittelwerten. In Tab. 4 ist für 1956 im Mittel ein Wärmeverbrauch von $1,48 \cdot 10^6$ kcal/t Rohstahl ausgewiesen; allerdings umfaßt diese Angabe auch den Nebenverbrauch, der mit etwa 10% zu veranschlagen ist.

Da Gichtgasüberschüsse (vgl. Abb. 10) und Industrieofen-Abwärme noch stärker für die Dampferzeugung auszunutzen sind, wird Heizöl für Hüttenwerks-Dampfkessel nur Bedeutung zur Spitzendeckung haben. Der Verbrauch des Heizöls für Wärmöfen hängt maßgeblich von der Weiterentwicklung der Brenner ab. Die Anforderungen für Regelfähigkeit und möglichst kleinen Teillastbereich werden zunehmen.

Zusammenfassung

Die Verbrauchsanalyse für die Heizölverwendung in der Eisenhüttenindustrie zeigt, daß von 1952 bis 1956 der Bedarf um mehr als das Vierfache anstieg. Im Laufe der Jahre hat sich das Schwergewicht der Ölverwendung auf Kosten des Verbrauchs an Generatorgas und Ferngas eindeutig auf den Siemens-Martin-Ofenbetrieb verlagert. Kennzeichnenderweise ist der auf die Rohstahlerzeugung bezogene Verbrauch in gemischten Hüttenwerken geringer als in Stahl- und Walzwerken. Verschiedene Gründe für das Vordringen des Heizöls werden angegeben. Für die Bewertung von Heizöl sind u. a. maßgebend die Vorkosten, der feuerungstechnische Wirkungsgrad bei den meist veränderten verbrennungstechnischen Bedingungen (Luftfaktor, Abgastemperatur) sowie die Beimengungen an Schwefel und Vanadium.

Für den Siemens-Martin-Ofen ist ein Brennstoffvergleich schwierig, weil Einflüsse auf Leistung, Wärmeverbrauch und Ofenhaltbarkeit, z. B. Flammentemperatur und Strahlungsvermögen, einstweilen quantitativ noch schwer erfassbar sind.

Bisher ist die westdeutsche Eisenindustrie der größte inländische Industrieverbraucher an Heizöl. Eine Übersicht über den Heizölmarkt zeigt, daß eine starke Erhöhung der Erzeugung von mineralischem Heizöl beabsichtigt ist. Die zukünftige Bedarfsentwicklung in der Eisenhüttenindustrie kann nur aus der Sicht des Energieverbands und -ausgleichs parallel zur Kohle- und Gaswirtschaft gesehen werden. Entscheidend ist auch die weitere Preisentwicklung im Vergleich zu anderen Energieträgern.

Summary

According to statistical data, consumption of fuel oil by the iron industry has more than quadrupled from 1952 to 1956. Consumption of producer gas and long distance gas has lost considerable ground in comparison with the ever increasing use of fuel oil for open-hearth furnaces. It is a typical condition, that in „mixed“ smelting works consumption of fuel oil with reference to output of steel is smaller than in steel and rolling mills. Various reasons for the advance of fuel oil. Evaluation of fuel oil is based upon initial cost, efficiency of combustion under modified conditions (influence of air factor, temperature of waste gas) and admixture of sulphur and vanadium. A comparison of fuels for the open-hearth furnace is complicate, because their

influence on efficiency, consumption of heat, life of furnace, temperature of flame and convection at the present state of affairs cannot be precisely determined.

So far, the West German iron industry is the most important domestic consumer of fuel oil. A general survey of the fuel oil market indicates that a rapid raise of the production of mineral fuel oil may be anticipated. The future development of the demand for fuel oil can be judged from the point of view of the iron industry only in connection with a general review of the coal and gas supply available. Deciding will also be further price development in comparison to other sources of energy.

Résumé

Suivant la statistique la consommation de fuel-oil et de mazout dans la sidérurgie a quadruplé de 1952 à 1956. Des études comparatives prouvent que le chauffage au fuel-oil aux fours Martin emporte sur le chauffage au gaz de gazogène et sur le chauffage au gaz de grande distance. La situation est caractérisée par le fait que la consommation de fuel-oil par rapport à la production de fonte est plus basse dans les usines métallurgiques mixtes que dans les

aciéries et laminoirs. L'utilisation toujours croissante du fuel-oil s'explique par des raisons diverses. L'évaluation du fuel-oil base sur différents facteurs à savoir les coûts d'installation, efficacité de la combustion dans les conditions changées (influence du facteur air et température des gaz d'échappement) et additions de soufre et de vanadium. Une comparaison des fuels au four Martin est difficile, car son

influence sur l'efficacité la consommation de chaleur, la durée de four, température de flamme et la convection ne peuvent être déterminées exactement dans la phase actuelle. A présent les usines sidérurgiques de l'Allemagne Occidentale sont les plus importants

consommateurs de fuel-oil. Une vue sur le marché de fuel-oil montre que la production du fuel-oil mineral sera fortement augmentée. Le développement ultérieur du prix comparé avec les autres sources d'énergie jouera également un rôle décisif.

Literaturverzeichnis

1. Köhn, H., Der westdeutsche Energiebedarf bis 1965 und seine Deckung. Wirtschaftsdienst (1955) S. 697/713.
2. Oil, the outlook for Europe: OEEC-Bericht. Paris, Sept. 1956. Vgl. Erdöl und Kohle 9 (1956) S. 724/26 und Glück-Auf 92 (1956) S. 1313/16.
3. Schädel, W., Mineralölsteuer und Mineralölzoll. Berlin und Frankfurt a. M. 1955.
4. Mund, A., und C. Kreuzer, Über den Leistungsstand der deutschen Siemens-Martin-Öfen. Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 1201/12 (Stahlwerksaussch. 531).
5. Weineck, H., Mit Erörterungsbeitrag von H. Kallenbach: Öleinsatz in einem gemischten Hüttenwerk. Stahl u. Eisen 75 (1955) Heft 21, S. 1375/83.
6. Bartu, F., Beiträge zur Umstellung von Siemens-Martin-Öfen auf Ölfeuerung. Radex-Rundschau (1954) Heft 4/5, S. 133/42.
7. Hönig-Hönigsberg, F., Die bisherige Entwicklung ölbefeuerteter Siemens-Martin-Öfen in Österreich. Stahl und Eisen 74 (1954) H. 26, S. 1583/91.
8. Schäfer, R., Mehr Heizöl in den Stahlwerken. Volkswirt (1956) S. 52/53.
9. Dewdney, D., u. H. Jageger, Schwefel in Heizölen, sein Vorkommen und seine Ausscheidung. J. Inst. Fuel (1954) S. 91/98 (vgl. Arch. f. Energiewirtsch. 10 (1956) S. 80/117).
10. Konopicky, K., Technische Probleme um das V_2O_5 . Brennst. Chem. 35 (1955) S. 101/55.
11. Rendle, L. K., u. R. D. Wilsdon, The prevention of acid condensation in oilfired Boilers. J. Inst. Fuel 29 (1956) S. 372/80.
12. Hettche, H. O., Biologische Auswirkungen der Verbrennung von Öl in Feuerungen. Mitteilungen der VGB, H. 46 (Februar 1957) S. 6/10.
13. Laurien, Eine Betrachtung über die Entwicklung der Gaswirtschaft im Bundesgebiet 1950/1955. Gas-Wärme 5 (1956) S. 160/66.
14. Patow, O., Die Bedeutung des Heizöls in der Energiewirtschaft. Heiz. Lüft. Haustechnik 7 (1956) S. 141/46.

Physikalische Grunderscheinungen in belasteten Körpern, IV.

Von W. Späth, Lustadt

(Die Änderungen der Leitfähigkeit von elektrisch leitenden Gummiprüfungen bei mechanischer Belastung als Modellversuch zum Studium der Elementarprozesse in belasteten Werkstoffen; Versuchsergebnisse bei statischer Belastung, gedeutet als Auswirkung von Zerstörungs- und Rekombinationseffekten von Rußketten; Einfluß von Eigenspannungen; Versuchsergebnisse bei periodischer Belastung und deren Erklärung; Ausblick.)

(Variation of conductivity in conducting specimen of rubber is tested under mechanical load; in order to study the molecular phenomena; effects of static loads are construed as a result of destruction and re-combination of interstratified soot; influence of inherent stress; results of tests under periodic load and their interpretation; prospects.)

(Pour déterminer les phénomènes moléculaires, les changements de la conductibilité des échantillons conductibles en caoutchouc sont examinés sous charge; les effets des charges statiques sont interprétés comme le résultat de la destruction et de la recombinaison des suies interstratifiées; l'influence de la tension intérieure; le résultat des essais sous charge périodique et leur interprétation perspectives.)

In den vorausgegangenen Teilen dieser Aufsatzreihe (1) wurden die mechanisch erfaßbaren Auswirkungen von Elementarprozessen diskutiert, die bei der Belastung von festen Stoffen sich abspielen. In diesem Teil IV sei nunmehr die Möglichkeit des Studiums innerer Vorgänge in belasteten Werkstoffen auch durch elektrische Messungen aufgezeigt.

Es ist schon seit langem bekannt, daß Vulkanisate aus Kautschuk, je nach der gewählten Mischung, den elektrischen Strom leiten. Ferner hat sich gezeigt, daß die elektrischen Eigenschaften solcher Gummisorten von aufgetragenen Deformationen des Versuchsstücks abhängen. In neuester Zeit beginnt man sich eingehender mit diesem Effekt zu beschäftigen. Insbesondere auf der Juni 1956 in Hamburg stattgefundenen Vortragsstagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft beschäftigten sich mehrere Vorträge mit dieser Frage unter Beibringung von experimentellen Unterlagen.

Neben der unmittelbar technischen Bedeutung solcher leitender Gummisorten kommt diesen auch in wissenschaftlicher Hinsicht hohe Bedeutung zu, gelingt es doch nunmehr, die Auswirkungen von mechanischen Verformungen bzw. Belastungen zusätzlich durch elektrische Begleiterscheinungen zu klären.

In diesem Beitrag seien zunächst die sich bei statischer und dynamischer Belastung von leitfähigen Gummiprüfungen zeigenden elektrischen Auswirkungen an Hand einiger Beispiele dargelegt. Auf Grund der bisher vorgebrachten Anschauungen über die Vorgänge in belasteten Stoffen sei daran anschließend eine Deutung der verwickelten Erscheinungen versucht. Eine kurze Vorbemerkung über den Aufbau von Gummimischungen sei jedoch vorausgeschickt.

Verstärkerwirkung von Füllstoffen in Gummi

Eine technische Kautschukmischung erhält ihren Wert weniger durch den Anteil des Kautschuks als vielmehr durch die wohlausgewogene Auswahl der Hilfsstoffe, die in den reinen Kautschuk vor der Vulkanisation eingemischt werden. Eine wesentliche Rolle spielen hierbei die sogenannten Füllstoffe.

Hierbei handelt es sich weniger um den Wunsch nach einer Verbilligung durch Beimischung eines „Streckmittels“, vielmehr um die angestrebte Verbesserung der Qualität der erzielten Vulkanisate. Die meisten Füllstoffe wirken mehr oder weniger „verstärkend“ auf die Vulkanisate, d. h. mechanische Eigenschaften wie Festigkeit, Modul und Einreißwiderstand werden erhöht. Man spricht daher von der „Verstärkerwirkung“ der Füllstoffe oder auch von deren „Aktivität“.

Als Füllstoffe wurden sehr verschiedene, fein dispergierte Materialien erprobt; am bekanntesten ist die Beimischung von Ruß, z. B. in Autoreifen. Die Erzeugung von Rußsorten, die dem Vulkanisat möglichst günstige mechanische Eigenschaften verleihen, ist eine Aufgabe, um die sich heute eine hochentwickelte Industrie bemüht.

Durch eine passende Beimischung von Ruß kann nun solchen Vulkanisaten eine in gewissen Grenzen wählbare elektrische Leitfähigkeit verliehen werden. Diese Leitfähigkeit wird der Bildung von Rußketten zugeschrieben, die in den Gummi eingebettet sind. Es ist heute möglich, den weiten Widerstandsbereich von 10^1 bis 10^{14} Ohm · cm zu überdecken. Es ist immerhin einigermaßen verblüffend, daß man durch Verbindung einer Glühlampe mit dem Lichtnetz über zwei Gummischnüre, diese zum hellen Aufleuchten bringen kann.

Diese Möglichkeit der Herstellung leitfähigen Gummis hat natürlich technisches Interesse erregt. So kann man z. B. die elektrostatischen Aufladungen von Autoreifen oder von Fußböden vermeiden. Bald zeigte sich aber, daß diese Fähigkeit von zahlreichen Faktoren abhängig ist, insbesondere erweist sich eine aufgetragene Belastung von großem Einfluß. Man dachte daher sogar an die Konstruktion von „Dehnungsmeßstreifen“ aus leitendem Gummi, um den Meßbereich der bekannten Dehnungsmeßstreifen aus Metalldrähten zu erweitern.

Die gleichzeitige Verfolgung elektrischer und mechanischer Eigenschaften solcher Mischungen läßt nun weitere Einblicke in die Vorgänge mechanisch beanspruchter Körper erhoffen. Solche Untersuchungen

gen können sozusagen als Modellversuche zur allgemeinen Klärung der Vorgänge in belasteten Stoffen dienen. Schließlich können viele technische Werkstoffe als „Kunststoffe“ aufgefaßt werden, wobei passende Mischungsbestandteile zusammengemischt und durch eine nachträgliche Wärmebehandlung Zusammenhaltsmechanismen hergestellt werden. Dies gilt insbesondere auch für keramische Massen. Stets liegt ein „Konglomerat“ verschiedener Bestandteile vor, mit verschiedenen mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften. Die hierdurch bedingten Erscheinungen lassen sich nun besonders eingehend untersuchen am Modellbeispiel des mit Ruß gefüllten Gummis.

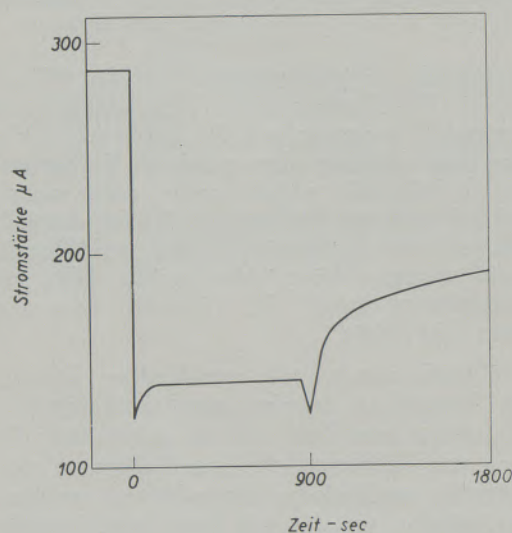


Abb. 1

Zeitlicher Verlauf der Stromstärke in einer elektrisch leitenden Gummiprobe bei Belastung und Entlastung (S. de Meij)

Es besteht daher die Hoffnung, aus der gleichzeitigen Verfolgung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften von belasteten, elektrisch leitenden Gummiprüfungen ganz allgemein auch Rückschlüsse auf die Vorgänge in anderen Stoffen ziehen zu können.

Infolge der sehr verwickelt anmutenden Fülle der Erscheinungen sei eine Trennung zwischen statischen und dynamischen Messungen mit jeweils anschließender Deutung vorgenommen.

Versuchsergebnisse unter statischer Belastung

Wenn man einen festen Körper längere Zeit einer bestimmten Belastung aussetzt, so zeigen sich bekanntlich langandauernde Verformungen, die zunächst schnell, dann aber immer langsamer zunehmen. Im allgemeinen wird schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht, wenn die aufgebrachte Last einen kritischen Wert nicht überschreitet.

Zwingt man umgekehrt einem Körper plötzlich eine bestimmte Verformung auf, so fällt die Gegen-

kraft des Körpers zunächst schnell, dann aber immer langsamer ab.

Es ist nun von besonderem Interesse, die parallel zu solchen mechanischen Kriech- bzw. Relaxationserscheinungen sich abspielenden elektrischen Vorgänge zu verfolgen. Solche Untersuchungen wurden von S. de Meij (2) durchgeführt. Hierbei wird ein passend zurechtgeschnittener Gummistreifen mit bestimmtem Mischungsaufbau und nach „Konditionierung“, d. h. einer Wärmeverbehandlung zwecks Homogenisierung, plötzlich belastet.

Gemessen wird die durch die Probe fließende Stromstärke, weil diese anschaulicher als der Widerstand die Anzahl der beteiligten Rußketten angibt. Ferner wird auf eine Reduktion der Stromstärke auf die jeweiligen Abmessungen der Probe verzichtet, da es sich zunächst um die Erfassung des allgemeinen Verlaufs der elektrischen Eigenschaften handelt.

In Abb. 1 sind die gewonnenen Versuchsergebnisse aufgetragen. Zur Zeit $t = 0$ wird die Belastung aufgebracht. Hierdurch fällt die Stromstärke von einem Anfangswert fast senkrecht ab. Gemäß den Erfahrungen im mechanischen Fall sollte man erwarten, daß sich hieran ein weiterer allmählich versiegender Abfall der Leitfähigkeit anschließt. Dies trifft jedoch nicht zu; im Gegenteil, der Strom beginnt nunmehr plötzlich anzusteigen. Allmählich verlangsamt sich dieser Anstieg.

Noch merkwürdiger sind die Erscheinungen bei einer nachfolgenden Entlastung. Hier stürzt der Strom zunächst plötzlich ab. In einer scharfen Wendung beginnt er anschließend zu steigen. Dieser Anstieg verlangsamt sich dann allmählich, unter Annäherung an einen Endwert. Außerdem ist dieser Anstieg bei Entlastung wesentlich kräftiger ausgebildet als derjenige bei Belastung.

Auch von J. A. Clayton, D. G. Marshall und D. L. Walker (3) wurde über ähnliche Erscheinungen berichtet, wobei sie jedoch nicht die Leitfähigkeit, sondern den spezifischen Widerstand zugrunde legten: Sie stellen fest, daß in allen Fällen bei Dehnung der Widerstand zunimmt; bei konstant aufrechterhaltener Dehnung nahm er anschließend ab, bis ein Zustand erreicht ist, wo keine nennenswerte Änderung mehr eintritt. Die Widerstände der gedehnten Proben lagen in vielen Fällen noch nach mehreren Tagen so sehr über den Werten der ungedehnten Proben, daß nicht angenommen werden kann, daß die anfänglichen Widerstandswerte vor der Dehnung wieder erreicht werden.

In (3) werden als Ursache für diesen Verlauf des Widerstandes zwei Vermutungen geäußert. Zunächst wird davon ausgegangen, daß die Rußteile in ungedehnten Proben ungeordnet verteilt sind, und daß sie im gedehnten Zustand auf Grund der Brown'schen Bewegung alsbald wieder eine ungeordnete Verteilung annehmen, mit dem Resultat, daß der spezifische Widerstand der gleiche ist, wie der des ungedehnten Kautschuks. Eine zweite Annahme geht dahin, daß während der Spannungsrelaxation gewisse Veränderungen in der Verteilung der Rußpartikel stattfinden, welche eine Abnahme des spezifischen

Widerstandes zur Folge haben, ohne jedoch den Wert des ungedehnten Zustandes vollständig zu erreichen.

Offensichtlich lassen sich jedoch mit diesen Annahmen die verwickelten Erscheinungen nicht im einzelnen erklären.

Zerstörung und Rekombination von Rußketten

Die in den früheren Beiträgen in dieser Zeitschrift vertretenen Ansichten über die Elementarvorgänge in belasteten Werkstoffen lassen nun auch weitere Fortschritte in der Deutung dieses merkwürdigen elektrischen Verhaltens erhoffen.

Es wurde dort davon ausgegangen, daß unter der Wirkung einer äußeren Last innere Bindungen zerreißen. Jede dieser Zerreißung ist von einer lokalen Relaxation begleitet, die zu einer Vergrößerung der elastischen Anspannung der übrigen Bereiche führt.

Gleichzeitig mit diesen Zerstörungseffekten werden aber Wiederaufbaueffekte angenommen. Infolge der Brown'schen Bewegung wird die Wahrscheinlichkeit einer genügenden Annäherung mehr oder weniger groß, so daß neue Zusammenhaltsmechanismen aufgebaut werden. Diese Fähigkeit wurde mit der Thixotropie verglichen; auch ergaben sich manche Parallelen zu den Heileffekten der Biologie. Da jedoch der Name „Thixotropie“ bestimmte Vorgänge der Kolloidphysik bezeichnet, sei zur neutralen und allgemeinen Kennzeichnung dieser Vorgänge in festen Körpern nunmehr der Name „Rekombinationsvermögen“ gewählt.

Auch für die in den Gummi eingelagerten Rußketten müssen entsprechende Effekte angenommen werden. Bei Dehnung einer leitfähigen Gummimischung muß mit der Zerstörung solcher Ketten gerechnet werden. Wird jedoch ein bestimmter Deformationszustand längere Zeit aufrecht erhalten, so können sich diese Ketten nachträglich wieder ordnen.

Das sehr unterschiedliche Verhalten mechanischer und elektrischer Eigenschaften verformter Gummi-proben läßt sich nun sehr anschaulich aus der verschiedenen Auswirkung des Rekombinationsvermögens im mechanischen und elektrischen Fall deuten. Wenn im Laufe der Beanspruchung immer mehr innere Bindungen zerreißen, so nimmt die außen meßbare Dehnung immer mehr zu; bei konstant aufrecht gehaltener Dehnung nimmt entsprechend die von der Probe ausgeübte Gegenkraft immer mehr ab. Der Aufbau neuer Bindungen hat jedoch keinen merklichen Einfluß auf diese Vorgänge. Die neuen Bindungen sind unbelastet und können sich nicht mehr an der Lastaufnahme beteiligen, wenn man von einer sehr geringen Anspannung dieser entlasteten Bereiche im Laufe eines Dauerstandversuchs absieht.

Ganz anders wirkt sich jedoch das Rekombinationsvermögen auf die elektrischen Eigenschaften aus. Wenn zerstörte Rußketten erneut aufgebaut werden, so sind diese sofort imstande, erneut einen Teil des Stromtransports zu übernehmen. Während also im mechanischen Fall nur die Zerstörung, nicht aber der Wiederaufbau innerer Bindungen sich phänomenologisch bemerkbar machen kann, wirkt sich im elektrischen Fall sowohl die Zerstörung als auch die

Rekombination von Rußketten unmittelbar auf die feststellbaren elektrischen Eigenschaften aus. Dieser grundsätzliche Unterschied kann an dem früher beschriebenen Modell sehr einfach demonstriert werden. Werden zahlreiche parallel geschaltete, elektrisch leitende Drähte belastet, wobei einzelne Drähte ausfallen mögen, so nehmen während der Belastung diese ausgefallenen Drähte nicht mehr an den mechanischen Vorgängen teil. Selbst wenn die Bruchstellen erneut in Berührung gebracht werden, so haben diese nachträglichen Rekombinationen keinen Einfluß. Ganz anders dagegen wirken sich solche Zerstörungen und Rekombinationen auf die Leitfähigkeit des Modells aus. Durch eine Zerstörung fällt der entsprechende Stromanteil aus. Bei Wiedervereinigung dagegen kann die zerstörte Strombrücke sofort wieder am Stromtransport teilnehmen.

Diese Betrachtungen gelten also für einen bestimmten auf die Probe aufgebrachten und längere Zeit andauernden Zwangszustand. Völlig verschieden verlaufen nun die weiteren Erscheinungen bei einer anschließenden Wegnahme des mechanischen Zwangszustandes.

Einfluß von Eigenspannungen

Nach Wegnahme des mechanischen Zwangszustandes sollte man erwarten, daß die anfänglichen elektrischen Eigenschaften mehr oder weniger angenähert wieder hergestellt werden. Wie Abb. 1 jedoch zeigt,

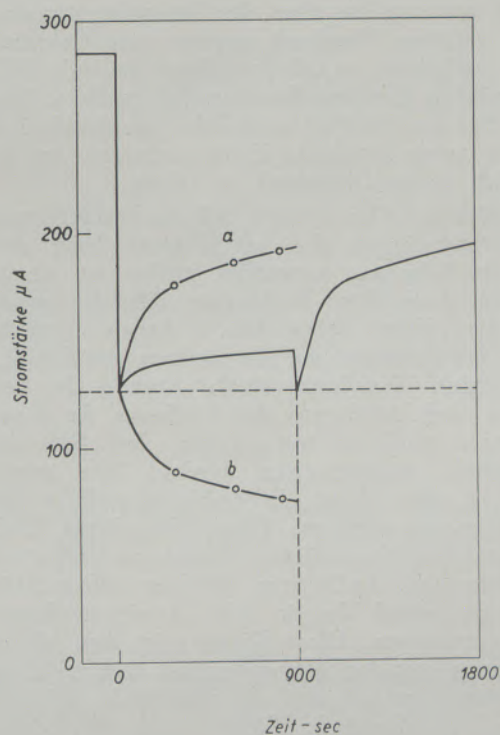


Abb. 2

Theoretische Deutung des Stromverlaufes nach Abb. 1
 Kurve a stellt die Wirkung des Rekombinationseffektes dar,
 Kurve b die Wirkung der unter Last wirkenden
 Zerstörungseffekte

tritt zunächst eine scharfe Zacke in entgegengesetzter Richtung auf, woran sich dann nachträglich der vermutete Verlauf anschließt.

Zur Deutung dieser Erscheinung muß zunächst daran erinnert werden, daß in einer belasteten Probe nach Wegnahme des mechanischen Zwangszustandes „bleibende Verformungen“ auftreten. Diese Verformungen bilden sich in der Regel allmählich wieder zurück. An Hand von Modellbetrachtungen wurde früher (1) gezeigt, daß wenigstens ein Teil dieser bleibenden Verformungen als Auswirkung innerer elastischer Verspannungen aufzufassen ist. Wenn unter Last einzelne Bereiche nachgeben und nachträglich in neuen Lagen Bindungen aufgebaut werden, so muß offensichtlich nach Wegnahme der Last ein innerer Spannungszustand entstehen. Es entstehen also Eigenspannungen, die im Laufe der Zeit bei Entlastung wieder abgebaut werden können. Die Befreiung des Versuchsstücks von einem äußeren Zwang bedeutet daher nicht, daß nun auch im Inneren eine völlige Entlastung entsteht.

Während also diese Rekombinationen im mechanischen Fall bei gleichbleibendem, äußerem Zwangszustand den weiteren Ablauf der mechanischen Eigenschaften nicht beeinflussen, müssen sie sich dagegen nach einer Änderung des äußeren Zwangszustandes bemerkbar machen. Es liegt nun nahe, die entstehenden Eigenspannungen für das Auftreten der nach unten gerichteten Zacke bei Entlastung verantwortlich zu machen. Durch diese Eigenspannungen werden die anfälligen Rußbrücken erneut zerrissen, so daß zunächst ein steiler Abfall der Leitfähigkeit auftritt.

Nach wie vor ist aber das Rekombinationsvermögen wirksam. Hierdurch werden neue elektrische Brücken aufgebaut, so daß bald dieser heilende Effekt die allmählich abnehmenden Zerstörungseffekte überwiegt. Die Leitfähigkeit muß daher im Anschluß an die nach unten gerichtete Zacke ansteigen, um sich schließlich einem Grenzwert zu nähern.

Ein Blick auf Abb. 1 zeigt, daß die Wiederherstellungsgeschwindigkeit der Leitfähigkeit beim Aufheben der Belastung wesentlich größer ist als bei Belastung. Auch diese Erscheinung läßt sich zwanglos deuten. Hierzu möge Abb. 2 dienen. Zunächst ist hier der Gesamtverlauf des Stromes gemäß Abb. 1 eingezeichnet. Der letzte starke Anstieg der Leitfähigkeit nach Abklingen des Einflusses der Eigenspannungen muß im wesentlichen dem Rekombinationseffekt zugeschrieben werden. Wie gezeigt wurde, ist aber dieser Rekombinationseffekt auch unter Belastung wirksam. Wäre also dieser Effekt auch unter Belastung allein wirksam, so müßte nach dem erstmaligen Aufbringen der Last offensichtlich der Strom gemäß der in Abb. 2 eingezeichneten Kurve a ansteigen. Diese Kurve a ist dem Verlauf des Stromes nach Aufhebung der Last nachgezeichnet. Tatsächlich zeigt sich aber ein wesentlich geringerer Anstieg. Die auftretende Differenz muß offensichtlich den unter Last sich weiterhin abspielenden Zerstörungseffekten zugeschrieben werden. Die gemessene Kurve gibt demnach jeweils die Differenz zwischen dem Rekombinationseffekt und dem unter Last auftretenden Zerstörungseffekt an. Die Kurve b wird

durch Differenzbildung der Ordinaten der Kurve a und der tatsächlich gemessenen Kurve gewonnen; diese Kurve b gibt also den Einfluß der Zerstörungseffekte allein an.

Diese Kurve b stellt demnach die „Relaxation der Leitfähigkeit“ für sich dar, verursacht durch den unter Last auftretenden, weiteren Ausfall von Bindungen. Dieser Effekt verlangsamt sich mit der Zeit; der zugehörige Kurvenverlauf entspricht durchaus dem üblichen Verlauf der mechanischen Erscheinungen. Diese Relaxation der Leitfähigkeit wird aber überdeckt durch den Einfluß der Rekombination, die ja im elektrischen Fall sich unmittelbar auch unter Last auswirken kann.

An Stelle der an sich zu erwartenden Relaxation der Leitfähigkeit, wobei also die Stromstärke sich immer mehr verringert, tritt daher eine Zunahme auf. Diese Zunahme kann aber nicht so groß sein wie bei Entlastung, da in diesem Fall schließlich der Rekombinationseffekt allein wirksam bleibt. Dieser Unterschied ist in Abb. 1 sehr deutlich zu erkennen.

Es wäre sehr reizvoll, zur weiteren Untermauerung dieser Deutungen nach dem Vorbild der Abb. 1 zahlreiche weitere Untersuchungen durchzuführen unter Variation der verschiedenen Prüfbedingungen. Alle Einflüsse, die eine Erhöhung des Rekombinationsvermögens bewirken, müssen einen steileren Anstieg der Leitfähigkeit sowohl unter Last, als auch nach Entlastung ergeben. Hierzu ist in erster Linie die Erhöhung der Versuchstemperatur zu rechnen. Alle Einflüsse dagegen, die eine Erhöhung des Zerstörungseffekts bewirken, müssen eine Abflachung dieser Kurven liefern. Dies gilt insbesondere für eine Erhöhung der Last. Gleichzeitig hiermit müssen die nach unten gerichteten Zacken stärker sich ausprägen. Theoretisch läßt sich vermuten, daß je nach den besonderen Verhältnissen, nach der ersten Belastung ein Anstieg, ein Gleichbleiben, oder aber auch ein Abfall der Leitfähigkeit auftritt.

Wir stehen hier einer außerordentlich charakteristischen Auswirkung von Eigenspannungen in mikroskopisch kleinen Bereichen gegenüber. Es handelt sich also um „verborgen elastische Spannungen“ oder um „Eigenspannungen zweiter Art“, die im englischen auch als „micro-stresses“, „tessellated stresses“ oder „trapped stresses“ bezeichnet werden (vgl. 1). Derartige fein verteilte Eigenspannungen müssen auch in anderen Stoffen, so in feuerfesten Steinen, angenommen werden. Die Untersuchung des mechanischen und elektrischen Verhaltens von leitendem Gummi ermöglicht somit, wohl zum erstenmal, die Auswirkungen solcher Eigenspannung unmittelbar zu erfassen.

Versuchsergebnisse unter periodischer Belastung

Die bisherigen Betrachtungen gelten für statische Belastungen, wobei ein bestimmter Zwangszustand längere Zeit aufrecht erhalten bleibt. Besonders interessant sind die Erscheinungen, wenn periodisch wechselnde Belastungen, bzw. Dehnungen aufgebracht werden.

Für die weiteren Betrachtungen seien Meßergebnisse von D. G. Marshall zugrundegelegt (4). Bei der

erstmaligen Dehnung eines Vulkanisats (Naturkautschuk mit Philblack) zeigte sich eine Zunahme des elektrischen Widerstandes, entsprechend also einer Abnahme der Leitfähigkeit. Bei Verringerung der Dehnung steigt der Widerstand erneut. Für nunmehr folgende periodische Dehnungswechsel treten in der Widerstandskurve zwei Höchstwerte auf; der eine

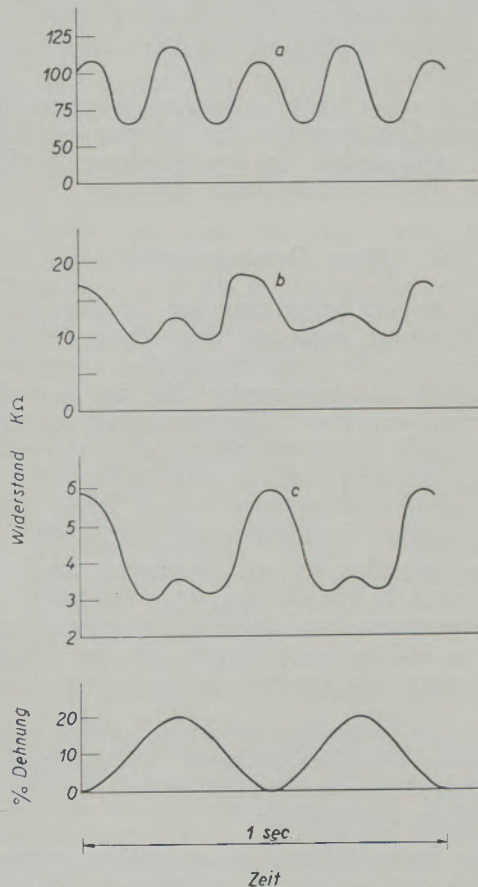


Abb. 3

Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit periodischer Verformung eines Naturkautschuk-Vulkanisats mit verschiedener Füllung (a 50 Teile, b 62,5 Teile und c 70 Teile Ruß) (D. G. Marshall)

entspricht dem Tiefstwert der Dehnung, während der andere beim Erreichen des Höchstwertes der Dehnung auftritt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei künstlichem Kautschuk (Neoprene und Butyl) beobachtet.

Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe seien in Abb. 3 wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um Naturkautschuk, wobei Proben mit einer bestimmten Rußsorte benutzt wurden, und zwar mit verschiedener Füllung. Die einzelnen Proben besaßen eine Füllung von 50 Gewichtsteilen je 100 Teile Gummi, dann von 62,5 und schließlich von 70 Teilen. Die aufgebrachte Dehnung der Proben schwankt periodisch zwischen 0 und 20% der Anfangslänge, wobei zwei Zyklen in 1 sec durchlaufen wurden. Die

unterste Kurve in Abb. 3 stellt diesen Verlauf der Dehnung bildlich dar.

Als Ordinaten sind die jeweiligen Widerstandswerte aufgetragen, wobei deren Absolutwerte für zunehmende Füllung sehr stark abnehmen. Bei der Probe mit der kleinsten Füllung, Kurve a, zeigen sich ungefähr gleich große Schwankungen des Widerstandes; die Frequenz dieser Schwankungen ist jedoch doppelt so groß wie die mechanische Frequenz. Man erkennt, daß sowohl für den Tiefstwert, als auch für den Höchstwert der Dehnung je ein besonderer Höchstwert des Widerstandes auftritt. Bei der mittleren Füllung, Kurve b, treten zwar ebenfalls zwei Höchstwerte auf, jedoch besitzen diese Höchstwerte nunmehr ganz verschiedene Höhe. Die Höchstwerte des Widerstandes sind merklich kleiner bei Erreichen des Höchstwertes der Dehnung geworden; die Höchstwerte für die Dehnung Null dagegen sind kräftig ausgebildet. Noch ausgeprägter ist diese Tendenz bei der 70-prozentigen Füllung, Kurve c.

In anderen Fällen jedoch tritt nur ein einziger Höchstwert der Dehnung auf. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 4 (Thiokol FA gefüllt mit 50 Teilen Philblack o). Man sieht, daß der Widerstand dieser Proben jeweils einen ausgeprägten Höchstwert erreicht, wenn die Dehnung durch Null geht. Bei Erreichen des Höchstwertes der Dehnung wird ein Minimum des Widerstandes durchschritten.

Zusammenfassend wird in (4) festgestellt, daß im allgemeinen der Widerstand von rußgefülltem Gummi

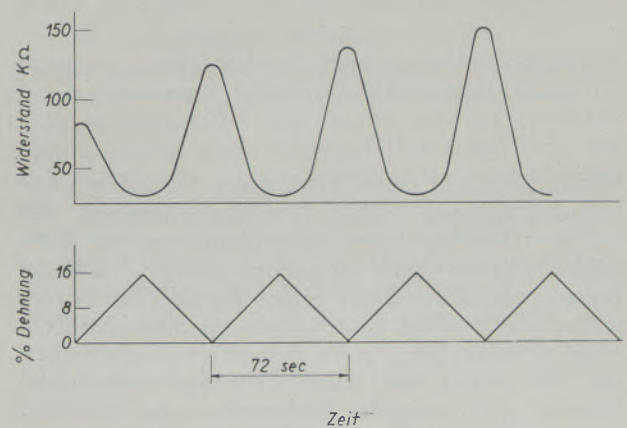


Abb. 4

Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit periodischer Verformung für Thiokol FA mit 50 Teilen Philblack o (D. G. Marshall)

mit der Dehnung zunächst ansteigt. Bei nachfolgender mehrfacher Dehnung und Entspannung fällt der Widerstand, um aber mit weiter gesteigerter Dehnung wieder zuzunehmen. Wenn die Probe unverzerrt sich überlassen bleibt, so nähert sich der Widerstand allmählich wieder dem Ausgangswert, ohne jedoch diesen zu erreichen. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt diesen Ausgleichsvorgang.

Offensichtlich handelt es sich bei periodischer Verformung um einen zunächst sehr verwickelt anmutenden Erscheinungskomplex. Von Marshall (4) wird dieses Verhalten aus der Änderung des Kontaktwiderstandes benachbarter Rußteile gedeutet, wobei von folgenden drei Voraussetzungen ausgegangen wird. Wenn die Probe gedehnt wird, so bewegen sich die Rußpartikel angenähert als Punkte in einem Medium, das keine Volumsänderung bei der Dehnung zuläßt. Ferner wird angenommen, daß der Kontaktwiderstand zwischen benachbarten Rußteilchen unendlich groß wird, wenn deren Abstand einige Ångström-Einheiten überschreitet. Schließlich soll der Kontaktwiderstand abnehmen, wenn sich die Rußpartikel auf wenige Å nähern oder ganz berühren.

Zur Deutung der merkwürdigen Verdoppelung der Frequenz der Widerstandsschwankungen wird von Marshall von zwei Rußpartikeln ausgegangen, deren

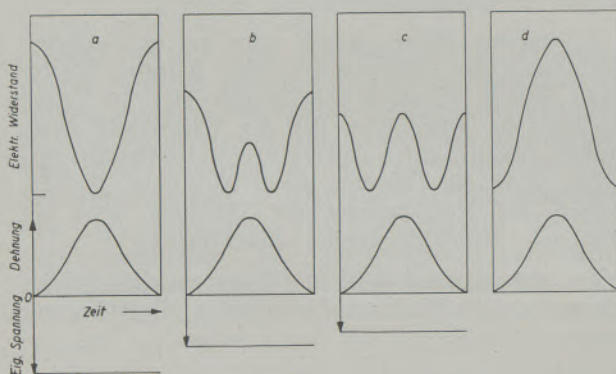


Abb. 5

Zur Erklärung des Widerstandsverlaufes bei periodischer Dehnung unter Annahme verschieden großer Eigenspannungen

Verbindungsline einen bestimmten Winkel mit der Dehnungsrichtung bildet. Aus der Annahme, daß bei der Dehnung keine Volumsänderung des Prüfstücks eintritt, kann abgeleitet werden, daß der gegenseitige Abstand der beiden Partikel für Winkel größer als 55 Grad zunächst mit zunehmender Dehnung abnimmt, dann einen Tiefstwert durchschreitet, um mit weiter steigender Dehnung zuzunehmen. Hiermit gleichlaufende Änderungen des Kontaktwiderstandes in Abhängigkeit von dem Kontaktabstand sollen dann die beobachteten Schwankungen des Widerstandes erzeugen. Diejenigen Kontakte, für welche der Winkel zwischen ihrer Verbindungsline und der Dehnungsrichtung kleiner als 55 Grad ist, werden auseinandergezogen und damit unterbrochen. Die starke Zunahme des Widerstandes wird einer erstmaligen Unterbrechung der Kontakte bei beginnender Dehnung zugeschrieben. Nach einer solchen Unterbrechung tragen diese Kontakte nicht mehr zur Stromführung bei, bis ihr Abstand wieder kleiner als einige Ångström geworden ist.

Bekanntlich ist der Stromdurchgang durch zwei sich mehr oder weniger dicht berührende Kontakte ein außerordentlich verwickelter Vorgang, um dessen

Klärung sich ein umfangreiches Schrifttum bemüht. Es kann von vornherein zugegeben werden, daß solche Kontaktphänomene bei der Widerstandsänderung rußgefüllter Gummimischungen eine mitbestimmende Rolle spielen. Im Interesse einer grundsätzlichen Klärung ist es jedoch vorteilhafter, von diesen speziellen Vorgängen abzusehen und lediglich die Annahme zu machen, daß je nach den besonderen Bedingungen eine Rußkette entweder geschlossen ist und einen entsprechenden Beitrag zum Stromdurchgang liefert, oder aber offen ist und daher keinen Beitrag leisten kann.

Unter dieser vereinfachenden Annahme seien einige ergänzende Gesichtspunkte zur Deutung der Erscheinungen, insbesondere der merkwürdigen Verdoppelung der Widerstandsfrequenz diskutiert.

Neuer Deutungsversuch

Bereits bei der Betrachtung der Vorgänge bei statischer Belastung wurde auf die wichtige Rolle hingewiesen, die den Eigenspannungen zugeschrieben werden muß, die insbesondere bei der erstmaligen Verformung entstehen. Um dies gleich vorwegzunehmen, auch die Verdoppelung der Widerstandsschwankungen im Vergleich zur Frequenz der Verformungsschwankungen wird letzten Endes auf die Wirkung solcher Eigenspannungen zurückgeführt.

Wenn man den inneren Spannungszustand eines Probestücks lediglich aus dem von außen aufgebrachten Verzerrungszustand beurteilt, so wird man der wirklichen Sachlage nicht gerecht. Bei den folgenden Betrachtungen wird von zwei Annahmen ausgegangen:

- Bei der erstmaligen Belastung spielen sich die bereits oben beschriebenen Erscheinungen ab. Infolgedessen werden im Prüfstück Eigenspannungen angenommen.
- Der Stromdurchgang sei am größten, wenn die Probe keinem Verzerrungszustand unterworfen ist. Sowohl bei Zug- als auch bei Druckspannungen soll im gleichen Verhältnis der Stromdurchgang abnehmen.

Unter diesen Voraussetzungen seien in Abb. 5 die sich hieraus ergebenden Folgerungen schematisch konstruiert. Die unteren glockenförmigen Kurven stellen den zeitlichen Verlauf der Dehnung dar, wobei jeweils ein einziger Belastungs- und Entlastungshub aus einer Folge solcher Zyklen herausgezeichnet ist. Diese den Gang der außen aufgebrachten Dehnungen kennzeichnenden Kurven können jedoch den wirklichen inneren Spannungszustand nicht wiedergeben. Durch den erstmaligen Belastungshub sind bereits in der Probe Eigenspannungen entstanden. Für die Größe dieser Eigenspannungen im Vergleich zu der periodischen Spannungsschwankung seien verschiedene Fälle in Abb. 5 betrachtet.

Zunächst wird im Fall a angenommen, daß die Eigenspannungen gerade die gleiche Größe besitzen wie die von außen aufgebrachten Spannungen. Diese Eigenspannungen sind durch eine horizontale Gerade gekennzeichnet, deren Abstand von der Null-Linie

dem Höchstwert der aufgebrauchten Dehnung entspricht. Wenn nun der Dehnungszyklus mit dem Wert Null beginnt, so wirken tatsächlich sehr hohe Eigenspannungen im Innern des Prüfstücks. Der elektrische Widerstand beginnt daher mit einem hohen Wert. Je mehr nun die äußere Dehnung steigt, desto schwächer wird der innere Verzerrungszustand; der Widerstand nimmt daher ab. Erreicht die Dehnung ihren Höchstwert, so ist der Verzerrungszustand der Rußketten Null. Der Widerstand erreicht daher seinen tiefsten Wert. Nimmt anschließend die Dehnung wieder ab, so wird der innere Verzerrungszustand stärker und entsprechend nimmt der Widerstand wieder zu. Geht die Dehnung durch Null, so ist der anfängliche Höchstwert des Widerstandes wieder erreicht.

In diesem speziellen Fall ergibt sich daher je Zyklus der Dehnung nur ein einziger Extremwert des Widerstandes. Wenn die Dehnung ihren Höchstwert erreicht, so geht der Widerstand durch Null. Bei der Dehnung Null dagegen besitzt der Widerstand einen Höchstwert. Dieses Verhalten stimmt daher durchaus mit dem in Abb. 4 dargestellten praktischen Beispiel überein.

Nunmehr sei gemäß Abb. 5b angenommen, daß die Eigenspannungen geringer sind, aber immerhin noch merkliche Werte besitzen. In entsprechender Weise ist der zugehörige Verlauf des Widerstandes konstruiert worden. Zu Beginn des Dehnungszyklus sind merkliche Spannungen wirksam, so daß der Widerstand mit einem hohen Wert beginnt. Mit zunehmender äußerer Dehnung werden die wirksamen Spannungen kleiner; der Widerstand nimmt immer mehr ab, bis er einen ersten Tiefstwert erreicht, wenn äußere Dehnung und innere Spannungen sich in ihrer Wirkung aufheben. Wird die Dehnung größer, so beginnt sich erneut ein Verzerrungszustand auszuwirken; der Widerstand steigt wieder und erreicht einen zweiten Höchstwert, wenn die äußere Dehnung ihren Höchstwert erreicht. Dieser Höchstwert ist jedoch wesentlich niedriger als der anfängliche Wert des Widerstandes. Anschließend wird ein zweiter Tiefstwert des Widerstandes durchschritten, worauf sich dieser bis zur Höhe des Anfangswertes erhebt.

In diesem Fall ergibt sich demnach eine Verdoppelung im Frequenzgang des Widerstandes. Der Widerstand erreicht jeweils einen Höchstwert für die Dehnung Null, außerdem tritt ein zweites, jedoch weniger ausgeprägtes Maximum für den Höchstwert der Dehnung auf.

Ein dritter Fall ist in Abb. 5c eingezeichnet, wobei die Höhe der Eigenspannungen noch kleiner angenommen wird. Auch hierbei ergibt sich eine Verdoppelung der Frequenz, jedoch haben sich die verschiedenen Höchstwerte des Widerstandes einander angeglichen. Es ergibt sich ungefähr eine gleichbleibende Höhe und Tiefe der Extremwerte.

Je geringer weiterhin die Eigenspannungen angenommen werden, desto stärker schlägt das Maximum des Widerstandes bei Erreichen des Dehnungshöchstwertes durch, während die beiden Höchstwerte für die Dehnung Null sich immer mehr abflachen. In

Abb. 5d ist schließlich der Grenzfall eingezeichnet, daß überhaupt keine Eigenspannungen vorhanden sind. Nunmehr nimmt der Widerstand gleichlaufend mit der äußeren Dehnung zu und ab, wobei eine Übereinstimmung der Frequenz sich zeigt.

Dieser theoretische Grenzfall ist aber praktisch nicht oder nur annähernd zu verwirklichen, da beim erstmaligen Dehnen Zerreibungen und Rekombinationen von Rußketten erfolgen, wodurch Eigenspannungen bedingt sind.

Ein Vergleich mit Abb. 3 zeigt, daß in großen Zügen die merkwürdigen Erscheinungsformen des Widerstandes nachgeahmt werden können. Die Kurve a in Abb. 3 für eine Füllung von 50 Teilen Ruß zeigt durchaus eine ungefähr gleich starke Ausbildung der Höchstwerte und Tiefstwerte des Widerstandes unter gleichzeitiger Verdoppelung der Frequenz. Ein näherer Vergleich zeigt, daß der Rücken der Widerstandskurve beim Durchgang der Dehnung durch Null breiter als derjenige beim Höchstwert der Dehnung ist. Auch dieser Effekt ist in Abb. 5c deutlich zu erkennen. Die Deutung für das Verhalten der 50-prozentigen Mischung muß also darin gesehen werden, daß die Eigenspannungen wesentlich kleiner sind, als die durch die außen aufgebrauchte Dehnung erzeugten Spannungen.

Die Mischung mit 62,5 Teilen Ruß nach Abb. 3b zeigt demgegenüber ein merkliches Zurücktreten des dem Dehnungshöchstwert entsprechenden Höchstwertes des Widerstandes. Dieser Fall entspricht also ungefähr demjenigen von Abb. 5b. Bei dieser höher gefüllten Mischung müssen demnach stärker ausgeprägte Eigenspannungen angenommen werden.

Noch ausgeprägter ist diese Tendenz bei der Mischung mit 70 % Ruß. Hier sind die Höchstwerte des Widerstandes für die Dehnung Null wesentlich kräftiger ausgebildet; die Höchstwerte für die maximale Dehnung treten demgegenüber immer mehr zurück. Auch wird der Kurvenrücken der Hauptmaxima des Widerstandes breiter. Dieser Fall könnte sehr angenähert also etwa durch ein zwischen a und b in Abb. 5 eingezeichnetes Zwischenstadium nachgeahmt werden. Diese höchstgefüllte Mischung muß demnach auch die höchsten Eigenspannungen aufweisen, deren Höhe fast an die Spannungen heranreicht, die durch die außen aufgebrauchte Dehnung entstehen.

Die eingangs gemachten Annahmen lassen demnach die auf den ersten Blick so verwickelt anmutenden Erscheinungen des elektrischen Widerstandes in recht einfacher Weise deuten. Selbst Feinheiten des Kurvenverlaufs kommen in Abb. 5 zur Anzeige. Vergleicht man z. B. in Abb. 3 die drei Kurven, so erkennt man, daß in bezug auf den Höchstwert des Widerstandes bei der Höchstdehnung die beiden seitlichen Tiefstwerte symmetrisch liegen. Der Abstand dieser beiden Tiefstwerte von der Mitte verringert sich aber immer mehr mit zunehmender Füllung, also auch mit zunehmenden Eigenspannungen. Auch dieser Effekt der Verschiebung der Tiefstwerte des Widerstandes mit zunehmenden Eigenspannungen ist in Abb. 5 mit aller wünschenswerten Deutlichkeit zu erkennen.

Ausblick

Die auf den ersten Blick so verwickelt anmutenden elektrischen Erscheinungen an mechanisch belasteten, leitfähigen Gummiprüfproben sind demnach durch verhältnismäßig einfache und plausible Annahmen wenigstens in ihrem grundsätzlichen Verlauf zu klären. Insbesondere findet die so merkwürdige Verdoppelung der Frequenz bei periodischer Belastung und die gegenseitige Abstufung der sich ausbildenden Höchstwerte eine einfache Deutung. Bei diesen Betrachtungen haben sich ferner die in den früheren Beiträgen dargelegten Auffassungen über die Elementarprozesse in belasteten Stoffen als sehr fruchtbar erwiesen. Zum mindesten ergeben sich nunmehr gewisse Arbeitshypothesen zur weiteren systematischen Durchdringung dieser Effekte.

Aus den Betrachtungen ergab sich ferner die hohe Ansprechbarkeit der jeweiligen Erscheinungen auf den Zustand der Probe, insbesondere auf vorangehende Belastungen. Alle diese merkwürdigen Erscheinungen müssen auf die Auswirkung von feinverteilten Eigenspannungen zurückgeführt werden. Da solche Eigenspannungen sich der unmittelbaren Beobachtung entziehen und sich im Laufe eines Versuches selbst wieder ändern können, so wird die Schwierigkeit solcher Messungen verständlich.

Immerhin eröffnet sich nunmehr die Möglichkeit, die Auswirkung solcher Eigenspannungen durch ihre

verschiedene Ansprechbarkeit auf mechanische und elektrische Größen näher zu studieren. Solche Versuche an leitendem Gummi können als Modellversuche aufgefaßt werden, um die Vorgänge auch in anderen Stoffen, insbesondere auch in keramischen Massen, zu verstehen. Solche Eigenspannungen, die ja nicht nur durch eine Vorbelastung, sondern auch durch eine thermische oder chemische Beeinflussung entstehen, können das praktische Verhalten von Werkstoffen weitgehend beeinflussen.

Darüber hinaus eröffnet die Verfolgung der inneren Vorgänge durch elektrische Messungen grundsätzlich neue Möglichkeiten.

Im Gegensatz zu mechanischen Messungen, also etwa der Verfolgung des Zusammenhanges von Belastung und Verformung, sind elektrische Messungen wesentlich anpassungsfähiger. Es besteht die Hoffnung, auch weitere Feinheiten der inneren Vorgänge in belasteten Stoffen zu erkennen. Ein Beispiel hierfür ist die Feststellung der kurzfristigen Zacken der Leitfähigkeit bei Belastung und Entlastung nach Abb. 1, die einer mechanischen Beobachtung kaum zugänglich sind.

Durch Ausnutzung der modernen elektrischen Meßtechnik besteht in Zukunft vielleicht die Möglichkeit, nicht nur die Summeneffekte der Elementarprozesse in belasteten Werkstoffen zu erfassen, sondern auch in die statistischen Schwankungsercheinungen vorzudringen.

Zusammenfassung

Neuerdings wird der Leitfähigkeit von elektrisch leitendem Gummi und deren Änderungen bei Aufbringung einer mechanischen Belastung erhöhte Beachtung geschenkt. Einige Versuchsergebnisse bei statischer und dynamischer Belastung werden zusammengestellt. Die recht verwickelten Erscheinungen werden aus der Zusammenwirkung von Zerstörungs- und Rekombinationseffekten gedeutet, wobei die im Probestück vorhandenen Eigenspannungen eine bedeutsame Rolle spielen.

Die sich hier eröffnende Möglichkeit, die Elementarprozesse unter Belastung durch die gleichzeitige Verfolgung mechanischer und elektrischer Eigenschaften zu untersuchen, läßt weitere Fortschritte erhoffen. Insbesondere ergeben sich wichtige Hinweise auf die Rolle von fein verteilten Eigenspannungen in mikroskopisch kleinen Bereichen. Diese am Modellwerkstoff Gummi gewonnenen Erkenntnisse lassen sich sinngemäß auch auf andere Werkstoffe übertragen, die sich aus verschiedenen, fein verteilten Bestandteilen zusammensetzen.

Summary

Of late increased attention was paid to the electric conductivity of conductive rubber and the variation of same, when applying mechanical loads. Results of experiments with static and dynamic loads are compiled. The rather complicate phenomena are explained as a reciprocal action of the effects of molecular destruction and re-combination, whereby the inherent stress of the specimen plays an important part.

The possibility created hereby of examining fundamental proceedings under load, together with the

simultaneous registration of mechanical and electrical characteristics is most encouraging regarding further progress. In particular most important indications as to the effect of minutely distributed inherent strain within molecular range are found. Such cognition, obtained by experiments with rubber specimen may also be applied in analogous manner to other material, which is composed of various minutely distributed parts.

Résumé

L'attention est attirée de nouveau sur la conductibilité électrique du caoutchouc conductible et sa variation sous charge mécanique. Quelques résultats d'essai de charge statique et dynamique sont indiqués. L'auteur explique que les phénomènes assez complexes résultent de l'action réciproque de l'effet de la destruction moléculaire et de récombinaison où la tension intérieure de l'échantillon joue un rôle important.

La possibilité d'examiner le processus élémentaire sous charge tout en poursuivant les caractéristiques

mécaniques et électriques permet d'obtenir des progrès ultérieurs. Surtout il en résulteront des indications importantes sur l'effet de la tension intérieure finement divisée dans les domaines moléculaires.

Ces connaissances obtenues par les essais effectués sur des échantillons en caoutchouc peuvent être adoptées d'une manière analogue sur d'autres substances constituées d'éléments différents finement divisés.

Literaturverzeichnis

1. Späth, W., Physikalische Grunderscheinungen in belasteten Körpern, Radex-Rundschau 1955, H. 2, S. 353; H. 3/4, 1955, S. 418/30 und 1956, H. 8, S. 398/409.
Vgl. ferner Späth, W., Fließen und Kriechen der Metalle, Berlin-Grünwald 1955.
Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren, Gummi und Kunststoffe, Stuttgart 1956.
2. de Meij, S., Einige thermische und mechanische Eigenschaften von elektrisch leitendem Gummi. Vortragstagung 1956, Hamburg der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft.
3. Clayton, J. A., D. G. Marshall und D. L. Walker, Spannungsrelaxation von vernetzten Elastomeren. Vgl. Nr. 2.
4. Marshall, D. G., Changes of electrical Resistance of Rubbers loaded with Carbon Black. Proceedings of the Third Rubber Conference. Cambridge 1955.

Über die submikroskopische Struktur von aktivem Magnesiumoxyd

Von L. B a c h m a n n, Innsbruck

(Herstellung von aktivem Magnesiumoxyd bei verschiedenen Temperaturen und CO₂-Drucken aus natürlichem Magnesit und synthetischem MgCO₃; mikroskopische Untersuchungen des Ausgangsmaterials und der Abbauprodukte; elektronenmikroskopische Untersuchungen; Röntgenstrukturuntersuchungen; Zusammenhang zwischen Porosität und Aktivität; Einfluß der Abbaubedingungen und des Ausgangsmaterials auf die submikroskopische Struktur; Alterungsversuche an MgO verschiedenen Reinheitsgrades; Folgerungen für Aktivitätsmessungen an Magnesiumoxyd.)

(Preparation of active MgO from natural and synthetic MgCO₃ at different temperatures and CO₂ pressures; microscopic investigations of the initial material and the decomposition products; investigations by electron microscope; X-ray examination of structure; connection between porosity and activity; influence of the conditions of decomposition and of the initial material on the submicroscopic structure; recrystallisation of MgO of different degrees of purity; conclusion for the measurements of activity on MgO.)

(Préparation de l'oxyde de magnésium actif de la magnésite naturelle et synthétique à des pressions et des températures diverses; recherches microscopiques de la matière de base et des produits; recherches par le microscope électronique; recherches par les rayons X; relations entre la porosité et l'activité; influence des conditions de formation et de la matière de base sur la structure submicroscopique de l'oxyde; expériences sur le vieillissement du MgO avec des échantillons de pureté diverse; conclusion pour le measurement de l'activité de MgO.)

Der aktive Zustand des Magnesiumoxydes, wie er z. B. in der kaustisch gebrannten Magnesia vorliegt, wurde wegen seiner theoretischen und technischen Bedeutung in zahlreichen Arbeiten untersucht. Je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen werden Präparate erhalten, die sich in den physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Dichte, chemischer Reaktivität, Lösungswärme u. dgl. beträchtlich unterscheiden. Stellt man das Oxyd durch thermische Zersetzung aus den Salzen oder dem Hydroxyd des Magnesiums her, so entstehen Produkte, deren Trockenvolumina annähernd die gleichen bleiben, wie die der Ausgangssubstanzen. Für das „scheinbare“ spezifische Gewicht schwanken die Werte zwischen 2,8 und 3,7 (1) (2).

Zunächst wurde die Möglichkeit erörtert, daß es sich dabei um verschiedene Modifikationen von Magnesiumoxyd handelt, denen lediglich dieselbe Bruttoformel zukommt (3). Erst röntgenographische Untersuchungen ergaben eindeutig, daß alle diese Präparate dieselbe, kubisch-flächenzentrierte Periklasstruktur aufweisen (4) (5).

Das unterschiedliche Verhalten je nach Herstellungsbedingungen der MgO-Präparate wird seither einerseits auf verschiedene Dispersions- und Porositätsverhältnisse, andererseits auf Gitterdeformationen zurückgeführt, wobei letztere vor allem an MgO, das durch Entwässern von Brucit entsteht, festgestellt werden konnten (6) (7). Röntgenographisch wurden von zahlreichen Autoren, je nach Zersetzungstemperaturen und Ausgangsmaterial, Teilchengrößen von 10^{-7} bis 10^{-4} cm gefunden (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14). Elektronenmikroskopische Untersuchungen führten zu ähnlichen Ergebnissen (10) (15) (16) (17) (12).

Verschiedentlich wurde auch die katalytische Wirksamkeit aktiver MgO-Präparate untersucht und dabei große Unterschiede je nach ihrer Herkunft festgestellt (18) (19) (20). In der vorliegenden Arbeit soll nun über die Einflüsse von Abbaubedingungen und Ausgangsmaterial auf die Struktur und Aktivität des

gebrannten Magnesites berichtet werden, wie sie im Rahmen von Arbeiten über den Reaktionsmechanismus der thermischen Magnesitzersetzung festgestellt werden konnten (21) (22).

I. Herstellung des MgO

Die Herstellung der MgO-Präparate geschah durch thermische Dissoziation aus gepulvertem MgCO₃ (Korngröße < 0,06 mm).*) Die dazu verwendete Apparatur ermöglichte es, den Abbau bei konstanter Temperatur und gleichbleibendem CO₂-Druck bzw. im Vakuum vorzunehmen und ist bei Cremer, Allgeuer und Aschenbrenner ausführlich beschrieben (23). Bei der Magnesit-Zersetzung haben folgende Faktoren einen Einfluß auf die Struktur der entstehenden Produkte:

1. Der Reinheitsgrad des zur Zersetzung verwendeten Karbonates.
2. Die Abbaubedingungen: Temperatur und Druckverhältnisse während der Bildung des MgO.
3. Die Alterung des MgO.

Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial diente ein ziemlich reiner Zillertaler Magnesit sowie chemisch reines, synthetisches MgCO₃, hergestellt nach der Methode von J a n t s c h und Z e m e k (25).**)

Der von uns verwendete Zillertaler Magnesit weist folgende Zusammensetzung auf (26):

MgCO ₃	95,6 %/o
CaO	0,8 %/o
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,8 %/o
Silikatrückstand	2,8 %/o

*) Ein Teil der untersuchten Präparate wurde von W. Aschenbrenner sowie von R. W. Schneider im Rahmen ihrer kinetischen Untersuchungen hergestellt (23), (24).

**) Das Präparat wurde uns freundlicherweise von der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G. Radenthein zur Verfügung gestellt.

Im Mikroskop sind in den meisten Kristallen zahlreiche, bis zu einigen μ große Wassereinschlüsse zu sehen (Abb. 1). Bei stärkster Vergrößerung kann man in vielen dieser Einschlüsse Libellen (Glasbläschen) sehen, die starke Brown'sche Bewegung zeigen.

Eine Wasserbestimmung mittels einer CH-Verbrennungsapparatur ergab nach scharfem Trocknen im Hochvakuum für Zillertaler Magnesit einen Wassergehalt von 0,5 Gewichtsprozenten*. Da dieses Wasser während der Zersetzung des Karbonates zum Oxyd erst allmählich mit Fortschreiten der Abbaufont frei wird, herrscht während des Abbaues im Gasraum stets ein Wasserdampfpartialdruck, der dem Verhältnis $H_2O : CO_2$ im Karbonat entspricht.

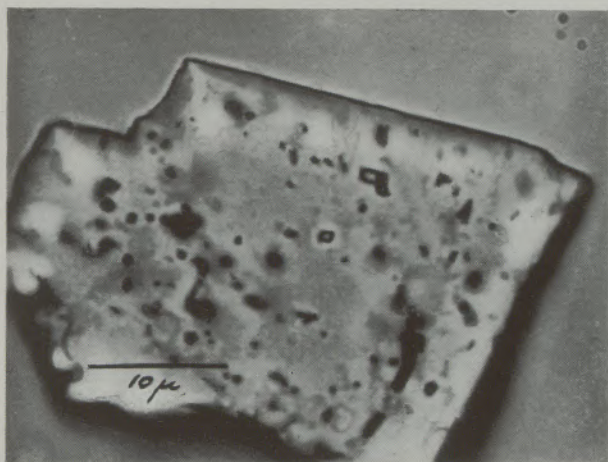


Abb. 1

Zillertaler Magnesit mit Wassereinschlüssen
Vergrößerung 1850 : 1 (Fl. Öl-Immersion n. Ap. 1,35)

Am synthetischen $MgCO_3$ konnten unter dem Mikroskop keine Wassereinschlüsse nachgewiesen werden, jedoch ergab eine analog wie beim Zillertaler Magnesit durchgeführte Analyse auch an diesem Präparat einen Wassergehalt von 0,6 Gewichtsprozenten.

Bei der Untersuchung der Dichte des synthetischen Karbonates ergab sich bei einem Teil der Kristalle ein spezifisches Gewicht unter 2,95 (die normale Dichte von $MgCO_3$ beträgt 3,1 (2)). In diesen Kristallen geringerer Dichte bilden sich beim Erhitzen auf Temperaturen über 700° K zahlreiche Blasen, die bis zu 3 μ groß werden (Abb. 2). Diese Erscheinung tritt auch dann ein, wenn durch Vorlegen eines CO_2 -Druckes ein meßbarer Abbau des Karbonates verhindert wird. Weiters wurde beobachtet, daß die Zersetzung an diesen lockeren Karbonatteilchen schneller vor sich geht. Die erwähnten Blasen bleiben auch nach dem Abbau im gebildeten MgO sichtbar.

Abbautemperatur

Um den Einfluß der Abbautemperatur, also derjenigen Temperatur, auf der sich die in Umwandlung

* Die Analyse wurde von Dr. G. Kainz am II. Chemischen Institut der Universität in Wien durchgeführt.

begriffene Zone des Karbonates befindet, zu untersuchen, muß die Reaktionsgeschwindigkeit so bemessen sein, daß der Wärmenachschub im einzelnen Kristall oder im Pulver nicht zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Wührer und Mitarbeiter haben in Arbeiten über das Brennen von Kalk und Magnesit gezeigt, daß bei hohen Temperaturen die Zersetzungstemperatur nicht mehr gleich der Ofentemperatur ist (27). Der Stein erwärmt sich solange, bis der Abbau so schnell vor sich geht, daß der gesamte Wärmenachschub als Reaktionswärme verbraucht wird. In der Oxydschicht bildet sich ein Temperaturgefälle von der Ofentemperatur zur Zersetzungstemperatur. Die Temperatur des ungebrannten Kernes und der Zersetzungszone ist somit von der Ofentemperatur weitgehend unabhängig. Daß die Eigenschaften der unter technischen Bedingungen hergestellten Brennprodukte stark von der Ofentemperatur abhängen, ist weniger auf eine verschiedene Zersetzungstemperatur als auf eine verschieden starke Alterung des Oxydes zurückzuführen. Die getrennte Behandlung dieser beiden Faktoren ist für die Untersuchung der Aktivität an verschiedenen Präparaten unerlässlich.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß die eigentliche Abbautemperatur nur in einem verhältnismäßig kleinem Intervall variiert werden kann, wenn eine gleichmäßiger Temperaturverteilung im gesamten Abbaugut erreicht werden soll: Die Reaktion muß in tragbaren Zeiten genügend zersetztes Material liefern, sie darf aber nicht so schnell vor sich gehen, daß ihre Geschwindigkeit vom Wärmetransport bestimmt wird.

Abbaudruck

Nachdem von mehreren Autoren (23) (28) (29) eine starke Hemmung der Abbaugeschwindigkeit durch die CO_2 -Atmosphäre festgestellt wurde, sollte auch der Einfluß der Gasphase auf das entstehende



Abb. 2

Synthetisches Magnesiumkarbonat, 15 Minuten unter 700 mm CO_2 -Druck auf 770° K erhitzt; keine meßbare CO_2 -Abgabe
Vergrößerung 1600 : 1 (Fl. Öl-Immersion n. Ap. 1,35)

Reaktionsprodukt untersucht werden. Dazu wurde der Abbau gegen verschiedene, während des Versuches konstant gehaltene Kohlendrucke vorgenommen. Bei den Vakuumversuchen war der Druck kleiner als 0,1 mm Hg, der höchste während des Abbaues eingehaltene CO_2 -Druck betrug 700 mm Hg.

II. Versuchsergebnisse

Mikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopische Untersuchung ergab bei stärkster Vergrößerung, daß das bei niederen Temperaturen ($< 900^\circ \text{K}$) gebildete Oxyd völlig die Form der ursprünglichen Karbonatkristalle aufweist. Der Abbau setzt bei den Karbonatkristallen an der Oberfläche ein und schreitet von außen nach innen fort. Im Polarisationsmikroskop läßt sich das stark doppel-

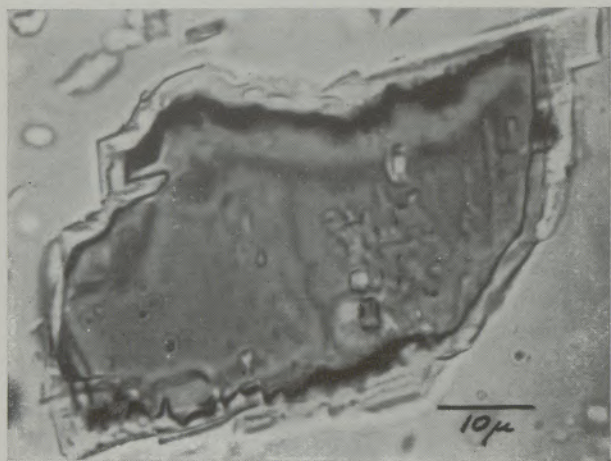


Abb. 3

Zillertaler Magnesit, teilweise abgebaut bei 800°K unter 200 mm CO_2 -Druck; polarisiertes Licht, parallele Nicols
Vergrößerung 1300 : 1 (Fl. Öl-Immersion n. Ap. 1,35)

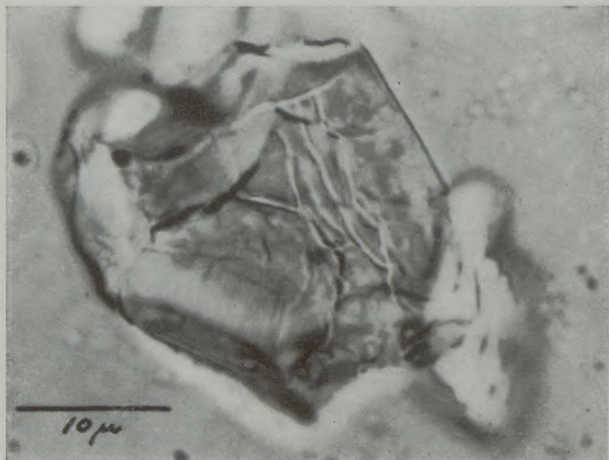


Abb. 4

Magnesiumoxyd aus synthetischem Magnesiumkarbonat, hergestellt bei 750°K im Vakuum
Vergrößerung 2000 : 1 (Fl. Öl-Immersion n. Ap. 1,35)

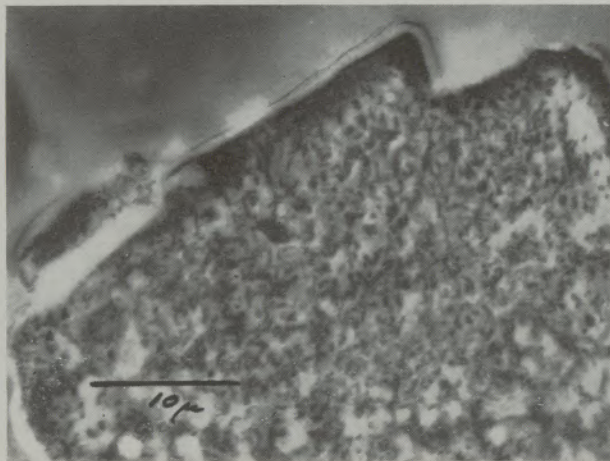


Abb. 5

Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei 800°K unter 600 mm CO_2 -Druck; Phasenkontrast
Vergrößerung 2000 : 1 (Öl-Immersion n. Ap. 1,25)

brechende MgCO_3 vom isotropen MgO gut unterscheiden. Die Phasengrenze verläuft zwar infolge von Störungen im Kristallbau des Karbonates (Risse, Einschlüsse usw.) sehr unregelmäßig, sie erscheint jedoch stets als scharfe Linie (Abb. 3). Das Auftreten von Zwischenverbindungen beim Übergang ins Oxyd konnte niemals beobachtet werden (22). Um das Innere der Körner besser beobachten zu können, wurden die Präparate in Methylbenzoat eingebettet. Dabei zeigt sich, daß das Einbettungsmedium bei den unter einem Druck von mehr als 50 mm CO_2 abgebauten Präparaten in die Oxydkruste eindringen kann, während dies bei den unter Vakuum zersetzten Präparaten nicht der Fall ist. Im Phasenkontrastmikroskop zeigen die unter hohem CO_2 -Druck (500 mm und darüber) abgebauten Präparate bei stärkster Vergrößerung eine feine Granulierung, die beim Oxyd aus Zillertaler Magnesit besonders stark ist (Abb. 5).*) Aus dieser Beobachtung und dem steigenden Eindringungsvermögen des Methylbenzoates läßt sich auf eine Teilchenvergrößerung und damit eine Vergrößerung der Porendurchmesser bei steigendem CO_2 -Druck schließen. Die Poren selbst sind jedoch im Lichtmikroskop nicht zu erkennen. Hingegen sind in den abgebauten Teilchen noch alle jene Hohlräume zu sehen, die bereits in den Karbonatkristallen vorhanden waren. Zudem sind bei den Vakuumpräparaten die Körner oft von zahlreichen Rissen und Sprüngen durchzogen (Abb. 4).

Außer diesen kaustisch gebrannten Magnesitproben wurde noch Radentheiner Sintermagnesit (Korngröße 40 bis 60 μ) untersucht, wie er am hiesigen Institut zu Rekarbonatisierungsversuchen verwendet wurde (31) (32). Abb. 6 zeigt ein Sinterkorn aus diesem Präparat. Es ist aus zahlreichen rundgeschmolzenen Teilchen zusammengesetzt, die von einer silikatischen Phase umhüllt und zusammengehalten werden (vgl. (33) (34)). Beim Lösen des Oxydes in Salzsäure bleiben diese Silikate erhalten. Auf Abb. 7

*) In der Reproduktion nicht gut zu erkennen.

erkennt man deutlich, daß sie die Periklaskristalle vollständig mit einem dünnen Häutchen umgeben. Zu der verringerten Porosität des Sintermagnesites kommt also noch die Umhüllung durch niedrig schmelzende, gegen chemische Angriffe resistente Phasen. Beides hat eine Verminderung der Reaktivität des Produktes zur Folge.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen*)

Da das Lichtmikroskop auch bei stärkster Vergrößerung kein direktes Bild vom Aufbau des gebrannten Magnesites zu geben vermag, wurden die Präparate auch im Übermikroskop untersucht. Die Beobachtungen erfolgten entweder an Direktpräparaten oder nach einem Kohlehüllenverfahren (44). Zur

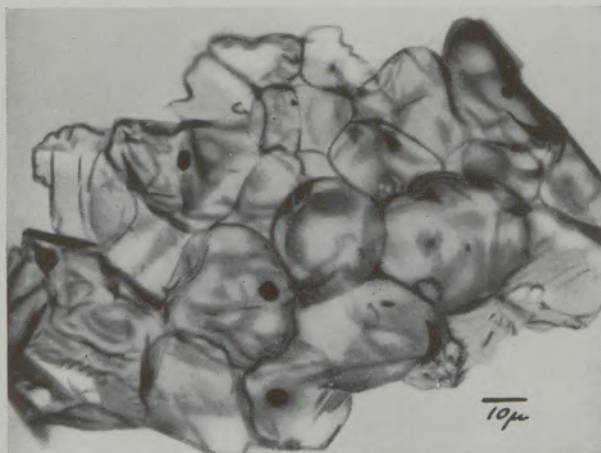


Abb. 6
Radentheimer Sintermagnetit
Vergrößerung 600 : 1

sichtbar sind (Abb. 11 und 5). Auch die Untersuchung der Oberfläche von abgebauten Magnesitkristallen nach der Kohlehüllenmethode zeigt, daß das Oxyd die äußere Gestalt des ursprünglichen Karbonates weitgehend beibehalten hat (Abb. 20 und 21). An der Oberfläche der Vakuumpräparate sind sogar noch die feinen Stufen und Gleitspuren zu sehen, die beim Pulvern des Karbonates entstehen.

Bei stärkerer Vergrößerung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen stellt sich heraus, daß das Oxyd aus kleinen, je nach Herstellungsbedingungen etwa 50 bis 1000 Å großen Teilchen zusammengesetzt ist (21). Soweit das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes hinreicht, sind an diesen Teilchen deutlich Kristallformen zu erkennen. Die Größe der Oxydkristallite wird sowohl von der Ab-

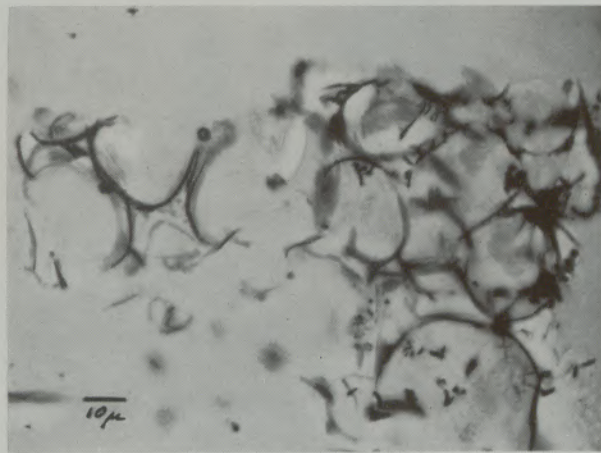


Abb. 7
Rückstand von Radentheimer Sintermagnetit nach Behandlung mit heißer Salzsäure
Vergrößerung 600 : 1

Untersuchung der Porositätsverhältnisse im Inneren der Teilchen wurden mit einem Ultramikrotom (45) Dünnschnitte durch die Präparate hergestellt. Über nähere Einzelheiten dieser Präparationsmethoden wurde bereits früher ausführlich berichtet (22) (30).

Bei schwacher Vergrößerung ist auch an den elektronenmikroskopischen Aufnahmen die Erscheinung zu beobachten, daß besonders bei den in Vakuum oder unter niederem CO_2 -Druck hergestellten Präparaten die Form und Größe der Karbonatteilchen trotz des Abbaues erhalten bleiben (Abb. 8 bis 10). Bei der Zersetzung unter höherem CO_2 -Druck treten unregelmäßige Zusammenballungen der MgO -Teilchen auf, die bereits im Lichtmikroskop als feine Granulierung

bautemperatur als auch von der Gasatmosphäre stark beeinflußt.

Die Abb. 12-19*) zeigen Durchstrahlungsaufnahmen von Magnesiumoxyd, das unter verschiedenen Temperaturen und CO_2 -Drucken hergestellt wurde. Der Vergleich von Präparaten, die unter gleichem Druck aber bei verschiedener Temperatur abgebaut wurden, zeigt, daß im untersuchten Intervall von 750 bis 850° K die Teilchengröße mit steigender Temperatur stark abnimmt, vorausgesetzt, daß die übrigen Zersetzungsbedingungen die gleichen sind (Abb. 13 und 16; 14 und 17; 18 und 19). An den Vakuumpräparaten ist diese Erscheinung infolge der Auflösungs-grenze des Elektronenmikroskopes weniger deutlich zu beobachten als bei den unter CO_2 -Druck hergestellten Präparaten. Diese Temperaturabhängigkeit der Korngröße gilt sowohl für MgO aus synthetischem MgCO_3 als auch aus Zillertaler Magnetit. Eine Steigerung der Versuchstemperatur über 850° K

*) Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten im Laboratorium für Elektronenmikroskopie am Physikalischen Institut der Universität Innsbruck vorgenommen werden, dessen Vorstand, Herrn Prof. Dr. R. Steinmaurer für dieses Entgegenkommen der beste Dank ausgesprochen sei. Auch den Herren Dr. H. und Dr. P. Sitte bin ich für ihre wertvollen Ratschläge und ihre Unterstützung bei der Präparation und den Aufnahmen zu großem Dank verpflichtet.

*) Die feinen auf den Originalaufnahmen sichtbaren Strukturen sind durch die Reproduktion nur noch teilweise erkennbar.

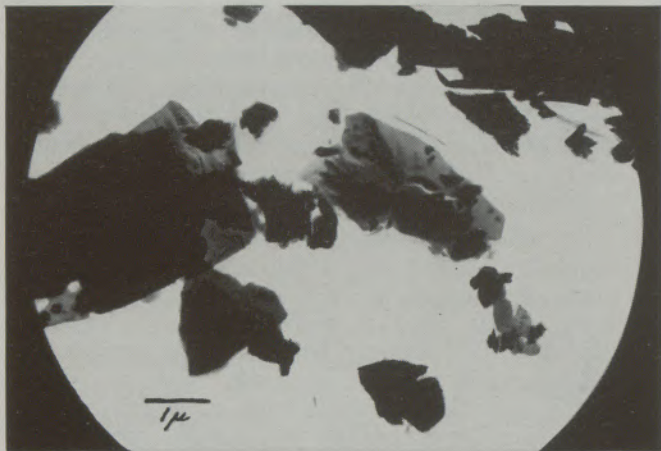


Abb. 8
Zillertaler Magnesit
El.-opt. Vergrößerung 8800 : 1

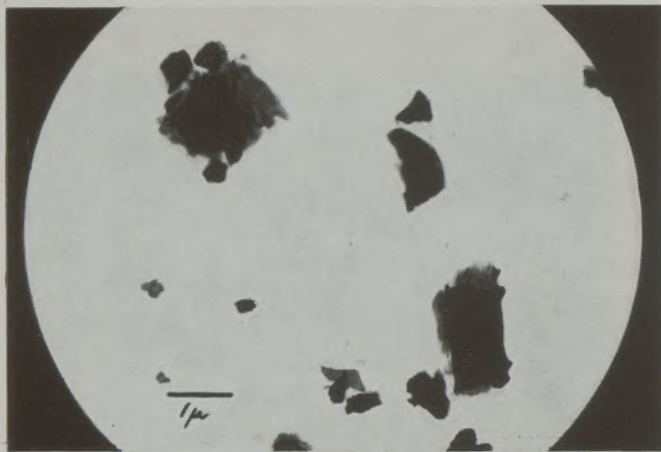


Abb. 9
Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei
800°K im Vakuum
El.-opt. Vergrößerung 8800 : 1

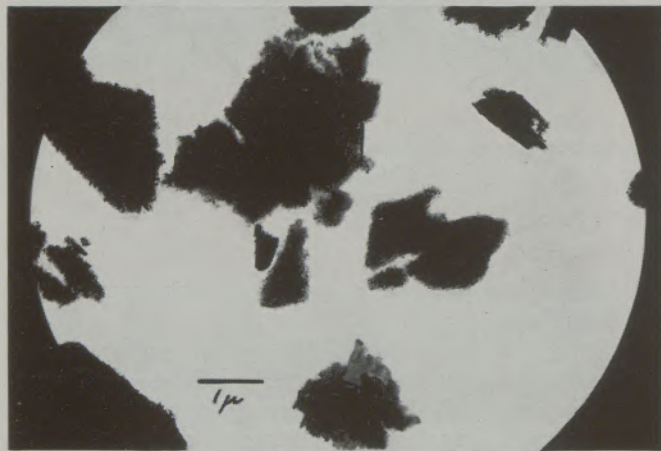


Abb. 10
Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei
800°K und 50 mm CO₂-Druck; zum Teil auch
noch unersetzter Magnesit sichtbar
El.-opt. Vergrößerung 8800 : 1

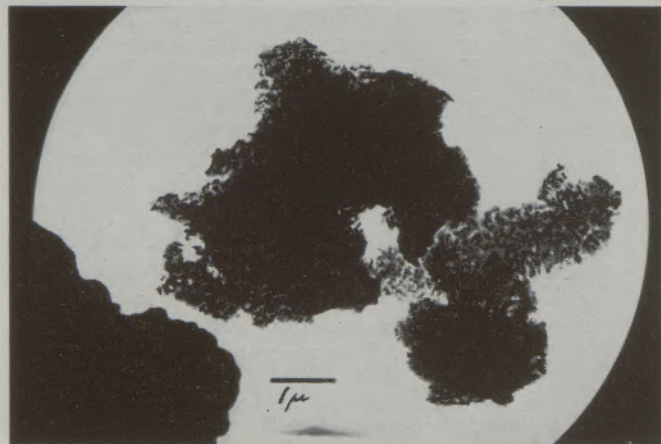


Abb. 11
Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei
800°K und 600 mm CO₂-Druck
El.-opt. Vergrößerung 8800 : 1



Abb. 12

MgO aus synthetischem MgCO_3 , hergestellt bei 750°K
im Vakuum
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1



Abb. 15

MgO aus synthetischem MgCO_3 , hergestellt bei 850°K
im Vakuum
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1

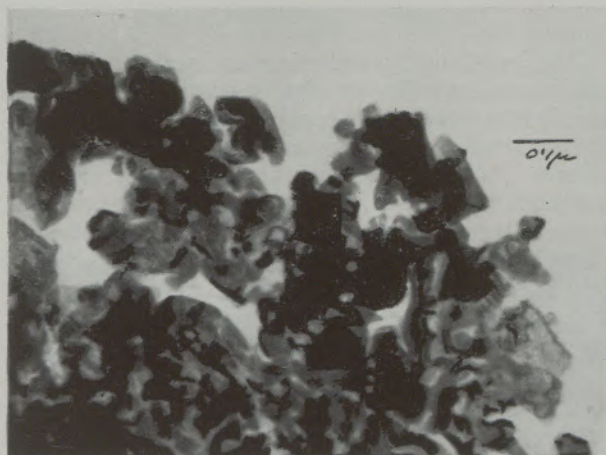


Abb. 13

MgO aus synthetischem MgCO_3 , hergestellt bei 750°K
und 200 mm CO_2 -Druck
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1



Abb. 16

MgO aus synthetischem MgCO_3 , hergestellt bei 850°K
und 200 mm CO_2 -Druck
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1

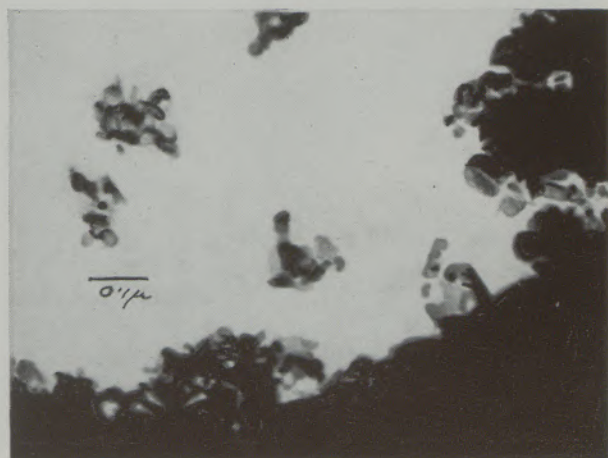


Abb. 14

MgO aus synthetischem MgCO_3 , hergestellt bei 800°K
und 500 mm CO_2 -Druck
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1

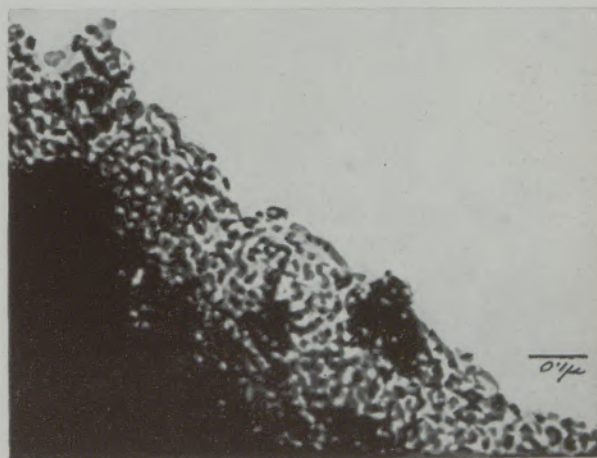


Abb. 17

MgO aus synthetischem MgCO_3 , hergestellt bei 850°K
und 500 mm CO_2 -Druck
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1

wurde aus den oben erwähnten Gründen nicht vorgenommen, so daß für das gesamte Abbaugut eine einheitliche Temperatur gewährleistet war.

Die übermikroskopischen Aufnahmen zeigen auch einen starken Einfluß des während der Zersetzung herrschenden CO_2 -Druckes auf die Größe der MgO -Teilchen. Bei Präparaten, die bei derselben Temperatur aber unter verschiedenem CO_2 -Druck abgebaut wurden, ist eine starke Zunahme der Teilchengröße mit höherem Druck zu beobachten (Abb. 9 bis 11; 12 und 13; 15 bis 17). Auch diese Erscheinung trifft für synthetischen und Zillertaler Magnesit zu. An den Aufnahmen nach der Kohlehüllenmethode macht sich die Zunahme der Korngröße in einer stärkeren Aufräumung der Oberfläche bemerkbar (Abb. 20 und 21).

Um festzustellen, ob bei den angewandten Temperaturen während der Abbauphase eine merkliche Alterung eintritt, wurden Oxydpräparate untersucht, die sehr verschieden lang Abbaubedingungen ausgesetzt waren (30 Minuten bzw. 48 Stunden). Dabei konnte bei Temperaturen bis 850°K festgestellt werden, daß in der angegebenen Zeit weder am Oxyd aus synthetischem noch an dem aus natürlichem Magnesit eine im Elektronenmikroskop sichtbare Veränderung eintritt.

Zur Untersuchung der Alterung bei höheren Temperaturen wurden Vakuumpräparate, die also eine besonders geringe Teilchengröße von weniger als 100 \AA aufweisen, während einer Stunde auf 1400°K erhitzt. Dabei ergab sich sowohl am synthetischen als auch am Zillertaler Präparat eine geringe Kornvergrößerung (Abb. 22). Bei MgO Rauch konnte hingegen keine Veränderung beobachtet werden, die feinsten Anteile, Würfel mit einer Kantenlänge von etwa 400 \AA , sind auch nach dem Erhitzen noch vorhanden (Abb. 24). Bei Radentheimer Magnesit tritt hingegen unter solchen Bedingungen bereits eine

starke Sinterung auf (Abb. 23)*), wie auch von Kahler festgestellt wurde (15). Diese Beobachtungen bestätigen die bekannte Abnahme der Sinter-temperatur mit dem steigenden Grad der Verunreinigung.

Da an Hand der Durchstrahlungsaufnahmen und durch Abdruckmethoden nur die äußeren Randbezirke bzw. die Oberfläche der abgebauten Körner untersucht werden können, versuchten wir das Innere der Körner durch Anwendung von Dünnschnitten sichtbar zu machen (30). Dabei ergab sich in Übereinstimmung mit den lichtmikroskopischen Beobachtungen, daß außer den Mikroporen, deren Größe in der Dimension der Periklaskristalle liegt, zahlreiche wesentlich größere Hohlräume vorhanden sind (Durchmesser etwa $0,1$ bis $3\text{ }\mu$). Ihre Entstehung ist nicht auf den Abbau zurückzuführen, sie sind vielmehr schon im Ausgangsmaterial vorhanden. Abb. 25 zeigt einen Dünnschnitt durch ein abgebautes Korn von synthetischem MgCO_3 .

Röntgenstrukturuntersuchungen

Zur Ergänzung der elektronenmikroskopischen Beobachtungen wurden an den abgebauten Produkten auch Röntgenstrukturuntersuchungen vorgenommen.**) Die an Hand der beigegebenen Röntgenzählrohr-aufnahmen (Abb. 26) aus der Linienverbreiterung berechneten relativen Teilchengrößen stimmen gut mit den elektronenmikroskopisch beobachteten überein. Bei teilweise abgebauten Magnesitkristallen sind außer den Periklaslinien nur die des Karbonates zu sehen. Linien irgendwelcher beim Abbau entstehender Zwischenverbindungen konnten nie beobachtet werden.

*) Das Präparat wurde von W. Stadlmann im Rahmen seiner katalytischen Messungen hergestellt (35).

**) Die Aufnahmen wurden am Institut für Gesteinshüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt. Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. E. Schwiete sei dafür bestens gedankt.

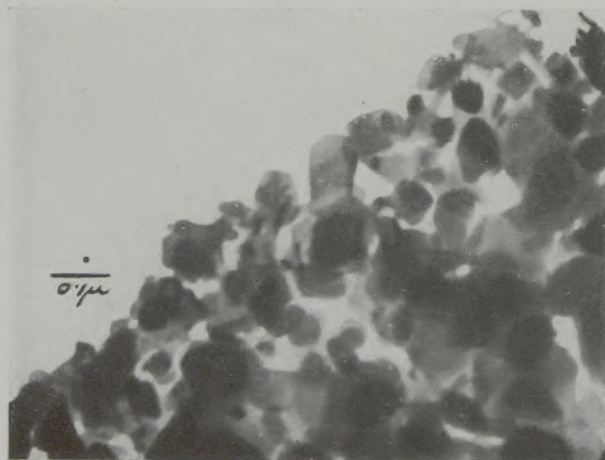


Abb. 18

MgO aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei 800°K und 500 mm CO_2 -Druck
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1



Abb. 19

MgO aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei 840°K und 500 mm CO_2 -Druck
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1

III. Auswertung der Untersuchungen

Porosität und Aktivität des gebrannten Magnesites

Bei der unter sehr schonenden Bedingungen (750 bis 850° K) vor sich gehenden Magnesitzerzsetzung entsteht ein Produkt großer Aktivität. Das rasche Eindringen des Einbettungsmediums bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen sowie die im Phasenkontrast sichtbare Granulierung weisen, — besonders bei den unter höherem CO₂-Druck abgebauten Präparaten — auf eine lockere Anhäufung submikroskopischer Körner hin. Im Übermikroskop können nun diese Teilchen direkt beobachtet werden. Ihre Größe schwankt je nach den Abbaubedingungen zwischen etwa 50 und 1000 Å. Wie die Röntgenstrukturanalyse ergibt, bestehen diese Teilchen jeweils aus einem einzigen Periklas-Kristalliten, der keine wesentlichen Gitterstörungen und Lockerstellen aufweist. Diese Teilchen haben das spezifische Gewicht des grobkristallinen Periklas wie Kähler (15) an Hand von Dichtebestimmungen durch isotherme Kondensation der Pyknometerflüssigkeit zeigen konnte. Da beim Abbau keine wesentliche Änderung im äußeren Volumen des Gutes eintritt, ergibt sich aus dem Verhältnis der Molvolumina von MgCO₃ zu MgO ein Porenvolumen von über 50 %.

Den Hauptanteil des Porenvolumens stellen die Zwischenräume zwischen den Kristalliten dar. Außer diesen „Mikroporen“ in der Größenordnung der Kristallite, also ebenfalls mit einem Durchmesser von 50 bis 1000 Å, die ihre Ursache in der Abnahme des Molvolumens beim Brennprozeß haben, sind die abgebauten Magnesitkörner noch von größeren Hohlräumen durchsetzt. Wie bereits erwähnt, sind diese schon im Karbonat vorhanden, z. B. im Zillertaler Magnesit als Wassereinschlüsse, im synthetischen Karbonat in Form der beim Erhitzen entstehenden Blasen. Ihre Form, Größe und Verteilung kann je nach Material sehr verschieden sein. Diese Poren, die einen Durchmesser bis zu einigen µ haben, sind ebenso wie die an den Vakuumpräparaten beobachteten Risse für den Gastransport im MgO-Korn von großer Bedeutung. Sie machen es verständlich, daß sogar bei den Vakuumpräparaten, dessen Kristallite und Mikroporen einen Durchmesser von 100 Å und weniger haben, der Abtransport der Kohlensäure so rasch vor sich geht, daß bei der thermischen Zersetzung des Magnesites die Diffusionseffekte nicht geschwindigkeitsbestimmend werden (22) (24). Auch bei Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit von MgO-Kontakten stellte sich heraus, daß die gesamte innere Oberfläche für den Umsatz zur Verfügung steht (35). Abb. 25 zeigt, daß es nur verhält-

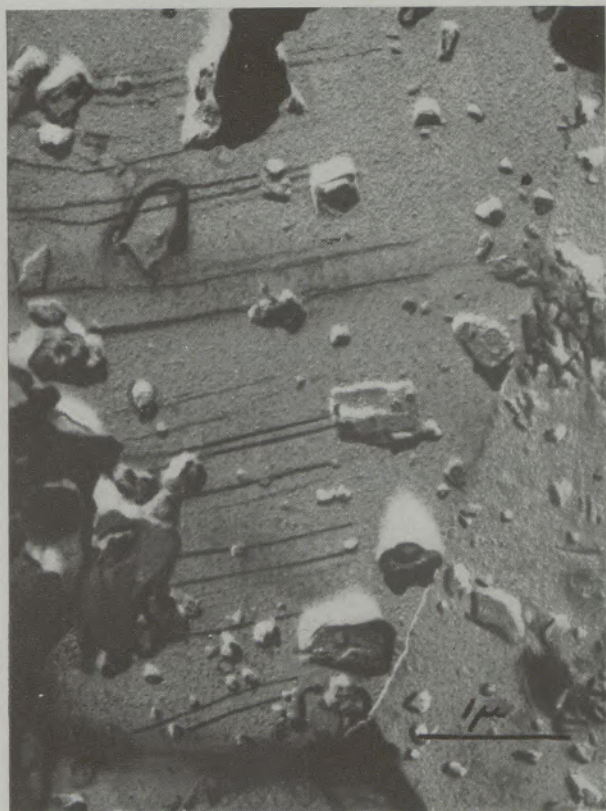


Abb. 20

Magnesiumoxyd aus synthetischem MgCO₃, hergestellt bei 750° K im Vakuum; Kohlehüllenverfahren, Au-Pd-beschattet
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 20.000 : 1

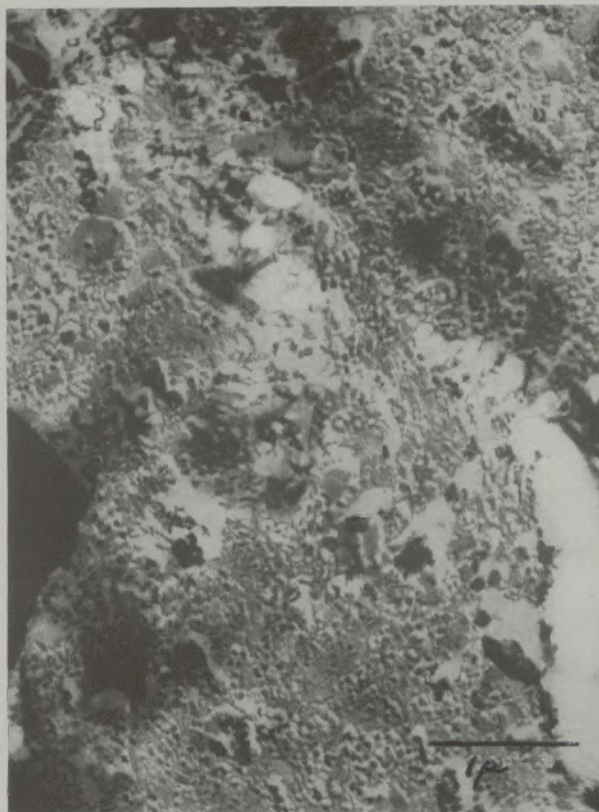


Abb. 21

Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei 800° K und 50 mm CO₂-Druck. Kohlehüllenverfahren, Au-Pd-beschattet
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 20.000 : 1

nismäßig kurze Strecken sind, die vom Gas durch Diffusion in den Mikroporen überwunden werden müssen.

Bei den Präparaten mit größeren MgO-Kristalliten (Abbau unter höherem CO₂-Druck), bei denen das elektronenmikroskopische Auflösungsvermögen hinreicht, zeigt sich, daß die einzelnen Kristallite völlig

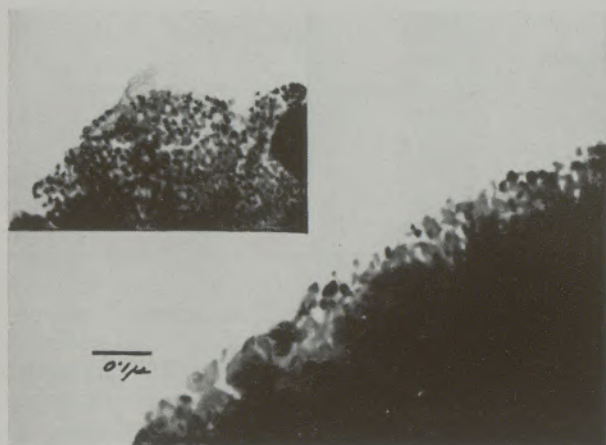


Abb. 22

Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei 800° K im Vakuum, anschließend auf 1400° K nacherhitzt
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1
oben: dasselbe Präparat, nicht nacherhitzt

regellos gelagert sind. Auch röntgenographisch ist kein Orientierungseffekt der ursprünglichen Karbonatunterlage nachzuweisen, da bei Debye-Scherrer-Aufnahmen auch ohne Drehung des Präparates homogene Linien auftreten.*) Bei dem großen Unterschied der Gitterkonstanten der beiden Verbindungen ist ein solcher Orientierungseffekt auch kaum zu erwarten. Die Erscheinung, daß das Brenngut seine Gestalt pseudomorph nach der Muttersubstanz beibehält, kommt lediglich dadurch zustande, daß die einzelnen, elektronenmikroskopisch sichtbaren MgO-Kristallite, die weder untereinander, noch mit dem ursprünglichen Karbonat in irgendeinem gittermäßigen Zusammenhang stehen, in lockerem Zusammenhalt die äußere Form des ursprünglichen Kristalles beibehalten.

Von Weissenbach (36) wurden die Beziehungen zwischen Teilchengröße und Energieinhalt von Magnesiumoxyd berechnet. Der Autor kommt dabei zu dem Ergebnis, daß bei einer Teilchengröße von 70 Å ein Mehrgehalt an innerer Energie, gegenüber nichtaktivem Oxyd von 4,1 kcal/Mol zu erwarten wäre. Dieser Betrag stellt den höchsten von Treffner (37) gemessenen Wert für die Aktivität von Magnesiumoxyd dar. Die von uns an thermisch zer-

*) Die Aufnahmen konnten am Chemischen Institut der Universität Innsbruck durchgeführt werden. Für dieses Entgegenkommen möchte ich dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. E. Hayek meinen besten Dank aussprechen.

setztem Magnesit beobachteten Teilchengrößen von 50 bis 1000 Å würden also gestatten, alle an solchen MgO-Präparaten gemessenen Überschußenergien auf einen Teilchengrößeneffekt zurückzuführen. Auch die Beobachtungen von Haul, daß beim Abbau von Dolomit MgO-Kristallite entstehen, die frei von Gitterstörungen sind, würden eine andere Erklärung



Abb. 23

Magnesiumoxyd aus Radentheimer Magnesit, 1 Stunde bei 1400° K erhitzt
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1

ausschließen und daher für die obige Annahme sprechen (14) (38). Allerdings können mit dem Elektronenmikroskop infolge des begrenzten Auflösungsvermögens noch keine so genauen Werte für die Teilchengröße und Kristallform angegeben werden, daß ein zusätzlicher Effekt von Gitterstörungen an manchen Präparaten mit Sicherheit ausgeschlossen

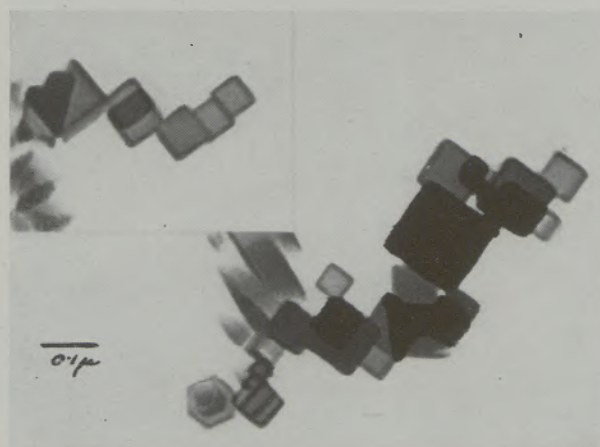


Abb. 24

MgO-Rauch, 1 Stunde auf 1400° K nacherhitzt; oben: dasselbe Präparat nicht nacherhitzt
El.-opt. 8800 : 1, Vergrößerung 80.000 : 1

werden kann. Auch die röntgenographische Bestimmung von Gitterfehlern ist bei derart kleinen Teilchengrößen nur mehr schwer möglich. Unter Umständen könnten hier Untersuchungen mit Elektronenbeugung weiteren Aufschluß bringen.

Temperatureinfluß

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf das Abbauprodukt zwei Faktoren zu berücksichtigen sind. Erstens der Temperatureinfluß während der Zersetzungreaktion des Karbonates und zweitens Alterungseffekte an bereits kristallisiertem Magnesiumoxyd. Kahler weist bereits darauf hin, daß es infolge der niedrigen reduzierten Dissoziationstemperatur von Magnesiumkarbonat (d. h. der Dissoziationstemperatur des MgCO_3 , angegeben in der reduzierten Schmelztemperatur des Oxydes) möglich ist, im Oxyd Gitterbaufehler zu stabilisieren und so aktive Präparate zu erhalten (39). Diese Überlegung ist natürlich auch dann zutreffend, wenn die Aktivität durch geringe Teilchengröße bedingt ist. Es ist

also zu erwarten, daß bei Abbautemperaturen unter etwa 900°K , bei denen nur die Oberflächenselbstdiffusion merklich ist (40), keine Veränderung der Teilchengröße auftritt. Tatsächlich konnten bei Alterungsversuchen bei so niedrigeren Temperaturen elektronenmikroskopisch keine Präparatveränderung festgestellt werden. Daraus ergibt sich, daß bei der Dissoziation des Magnesites unter 900°K Alterungserscheinungen am MgO auszuschließen sind und lediglich der Temperatureinfluß auf die eigentliche Zersetzungreaktion zu berücksichtigen ist.

Die Beobachtungen am synthetischen und Zillertaler Magnesit ergaben im untersuchten Bereich von 750 bis 850°K eine starke Abnahme der MgO -Kristallit-Größe mit steigender Zersetzungstemperatur. Diese Erscheinung führt zu einem Minimum der Teilchengröße in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur, da bei weiterer Temperaturerhöhung die Zunahme des Kristallwachstums in immer stärkerem Maße in Erscheinung tritt und schließlich Sintervorgänge einsetzen. Das Minimum der Kristallitgröße steht im Einklang mit dem von verschiedenen Autoren an MgO beobachteten Maximum an katalytischer



Abb. 25

Dünnschnitt durch Magnesiumoxyd, hergestellt aus synthetischem Magnesiumkarbonat bei 800°K und 500 mm CO_2 -Druck
El.-opt. $8800 : 1$, Vergrößerung $17.000 : 1$

Aktivität bzw. an innerer Energie (37) (18) (41) (46). Auch bei der thermischen Zersetzung von Dolomit wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet (42) (43) (47) und von Haul auf eine Überlagerung von Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit des Oxydes zurückgeführt. Wie bereits an anderer Stelle ausführlich dargelegt wurde, dürften bei der Magnesitzersetzung ähnliche Einflüsse reaktionsbestimmend sein (22).

Wie erwähnt, ergaben die Alterungsversuche eine starke Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Reinheitsgrad des Präparates. An MgO Rauch konnte bei 1400° K keine Alterung beobachtet werden. Beim vakuumzersetzten synthetischen bzw. Zillertaler Magnesit, die allerdings eine wesentlich geringere MgO-Teilchengröße aufweisen, läßt sich deutlich ein Kornwachstum feststellen. Am Radentheimer Magnesit treten bei solchen Temperaturen bereits starke Sinterungserscheinungen auf (vgl. Abb. 22—24) (siehe auch (15) (35)). Wie an einem von Staldmann (35) hergestellten Präparat gezeigt werden konnte, tritt Sinterung auch an synthetischem MgO auf, wenn dieses mit Fe₂O₃ versetzt wird.

Bei der technischen Darstellung von Sintermagnesit kommt es schließlich zur Ausbildung flüssiger Phasen, die die rundgeschmolzenen Periklaskörner umhüllen (33) (34) (vgl. Abb. 6 und 7). Der starke Einfluß der Verunreinigungen auf die Alterung des MgO macht es verständlich, daß die Lage des erwähnten Aktivitätsmaximums je nach Ausgangsmaterial starken Schwankungen unterworfen sein kann.

Druckeinfluß

Wie die Untersuchungen ergaben, hat außer der Temperatur auch der während der Reaktion im Gasraum herrschende CO₂-Druck einen starken Einfluß auf die Struktur des abgebauten Produktes. Es stellte sich heraus, daß der in letzter Zeit vor allem von Cremer und Mitarbeitern (23) (24) eingehend untersuchten reaktionshemmenden Wirkung der Kohlensäure eine starke Zunahme der Kristallitgröße des MgO parallel geht (21) (Abb. 9 bis 17). Diese kornvergrößernde Wirkung des CO₂ besteht nur während der Zersetzungsreaktion des Karbonates zum Oxyd. Auf bereits kristallisiertes Oxyd, wie es außerhalb der schmalen Reaktionszone vorliegt, hat die Kohlensäure keinen Einfluß mehr, wie durch Alterungsversuche bei verschiedenen CO₂-Drucken festgestellt werden konnte. Bei den Präparaten, die unter steigendem CO₂-Druck (Vakuum bis 700 mm

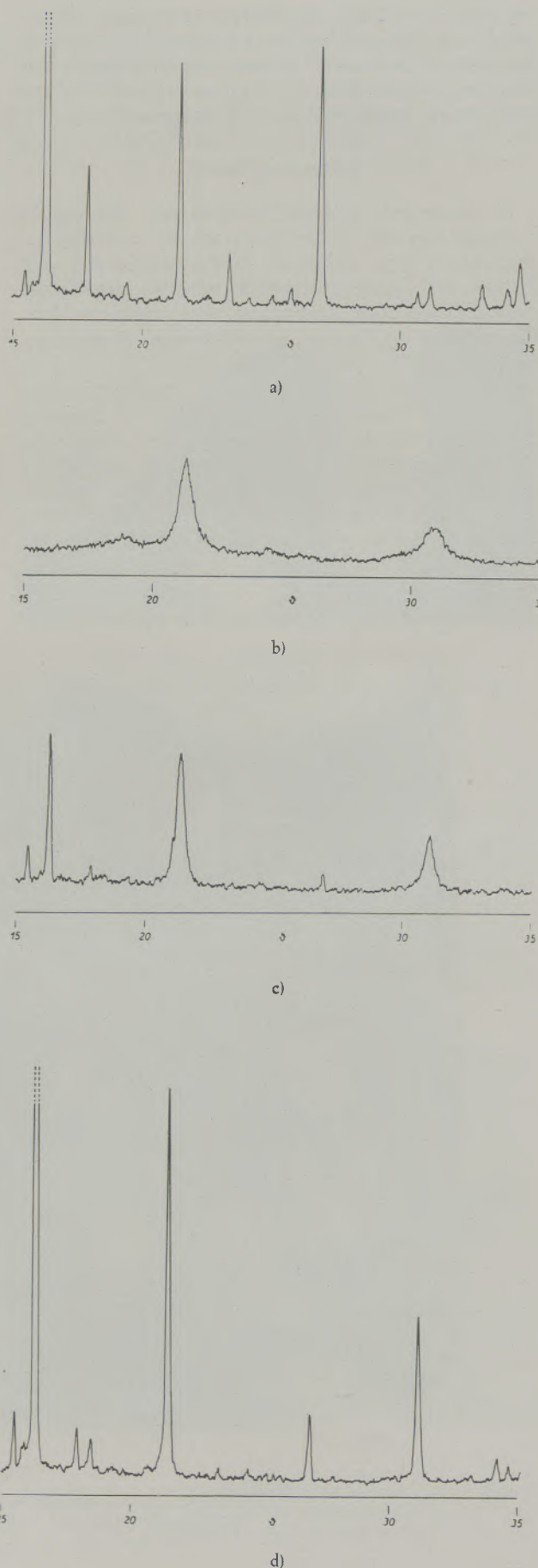


Abb. 26

Röntgenzählrohraufnahmen, Kupfer K α -Strahlung

- Zillertaler Magnesit,
- Magnesiumoxyd aus synthetischem MgCO₃, hergestellt bei 800° K im Vakuum,
- Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei 800° K und 50 mm CO₂-Druck, nicht vollständig abgebaut,
- Magnesiumoxyd aus Zillertaler Magnesit, hergestellt bei 800° K und 600 mm CO₂-Druck, Abbaugrad 77%.

Hg) abgebaut wurden, sind alle Teilchengrößen von 100 bis 1000 Å vertreten.

Infolge der großen Porosität des gebrannten Magnesites herrscht bei den angewandten Versuchsbedingungen im Innern des Kornes kein höherer CO_2 -Druck als außerhalb desselben. Das Vorhandensein eines Druckgefälles von der Reaktionszone zur Korngrenze müßte sich besonders bei den Vakuumpräparaten in einer deutlichen Kornvergrößerung auswirken. Eine solche konnte jedoch weder an Durchstrahlungsaufnahmen von fein zerteiltem Material noch an Dünnschnitten festgestellt werden. Diese übermikroskopischen Befunde stehen im Einklang mit Untersuchungen von Wuhler und Mitarbeitern, denen zufolge auch beim Brennen von 10 cm großen Magnesitsteinen kein Druckgefälle in der Oxydschicht auftritt (27).

Für Abbauprobe unter verschiedenen CO_2 -Drucken aber bei gleicher Temperatur ergibt sich aus dem oben Gesagten ein Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Teilchengröße derart, daß bei langsamerem Abbau (verursacht durch höheren CO_2 -Druck) größere MgO -Kristallite entstehen. Diese Beziehung zwischen Teilchengröße und Abbaugeschwindigkeit gilt jedoch nicht beim Vergleich von Präparaten verschiedener Herstellungstemperatur. Abb. 27 zeigt Umsatz-Zeit-Kurven für synthetisches MgCO_3 bei verschiedenen Drucken und Temperaturen (nach Cremer, Allgeuer und Aschenbrenner). Man sieht, daß die Magnesitzersetzung bei 750°K selbst im Vakuum viel langsamer vor sich geht als bei 850°K unter 700 mm CO_2 -Druck. Dies erklärt sich daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt, während die Druckhemmung mit steigender Temperatur immer geringer wird (23). Ein Vergleich elektronenmikroskopischer Aufnahmen des bei 750°K unter Vakuum abgebauten Präparates mit dem bei 850°K unter CO_2 -Drucken von 200 mm und darüber hergestellten Oxyden ergibt beim Vakuumpräparat die kleinste Teilchengröße, obwohl hier infolge niedriger Zersetzungstemperatur die Reaktion am langsamsten verläuft (Abb. 12, 16, 17). Steigende Temperatur bzw. höherer CO_2 -Druck haben demnach auf die verschiedenen Phasen der Zersetzungsreaktion nicht im gleichen Maße fördernde bzw. hemmende Wirkung. Der Versuch einer genaueren Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde bereits an anderer Stelle gegeben (21) (22).

Einfluß der chemischen Verunreinigungen

Die beschriebene Abhängigkeit der Kristallitgröße des Oxydes von Abbauprodukttemperatur und CO_2 -Druck tritt sowohl am chemisch reinen synthetischen MgCO_3 als auch am Zillertaler Magnesit auf. Eine Gegenüberstellung von Präparaten aus natürlichem und synthetischem Karbonat, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, ergibt meist deutlich gröberes Korn an den Präparaten aus Zillertaler Magnesit (vgl. Abb. 14 und 18). Diese Erscheinung dürfte mit der bekannten kristallisationsfördernden Wirkung von Ferriten zu erklären sein. Der stark teilchenvergrößernde Einfluß der Verunreinigung bei

der Alterung des Magnesiumoxydes wurde bereits bei der Besprechung des Temperatureinflusses behandelt.

Folgerungen für Aktivitätsmessungen an Magnesiumoxyd

Abschließend seien noch einige Probleme erörtert, die sich aus den obigen Untersuchungen für Messungen der katalytischen Wirksamkeit und der Lösungswärmen von MgO -Präparaten ergeben. Es hat sich gezeigt, daß es nicht möglich ist, MgO -Präparate allein durch Angabe des Ausgangsmaterials und der „Vorbehandlungstemperatur“ zu charakterisieren. Vielmehr hat auch der Abbaudruck einen starken Einfluß auf die Teilchengröße und damit auf die innere Oberfläche. Außerdem ist zwischen Zersetzungstemperatur und Alterungstemperatur streng zu

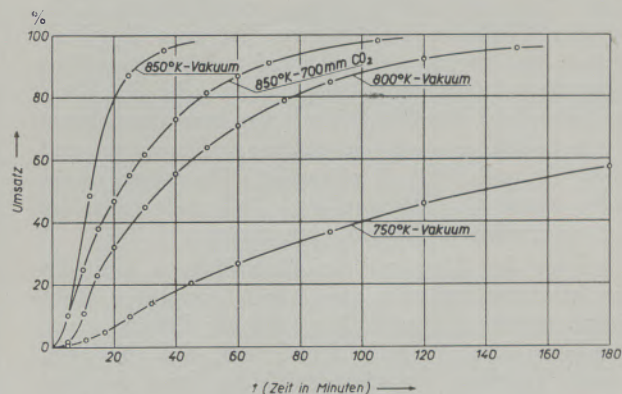


Abb. 27

Umsatz-Zeit-Kurven von synthetischem MgCO_3 bei verschiedenen Temperaturen und CO_2 -Drucken (nach Cremer, Allgeuer, Aschenbrenner (23))

unterscheiden. Um Präparate verschiedener Teilchengröße reproduzierbar herzustellen, ist es notwendig, die eigentliche Zersetzung des Karbonates unter genauer Kontrolle von Temperatur- und CO_2 -Druck vorzunehmen. Durch Variation dieser beiden Faktoren oder auch des Druckes allein, lassen sich Präparate herstellen, deren Teilchengröße mehr als eine Zehnerpotenz voneinander verschieden sind, wobei die kleinsten erzielbaren Korngrößen zwischen 50 und 100 Å liegen. Die Kristallitgröße ist in solchen Präparaten weitgehend einheitlich. Die Korngröße des zum Abbau verwendeten Karbonates ist für die katalytische Wirksamkeit des Präparates von geringerem Einfluß, da infolge der großen Porosität des Oxydes bei Reaktionen in der Gasphase die gesamte innere Oberfläche zur Verfügung steht. Durch geeignete Kombination von Abbaudruck und Temperatur kann man Präparate gleicher Teilchengröße herstellen, denen jedoch andere Entstehungstemperatur zukommt. Dadurch wird es ermöglicht, den Einfluß der Zersetzungstemperatur auf die Wirksamkeit der Katalysatoroberfläche unter weitgehendem Ausschluß veränderter Teilchengröße zu verfolgen.

Auch bei der Untersuchung des Einflusses chemischer Verunreinigung auf die Aktivität wäre es wichtig, Präparate zu vergleichen, die im elektronenmikroskopischen Bereich gleiche innere Oberfläche aufweisen. Zur Untersuchung von Alterungserscheinungen können solche Oxydpräparate mit definierten und reproduzierbaren Eigenschaften weiter auf verschiedene, entsprechend höhere Temperaturen erhitzt werden. Diese Methode bietet dann die Gewähr, daß Änderungen in den katalytischen und energetischen Eigenschaften des Präparates ausschließlich auf einer Alterung des Oxydes beruhen. Wird jedoch auch die Zersetzung des Karbonates bei verschiedener Temperatur vorgenommen, so lassen sich Änderungen der Präparateigenschaften nicht mehr ohne weiteres als

Alterungseffekte ansprechen. Die Untersuchungen haben vielmehr gezeigt, daß bei Temperaturen, die unterhalb des Sinterungsbeginnes liegen, die Kristallgröße durch die Alterung wesentlich weniger beeinflusst wird als durch die eigentliche Zersetzungstemperatur. Diese ist jedoch aus den oben angeführten Gründen von einer bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit an nicht mehr mit der Ofentemperatur identisch.

Der größte Teil der hier mitgeteilten Untersuchung wurde im Rahmen einer Dissertation am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck ausgeführt. Für Anregung und Förderung der Arbeit möchte ich Frau Prof. Dr. E. Cremer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Synthetischer und natürlicher Magnesit wurde zwischen 750 und 850° K unter verschiedenen CO₂-Drucken (Vakuum bis 700 mm Hg) zum Oxyd abgebaut und dieses mikroskopisch, elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Das Oxyd ist locker aus Periklas-Kristalliten zusammengesetzt, deren Größe je nach Herstellungsbedingungen zwischen 50 und 1000 Å schwankt. Sie zeigen zueinander keine Orientierung und sind auch meist frei von wesentlichen Gitterdeformationen.

Infolge der Abnahme des Molvolumens beim Abbau entstehen zwischen den MgO-Kristalliten Hohlräume, welche die große Porosität der Präparate verursachen. Dies ist auch der Grund, daß die abgebauten Teilchen „pseudomorph“ die Form des Karbonates beibehalten. Der hohe Dispersionsgrad des unter den angegebenen Bedingungen entstehenden

Oxydes gestattet es, auch die höchsten bisher an solchen Präparaten gemessenen Überschußenergien als Teilchengrößeneffekt zu erklären.

Weiters wurden Zusammenhänge zwischen den Herstellungsbedingungen und der submikroskopischen Struktur des Oxydes untersucht. Die Größe der MgO-Teilchen weist in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur ein Minimum auf, welches mit dem öfter beobachteten Maximum an katalytischer Aktivität und Lösungswärme übereinstimmt. Auch die Gasphase beeinflusst stark die Teilchengröße des entstehenden Oxydes, und zwar wächst die Größe der MgO-Kristallite mit steigendem CO₂-Druck. Diese Erscheinungen lassen sich mit einer Überlagerung von Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit der Oxydteilchen erklären.

Summary

Synthetic and natural magnesite was decomposed between 750 and 850° K at different pressures of CO₂ (from vacuum to 700 mm Hg). The oxide formed was examined by microscope, electron microscope and by X-ray methods. The oxide consists of incompactly composed periclase-crystals, the size of which varies from 50 to 1000 Å according to the conditions of preparation. There is no orientation among them neither any essential lattice-defects.

As the result of the decrease of the mol volume during decomposition there is a cavitation between the MgO-crystals, that causes the high porosity of the samples, so that the decomposed particles pseudomorphously retain the form of the carbonate. The high degree of dispersion of the oxide produced under the given conditions

makes it possible to explain even the highest excess energies measured on such samples as the effects of the particle-size.

Further there were investigated the connections between the conditions of preparation and the submicroscopic structure of the oxide. Depending on the temperature of preparation, the size of the MgO-particles shows a minimum, which corresponds to the often observed maximum of catalytic activity and heat of solution. The particle size of the oxide is also influenced by the gas-phase so that the size of MgO-crystals increases with increasing pressure of CO₂. These phenomena can be explained by a superposition of the rate of the formation of nuclei and the rate of growth of the oxide particles.

Résumé

Du magnésite synthétique et naturel fut décomposé entre 750 et 850° K sous des pressions diverses de CO₂. Le produit final (l'oxyde) fut analysé au microscope, au microscope électronique et aux rayons X. L'oxyde est composé par des cristallites

de Periklas lâches, dont la grandeur varie entre 50 et 1000 Å selon les conditions de formation. Ils ne démontrent pas une orientation l'un vers l'autre et leur réseau cristallin n'est pas fortement déformé.

A cause de la diminution de volume molaire

pendant la decomposition on trouve des interstices entre les cristallites de MgO. Les interstices causent la grande porosité des échantillons et sont aussi la raison pourquoi les particules décomposées restent pseudomorph sous la forme du carbonate. Le degré très élevé de dispersion de l'oxyde formé sous les conditions indiquées, permet une explication des excès d'énergie même les plus élevés qu'on constate sur de tels échantillons.

En plus on a examiné les relations entre les conditions de formation et la structure submicroscopique

de l'oxyde. La grandeur des particules MgO montre un minimum qui dépend de la température de formation. Le minimum est en concordance avec le maximum d'activité catalytique et le maximum de chaleur de dissolution qu'on a très souvent trouvés. Il y a aussi une influence de la pression du gaz sur la formation de l'oxyde: la grandeur des cristallites croît avec la pression de CO₂. Ces phénomènes peuvent être expliqués par une superposition de la vitesse de formation des germes et de la vitesse de croissance des particules d'oxyde de magnésium.

Literaturverzeichnis

1. Le Blanc, M., u. K. Richter, Z. phys. Chem. 107/357 (1923).
2. Gmelin, Hdb. d. anorg. Chem. Bd. 27a, 27b.
3. Andreson, W. C., Proc. Chem. Soc. 21/11 (1905) und Journ. Chem. Soc. 87/257 (1905).
4. Gerlach, W., u. O. Pauli, Z. f. Phys. 7/116 (1921).
5. Pauli, O., siehe Le Blanc u. Richter, Z. phys. Chem. 107/366 (1923).
6. Büssem, W., u. F. Köberich, Z. phys. Chem. B17/310 (1932).
7. Fricke, R., u. J. Lüke, Zt. Elektrochem. 41/174 (1935).
8. Schurecht, H. G., u. D. v. Frechette, J. Amer. ceram. Soc. 23/134 (1940).
9. Schwob, Y., C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. 221/504 (1945).
10. Birks, L. S., u. H. Friedmann, J. appl. Physics 17/687 (1946).
11. Zettlemoyer, A. C. u. W. C. Walker, J. physic. Colloid. Chem. 31/763 (1947).
12. Eubank, W. R., J. Amer. ceram. Soc. 34/225 (1951).
13. Wilsdorf, H. G. F., u. R. A. W. Haul, Nature (London) 167/945 (1951).
14. Haul, R. A. W., u. F. R. Schöning, Z. anorg. Chem. 269/120 (1952).
15. Kahler, F., Radex-Rundschau 1947/50.
16. Noll, W., Angew. Chem. 62/567 (1950).
17. Dorgelo, H. B., u. H. Daams, Nederl. Tsch. Naturw. 17/209 (1951).
18. Cremer, E., u. E. Kullich, Radex-Rundschau 1950/176.
19. Cremer, E., Ztschr. Elektrochem. 56/439 (1952).
20. Cremer, E., Advances in Catalysis, VII/75 (1955).
21. Cremer, E., u. L. Bachmann, Ztschr. Elektrochem. 59/407 (1955).
22. Bachmann, L., u. E. Cremer, Proc. of the Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Madrid 1956, im Druck.
23. Cremer, E., K. Allgeuer u. W. Aschenbrenner, Radex-Rundschau 1953/494.
24. Schneider, R. W., Dissertation, Innsbruck 1957.
25. Jantsch, G., u. F. Zemek, Radex-Rundschau 1949/110.
26. Cremer, E., Z. anorg. Chem. 258/123 (1949).
27. Wuhrer, J., G. Radenmacher u. W. Lahl, Tonind. Ztg. 80/100 (1956).
28. Hüttig, G. F., u. W. Frankenstein, Z. anorg. Chem. 185/413 (1930).
29. Bischoff, F., Radex-Rundschau 1950/141.
30. Bachmann, L., u. E. Cremer, Ztschr. Elektrochem. 60/831 (1956).
31. Allgeuer, K., u. F. Kahler, Radex-Rundschau 1955/563.
32. Langauer, Th., Dissertation, Innsbruck, 1957.
33. Schreiner, H., Radex-Rundschau 1952/255.
34. Trojer, F., Radex-Rundschau 1956/287.
35. Stadmann, W., Dissertation, Innsbruck 1952.
36. Weißenbach, B., Radex-Rundschau 1951/258.
37. Treffner, W., Radex-Rundschau 1950/125.
38. Haul, R. A. W., u. H. Wilsdorf, Acta Cryst. 5/250 (1952).
39. Kahler, F., Radex-Rundschau 1948/102.
40. Hüttig, G. F., Handb. d. Katal. VI/390.
41. Hüttig, G. F., F. Kahler, G. Meyenburg, Koll. Ztg. 124/160 (1951).
42. Conrad, F., Dissertation, Innsbruck, 1950.
43. Haul, R. A. W., Z. anorg. Chem. 281/199 (1955).
44. Sitte, H., Naturwissenschaften 42/366 (1955).
45. Sitte, H., Mikroskopie (Wien), 10/365 (1955).
46. Britton, H. T. S., S. J. Gregg u. G. W. Winsor, Journ. Appl. Chem. 2/693 (1952).
47. Britton, H. T. S., S. J. Gregg, G. W. Winsor u. E. G. J. Willing, Journ. Appl. Chem. 2/698 (1952).

Die Anwendung von Analogien zur Deutung des Kriechvorganges an kristallinen und amorphen Stoffen ohne und mit Berücksichtigung eines Wärmeeinflusses, II.

Von K. Seidl, Leoben

VIII. Relativität und Sättigung

Die von Einstein aufgestellte Relativitätstheorie fußt unter anderem auf der Lorentz-Transformation. Diese stellt Größen, wie Zeit t , Länge l und Masse m , eines in Bewegung befindlichen Inertialsystems in Abhängigkeit von der Translationsgeschwindigkeit v dar. Dieses rein mechanische Problem findet seinen Niederschlag in der bekannten Formulierung:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad t = \frac{t_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}};$$

$$l = l_0 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

wobei v die Geschwindigkeit des Bezugssystems vorstellt, in dem die Zeitdifferenz t , die Länge l und die Masse m , in Abhängigkeit den Größen t_0 , l_0 , m_0 erscheinen. Die mit dem Index 0 bezeichneten Symbole sind dann Größen der einen Grenze bzw. Bezugsgrößen, die der Zeit, Länge und Masse entsprechen, wenn $v = 0$ ist. Nachdem unser Planet eine bestimmte von Null verschiedene Raumgeschwindigkeit besitzt, konnten diese mit der Fußnote 0 bezeichneten Größen bisher meßtechnisch nicht zur Kenntnis genommen werden. Sie bestehen also nur in der Vorstellung.

Die Größen der anderen Grenze ergeben sich, wenn $v = c$, somit die Translationsgeschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit entspricht. Damit wird der Wurzelausdruck zu 0 und z. B. die Masse unendlich. Sie erreicht damit eine Größe, für die nur mehr eine Beschleunigung von 0 vorhanden sein kann, was auch zutrifft, wenn

$$b = l \cdot t^{-2} = l_0 t_0^{-2} \left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2 \right]^{3/2}$$

beachtet wird.

Im weiteren soll die Analogie aus der oben angeführten Realität der drei Größen angewendet werden. Einleitend sei festgehalten, daß der Begriff des Impulses zur weiteren Verfolgung herangezogen wird.

$$p = p_0 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

Einbezogen in das Gebiet des Kraftfeldes, Fall A), muß festgestellt werden, daß der Impuls p dem Zeit-

integral der Gleichgewichtsgröße entspricht, und die Geschwindigkeit v als Kennzeichen der Energieform, man beachte die bewegungsgleiche Verbindung, aufgefaßt wird.

Unter diesem Gesichtswinkel ergibt sich

$$\text{für den Fall A: } p = p_0 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

$$\text{für den Fall B: } l_p = l_{p_0} \sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}$$

$$\text{für den Fall C: } \Phi = \Phi_0 \sqrt{1 - \left(\frac{I}{I_k}\right)^2}$$

$$\text{für den Fall D: } Q = Q_0 \sqrt{1 - \left(\frac{U}{U_k}\right)^2}$$

$$\text{für den Fall E: } \partial t = \partial_{t_0} \sqrt{1 - \left(\frac{N_w}{N_{wk}}\right)^2}$$

$$\text{für den Fall F: } N_w = N_{w_0} \sqrt{1 - \left(\frac{\partial}{\partial_k}\right)^2}$$

Um die Flußverhältnisse kennen zu lernen, wird die Brückenanalogie herangezogen. Diese gestattet, wie bereits vorher angegeben wurde, eine Definition des Energieträgers; eines Vertreters der Feldverhältnisse durch Ausdrücke, die Begriffe des zugehörigen Flußvorganges vorstellen, anzugeben. Z. B. $\lambda c: L = R \cdot t$ oder auch wie jetzt hier interessiert, $\lambda a: m = r_p \cdot t$.

Bei dieser Gelegenheit möge erwähnt werden, daß analog dem Begriffe des bekannten galvanischen Flusses hier der Begriff eines mechanischen Flusses verfolgt wird. Damit sei angedeutet, daß ein Vorgang darunter verstanden sein will, der erklärt, wie durch die Materie selbst die Kraftwirkung weitergeleitet werden kann, gleichgültig, ob diese eine elastische Verformung findet, oder bei Eintreten von Versetzung bzw. Gleiten eine plastische Verformung erleidet. Man erkennt, daß diese Auffassung eines Feldbegriffes von Kraft und Verformung analog ist einer Auffassung vom Feldbegriff der Elektromagnetik, innerhalb dessen magnetische Speicherung und galvanischer Fluß auftreten. Es folgt nun an Hand des Begriffes „Impuls“ eine sich anbietende Umformung um das Kennzeichen des mechanischen Flusses, den Reibungswiderstand bzw. Gleitwiderstand r_p in Abhängigkeit vom Kennzeichen der Energie, hier als Geschwindigkeit im besonderen als Gleitgeschwindigkeit v anzusprechen, festzustellen. c spielt auch hier die Rolle einer Grenzgröße und muß daher als jene

Gleitgeschwindigkeit angesehen werden, die auftritt, wenn der Bruch erfolgt bzw. die Ermüdung ein unzulässiges Maß erreicht.

Für den Fall a gilt: $N_p = 0$, daher $m = r_p \cdot t$.

$$p = m v = m_0 c \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

$$r_p t \cdot v = r_{p0} t_0 \cdot c \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

$$\frac{r_p \cdot t_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} v = r_{p0} t_0 \cdot c \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

$$r_p = r_{p0} \left[\frac{c}{v} - \frac{v}{c} \right]$$

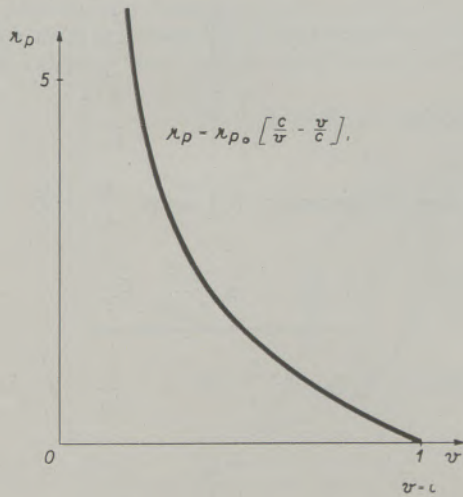


Abb. 2

Der Gleitwiderstand als Funktion der Gleitgeschwindigkeit

Der Kehrwert der mechanischen Reibung bzw. des Gleitwiderstandes möge die „Gleitfähigkeit“ g_r sein, die sich ganz entsprechend dem Vorherigen ergibt:

$$m = \frac{t}{g_p}$$

$$\frac{1}{r_p} = g_p = g_{p0} \frac{c v}{c^2 - v^2}$$

Anschließend sei die entsprechende Umformung für den Fall b gegeben. Es gilt: $N_p = g_p \cdot t$. Da die Zeit keine analoge Größe ist, gilt sie für alle Relationen:

$$t = \frac{t_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}} \text{ oder z. B.: } t = \frac{t_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{U}{U_k}\right)^2}}$$

usw.

$$l_p = l_{p0} \sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}$$

$$N_p \cdot P = N_{p0} P_k \sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}$$

$$g_p t \cdot P = g_{p0} t_0 \cdot P_k \sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}$$

$$g_p \frac{t_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}} \cdot P = g_{p0} \cdot t_0 \sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}$$

$$g_p = g_{p0} \left[\frac{P_k}{P} - \frac{P}{P_k} \right]$$

$$\frac{1}{g_p} = r_p = r_{p0} \left[\frac{P_k P}{P_k^2 - P^2} \right]$$

Es sei hingewiesen, daß diese Ergebnisse und deren weitere Folgerungen für den Fall c, d, e, f, im System von Grundgesetzen in Tabelle 4 eingetragen sind.

Im Falle B erscheint es nicht uninteressant, daß hiemit eine Gesetzmäßigkeit der unter Kraftwirkung entstandenen Deformationslänge erscheint,

$$l_p = l_{p0} \sqrt{1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^2}$$

die einerseits ihre Abhängigkeit von der deformierenden Kraft angibt und andererseits Grenzwerte erkennen läßt.

Im Falle C gilt $\Phi = \Phi_0 \sqrt{1 - \left(\frac{I}{I_k}\right)^2}$, man erkennt,

daß die Größe des magnetischen Feldes, wie bekannt, von der Durchflutung abhängt, die als Kennzeichen

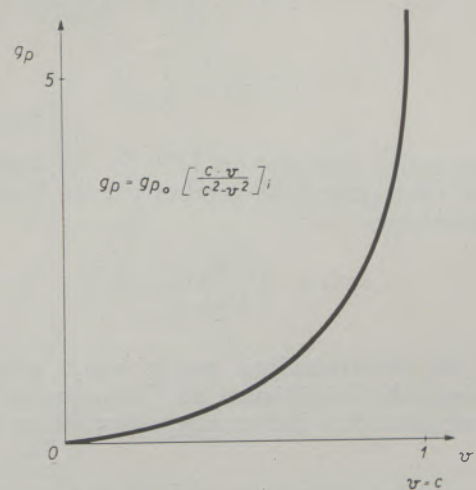


Abb. 3

Die Gleitfähigkeit als Funktion der Gleitgeschwindigkeit

der Energie hier auftritt und ebenfalls Grenzen angibt. Auch hier gilt eine Relativität, d. h. unter der Größe Φ_0 ist das größtmögliche Magnetfeld, nebenbei erwähnt hier durch Bau und Materialgrößen festgelegt, bestimmt. Φ stellt jenen Feldzuwachs vor, der noch möglich ist, wenn die Durchflutung vom Werte J bis J_k gesteigert wird. Im Grenzfall, den man bekannterweise als Sättigung anspricht, ist der magnetische Zuschuß 0, d. h. trotz Erhöhung der Durchflutung über den kritischen Wert J_k ist keine magnetische Flußerhöhung zu erzielen.

Im Falle D treten ganz entsprechende Verhältnisse auf, wobei der Grenzladung Q_0 die Überschlagsspannung U_k eines Kondensators entspricht und U jene Betriebsspannung vorstellt, die beurteilen läßt, wieviel Ladung Q noch auf den Kondensator aufbringbar ist, ohne daß ein Funkenüberschlag erfolgt. Der Zustand, daß die Betriebsspannung die kritische Überschlagsspannung erreicht, muß auch hier als elektrische Sättigung angesprochen werden.

Im Fall E und F zeigen sich entsprechende Verhältnisse, wie sie auch in Tab. 4*) aufgeführt sind.

Zusammenfassend lassen die letzten Ergebnisse erkennen, daß Relativität und Sättigung eine durchwegs gleichartige Entsprechung bilden. Darüber hinaus darf festgestellt werden, daß in dieser Weise, sich Relativität sinnvoll in den Begriff des Feldgeschehens einordnen läßt.

Die hier angestellten Betrachtungen gestatten ohne besonderen Aufwand auch die spezifische Leitfähigkeit, also allgemein ausgedrückt den Feldparameter als Funktion des jeweiligen Kennzeichens der Energie darzustellen. Um mit Bekanntem zu beginnen, sei hier mit der Permeabilität des magnetischen Feldes, eingeordnet im Falle C, begonnen. Es gilt:

$$\Phi = \mu \mathfrak{H} q, \quad \Phi_0 = \mu_0 \mathfrak{H}_k q; \text{**) } I = \varnothing \mathfrak{H} dl;$$

$$\text{Analogon: } \Phi = \Phi_0 \sqrt{1 - \left(\frac{I}{I_k}\right)^2}$$

$$\mu \frac{1}{l} q = \mu_0 \frac{I_k}{l} q \sqrt{1 - \left(\frac{I}{I_k}\right)^2}$$

$$\mu = \mu_0 \sqrt{\left(\frac{I_k}{I}\right)^2 - 1}$$

Ganz analog dazu tritt im Falle D die Leitfähigkeit im elektrischen Feld, gegeben mit der Dielektrizitätskonstanten, auf:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sqrt{\left(\frac{U_k}{U}\right)^2 - 1}$$

Mit der Brückenanalogie war es bereits gelungen, die galvanische Leitfähigkeit als Feldparameter eines elektromagnetischen Flußvorganges darzustellen. Diese

ist im „Widerstandsgesetz“ auf Tabelle 4 ersichtlich. Im Folgenden sei auch die Abhängigkeit der galvanischen Leitfähigkeit von ihren energetischen Einflußgrößen dargestellt.

$$\text{Analogon } \{d: G = G_0 \left[\frac{U_k}{U} - \frac{U}{U_k} \right]$$

$$\text{Aus dem Stromgesetz: } GtU = qzt\mathfrak{E};$$

$$G_0 t_0 U_k = qz_0 t_0 \mathfrak{E}_k$$

$$G = qz \frac{\mathfrak{E}}{U}$$

$$G_0 = qz_0 \frac{\mathfrak{E}_k}{U_k}$$

$$G = \frac{q}{l} z; \quad G_0 = \frac{q}{l} z_0;$$

$$z = z_0 \left[\frac{U_k}{U} - \frac{U}{U_k} \right]$$

$$\text{Analogon } \{c: R = R_0 \left[\frac{I_k}{I} - \frac{I}{I_k} \right]$$

$$\text{Aus dem Stromgesetz: } RtI = q \cdot \frac{tI^2}{zq^2} \cdot \mathfrak{H}$$

$$R_0 t_0 I_k = q \frac{t_0 I^2}{z_0 q^2} \cdot \mathfrak{H}_k$$

$$\text{Mit: } \mathfrak{H} = \frac{I}{l}; \quad \mathfrak{H}_k = \frac{I_k}{l}; \quad R = \frac{l}{zq}; \quad R_0 = \frac{l}{z_0 q}$$

$$\frac{l}{z} = \frac{l}{z_0} \left[\frac{I_k}{I} - \frac{I}{I_k} \right]$$

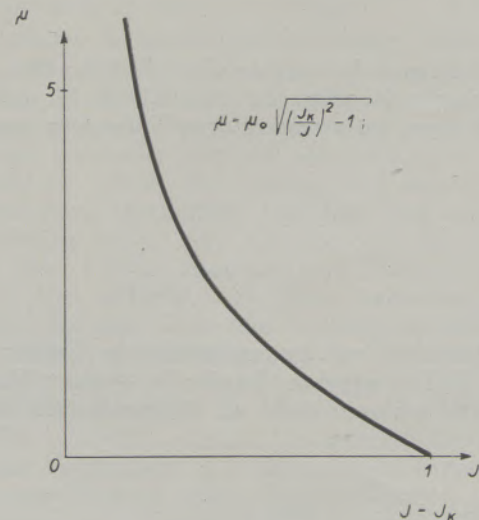


Abb. 4

Die magnetische Leitfähigkeit als Funktion der Durchflutung

*) Die Tabellen wurden bereits im Teil 1, Heft 2/57, wiedergegeben.

**) Es sei festgehalten, daß μ_0 nicht die Permeabilität des Vacuum, sondern die Grenzpermeabilität vorstellt.

Die ganz analogen Verhältnisse für die anderen Fälle a, b, e und f sind ebenfalls in der Tabelle 5 unter der Spalte: Relativität und Sättigung, aufgeführt.

Es sei vermerkt, daß die experimentelle Erfahrung der Abhängigkeit der Feldparameter mit den hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten nur in den Grenzlagen, also qualitativ übereinstimmen. Aus der Erfahrung weiß man, daß die Abhängigkeit der Feldparameter nicht nur vom zugehörigen Kennzeichen der Energie, z. B. $\Phi = f(I)$, sondern auch von anderen Energiegrößen, wie Kraft (Magnetostriktion) Temperatur (Curiepunkt) und was experimentelle Forschung noch bringen kann, abhängig ist. Die vorliegende Betrachtung weist zumindest auf eine bestimmte charakteristische und auch systematische Abhängigkeit der Feldparameter, von ihren möglichen Grenzen, hin.

IX. Analoge Hysteresen

Die natürlichen Analogien lassen vollkommen harmonisch und in sinnvoller Weise erkennen, daß der Begriff Leistung aus jeweils zwei Faktoren besteht,

dessen erster die Ursache eines energetischen Geschehens und dessen zweiter als Folge dieser Ursache, unter gegebener Voraussetzung ihrer Entwicklungsmöglichkeit, festgestellt werden kann.

Im Falle A kann die Vorstellung gelten, daß eine bewegte Masse auf Grund ihrer Geschwindigkeit einen Impuls besitzt. Im Falle B, daß ein mit der Kraft P beaufschlagter Körper in Richtung der Kraft einen Verformungsweg zur Folge hat. Im Falle C, daß ein durchfluteter Raum ein magnetisches Feld besitzt. Im Falle D, daß ein mit einer Spannungsdifferenz erregter Kondensatorbelag eine Polarisation zur Folge hat, die eine bestimmte Ladung zur Wirkung kommen läßt. Der Fall E erscheint fiktiv. Im Falle F ist zu erwarten, daß bei der Aufbringung einer Temperaturdifferenz $\frac{\partial_1}{t} - \frac{\partial_2}{t}$ auch eine Wärme-

menge $\frac{Q_t}{t}$ je Zeiteinheit auftritt. Diese hier erwähnten Tatsachen, sind in der nebenstehenden Abb. 5 schematisch eingezeichnet und zusammengefaßt gegenübergestellt.

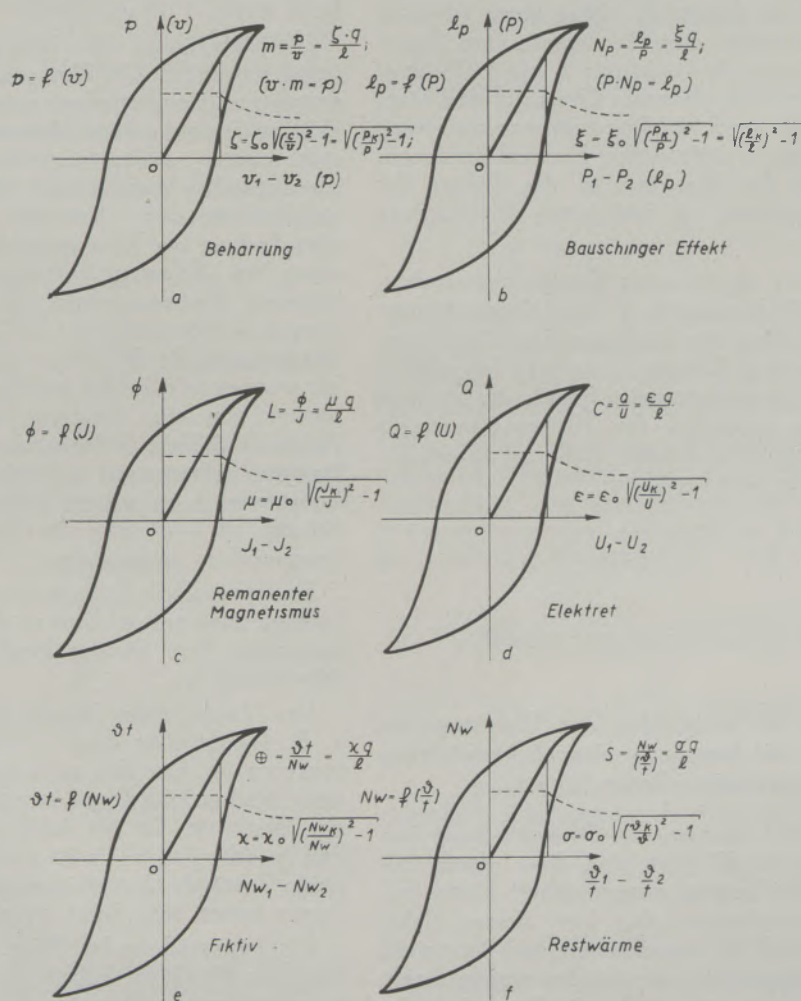


Abb. 5

Analoge Hysteresen und Feldparameter

Man erkennt hysteresisch verlaufende Vorgänge, die im Falle C als magnetische Hysterese bzw. als Remanenz angesprochen werden. Im Falle D als elektrische Hysterese und in Elektreten gefunden wurden. Im Falle B ist es derzeit üblich, die Ursache P als Funktion der Folge l_p darzustellen, wohingegen man durch Analogiebetrachtung nicht $P = f(l_p)$, sondern $l_p = f(P)$ erhält. Diese Auffassung beeinträchtigt jedoch keineswegs den energetischen Vorgang, d. h. die Fläche der Kurve bzw. die Materialeigenschaft ξ , wenn man bedenkt, daß der Maßstab der Abszisse mit $N_p = \text{konst.}$ multipliziert und der Maßstab der Ordinate mit $N_p = \text{konst.}$ dividiert werden muß, um die üblichen Kurven, beschrieben als Bauschinger-effekt, zu erhalten. Um ξ darzustellen ist im Quadrat unter der Wurzel, im Zähler und Nenner mit $N_p = \text{Konst.}$ zu erweitern. In Abb. 5 erscheint dies punktiert unterstrichen. Im Falle A liegt ganz Entsprechendes vor. Man erkennt, daß bei Wegnehmen des Impulses p , eine Restgeschwindigkeit bleibt. Man spricht von Beharrung.

Insbesondere im Falle B ist die Tatsache des linearen Anstieges der Neukurve in der Festigkeitslehre grundlegend und beschreibt das Gebiet der Elastizität. Dargestellt durch das Hook'sche Gesetz erscheint der Feldparameter ξ als Konstante. Über einen gewissen Bereich hinaus verliert diese Konstante ihre Eigenschaften. Die Kurve als Funktion: $l_p = f(P)$ bzw. $P = f(l_p)$ verliert ihren linearen Charakter und biegt mehr oder weniger stark ab. Eine gegebene Entlastung zeigt zurückbleibende Verformung. Man spricht davon, daß der Zustand des Materials in das Gebiet der Plastizität übergetreten ist und einen Fließvorgang erleidet.

Biegt die Kurve ab um einer Grenze zuzustreben, so erfährt der Feldparameter ξ eine Verminderung. Dies, betrachtet über der verformenden Kraft bzw. als zeitbenötigender Vorgang erkannt, folgerichtig betrachtet über den verformenden Impuls, ergibt einen Verlauf, der als Sonderfall des Fließvorganges, als Rheopexie angesprochen werden muß und folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$\xi = \frac{l_p}{P \cdot t} = \frac{1}{\eta_v}$$

wobei η_v den Viskositätskoeffizienten vorstellt.

X. Das Kriechen, ein Ausgleichs- bzw. Übergangsvorgang an einem mit Impuls in einer Achsenrichtung beaufschlagten festen Körper

Vom Standpunkt mechanischer Beanspruchung insbesondere bei festen Körpern sind diese durch folgende Eigenschaft allgemein ausgezeichnet: Masse (m), innerer Reibungswiderstand (r_p) bzw. dessen Kehrwert ($1/r_p = g_p$) als Reibungsleitwert und Elastizität, die mit Nachgiebigkeit (N_p), beschrieben werden kann. Bei Überanstrengung verschwindet die Eigenschaft der Nachgiebigkeit, $N_p = 0$, statt elastischer Verformung tritt eine bleibende oder plastische Verformung auf.

Wie dem Elektrotechniker ein Ersatzschaltbild hilft, d. h. er zur Darstellung von Energievorgängen kennzeichnende Träger der Energie heranzieht und mit ihnen eine Anordnung vornimmt, die modellhaft gestattet, einen bestimmten Energieablauf nachzuahmen und mit Erfolg zu studieren [2. S. 100], so erscheint es analog, daß auch der Materialfachmann eine modellhafte Vorstellung heranzieht, um den durch mechanische Energie beaufschlagten Stoff in einer bestimmten Konfiguration sich zurechtzulegen. Diesbezüglich stehen neben verschiedenen Kombinationen zwei grundsätzliche Möglichkeiten zur Verfügung die drei mechanischen Vertreter jeder Materialeigenschaft anzuordnen. Einmal eine bewegungsgleiche Verbindung wie es in Tabelle 4 unter Fall A schematisch dargestellt ist und das andere Mal eine kraftgleiche Verbindung, wie es im darauffolgenden Fall B eingetragen erscheint.

Die rechnerische Verfolgung des Energiegeschehens an einer derartigen Konfiguration stellt die Lösung der entsprechenden Differentialgleichung vor. Sie ist verhältnismäßig einfach. Darüber hinaus bietet sie die Gelegenheit zur Bildung bestimmter, mit Vorteil anzuwendende Definitionen und Begriffe, wie z. B. Zeitkonstante, Relaxationszeit, Eigenfrequenz usw. [2. S. 168].

Die Darstellung der homogenen Differentialgleichung vermittelt den Vorgang eines einmal axial angestoßenen Energieumsatzes an einer beliebigen Modifikation irgend eines Materials, das hier durchaus nicht atomar, sondern sogar kontinuierlich und homogen angesehen werden darf. Die Lösung der Differentialgleichung stellt dann die energetische Entladung oder Ladung der Konfiguration oder auch die Entlastung bzw. Belastungsvorgänge am Material vor. Das bekannte Rechenergebnis, das keinerlei Grenzbedingungen berücksichtigt, ist in Tabelle 5 unter $f(a) = 0$ eingetragen. Da die Zeit t ein nicht analoger Begriff ist, wurden mit ihr die jeweiligen Gleichungen multipliziert, um eine Deutung zu erleichtern. Für den Umstand, daß die Differentialgleichung eine Störungsfunktion aufweist, ist in Tabelle 5 der Fall mit konstanter Aufschaltung $f(a) = a$ eingetragen, wobei explizit ($-a$) eine Energieabfuhr und ($+a$) eine Energiezufuhr kennzeichnet.

Eine periodische Beanspruchung wird durch eine sinförmige Störungsfunktion in der Differentialgleichung vertreten. Ihre Lösung beschreibt eine erzwungene Schwingung [2. S. 175].

Der Mangel eines Trägers reversibler Energie, also z. B. Induktivität oder Kapazität, beschreibt einen Flußvorgang, hier den galvanischen Fluß. Der Mangel einer Nachgiebigkeit, $N_p = 0$, beschreibt das Fehlen der Elastizität. Ein bis dahin beanspruchtes Material, Fall {a oder Fall b}, zeigt eine Konfiguration, die für beide Zustände den gleichen mathematischen Formalismus bietet. Ihre Folge ist auch die gleiche Lösung.

Als kennzeichnendes Beispiel möge nun das Problem des Kriechens einfach axial beanspruchten Materials herangezogen werden.

Wird ein auf Zug belasteter Stab so behandelt, daß der ausführende Apparat eine wesentlich höhere

Masse mit praktischer Starrheit besitzt, so zeigt sich schwingungslos eine sofortige, keinerlei Zeit beanspruchende, elastische Verformung l_e . Überschreitet die Belastung das Elastizitätsvermögen, $N_p = 0$, erreicht also die Streckgrenze schlagartig einen Wert (a) noch unterhalb der Bruchgrenze, so tritt unter Zeitaufwand [4. S. 379], [5. S. 3 u. 4], [6. S. 365].

($Pdt = p$ eine plastische Verformung (l_p) auf, die mit „Kriechen“ bezeichnet wird.*)

Die Arbeit, um das Fassungsvermögen an potentieller Energie aufzufüllen, bzw. den Zustand $N_p = 0$ zu erreichen ist, wenn das Hooke'sche Gesetz $l_e = N_p \cdot P$ herangezogen wird:

$$dA = P \cdot dl_e = P \cdot d(N_p \cdot P) = N_p P dP;$$

$$A_v = \frac{N_p P^2}{2}$$

Siehe Tabelle 4: Energiegesetz für den Fall B.

Zur grundsätzlichen Darstellung der weiteren Ausführungen sei immer nur eine einfache Konfiguration in Betracht gezogen, z. B. im Falle A: somit a) oder }a, im Falle B: b) oder }b. Nun sei das Material gedehnt, bzw. die Streckgrenze überschritten und damit die Elastizität verschwunden, $N_p = 0$. Es folgt eine plastische Verformung, die laut Erfahrung im Gegensatz zum bisherigen Vorgang Zeit beansprucht.

Die Konfiguration bzw. in Tabelle 4 das Schema }a oder b) kennzeichnen diesen Zustand, die Differentialgleichung mit Störungsfunktion, letztere eine gleichbleibende Kraft als Ausdruck der Energiebeaufschlagung: $a = +P$; vermittelt die Beschreibung.

$$m \frac{d^2 l_p}{dt^2} + r_p \frac{dl_p}{dt} - P = 0$$

Es gelten die Begriffe: $v = \frac{dl_p}{dt}$ plastische Gleitgeschwindigkeit.

V_0 Gleitgeschwindigkeit unter Wirkung der Kraft P . Nicht zu verwechseln mit der Grenzgeschwindigkeit bzw. Gleitgeschwindigkeit c , die den Bruch beschreibt.

$$T = \frac{m}{r_p} \text{ Zeitkonstante.}$$

$$m \frac{dv}{dt} + r_p v - r_p V_0 = 0;$$

$$V_0 - v = \frac{m}{r_p} \cdot \frac{dv}{dt}$$

$$- \frac{dt}{T} = - \frac{dv}{V_0 - v}$$

$$- \frac{t}{T} = \ln(V_0 - v) + C$$

*) Allerdings treten auch Fälle des Kriechens auf, wenn die Streckgrenze noch nicht erreicht ist. Während der erste Umstand mit einer einfachen Konfiguration wie Fall A oder B, dargestellt in Tabelle 4, nachzuahmen wäre, ergibt der Fall des Kriechens unterhalb der Streckgrenze eine Konfiguration entsprechend einer Parallelschaltung von Fall B und }a oder auch Fall A und b) usw

Zur Zeit $t = 0$, am Ende der elastischen und am Anfang der plastischen Verformung ist die Gleitgeschwindigkeit: $v = 0$. Dieser Umstand als Bedingung verwertet, ergibt für die Integrationskonstante den Wert: $C = -\ln V_0$;

$$e^{-\frac{t}{T}} = \frac{V_0 - v}{V_0}$$

Die hypothetische Lösung lautet somit:

$$v = V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right)$$

Zur bequemeren Deutung wird auf beiden Seiten mit der nicht analogen Zeit t , multipliziert.

$$l_p = l_{p0} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit den Erfahrungen in der Stoffkunde überein [6. S. 364].

Die vorhin erwähnte Form der Differentialgleichung des Falles b)

$$0 = g_p \frac{dp}{dt} + \frac{p}{m} - V_0$$

bietet denselben Ansatz, wenn beachtet wird, daß:

$$g_p = \frac{1}{r_p}; \quad p = (Pdt = m v; \quad \frac{dp}{dt} = m \frac{dv}{dt}$$

$$0 = \frac{1}{r_p} m \frac{dv}{dt} + v - V_0$$

Man erhält daher unabhängig von der Anschauung schon aus der Gleichartigkeit der Schemata }a und b) dieselbe Lösung, wie sie auch für beide Fälle am Ende der Tabelle 4 eingetragen erscheint.

Die an der plastischen Verformung aufgewendete Arbeit (A_p) berechnet sich bei diesem „mechanischen Flußvorgang“ aus dem Ergebnis der Brückenanalogie }a: $m = r_p \cdot t$, das eingesetzt in den Ausdruck für die Arbeit der Bewegung,

$$A_p = \frac{m v^2}{2} \quad \text{das Ergebnis:}$$

$$A_p = \frac{r_p \cdot t \cdot v^2}{2} \quad \text{vermittelt.}$$

Am „galvanischen Flußvorgang“ ist die ganz entsprechende Umformung nachweisbar,

$$L = R \cdot t; \quad A_m = \frac{LI^2}{2}; \quad A_m = \frac{RtI^2}{2};$$

die das Joule'sche Gesetz zur Verfügung stellt.

Es erscheint vielleicht erwähnenswert, daß das eben betrachtete Problem in verbindender Analogie }a \cong }c: Der Erregung einer Induktivität mit Gleichstrom entspricht:

$$\begin{aligned} \{a &\triangleq \{c \\ m &\triangleq L \\ r_p &\triangleq R \\ \frac{dl_p}{dt} = v &\triangleq \frac{dQ}{dt} = i \\ V_0 &\triangleq I_{\text{Konst}} \end{aligned}$$

eine Angelegenheit, die in der Elektrotechnik ein kaum mehr diskutiertes Schulbeispiel vorstellt und das Wissen über die magnetische Trägheit ein oft verwendeter Umstand ist [2. S. 61].

XI. Eine Deutung des Kriechvorganges an kristallinen und amorphen Stoffen, einschließlich des Wärmeeinflusses, abgeleitet durch Anwendung von Analogien

Beachtet man die Ausführungen der Fachliteratur über die Erscheinungen des Kriechens, insbesondere bei Metallen, so erhält man die Auskunft, daß dieser Vorgang entsprechend der nebenstehenden schematischen Darstellung gemäß Abb. 6 zur Kenntnis genommen wird, ohne, wie dort erwähnt wird, daß es bisher gelungen wäre, eine befriedigende Theorie festzustellen. Insbesondere die drei Stadien mit einer raschen Verformung beginnend, das „Übergangskriechen“, ein darauffolgendes „stationäres Kriechen“ mit angenähert konstanter Kriechgeschwindigkeit und ein „beschleunigtes Kriechen“, das besonders bei zugeführter Wärme, also bei erhöhter Temperatur, eine

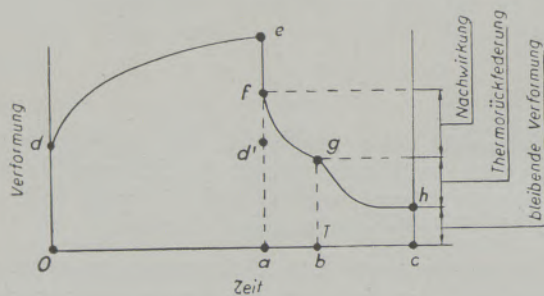


Abb. 6

Schematische Darstellung der Nachwirkung unter Belastung und der Erholung nach Entlastung.

Zur Zeit T wird die Temperatur erhöht

eigenartig zunehmende Verformungsgeschwindigkeit vor dem Bruch, aufweist sind Erscheinungen, deren innerer Mechanismus vorerst als zumindest kompliziert bezeichnet werden darf. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß sich durch sinngemäße Analogien deduktiv entwickelte Gesetzmäßigkeiten diese bisher nicht ganz einfachen Tatsachen einer Deutung zuführen lassen, deren Ergebnis, wie man erkennen wird, eine befriedigende Lösung vorstellt.

1. Belastung und Erholung nach Entlastung

An Hand der Abb. 6 erkennt man die auftretende Verformung bzw. Längung (l_p) einer unter konstantem Zug ($P_E + P_{PI}$) stehenden Materialprobe. Die

elastische Verformung (l_e) unabhängig von der Zeit, stellt im Diagramm die Strecke o—d vor. Die dabei aufgewendete Arbeit beträgt $\frac{N_p P_E^2}{2}$. Die Rechteckfläche o—a—d'—d darf dann als Wirkung bzw. als Produkt von Arbeit mal Zeit angesehen werden, die die durch Aufwendung von (P_E) erreichte Streckgrenze, gekennzeichnet mit $N_p = 0$, erreichen läßt. Gleichzeitig tritt der weitere Anteil der stationären Belastung (P_{PI}) zur Bildung einer plastischen Verformung (l_p) in Aktion.

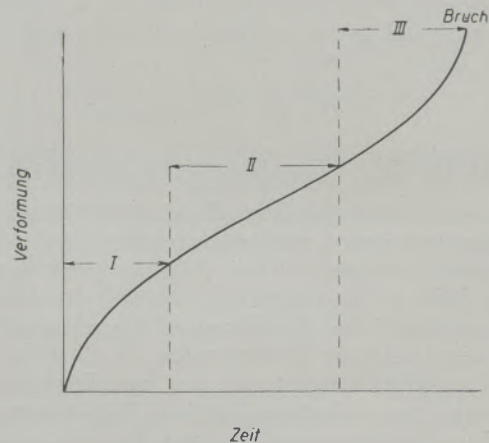


Abb. 7

Kriechen bei Metallen bei erhöhter Temperatur, Übergangskriechen I, stationäres Kriechen II, beschleunigtes Kriechen III

Dieser Vorgang ist, wie bereits aufgezeigt und beschrieben wurde, durch die Relaxation, gemäß der vorher dargelegten Analogie, die gefundenen Gesetzmäßigkeit:

$$l_p = l_{p0} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right)$$

Die Bedingungen dazu: $N_p = 0$ und Zeitkonstante:

$T = \frac{m}{r_p}$; sind vorhanden und in Tabelle 4 für den Fall {a und b} als Lösung der Differentialgleichung $f(a) = + a$ bzw. als Vorgang der Ladung, die die Gesetzmäßigkeit der Gleitgeschwindigkeit vermittelt und auf gleiche Zeit bezogen, die Verformung (l_p) anschaulich werden läßt, eingetragen.

Man erkennt bei Betrachtung der Abb. 6 den exponentiellen Zeitverlauf (d—e) wie er durch die Zeitkonstante T beschrieben wird. Die nun bei einer Verformung auftretende Wirkung entspricht der Diagrammfläche d—d'—e und beträgt offenbar:

$$H_{PI} = P_{PI} \int_0^a l_p dt$$

Die gemittelte Arbeit ist dann:

$$A_p = H_{PI}/t_{0-a} = \frac{r_p \cdot t \cdot v^2}{2}$$

Bei Erholung nach Entlastung tritt die potentielle Energie der Federung auf:

$$A_v = \frac{N_p P^2}{2} = \frac{l_0' P_E'}{2}$$

die durch die Strecke (e—f) beschrieben erscheint. Die elastische Rückfederung tritt spontan auf, der Impuls war auch Null. Die restliche im Material verbliebene Spannung entsprechend P_{p1}' kommt nun zur Wirkung. Die plastische Rückverformung (l_p') erfolgt nach dem Gesetz der Entlastung:

$$l_p' = l_{p0}' \cdot e^{-\frac{t}{T}}$$

Siehe Tabelle 4, Fall }a und b), Lösung der Differentialgleichung: $f(a) = 0$. Es sei vermerkt, daß der Betrag von (l_{p0}') bei Entlastung dem (l_{p0}) bei Belastung nicht immer entsprechen muß.*) Nach vollkommener Erholung, im Diagramm der Linienzug von f über g hinausgeführt, bietet gegebenenfalls eine Fläche bzw. ein Maß der rückgewonnenen Arbeit, vermehrt um eine vom Material aufgenommene Deformationsarbeit, die als bleibende Verformung zum Ausdruck kommt, sowie als innere Reibungswärme umgesetzt auftritt und auch andere Erscheinungen, wie Ultraschallerzeugung, verursachen kann. Die Klärung der letztgenannten Möglichkeiten liegt im Bereich einer Erforschung der Feldparameter und sei hier bewußt, in der vorliegenden Betrachtung eines Feldgeschehens, gegebenenfalls davon getrennt zu behandeln.

2. Entlastung bei Temperaturerhöhung

Bei Entlastung unter erhöhter Temperatur, ein Vorgang, der vorerst unter Wärmezufuhr verstanden sei, muß auch diesem Umstand Rechnung getragen werden.

Es ist bekannt, daß eine Erwärmung die Rückverformung in Gang setzt. Daß eine Energiezufuhr den Spannungszustand im Material heruntersetzt, ist ebenfalls erwiesen, und kann eine diesbezügliche Gesetzmäßigkeit, gefunden aus den Analogien, darüber hinaus zur Diskussion gestellt werden. Sie entspricht dem Kraftgesetz für den Fall B und b):

$$P = -K_v \frac{l_{p1}(-l_{p2})}{r^2}$$

P möge als „Kohäsionskraft“(**) angesprochen werden, wobei (l_p) Wege vorstellen, die durch äußere Energiezufuhr verursacht sind und (r) einen Abstand, bei dessen Deutung offen gelassen sei, ob dieser als Gleitschichtdicke, als Kristallflächenabstand, als allgemeine Korngrändendistanz oder als Gitterabstand angesehen werden kann.

Um in Abb. 6 dem letzten Kurvenzug (g—h) eine gesetzmäßige Auslegung zu geben, sei vorweggenommen, daß für diesen Fall der innere Reibungswiderstand bzw. Gleitwiderstand vom Standpunkt der Gleitgeschwindigkeit kaum starken Veränderungen

unterworfen sein wird, so daß $r_p = \text{Konst.}$ gesetzt werden kann. Diese Vermutung bestätigt die durch Analogien gefundene Beziehung in der der Gleitwiderstand r_p aber eine Funktion der beeinflussenden Kraft P ist und P_K die kritische Grenzkraft oder Bruchfestigkeit kennzeichnet. Die im Anschluß genannte Beziehung berücksichtigt den Ersatz der Nachgiebigkeit $N_p = g_p \cdot t$ durch das Produkt Reibungsleitwert mal Zeit.

Siehe Tabelle 4, Fall }b. Relativität und Sättigung, mittlere Spalte.

Dieser Fall korrespondiert mit Fall }a, eine Eigenschaft, die bei Betrachtung an jedem Flußvorgang auftritt; z. B. bei }c und }d beim Leitwert bzw. beim Widerstand des galvanischen Stromes sowie bei }e und }f im Gebiet der durch Analogien anschließbaren Wärmelehre.

Die nun in Frage kommende vorher erwähnte Beziehung lautet:

$$r_p = r_{p0} \left[\frac{P_K P}{P_K^2 - P^2} \right]$$

Man erkennt, daß bei $P = \text{Konst.}$ energetisch betrachtet, r_p unverändert bleibt.

Die Gesamtverformung ($l_{p\vartheta}$) setzt sich offenbar aus einem Anteil, herrührend von der Entlastung (l_p) und einen zusätzlichen Anteil herrührend durch Wärmezufuhr bzw. Temperaturerhöhung (l_ϑ) zusammen.

$$l_{p\vartheta} = l_p + l_\vartheta \quad [1]$$

Es sei vorweggenommen, daß in der folgenden Berechnung die von der Temperaturerhöhung abhängige Verformung (l_ϑ) aus dem Quadrat der Gleitgeschwindigkeit hergeleitet wird und daher die Frage auftaucht, ob das Ergebnis nicht eine imaginäre Lösung wird.

Da die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, daß eine Thermorückfederung einer Herabsetzung des Gleitgeschwindigkeitsverlustes gleichkommt, sei dieser Umstand mathematisch erfaßt.

Eine Herabsetzung sei mit negativem Vorzeichen vor der Klammer berücksichtigt: $-\left(\frac{dl_\vartheta}{dt}\right)$ deren

Inhalt den Gleitgeschwindigkeits-Verlust des temperaturabhängigen Anteiles vorstellt. Das Ergebnis ist ein positiver Gleitgeschwindigkeitsanteil v , der wie man erkennen kann, eine reelle Lösung bringt.

Die durch Temperaturerhöhung zugeführte Energie oder Wärmemenge (Q_t) stellt eine Arbeit vor, die einen Zuschuß zur plastischen Verformungsarbeit

$$A_p = \frac{r_p \cdot t \cdot v^2}{2}$$

bietet. Aus einer Temperaturdifferenz ϑ und einem mittleren Wärmeleitwiderstand R_t läßt sich, wie bekannt, eine verströmende Wärmemenge beurteilen. Siehe auch Tabelle 4, Fall }f, Flußgesetz.

$$\vartheta = N_w \cdot R_t; \text{ bzw. } Q_t = \frac{\vartheta t}{R_t}$$

*) Endgültige Klärung kann hier wohl nur experimentelle Forschung bringen.

**) Siehe vorher, Abschnitt VII.

Man erhält daher ganz allgemein ohne hier Einheiten oder Äquivalente zu berücksichtigen:

$$\frac{\partial t}{R_t} = \frac{r_p t v^2}{2} \quad [2]$$

Aus dem damit gegebenen Gleitgeschwindigkeitsanteil v berechnet sich wie folgt l_θ :

$$v = + \sqrt{\frac{2\theta}{R_t r_p}} : dl_\theta = \sqrt{\frac{2\theta}{R_t r_p}} dt;$$

$$l_\theta = \sqrt{\frac{2\theta}{R_t r_p}} \cdot t \quad [3]$$

Wie bereits besprochen, bietet das Gesetz, bei rein mechanischer Entlastung die Rückverformung:

$$l_p = l_{p0} \cdot e^{-\frac{t}{T}} \quad [4]$$

Mit [1], [4] und [3] erhält man die zeitabhängige Lösung:

$$l_{p\theta} = l_{p0} \cdot e^{-\frac{t}{T}} + \sqrt{\frac{2\theta}{R_t r_p}} \cdot t;$$

Beachtet man den in Abb. 8 dargestellten Verlauf der Funktionen, $f_1(t)$, $f_2(t)$ und $f_3(t)$, wobei zwecks qualitativer Abschätzung $l_{p0} = 1$ und der Wurzelausdruck

$$\sqrt{\frac{2\theta}{R_t r_p}} = \frac{n}{100} = \frac{l_\theta}{l_{p0}}$$

gesetzt ist, so daß der hier untersuchte Kriechvorgang in einer auf l_{p0} bezogenen Form des Resultates erscheint.

$$\frac{l_{p\theta}}{l_{p0}} = e^{-\frac{t}{T}} + \frac{l_\theta}{l_{p0}}$$

so erkennt man eine recht gute Übereinstimmung des Kurvenzuges in der Abb. 8 mit jenem Kurvenverlauf (g—h) in Abb. 6.

3. Kriechen von Metallen bei erhöhter Temperatur

Die plastische Verformung ($l_{p\theta}$) setzt, wie bereits erwähnt, eine vollkommene bzw. hohe Erschöpfung der Elastizität voraus, so daß die Bedingung gilt: $N_p = 0$. Die Gesamtverformung setzt sich wieder aus zwei, von der einwirkenden Energieart abhängigen Anteilen zusammen.

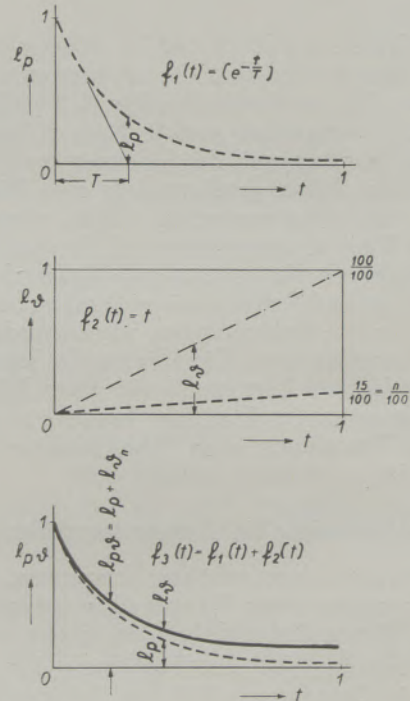
$$l_{p\theta} = l_p + l_\theta \quad [1]$$

Das Gesetz der plastischen Verformung ergibt sich, deduktiv abgeleitet durch Analogien aus Tabelle 4, Fall {a oder b}, Lösung der Differentialgleichung $f(a) = + a$, Ladung; entsprechend der konstanten zur Wirkung kommenden Kraft, unter deren Einfluß

nach theoretisch unendlich langer Zeit eine größte plastische Verformung von (l_{p0}) auftritt, zu

$$l_p = l_{p0} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right) \quad [2]$$

Zum Anteil einer selbständig im Material erzeugten Reibungswärme gesellt sich eventuell noch die von außen zugeführte dazu, so daß eine Beziehung gelten kann, die wie vorhin den temperaturabhängigen Anteil der Verformung l_θ zur Ermittlung kommen läßt.



$t = 1, K = C$

Abb. 8

Funktionelle Darstellung der Erholung unter Entlastung einschließlich für den Fall erhöhter Innentemperatur

$$\frac{\partial t}{R_t} = \frac{r_p t v^2}{2} \quad [3]$$

Da der Gleitwiderstand (r_p) nicht mehr konstant angenommen werden darf bzw. sein Kehrwert g_p im Stillstand $v = 0$ und bei spezifischer Grenzgeschwindigkeit des Gleitens oder Bruch $v = c$ sich auch ändern muß, gibt wieder Tabelle 4, Fall {a, die durch Analogie gefundene Gesetzmäßigkeit, die nun verwendet werden soll, an.

$$\frac{1}{r_p} = g_p = g_{p0} \left[\frac{c v}{c^2 - v^2} \right] \quad [4]$$

Zum zeitlichen Ablauf dieser widerstandseigenen Geschwindigkeit wird annäherungsweise die nahe-

liegende und vereinfachende Annahme eines linearen Verlaufes gemacht.

$$v = K \cdot t \quad [5]$$

Die Vorwegnahme dieses Ansatzes dient um den rechnerischen Aufwand kleinzuhalten. Der Wärmeleitwert $G_t = \frac{1}{R_t}$ wird konstant belassen, da sich der

Vorgang bei bestimmter erhöhter und nicht sich erhöhender Temperatur abwickelt. Für die letztere

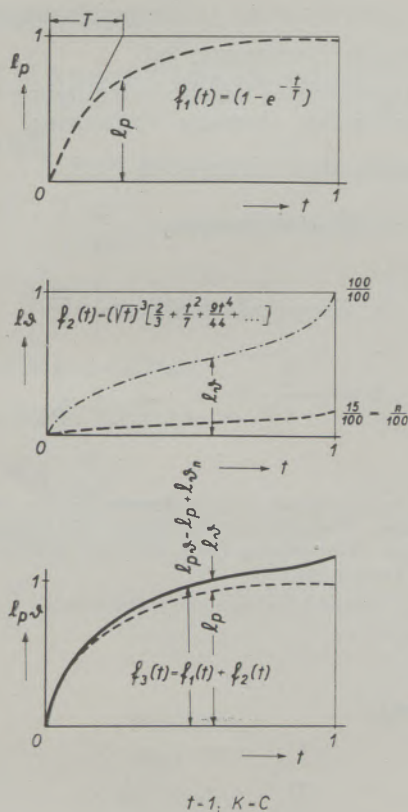


Abb. 9

Funktionelle Darstellung des Kriechens von Metallen bei erhöhter Innentemperatur

Möglichkeit stünde eine Gesetzmäßigkeit nach Tabelle 4, Fall)f, zur Verfügung:

$$G_t = G_{t_0} \left[\frac{\partial_K}{\partial} - \frac{\partial}{\partial_K} \right]$$

bzw. für den Temperaturverlauf selbst, nach)e die reichlich bekannte Beziehung:

$$\partial = \partial_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right)$$

Aus den Gleichungen [3], [4] und [5] erhält man ohne Eingehen auf Einheiten die Gleitgeschwindigkeit v bzw. den durch Wärme verursachten Verformungsanteil: l_θ

$$v = \sqrt{\frac{2 \partial}{R_t r_{p0}}} \sqrt{\frac{c K t}{c^2 - K^2 t^2}}$$

$$\int_0^{l_\theta} dl_\theta = \sqrt{\frac{2 \partial K}{R_t r_{p0} c}} \int_0^t \frac{\sqrt{t} dt}{\sqrt{1 - \frac{K^2 t^2}{c^2}}} \quad [6]$$

Setzt man:

$$\sqrt{t} = z; \quad t = z^2; \quad dt = 2z dz;$$

und entwickelt nach dem Binomischen Lehrsatz [7. S. 71 (18)]

$$\int \frac{\sqrt{t} dt}{\sqrt{1 - \frac{K^2 t^2}{c^2}}} = \int \frac{2z^2 dz}{\sqrt{1 - \frac{K^2 z^4}{c^2}}} =$$

$$\int 2z^2 \left(1 - \frac{K^2 z^4}{c^2} \right)^{-1/2} dz =$$

$$= \int 2z^2 \left\{ 1 + \frac{K^2 z^4}{2c^2} + \frac{3K^4 z^8}{8c^4} + \frac{5K^4 z^{12}}{16c^6} \right\} dz =$$

$$= \frac{2z^3}{3} + \frac{K^2 z^7}{7c^2} + \frac{3K^4 z^{11}}{44c^4} + \frac{K^6 z^{15}}{24c^6} + \dots =$$

$$= z^3 \left\{ \frac{2}{3} + \frac{K^2 z^4}{7c^2} + \frac{3K^4 z^8}{44c^4} + \frac{K^6 z^{12}}{24c^6} + \dots \right\}$$

$$\int_0^t \frac{\sqrt{t} dt}{\sqrt{1 - \frac{K^2 t^2}{c^2}}} = (\sqrt{t})^3 \left\{ \frac{2}{3} + \frac{K^2 t^2}{7c^2} + \frac{3K^4 t^4}{44c^4} + \frac{K^6 t^6}{24c^6} + \dots \right\}^*)$$

*) Zur Konvergenz sei vermerkt: $\frac{Kt}{c} = \sin u;$

$$t = \frac{c \sin u}{K}; \quad dt = \frac{c \cos u}{K} du;$$

$$\int_0^t \frac{\sqrt{t} dt}{\sqrt{1 - \frac{K^2 t^2}{c^2}}} = \sqrt{\frac{c^3}{K^3}} \int_0^{\arcsin\left(\frac{Kt}{c}\right)} \sqrt{\sin u} du$$

$$0 \leq t \leq \frac{c}{K} \quad 0 \leq u \leq \frac{\pi}{2}$$

$$\text{Für die Grenze ist dann: } \int_0^{\frac{c}{K}} \frac{\sqrt{t} dt}{\sqrt{1 - \frac{K^2 t^2}{c^2}}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{c^3}{K^3}} \sqrt{\sin u} du$$

Diese Hinweise dankt der Verfasser Herrn Dr. Fell.

Aus der Reihenentwicklung erkennt man, daß das Integral gegen den Wert 1 konvergiert.

Die Gesamtlösung für Kriechen bei Berücksichtigung der Temperatur und Zeitabhängigkeit erhält man mit (1), (2) und (6). Sie lautet:

$$l_{p\vartheta} = l_{p0} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right) + \sqrt{\frac{2 \vartheta K}{R_t r_{p0} c}} (t)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{K^2 t^2}{7 c^2} + \frac{3 K^4 t^4}{44 c^4} + \frac{K^6 t^6}{24 c^6} + \dots \right\}$$

$$0 \leq t \leq \frac{c}{K}$$

Beachtet man den in der Abb. 9 dargestellten Verlauf der gefundenen Funktion, wobei wieder $l_{p0} = 1$ und

$$\sqrt{\frac{2 \vartheta K}{R_t r_{p0} c}} = \frac{n}{100}$$

gesetzt sind, so erkennt man eine beachtliche Übereinstimmung mit Angaben wie sie dem Schrifttum [6. S. 365] entnommen wurden. Man vergleiche Abb. 7 mit Abb. 9.

Das auf l_{p0} bezogene Ergebnis lautet:

$$\frac{l_{p\vartheta}}{l_{p0}} = \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right) + \frac{l_{\vartheta}}{l_{p0}}$$

4. Eine qualitative Untersuchung des Kriechvorganges an einem kaltgezogenen Flußeisen, Material $\Delta 100$,*) bei Berücksichtigung der Temperaturerhöhung durch innere Reibung

$$\begin{aligned} \text{a) Numerische Berechnung von } \frac{l_{\vartheta}}{\sqrt{h^3}} &= \\ &= \sqrt{\frac{2 \vartheta K}{R_t r_p c}} \end{aligned}$$

Legende der verwendeten Größen

$l_{\Sigma} = l_e + l_p + l_{\vartheta}$; l_{Σ} Gesamtlängung [m]

l_e Elastische Verformung [m]

l_p Längung durch Impulsbeaufschlagung (mechanisches Fließen, plastische Verformung)

l_{ϑ} Längung durch thermisches Fließen

K Beschleunigung $\left[\frac{m}{h^2} \right]$

c Grenzgeschwindigkeit $\left[\frac{m}{h} \right]$

$\vartheta = \frac{Q_t}{t} R_t$ $R_t = \frac{1}{\lambda q}$

*) Für die Überlassung von Meßwerten sei der Firma Felten & Guillaume, Werksdirektion Bruck/Mur, und insbesondere für angewendete Mühewaltung, Herrn Dipl.-Ing. K l o g e r, an dieser Stelle bestens gedankt.

Angaben aus der Messung:

L	Länge der Probe [m]	L	= 1 m
D	Durchmesser der Probe [m]	D	= 5 mm
P	= $F \cdot \sigma$ Belastung der Probe	P	= 2430 Kp
F	Querschnitt der Probe, senkrecht zur Zugrichtung	F	= 19,65 mm ²
σ	Spannung durch Belastung der Probe	σ	= 124 Kp/mm ²
ϑ	= $\vartheta_i - \vartheta_a$ · [°C]	$\sigma_{0,2}$	≐ 165 Kp/mm ²
ϑ_a	Raumtemperatur [°C]	ϑ_a	= 20 °C
ϑ_i	Temperatur im Inneren der Probe [°C]		
l_{Σ}	Gesamtlängung der Probe	l_{Σ}	= 0,16 mm
t_{Σ}	Versuchszeit [h]	t_{Σ}	= 100 h
γ	Spezifisches Gewicht $\left[\frac{Kp}{dm^3} \right]$	γ	= 7,8 $\frac{Kp}{dm^3}$
n,	$\frac{l_{\vartheta}}{l_{p0}}$ bzw. $\frac{l_{\vartheta}}{l_e} = \frac{n}{100}$		

Verhältnis der thermischen Fließlänge zur plastischen Endlänge (l_{p0}) bzw. elastischen Endlänge (l_e), letztere gilt, wenn die Belastung ($\sigma < \sigma_{0,2}$) unter der Streckgrenze bzw. Fließgrenze liegt.

$$n = 15$$

$$R_t = \frac{\vartheta t}{Q_t} \quad \text{Wärmewiderstand} \left[\frac{^{\circ}\text{C h}}{\text{N m}} \right]$$

$$\lambda = 39,6 \text{ spezifische Wärmeleitfähigkeit} \left[\frac{\text{Cal}}{\text{m h } ^{\circ}\text{C}} \right]^*)$$

$$l \quad \text{Wärmeweg [m]}$$

$$q = \text{Wärmedurchströmquerschnitt [m}^2\text{]}$$

$$Q_t \text{ Wärmemenge [Cal]}$$

$$P = r_p \cdot v$$

$$P \text{ Gesamte Zugkraft an der Probe [N]}$$

$$v = K \cdot t \text{ mittlere Gleitgeschwindigkeit} \left[\frac{\text{m}}{\text{h}} \right]$$

$$t \text{ Zeit [h]}$$

$$r_p = \frac{P}{v} \text{ mittlerer innerer Reibungswiderstand} \left[\frac{\text{N h}}{\text{m}} \right]$$

$$\gamma \text{ spezifisches Gewicht}$$

$$V \text{ Volumen der Probe}$$

$$g = 9,81 \left[\frac{\text{m}}{\text{sec}^2} \right]$$

$$m \text{ Masse [Kg]}$$

$$T = \frac{m}{r_p} \text{ Zeitkonstante des plastischen Fließens [sec]}$$

Berechnung

$$l = \frac{D}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$q = D\pi l = 15,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$R_t = \frac{l}{\lambda q} = 4,02 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{h}^{\circ}\text{C}}{\text{Cal}} \right] = 3,4 \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{KW}} \right]$$

$$R_t = 12,26 \cdot 10^6 \left[\frac{^{\circ}\text{C h}}{\text{N m}} \right]$$

Da die Belastung des vorliegenden Falles wesentlich unterhalb der Streckgrenze liegt, wird der Anteil eventueller plastischer Verformung (l_p) vernachlässigt und die als sofortige Verformung gemessene Längung (l_{p0}) als elastische Verformung (l_e) betrachtet. $l_e = l_{p0}$;

$$l_{p0} = \frac{l_{\Sigma} 100}{100+n} = \frac{0,16}{1,15} = 0,139 \text{ mm}$$

*) Aus [8, S. 148] $\lambda = 0,11 \text{ cal. cm}^{-1} \cdot \text{sec.} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ entnommen

$$\lambda = 0,11 \cdot 10^{-3} \text{ Cal. } 100 \text{ m}^{-1} \cdot 3600 \text{ h}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$l_{\beta} = \frac{n l_{p0}}{100} = 0,209 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$v = \frac{l_{\beta}}{t_{\Sigma}} = 0,209 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{h}}$$

$$P = F \cdot \sigma = 19,6 \cdot 124 = 2430 \text{ Kp} = 23800 \text{ N}$$

$$r_p = \frac{P}{v} = \frac{2,38 \cdot 10^4}{0,209 \cdot 10^{-6}} = 11,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{N h}}{\text{m}}$$

$$r_{p(t,\Sigma)} = \frac{P}{c} = 2,38 \cdot 10^4 \left[\frac{\text{N h}}{\text{m}} \right]$$

$$c = \frac{d l_{\beta}}{dt}; \text{ bei } t_{\Sigma} = 100 \text{ h} : c \rightarrow \infty$$

Aus korrekt mathematischen Gründen muß daher $\vartheta = 0$ gewählt werden, um das Produkt laut Messung, $\vartheta \cdot c = 6,4 \cdot 10^{-3} \frac{^{\circ}\text{C m}}{\text{h}}$ zur Geltung kommen zu lassen.

$$\frac{l_{\beta}}{\sqrt{h^3}} \sqrt{\frac{2(\vartheta \cdot c)}{R_t P} \left(\frac{K}{c} \right)} = \sqrt{\frac{2 \cdot 6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{12,26 \cdot 10^6 \cdot 2,38 \cdot 10^4 \cdot 100}} = 0,209 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}}{\sqrt{h^3}}$$

$$l_{\beta(t,\Sigma)} = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ mm} \sqrt{100^3} = 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$$

$$l_{\Sigma} = 0,1600 \text{ mm gemessen}$$

$$l_{\beta} = 0,0209 \text{ mm gemessen und gerechnet}$$

$$l_{p0} = 0,1391 \text{ mm gemessen und gerechnet}$$

Da bei derartigen Messungen laut Berichten keinerlei auffallende Temperaturerhöhung an den Proben festgestellt wurden, kann die hier theoretisch begründete Festlegung von 0°C Temperaturdifferenz im Augenblick der Grenzlängung bzw. bei Bruch $c = \infty$, als übereinstimmendes und daher befriedigendes Ergebnis angesehen werden.

Obwohl durch die vorliegende Messung ein Anteil plastischer Verformung (l_p) nur sehr gering sein kann, bietet sich doch die nicht uninteressante Möglichkeit der Feststellung, der für sie geltenden Zeitkonstante.

Da richtungsweisende Messungen vorliegen, sei die Gleitgeschwindigkeit einer eventuellen plastischen Verformung zwecks informatorischer Beurteilung mit $0,1 l_{p0}$ je Sekunde festgelegt.

Nach der gefundenen Beziehung: $l_p = l_{p0} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right)$ gilt für das erste Zeitintervall

$$v_1 = \frac{0,1 l_{p0}}{T}$$

$$T = \frac{m}{r_p} = \frac{m v_1}{P} = \frac{m \cdot 0,1 l_{p0}}{PT}$$

$$T^2 = \frac{m \cdot 0,1 l_{p0}}{P}$$

$$V = \frac{D^2 \pi}{4} L = 19,65 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$m = \frac{V \gamma}{g} = 15,62 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}$$

$$T = \underline{3 \cdot 10^{-6} \text{ sec}}$$

Aus dieser numerischen Untersuchung erkennt man, daß der angenäherte Grenzwert einer plastischen Verformung, gegenüber dem üblichen Zeitaufwand von 100 Stunden, in der Größenordnung von 10^{-6} sec, also praktisch ohne Verzögerung, erreicht wird.

Da aber, um ein Kriechen festzustellen, am vorliegenden Material doch eine beachtliche Zeit von 35 h bis 100 h aufgewendet werden muß, läßt sich den Folgen einer solchen Materialanstrengung; die Arbeit $P \cdot l_{p0} = 3,3 \text{ Ws}$ wird in diesem Falle 100 h mit einer Wirkung von $1,19 \cdot 10^6 \text{ Wsec}^2$ bzw. 1,19 MP (Mega Plank)^{*} aufgebracht; zahlenmäßig nahekommen.

Da die bisherigen theoretischen Gesetzmäßigkeiten ein Ergebnis gebracht haben, das von den Messungen keineswegs bemerkenswert abweicht, wird der Funktionsverlauf $l_{\theta} = f_2(t)$ gemäß Abs. 9 herangezogen, um die Überzeugung auszusprechen, daß jedes Material eine Wirkung: $H = \int_0^{3t/4} P \cdot (l_e + l_p) dt$ erträgt und bei Überschreiten derselben als Zeichen der Ermüdung, also etwa nach $\frac{3t}{4}$ ein gegebenenfalls un-

zulässiges thermisches Fließen (l_{θ}) bzw. Bruch erleidet. Aus diesem Umstand könnte eine Basis geschaffen werden, der praktischen Forschung eine Kennziffer naheulegen, um eine höchste Grenze für vorerst ruhende Beanspruchung zu fixieren.

Der Erfolg dieser Wirkung: $Y = \int_0^{3t/4} H dt$, ausgedrückt in Längung durch thermisches Fließen, ist dann 62 % der zulässigen Längung, bzw. vom Höchstwert l_{θ} bei Bruch, gleichzusetzen.

Am vorliegenden Fall wäre 1,19 MP die Grenzermüdung, gekennzeichnet durch $0,62 \cdot l_{\theta(t, \Sigma)} = 0,013$ Millimeter Fließlänge.

b) Funktionelle Darstellung des hier vorliegenden thermischen Fließens bzw. des Kriechvorganges bei Berücksichtigung der Wärmewirkung bezogen auf die Endlänge l_{p0} der Probe:

$$\frac{l_{\Sigma}}{l_{p0}} = 1 + \frac{1}{l_{p0}} \sqrt{\frac{2 \vartheta K}{R_t r_p c}} (t)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{3} + \frac{K^2 t^2}{7 c^2} + \frac{3 K^4 t^4}{44 c^4} + \dots \right]$$

^{*}) Einheit der Wirkung: 1 Plank nach Vorschlag von Oberdorfer [15. S. 190].

bzw.

$$\frac{l_{\Sigma}}{l_{p0}} = 1 + \frac{n}{100}$$

Der vorhin numerisch behandelte Fall bzw. das durch Messung gewonnene Ergebnis lautet, abgebrochen mit dem zweiten Glied, als Zahlenwertsgleichung:

$$\frac{l_{\Sigma}}{l_{p0}} = 1 + \frac{2,09 \cdot 10^{-5}}{l_{p0}} \left[\frac{\text{mm}}{\sqrt{h^3}} \right] \sqrt{t^3} \left[\frac{h^3}{h^2} \right] \left\{ \frac{2}{3} + \dots \right\}$$

Die Tatsache der praktischen Deckungsgleichheit der gemessenen Kurve mit der gerechneten, dürfte als Beweis einer brauchbaren Theorie angesehen werden.

c) Kurze Kritik.

Trotz der eigentlich sehr befriedigenden Übereinstimmung zwischen Theorie, numerischer Auswertung und Messung, muß darauf hingewiesen werden, daß der Aufbau der Beziehung zur Berechnung des Widerstandes $R_t = \frac{l}{\lambda q}$ auf Grund einer verfeinerten geometrischen Betrachtung noch einer Prüfung unterzogen werden könnte.

Weiter wäre zu überlegen, ob die angewandte Anpassung einer mittleren Gleitgeschwindigkeit

$$v = K \cdot t,$$

durch eine funktionelle Verbesserung, zu ersetzen wäre.

d) Über das Altern von Werkstoffen.

Im allgemeinen versteht man unter „Altern“ eine mit ablaufender Zeit eintretende Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Materialien, die im äußersten Falle bis zu einer Umwandlung oder bis zum Verlust einer physikalischen Eigenschaft selbst steigerbar ist. Es muß angenommen werden, daß das Altern von Material einer Art Energiebeaufschlagung der Materie gleichkommt, wobei die Zeit eine Rolle spielt.

Da im allgemeinen das Suchen nach Erkenntnis stets durch einen Zweck verbunden ist, wurde die Erforschung der Alterung auf breitester Basis in Angriff genommen und sucht die derzeit angewendete Empirie alle Sparten unserer Energiebegriffe in Einsatz zu bringen.

Der Verfasser vertritt die Meinung, daß auch hier die Analogien eine korrekte und nicht zu unterschätzende Systematik bieten um Neuland zu festigen und weiter auszubauen.

Unter der Voraussetzung, daß die überall feststellbare Energieumformung im Rahmen eines Feldgeschehens abläuft, vermittelt der Feldparameter den Begriff um die Materialeigenschaft zu beschreiben.

Damit ergibt sich von selbst der erste Schritt einer Ausrichtung: da z. B. im Falle d ϵ die elektrische Leitfähigkeit bzw. elektrische Speicherbarkeit von

Ladung beschreibt, dessen Ursache eine vorhandene elektrische Potentialdifferenz U ist.

$$Q = f(U) \text{ bzw. } Q = CU; \text{ und } C = \frac{\epsilon q}{l}$$

wobei die Kapazität C abhängt von einer Materialeigenschaft, die mit dem Symbol ϵ beschrieben wird und von einer Geometrie, nämlich in dem arteigenen Feld vom zugewandten Querschnitt q und der Feldlinienlänge l abhängt, beides Symbole, die Naturerkenntnisse zu einer beherrschbaren Technik zu führen, wenn die Alterung: $\epsilon = f(U, t)$ geklärt erscheint.

Ganz entsprechendes muß für den Fall b gelten.

Die Verformungsleitfähigkeit ξ erfaßt die Kompressibilität oder die ihr reziproke Viskosität, bzw. die Elastizität oder unter Umständen die Plastizität, alles verwendete Begriffe, um die Speicherbarkeit der potentiellen mechanischen Energie besser zu beschreiben*) als der übliche Elastizitätsmodul E bzw. seinen Reziprokwert, die Elastizitätsziffer α wiedergibt.

Die Frage der Alterung führt zwangsläufig auf $\xi = f(P, t)$.

Beachtet man, daß der Feldparameter stets die Materialeigenschaft beschreibt, so bedeutet Alterung seine Änderung bzw. Minderung. Dieser Vorgang will vom Techniker vermieden, daher vorerst festgestellt werden.

Zieht man das Hook'sche Gesetz heran, wobei unterschieden werden soll zwischen linearem oder elastischem Bereich, allgemein durch die Streckgrenze bezeichnet und dem plastischen Bereich der nur punktweise mit ξ_{Pl} beschrieben werden kann, so treten in Anbetracht einer auftretenden Deformationsarbeit A zwei Anteile auf: $A = A_E + A_{Pl}$, wobei der Anteil der elastischen Deformationsarbeit A_E konstant

*) Das lineare Verhalten $l_p = f(P)$ bzw. das Hook'sche Gesetz $l_p = N_p \cdot P$ wird üblicherweise mit dem Begriff der Spannung $\sigma = P/q$, dem Elastizitätsmodul $E = \sigma/\epsilon$ und der Dehnung $\epsilon = l_p/l$ erfaßt. Man erhält für die Nachgiebigkeit $N_p = l_p/P = \frac{l_p}{\epsilon E q} = 1/E q$; stellt man den durch Analogien aufstellbaren Begriff $N_p = \xi \cdot q/l$ gegenüber, so wird q und l gemeinsam mit E durch eine willkürliche, vom Konstrukteur zwar erwünschte, leider aber physikalisch nicht mehr verwertbare Geometrie vertreten.

bleibt und die Deformationsarbeit zur plastischen Verformung A_{Pl} zur Beurteilung einer arteigenen Alterung Verwendung finden muß.

$$P = P_E + P_{Pl} = \frac{1}{\xi \cdot q} \cdot l_p + \frac{1}{\xi_{Pl} q} \cdot l_{pPl}$$

$$A = A_E + A_{Pl} = \text{Konst.} + \xi_{Pl} \cdot \frac{q}{l} P_{Pl}^2 \text{ *)}$$

Berücksichtigt man weiter den von der Natur gewiesenen Weg zu einem zeitunabhängigen, also angestrebten bzw. endgültigen Zustand, den Erfolg:

$$Y = m l_p^2 = At^2;$$

so ist $\xi = f(P, t)$ allgemein dargestellt mit

$$Y = \xi \frac{q}{l} P^2 t^2$$

wobei Y offenbar ein materialabhängiger Festwert und q wie l Bemessungsgrößen sind.

$$Y = \text{Konst.} \cdot t^2 + \xi_{Pl} \frac{q}{l} P_{Pl}^2 t^2$$

wobei zu einer Beurteilung einer arteigenen Alterung die Beziehung

$$Y_{Pl} = \xi_{Pl} \frac{q}{l} (P - P_E)^2 \cdot t^2$$

herangezogen werden kann und ξ_{Pl} ja eine Funktion von P , der Ursache einer Längung l_p ist.

Wie vorher bereits abgeleitet, kann der Erfolg Y_{Pl} als Grenzmüdung festgestellt werden, so daß jeder Materialprüfung auf Festigkeit ein Verfahren nahegelegt werden kann, das nach eingehender Grundlagenforschung erwarten läßt die Frage der Alterung auf diesem Gebiete mit wesentlich weniger Zeitaufwand bzw. wirtschaftlicher zu erfassen.

Setzt man auf der Basis der Analogien die begonnene Betrachtung fort, so läßt sich, vom Standpunkt jeder Ursache und ihrer Folge die nachstehende Übersicht arteigener Alterung angeben:

$$*) P_{Pl} = \frac{l_{pPl}}{N_p} = \frac{1}{\xi_{Pl} q} \cdot l_{pPl}$$

$$A_{Pl} = P_{Pl} \cdot l_{pPl} = \xi_{Pl} \cdot \frac{q}{l} \cdot P_{Pl}^2$$

Folge = f(Ursache)	Hysteresefläche entspr. d. Arbeit A	Zust. Feldparameter	Alterung
A) $p = f(v)$	$\int p dv = A$	ζ	$Y_A = K_A (v \cdot t)^2$
B) $l_p = f(P)$	$\int l_p dP = A$	ξ	$Y_B = K_B (P \cdot t)^2$
C) $\Phi = f(I)$	$\int \Phi dI = A$	μ	$Y_C = K_C (I \cdot t)^2$
D) $Q = f(U)$	$\int Q dU = A$	ϵ	$Y_D = K_D (U \cdot t)^2$
E) $\partial t = f(N_w)$	$\int \partial t dN_w = \text{fiktiv}$	z	$Y_E = \text{fiktiv}$
F) $N_w = f(\frac{\partial}{t})$	$\int N_w d(\frac{\partial}{t}) = A_t$	σ	$Y_F = K_F (\frac{\partial}{t} \cdot t)^2$

Der hyperbolische Charakter zwischen Ursache und Zeit beim arteigenen Altern dürfte bis jetzt nur in der Hochspannungstechnik $U \cdot t = \text{Konst.}^*)$ und möglicherweise in der Höchsttemperaturtechnik**) $\vartheta = \text{Konst.}$ nachgewiesen sein, wo im Extremfall ein Durchschlag $\varepsilon = 0$ die Isolationsfähigkeit zerstört, bzw. die oberen Grenztemperaturen, $\sigma = 0$ die Wärmespeicherfähigkeit vernichtet.

Man unterscheidet bekanntlich drei Fälle der Belastung.

Belastungsfall I stellt ruhende Belastung vor, sein Erfolg ist Gewaltbruch oder Zerfall.

Belastungsfall II gibt schwellende Last zwischen Null und einem Höchstwert. An der Hysteresekurve betrachtet, wird ein Teil zwischen Restverformung und Neuverformung durchlaufen. Der dabei beschriebene Flächenanteil stellt Arbeit vor, deren Wiederholung Zeit benötigt, also $\int \text{Adt} = H$, Wirkung erzeugt und im Laufe der Zeit $\int \text{Hdt} = Y$, den Erfolg eines Dauer- oder Ermüdungsbruches mit sich bringt.

Belastungsfall III vermittelt wechselnde Last zwischen positiven und negativen Höchstwerten, so daß die gesamte Hysteresekurve beschrieben wird.

Der Erfolg ist ein Zeitbruch.

In allen Fällen ist die äußerste Alterung im Verlust der Möglichkeit, eine Verformung zu ertragen, zu suchen. Es tritt ein Bruch ein. Die Festigkeit verschwindet.

Man kann die genannten Belastungsfälle einteilen in solche statischer Art, Fall I, und in solche dynamischer Art,***) Fall II und III.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen hat sich gezeigt, daß zur Beurteilung einer arteigenen Alterung die Beziehung:****)

Konst. = Ursache mal Zeit
verantwortlich gemacht werden kann.

5. Rückschau

Zur Frage, was erreicht wurde, kann festgestellt werden:

1. Eine über längere Zeit geschaffene lineare Verformung kann theoretisch abhängig von der Belastung, drei Anteile der Längung aufweisen. Eine elastische Längung (l_e), berechenbar durch das Hook'sche Gesetz. Eine plastische Längung (l_p), die einem Exponentialgesetz gehorcht, wobei die Zeitkonstante T berechenbar ist.

*) H. Stamm. Die Alterung von Transformatoren. Vortrag im Auß. Inst. der T. H. Graz. 12. 6. 1956 bzw. Wiss. Ztschrft. d. Hochschule f. Elektrotechnik. Ilmenau 1954/55. Zum Problem d. Lebensdauer von Großtransformatoren. Abb. 1.

A. Roth. Hochspannungstechnik. 3. Aufl., Wien, Springer-Verlag 1950. S. 97-98.

**) Finkelnburg. Vortrag im Rahmen des Studium generalis. Leoben, Montan. Hochschule 1955.

***) Z. B. In der Festigkeitslehre die „Wöhlerkurve“.

****) $\sqrt{\frac{Y}{K}}$ = Kennzeichen der Energie mal Zeit.

Eine Längung durch thermisches Fließen (l_θ), verursacht durch Erholung bzw. Ermüdung. (l_θ) läßt sich ebenfalls nach Angabe einer Gesetzmäßigkeit für den Fall der Entlastung und Belastung berechnen.

2. Die Zeitkonstante der plastischen Verformung ist bei festen Körpern wahrscheinlich sehr klein.
3. Es besteht eine Möglichkeit, die Zeit der Anstrengung bis zum Bruch rechnerisch zu erfassen.
4. Das Kriechen von Körpern ist im Bereich von 20°C von der Umgebungstemperatur unabhängig.
5. Der Kriechvorgang kann als Funktion der Zeit angegeben werden.
6. Eine Systematik zur Beurteilung arteigener Alterung kann vorgeschlagen werden.

XII. Schlußbetrachtung

Die hier gezeigten Lösungen alter offener Probleme erscheinen mitunter überraschend und sind vor allem gekennzeichnet durch die Einfachheit der verwendeten Gesetze.

Da der bisherige hier eingeschlagene Weg Erfolg versprechend erscheint, ist der Versuch einer Vorschau bzw. eine Abschätzung seiner Brauchbarkeit am Platze.

Die Vermutung von Wyss [9. S. 31], daß die Vorgänge der Mechanik eine gewisse Entsprechung mit den Kraft- und Strömungsfeldern der Elektro-Magnetik aufweisen, setzt sich durch.*) Die Feldtheorie der Elektromagnetik bietet zufriedenstellende Ergebnisse, die den Energieumsatz im Raum betreffen, etwas weniger zufriedenstellend aber hinsichtlich des Energieumsatzes in der Materie. Man erinnere sich etwa an die noch keineswegs feststehende Erklärung der Abhängigkeit der Feldparameter: magnetische Leitfähigkeit oder Permeabilität μ sowie galvanische Leitfähigkeit κ und auch elektrische Leitfähigkeit oder Dielektrizitätskonstante ε , von den Kennzeichen der jeweiligen, sie beaufschlagenden möglichen Energieform, wie: Geschwindigkeit, Kraft, Strom, Spannung, Wärmestrom und Temperatur.

Es ist durchaus zu erwarten, daß im Rahmen einer Mikrophysik bzw. einer diskontinuierlichen Auffassung der Materie, wesentliche Fortschritte umfassende Erkenntnisse erzielt werden.

*) Die Elektroakustik verwendet mit Vorteil zur Bemessung von Tonpiloten, Ultraschallsendern [10. S. 178 (6, 7)] und dergleichen eine komplexe Lösungsform der Differentialgleichung des Falles A bzw. B, wobei dort der Begriff einer mechanischen

$$\text{Impedanz } Z_p = r_p + j \omega m - \frac{j}{\omega N_p}$$

postuliert wird, analog: $z = R + j \omega L - \frac{j}{\omega C}$

unter der Voraussetzung, daß einerseits $Z_p = \frac{P}{v}$

und andererseits $z = \frac{U}{I}$ zur Geltung kommt.

Die hier herausgegriffenen Fälle entsprechen der Analogie $A \cong C$ in dieser Arbeit.

Der Inhalt der vorhergehenden Abschnitte konnte aufzeigen, daß Feldvorgänge an elastisch festen Körpern dem Formalismus einer Maxwell'schen Feldtheorie analog sind und darüber hinaus nachweisen, daß diese Ansicht auch für plastisch feste Körper zutrifft und damit ein Ergebnis erzielen. Eine derartige Untersuchung macht es interessant, diesen Weg einzuschlagen. Daher hat es der Verfasser übernommen, einen auf korrekt wissenschaftlicher Basis fußenden Formalismus, geltend auch für Mechanik und Wärmelehre, hier niederzulegen. Wie zu erkennen ist, erhält man auf diese Weise einen beachtlichen Komplex an Gesetzmäßigkeiten, von denen die bekannten sich harmonisch einfügen und ihre Ergänzung durch Beziehungen finden, die vom jeweiligen Fachmann auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden müssen.

Hier kann erwähnt werden, daß diesbezügliche Bestrebungen, Naturgesetze ohne Wahrscheinlichkeitsrechnung auf der Basis klassischer Betrachtungen noch aufzufinden — durchaus zu erwarten sind und beachtliche Stimmen sogar darauf hinweisen [11] [12].

Es erscheint daher begründet, daß eine Ausgestaltung der Analogien, eine Verfolgung, wenn nötig, neuer zwangsläufig sich ergebender Begriffe, ihrer Korrektheit, ihrer Deutung, sowie ihrer Anwendung [13] und ihr Zusammenhang mit der Physik einschließlich ihrer Folgerungen auf Weltanschauung und Philosophie [14], ins Auge gefaßt werden darf.

Es sei erwähnt, daß manche Schwierigkeiten, z. B. im Gebiete der Mechanik bei weiterer Forschung in angegebener Richtung noch zu überwinden sein werden. Z. B. die Verkettung zwischen Verformung und Impuls wäre zu klären. Die Definition der zugehörigen Feldparameter, die vom Verfasser aus Gründen der Analogie mit Impuls-Leitfähigkeit ζ , mit Translations-Leitfähigkeit ψ und Verformungs-Leitfähigkeit ξ bezeichnet wurden und versucht wurde, die üblichen Begriffe der Kompressibilität, der Viskosität, der Elastizität-Plastizität aufzunehmen bzw. so zu erweitern, daß bei Geltung der mechanischen Feld- und Flußgesetze, die Feldparameter den Aggregatzustand und die Materialeigenschaften zu beschreiben imstande sind.

Ein Wort noch zur Einordnung der Wärmelehre in das System der Grundgesetze. Es ist bekannt, daß die Wärme als Energieform bisher nicht zur Schwingung gebracht werden konnte. Die Wärme als Energieform möge hier nicht mit einer Wärmebewegung von Partikeln verwechselt werden. Es soll damit zum Ausdruck gebracht werden, daß es nicht gelungen ist, eine zweiteilige, mit Wärmemesser ausgerüstete Anordnung zu bauen, die, von außen abgeschirmt gegen jede Art von Energiezufuhr, im Laufe einer gewissen Zeit, eine korrespondierende und harmonische Wärmeänderung zur Ablesung gelangen läßt. Eine derartige Erwartung würde auch gegen den ersten und insbesondere gegen den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre verstoßen. Die nach M. Planck gültige Formulierung: „Die Wärmeleitung ist ein irreversibler Vorgang“ unterstreicht, daß es eine Schwingung von Wärme als Energieform nicht gibt. Man erkennt die Möglichkeit einer potentiellen Speicherung der Wärme, die Entropie, ein Begriff, der vom Verfasser als „Wärme-Kapazität“ vermerkt wurde. Demgegenüber ist jede kinetische Speicherung der Wärme fiktiv. Um nun die Wärmelehre auf eine korrekte Einordnung in die Analogien zu führen, wurde die „fiktive Wärmeinduktivität“ geprägt. Sie hilft mit, alle bekannten Gesetzmäßigkeiten der Elektro-Magnetik sowie der Mechanik im Gebiet der Wärmelehre, soweit es gegeben erscheint, analog darzustellen. Bei einer eventuellen Deutung ist jede Proportionale der „Wärmeinduktivität“, die eine fiktive Größe ist, Null zu setzen. Damit gelingt es, die Wärmelehre in den Formalismus eines beschreibenden Feldgeschehens einzuordnen.

Mit der Überzeugung, daß hier ein bescheidener Anfang gemacht wurde, um genannte und auch nicht genannte Möglichkeiten erfolgreich und befriedigend auszuschöpfen, darf vielleicht vorausgesagt werden, daß der Formalismus der Maxwell'schen Theorie zur angestrebten Einheit eines physikalischen Weltbildes führen wird. Um nur das Wichtigste für den Ingenieur vorauszusagen: Die theoretische Physik wird noch mehr an Übersichtlichkeit gewinnen und für den Praktiker: ein universelles Maßsystem könnte entschieden werden.

Zusammenfassung

In allen Teilgebieten der Physik bildet die Schwingung etwas Wesensgleiches. Der anwendende Ingenieur erhält daher auf Grund mathematischer Zusammenhänge, abgelesen an der Differentialgleichung dieser Schwingung, eine entsprechende und sinn-gemäße Zuordnung seiner Begriffe. Es bietet sich eine natürliche Analogie von Naturgesetzen und Definitionen. Eine diesbezügliche Verfolgung vermittelt brauchbare Zusammenhänge, die vorerst gestatten, ein System von Gesetzen aufzustellen, das stets ergänzt werden kann. Darüber hinaus ist es möglich, auf deduktivem Wege Ansätze zu formulieren, die, experimentell erhärtet, als Beiträge zur Grundlagenforschung angesehen werden können.

Die Elektromagnetik gestattet das Auftreten von Schwingungen. Ihr Wirkungsgebiet ist durch ein Feldgeschehen gekennzeichnet, dessen allgemeine Formulierung in den beiden Maxwell'schen Gesetzen niedergelegt ist. Die Mechanik gestattet ebenfalls das Auftreten von Schwingungen. Die Entsprechungen sind lückenlos. Damit werden Analogien entwickelt und Gesetzmäßigkeiten gefunden und geordnet. Die Vorgänge der Wärmelehre ordnen sich dem System der Grundgesetze gleichfalls ein, nachdem der eingeführte Begriff einer „Wärmeinduktivität“ eine, wenn auch fiktive Schwingung darstellen läßt, um auch hier Analogien abzuleiten. Insbesondere ist es der Begriff eines Energieflusses, der als Wärmestrom, als galvanischer

Strom und konsequent auch als mechanischer Fluß, zur Aufstellung kommt. Mehrere durch Analogien gefundene Gesetzmäßigkeiten gestatten das Kriechen von Metallen, als Überlagerung eines über der Zeit exponentiell verlaufenden plastischen Fließvorganges mit einem ebenfalls von der Zeit abhängigen thermischen Fließvorgang, bzw. Ermüdung funktionell darzustellen. Die Übereinstimmung der gefundenen

allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, sowie ein numerisch ausgewertetes Meßergebnis ist zufriedenstellend.

Es wird die Erwartung ausgesprochen, daß die Vorgänge der Mechanik, insbesondere die Gesetze der Verformung, sich aus einem Feldgeschehen ableiten werden lassen, dessen Formalismus den Maxwell'schen Gesetzen entspricht.

Summary

Oscillations, with which the physicist has to deal right along seem to follow certain laws. This similarity also may be observed in the structure of their differential equations. An analytic study reveals useful relations which make it possible to establish laws — which may be corroborated by experiments — which also may contain valuable contributions for future fundamental research.

Electromagnetic oscillations are another type of this class; their characteristics were established by the two laws of Maxwell. There is perfect analogy between mechanical and electromagnetic waves. The phenomena of the mechanical theory of heat may also be incorporated in this system, if a new definition is introduced, namely the „Inductivity of Heat“. In this case we deal with fictitious oscillations.

These theories result in the idea of a flow of energy, which may take place as a flow of heat, galvanic current or mechanical current.

Several of these laws, derived by analogies will lead to a possibility of compiling formulae for the creeping or respectively the fatigue of metals as a superimposition of a plastic yielding procedure, which progresses exponentially with the time, on a thermic yielding procedure, which is likewise conditional upon time. The general laws developed in this manner are in satisfactory conformity with the data obtained by actual experiments.

It is hoped, that mechanical processes and in particular the laws of deformation may be derived from facts, which may be expressed by formulae similar to those of Maxwell's laws.

Résumé

Il semble que les oscillations rencontrées partout par le physicien obéissent à des lois certaines. Cette analogie peut être constatée également dans la structure de leurs équations différentielles. Une étude analytique permet de constater des relations importantes à l'aide desquelles on peut établir des lois qui peuvent être vérifiées par les essais.

Les oscillations électromagnétiques présentent un type particulier de ces oscillations; leurs caractéristiques furent déterminées par les deux lois de Maxwell. Il existe une analogie complète entre les ondes mécaniques et les ondes électromagnétiques. En introduisant une nouvelle définition à savoir „l'inductance de la chaleur“ les phénomènes de la thermologie peuvent être incorporés dans ce système; mais dans ce cas il s'agit en effet des oscillations

fictives. Il en résulte la théorie d'un courant général d'énergie qui peut se présenter sous forme de courant thermique, courant galvanique ou courant mécanique. Plusieurs lois trouvées par analogie permettent de représenter fonctionnellement le fluage des métaux comme superposition d'un phénomène de fluage plastique qui s'écoule exponentiellement avec le temps à un phénomène de fluage ou de fatigue également en fonction du temps. Les lois générales obtenues de cette manière correspondent assez bien aux résultats atteints par des essais.

On attend que des processus mécaniques et particulièrement les lois de déformation seront dérivés par des faits que l'on exprimera par des formules analogues à celles des lois de Maxwell.

Literaturverzeichnis

1. Brockmeier, K.-H., Über ein Beukenmodell kleinster Abmessungen. ETZ. 72 (1951) S. 525—528.
2. Seidl, K., Elektromaschinen. Bd. I. Verlag Deuticke, Wien 1951.
3. Moeller, F., Zur Behandlung stationärer Wärmeströmung mittels elektrischer Abbilder. E. u. M. 61 (1943) S. 4—8.
4. Sachs, G., Plastische Verformung. Handbuch der Experimentalphysik. Akad. Verlag G. m. b. H., Leipzig 1930.
5. Prager, W., u. P. G. Hodge, Jr. Theorie ideal plastischer Körper. Springer-Verlag, Wien 1954.
6. Späth, W., Physikalische Grunderscheinungen in belasteten Körpern. I. Radex-Rundschau. 1955, H. 2.
7. Hütte. 27. Aufl., Bd. I. W. Ernst u. Sohn, Berlin 1952.
8. Guertler, W., Metalltechnisches Taschenbuch. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1939.

9. Wyss, Th., Die Kraftfelder in festen elastischen Körpern und ihre praktischen Anwendungen. Verlag Springer, Berlin 1926.
10. Skudrzyk, E., Der Bau leistungsfähiger Ultraschallsender. E. u. M. 1951, S. 179.
11. Kantor, J. R., Die behavioristische Logik und die zeitgenössische Physik. Physik. Blätter 1955. H. 3, S. 101–109.
12. Kantor, J. R., Interbehaviorale Logik und zeitgenössische Physik. Physikalische Blätter 1955. H. 4, S. 148–158.
13. Ferrari, C., Gesamtreferat über Analogiemodelle. Anlässlich der Tagung vom 4. 10. 1955. SADE Venedig Academia Nazionale dei Lincei. Bemerkg. siehe Ö. Z. E. 1956, S. 24.
14. Strauß, L. v., und Torney, Der Analogiebegriff in der modernen Physik. Erkenntnis, herausgegeben von R. Carnap u. v. H. Reichenbach. Bd. VI. Verlag Meixner, Leipzig 1936. Zugleich Annalen der Philosophie. Band XIV.
15. Oberdorfer, G., Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik. Springer-Verlag, Wien 1952.

FÜR DEN PRAKTIKER

Die Prüfung feuerfester Steine auf Temperaturwechselbeständigkeit, III.

In zwei früheren Veröffentlichungen (1) haben wir die derzeit üblichen Methoden zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Steine zusammengestellt. Mit Erlaubnis des Verfassers, Marcel François, ergänzen wir diese Übersicht durch eine auszugsmäßige Darstellung der von M. François vorgeschlagenen und erprobten „Azethylenbrennermethode“.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, die Oberfläche eines feuerfesten Steines durch 10 Minuten mit der wohldefinierten Flamme eines Brenners aufzuheizen und an zwei großen Flächen das Auftreten von Rissen zu beobachten. Die Beobachtungen werden während des Abkühlens 5 Minuten lang fortgesetzt. Es handelt sich also um eine Methode, die durch rasches einseitiges Erhitzen die Temperaturwechselbeständigkeit eines feuerfesten Steines feststellen soll. Dazu war es vor allem notwendig, den Brenner möglichst eindeutig zu definieren.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, hat dies der Verfasser exakt mit Angabe von Toleranzen durchgeführt. Als Heizgas wird Azethylen verwendet. Der Gasverbrauch eines Brenners beträgt 0,10 Normalliter pro Sekunde. Die Abb. 2 und 3 zeigen die Konstruktion des Verteilers für einen und zwei

Brenner. Die Verteiler sind aus 4 mm starkem Schwarzblech hergestellt.

Das Heizgas wird aus Stahlflaschen entnommen und die Gasmenge mit dem in Abb. 4 gezeigten Meßgerät mit Stauscheibe gemessen.

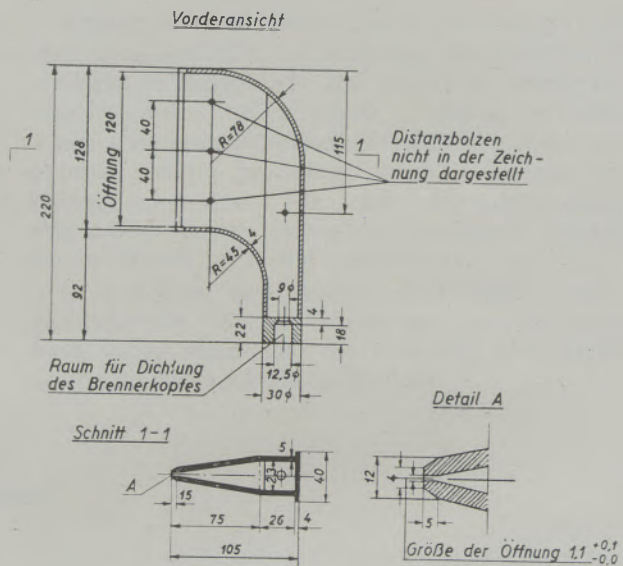


Abb. 2
Verteiler

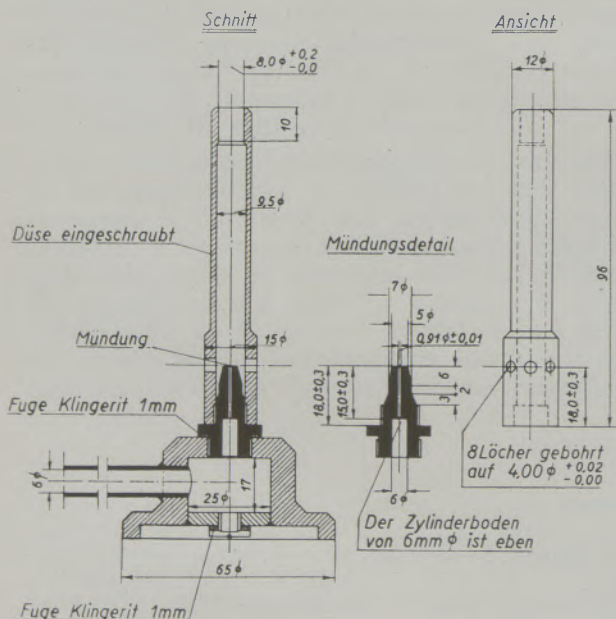


Abb. 1
Brenner

Die Proben werden mit Hilfe einer Schraubvorrichtung so eingespannt, daß sie immer in der Achse der Verteilermündung stehen. Die Prüfung wird in folgender Weise durchgeführt: Die zu prüfenden Steine werden ein bis drei Tage bei 100 bis 105° C getrocknet und dann 24 Stunden im Laboratorium an der Luft liegen gelassen. Die beiden zu untersuchenden Flächen werden sauber abgepinselt, mit Kreide bestrichen und mit dem Finger poliert. Die Oberfläche wird mit einer Lupe untersucht und eventuell mit den Fingern weiterpoliert, bis alle kleinen Rillen und Unregelmäßigkeiten verschwunden sind. Es werden nun die zu untersuchenden Steine so eingespannt, daß ihre größte Abmessung in der Vertikalen steht. Die Mündung des Verteilers wird vertikal in einem Abstand von 10 mm von der zu prüfenden Steinoberfläche eingestellt. Mit dem Entzünden der Azethylenflamme beginnt der Versuch und damit auch der Zeitmessung auf einer Stoppuhr.

Zwei Laboranten beobachten mit einer Lupe die Flächen und notieren das Auftreten von Rissen und

die dazugehörige Zeit. Nach 10 Minuten werden die Brenner abgestellt und die Beobachtungen weitere 5 Minuten fortgesetzt. Zusätzlich wird empfohlen, an den erkalteten Steinen die entstandenen Risse mit einem Bleistift nachzuziehen und die Risse auf dem Pauspapier durchzuzeichnen, wobei die Zeit ihres Entstehens angegeben wird.

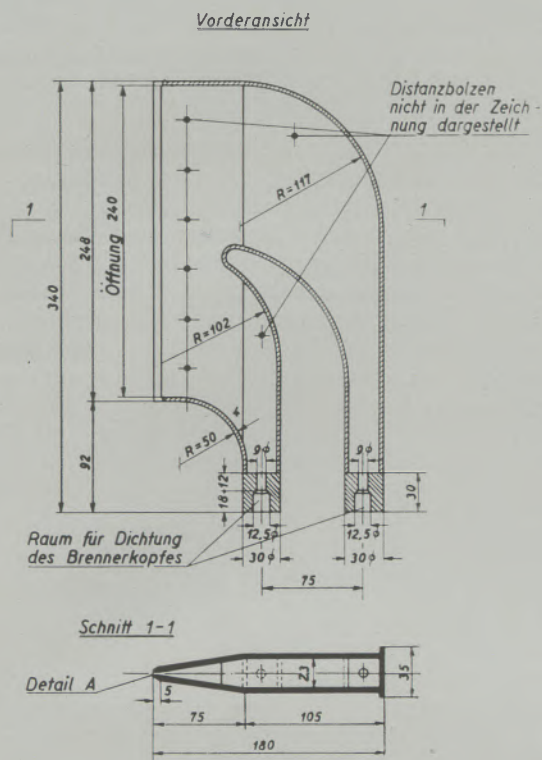


Abb. 3
Verteiler

Beim Versuch entstehen drei Arten von Rissen:

1. Risse, vertikal zur erhitzten Fläche,
2. Risse, parallel zur erhitzten Fläche,
3. Risse, die gegen die Seitenfläche einen Winkel bilden und das Abspringen der Ecken vorbereiten.

Die Risse nach Art 1 werden für die weitere Auswertung nicht in Rechnung gezogen.

Wenn die Beobachtungen die Bildung von Rissen nach Art 2 zur Zeit t ergeben hat, kann gesagt werden, daß eine Zeitspanne $(15 - t)$ auf die Versuchsdauer von 15 Minuten fehlt. Diese Zahl ist ein Hinweis für die Temperaturwechselbeständigkeit des Steines. Entstehen zwei Risse in verschiedenen Abständen von der beheizten Oberfläche nach Art 2, wird das Problem schwieriger. Unter der Annahme, daß die ersten Risse bei 5 Minuten und die zweiten Risse nach 7 Minuten entstanden sind, ergibt sich als Defizit.

$$(15-5) + \frac{15-7}{2} = 14$$

Allgemein läßt sich folgende Formel festlegen, wenn die Risse nach Art 2 bei den Zeiten t_1, t_2, t_3, t_4 auftreten:

$$\text{Defizit} = 15 - t_1 + \frac{15 - t_2}{2} + \frac{15 - t_3}{3} + \frac{15 - t_4}{4}$$

Bei sehr schlechten Steinen kann es möglich sein, daß das Defizit größer als 15 wird.

Diese Formel wurde in zahlreichen Fällen angewandt und hat gut der Praxis entsprochen.

Die Risse nach Art 3 können auch zu Schädigungen führen, jedoch ist ihr Einfluß geringer. Es wird daher ein Zwölftel als Wichtigkeitsfaktor für Risse nach Art 3 gegenüber solchen nach Art 2 angenommen.

Die Festlegung einer Qualitätszahl für ein feuerfestes Erzeugnis erfolgt nach folgender Formel:

$$6 p_b + \frac{1}{2} a_b + 3 p_v + \frac{1}{2} a_v,$$

worin bedeutet:

- p_b = Mittel der Defizite für Risse nach Art 2 für die Streckerfläche
- a_b = Mittel der Defizite für Risse nach Art 3 für die Streckerfläche
- p_v = Mittel der Defizite für Risse nach Art 2 für die Läuferflächen
- a_v = Mittel der Defizite für Risse nach Art 3 für die Läuferflächen

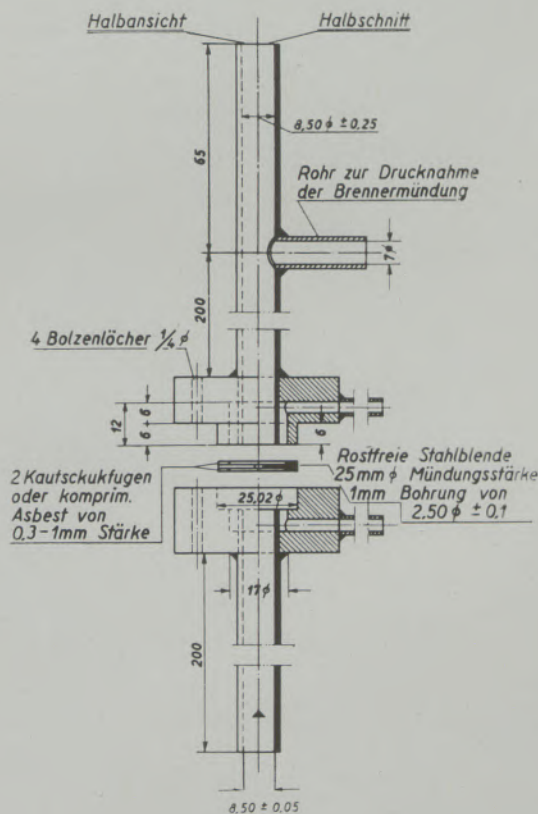


Abb. 4
Gaßmeßgerät

Durch die Erstreckung der Prüfung auf 6 Streckerflächen und 3 Läuferflächen werden die Regeln der Probenahme gut gewahrt.

Die Auswertung nach der Qualitätszahl wurde in zwei Fällen durch Versuchseinbauten in Dampfkesselfeuerungen geprüft und in einem Falle vollkommene Übereinstimmung mit dem Verhalten in der Praxis erzielt, während im zweiten Falle die Ergebnisse zu wünschen übrig ließen. Diese Unstimmigkeiten werden ausführlich diskutiert und könnten auf Einbaufehler zurückgeführt werden.

Weitere Einzelheiten sind in der im Literaturnachweis aufgeführten Arbeit zu entnehmen.

Wir bringen diesen Auszug aus der Arbeit von M. François, um diese Methode, und insbesondere ihre rechnerische Auswertung bezüglich der Qualitätszahl zur Diskussion zu stellen. Bestehend an diesem Verfahren ist, daß ein zahlenmäßig abgeschlossenes Resultat erhalten wird, während alle Methoden, bei denen die Prüfung nach Erreichung einer gewissen Anzahl von Abschreckungen nur mit einer Qualifikation „gut oder schlecht“ beendet wird, eine z. B. statistische Auswertung der feineren Gütemerkmale jener Probekörper nicht zulassen, die die konventio-

nell festgelegte Anzahl von Abschreckungen überstanden haben. In diesem Zusammenhang soll auch die von F. Klasse (3) entwickelte Methode zur Berechnung der Temperaturwechselbeständigkeit angeführt werden, die es auch gestattet, allerdings an kleinen Probekörpern, die Temperaturwechselbeständigkeit einer Steinqualität durch Zahlen auszudrücken. Da die erhitzte Steinoberfläche maximal etwa 700° C erreicht, bezieht sich diese Prüfung auf die in ihrer Textur unveränderten Steine. Im Gegensatz zu dem amerikanischen Paneltest wird sie daher zur Prüfung von chemisch gebundenen Steinen nicht herangezogen werden können.

In der Praxis werden, gleichlaufend mit den Untersuchungen von Norton (4), öfter kappenförmige Absprenglinge festgestellt, die auf rasches Erhitzen des feuerfesten Mauerwerks hinweisen und deren Entstehung auf die Bildung von Rissen nach Art 3 zurückgeht. Es ist daher auch diesen Rissen erhebliche praktische Bedeutung zuzumessen. Ob die Wichtigkeit der Risse nach Art 3 den Rissen nach Art 2 gegenüber exakt mit einem Zwölftel festgelegt werden kann, ist fraglich.

N. Skalla.

Literaturverzeichnis

1. Radex-Rundschau 1951, S. 72.
Radex-Rundschau 1954, S. 296.
2. François, M., *Chaleur et Industrie* 1956 (37), S. 143.
François, M., *Chaleur et Industrie* 1956 (37), S. 179.
François, M., *Étude sur le choc thermique des réfractaires*.
Sonderdruck aus *Chaleur et Industrie*.
3. Klasse, F., *Tonindustrie* 79 (1955), S. 383.
4. Norton, F. H., *Refractories* 1949, S. 426.

424, 80

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM JULI 1957

INHALT

	Seite
Der ganzbasische Siemens-Martinofen	
The All-Basic Open Hearth Furnace	
<i>Von R. P. Heuer und M. A. Fay, Philadelphia, Pa.</i>	601
Verbesserung der Wärmewirtschaft des langen Zement-Naßdrehofens	
<i>Von H. Eigen, Remscheid-Lennep</i>	655
Die Schnellanalyse zur Bestimmung des Cr_2O_3 - und SiO_2 -Gehaltes von Chromerzen auf physikalischem Wege	
<i>Von H. Sövegjártó, Budapest</i>	668
Diskussionsbeitrag:	
Beziehungen zwischen Wichte und chemischer Zusammensetzung von Chromerzen	
<i>Von F. Trojer, Radenthein</i>	671

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.

Der ganzbasische Siemens-Martinofen*)

Von R. P. Heuer und M. A. Fay, Philadelphia, Pa.

The All-Basic Open Hearth Furnace*)

R. P. Heuer and M. A. Fay, Philadelphia, Pa.

(Im nachstehenden wird ein Überblick über die Entwicklung des ganzbasischen Martinofens sowohl hier wie in Europa, seit seiner Entstehung in den frühen dreißiger Jahren bis in unsere Tage gegeben; in diesen Zeitraum fallen die ersten Versuche, sowie die bis jetzt erzielten Fortschritte und der heutige erfolgreiche Betrieb dieser Öfen; es wird die Verwendung von Hängengewölben im derzeitigen ganzbasischen Ofen beschrieben; daran schließt sich die Evolution dieser Bauart, deren Ergebnis die heutigen Konstruktionen sowohl für flache Decken, wie für Gewölbe sind; die wesentlichen Richtlinien, welche für die Entwicklung maßgebend waren, werden betrachtet; überdies werden Vorschläge hinsichtlich weiterer Verbesserungsmöglichkeiten gemacht und es wird auf Gebiete hingewiesen, in welchen man durch Forschungsarbeiten bessere Resultate erzielen könnte; es folgt eine Beschreibung der feuerfesten Materialien im ganzbasischen Ofen, wobei den letzten Fortschritten des basischen Ofengewölbes besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde; weiters werden die Probleme der Vorderwände und deren Lösung, sowie die feuerfesten Materialien für Rückwände sowie Steine für "basic ends" diskutiert; auf die Anforderungen an basische Gittersteine wird ebenfalls eingegangen; der Betrieb ganzbasischer Öfen wird mit dem sauren Ofen verglichen, natürlich unter Berücksichtigung der diversen Unterschiede im Martinofenbetrieb, wie heißerer Ofengang, Umbau der Öfen auf höhere Tonnagen und/oder größere Herdfläche nebst der zunehmenden Verwendung von Sauerstoff, die in der letzten Dekade einsetzte; schließlich wird die Wirtschaftlichkeit des heutigen ganzbasischen Ofens herausgestellt und seine Vorteile gegenüber dem sauren Ofen werden unterstrichen; auch werden zukünftige Verbesserungen des Ofenbetriebes durch verbesserte Regeneratoren, bessere Wärmeübertragung im Ofenraum und einen besseren Ofenausnutzungsgrad - welcher durch ganzbasische Öfen ermöglicht wurde - besprochen; daran schließt sich ein Ausblick auf die Zukunftsaussichten des ganzbasischen Ofens; die Abhandlung schließt mit einem Literaturnachweis über den ganzbasischen Martinofen und den Ofenbetrieb mit Bezug auf ganzbasische Öfen.)

(The history of the development of the all-basic furnace, both here and abroad, is reviewed from the inception in the early 1930's to the present time. This period covers the earliest trials and developments up to and including the presently successful operations; the use of suspended refractory construction in the present all-basic furnace is described with discussion of the changes in technique which evolved to the present arrangements, including both flat and arched roofs. The more critical factors of construction technique are identified and suggestions are made as to further possible improvements and areas where further research is needed to obtain better results; the types of refractories used in all-basic furnaces are discussed, with emphasis on recent developments of refractories for basic main roofs; front wall problems and their solution, back wall refractories, and refractories for basic ends are discussed. The necessary characteristics for satisfactory basic checkers are described; the operation of all-basic furnaces is compared with silica furnaces, keeping in mind the several changes in open hearth operations, such as the use of higher firing rates, re-design of furnaces for larger heat size and/or greater hearth area, and the increasing use of oxygen which have occurred in the last decade; the present economy of the all-basic furnace is discussed and its advantages in comparison with silica furnaces are shown. A discussion of future improvements of open hearth operations through improved regeneration, better heat transfer in the furnace chamber, and greater furnace availability, which are made possible with all-basic furnaces, and a summary of the future outlook for the all-basic furnace, is presented; a bibliography of the literature concerning the all-basic furnace and furnace operations in relation to the all-basic furnace, is listed.)

(Les auteurs donnent un aperçu de l'histoire du développement du four entièrement basique en Amérique et en Europe à partir de sa construction en 1930 jusqu'à présent; cette période s'étend des premiers essais du développement successif et comprend le processus actuel de ces fours couronné de succès; on décrit l'utilisation de la voûte suspendue dans le four moderne entièrement basique, le développement de cette construction d'où résultent les constructions des voûtes plates et les voûtes suspendues et butées; les directives essentielles déterminant ce développement sont considérées; des propositions quant à une amélioration éventuelle sont faites; on indique des domaines où, à l'aide des recherches on pourrait obtenir des résultats meilleurs; il suit une description des matériaux réfractaires utilisés dans le four entièrement basique en tenant compte du progrès le plus récent dans la construction des voûtes basiques; les problèmes du mur avant et sa solution, les matériaux réfractaires pour les murs arrière et la qualité appropriée pour „basic ends" (têtes de brûleur, montées et chambres à crasse) sont discutées; les caractéristiques exigées des briques basiques pour empilages sont également discutées; la marche des fours entièrement basiques est comparée à celle des fours acides en tenant compte des différences diverses de la marche du four Martin, p. e. marche du four à températures plus élevées, transformation des fours à des capacités et/ou des foyers plus grands et l'utilisation toujours croissante de l'oxygène commencée dans la dernière décennie; les auteurs précisent la rentabilité du four moderne entièrement basique et soulignent ses avantages vis-à-vis du four acide; ils traitent également des améliorations futures de la marche du four par des régénérateurs rendus meilleur, une transmission thermique plus élevée dans le foyer et un plus grand degré d'exploitation rendu possible par les fours entièrement basiques; ils finissent par discuter les perspectives du four entièrement basique. L'article indique également la littérature actuelle sur les fours Martin entièrement basiques et leurs marche.)

*) Vorgetragen auf der Annual Convention and Iron and Steel Exposition, Association of Iron and Steel Engineers, Cleveland, Ohio, 28. September 1956.

*) Presented at the Annual Convention and Iron and Steel Exposition, Association of Iron and Steel Engineers, Cleveland, Ohio, September 28, 1956.

Einleitung

Der ganzbasische Ofen kann als Ofen definiert werden, in welchem das Gewölbe, Vorder- und Rückwände, Köpfe, Züge, und zumindest ein Teil der Gitterung aus basischen Steinen bestehen. Der ideale ganzbasische Ofen wurde noch nicht gebaut, aber Fortschritte in Richtung dieses Zieles wurden in Amerika und in der Tat bedeutende Fortschritte in Europa gemacht.

Vor mehr als 15 Jahren wurde die Einführung des ganzbasischen Ofens in der amerikanischen SM-Ofentechnik in zahlreichen Veröffentlichungen vorausgesagt (1 — 8 einschließlich). 1948 wurde zitiert (2): „... Die steigende Verwendung basischer Steine, welche den SM-Ofenbau in den letzten 10 Jahren charakterisierte, führte zum Betrieb von zwei ganzbasischen Versuchsofen, welche beide als erfolgreich angesehen werden können“.

Diese Feststellung des Jahres 1948 muß als überaus optimistisch bezeichnet werden, da anfangs 1956 erst zwei ganzbasische Öfen in Betrieb standen. Augenblicklich gibt es in Amerika 6 dieser Öfen und es scheint höchstwahrscheinlich, daß vor Jahresende noch einige hinzukommen.

Wir stehen an der Schwelle einer neuen Ära im Martinofenbau, in welcher der ganzbasische Ofen die Regel sein wird. Des Vergleiches halber sei erwähnt, daß die Verwendung von basischen Ofengewölben jetzt ungefähr im gleichen Entwicklungsstadium zu sein scheint, wie die Verwendung von „basic ends“ im Jahre 1946. Die erste Konstruktion von „basic ends“ wurde im Jahre 1943 eingebaut. Bis 1946 waren nur 6 Öfen dieser Bauart bei 3 verschiedenen Firmen in Betrieb. Von diesem Zeitpunkt an wurde mit jedem Jahr eine zunehmende Anzahl von „basic ends“ eingebaut, so daß heute bereits mehr als 200 Öfen damit ausgestattet sind. Da die Wirtschaftlichkeit der ganzbasischen Öfen aber weit ausschlaggebender ist, als jene, welche lediglich durch „basic ends“ erzielt werden kann, hat es den Anschein, daß sich der Vorgang in beschleunigtem Tempo beim ganzbasischen Ofen wiederholen wird, so daß mit einer sprunghaften Zunahme gerechnet werden kann.

Angesichts des oben Gesagten, scheint es am Platz zu sein, einen Rückblick auf die Entwicklung des ganzbasischen Ofens zu geben — so wie wir sie kennen — und jene Faktoren besonders zu erwähnen, welche zu seinem Erfolg am meisten beigetragen haben. Gleichzeitig sollen auch die Gebiete untersucht werden, auf welchen Verbesserungen den Wert des ganzbasischen Martinofens noch weiter steigern könnten.

Geschichte des ganzbasischen Siemens-Martinofens

Der heutige ganzbasische Martinofen geht auf zwei Entwicklungsrichtungen zurück, nämlich in Amerika und Europa. Die Entwicklung ging indes vielfach gegenläufig vor sich. Gleichartigkeit im Bau, im feuerfesten Material, im Betrieb usw. zwischen den Öfen hüben und drüben stellte sich erst relativ spät

Introduction

The all-basic furnace may be defined as a furnace in which the roof, front and back walls, port ends, downtakes, and at least part of the checker system are constructed of basic brick. The ideal all-basic furnace has not yet been built but progress toward this objective has been made in America and indeed more vigorous advances have been made in Europe.

For over 15 years the eventual adoption of the allbasic furnace in American open hearth practice has been predicted in numerous publications (1—8, incl.). In 1948 it was stated (2) "... The increasing use of basic refractories which has characterized open hearth construction during the past decade has now culminated in the operation of two experimental all-basic furnace applications, both of which are regarded as successful."

This statement in 1948 might be considered highly optimistic since at the beginning of 1956, there were still only two operating all-basic furnaces. However, at this moment, there are six such furnaces in America and it appears highly probable that before the year is over, there will be several more.

We are, in all probability, at the threshold of an era of open hearth furnace construction in which the use of the all-basic furnace will be common. By comparison, the use of basic main roofs now appears to be at the same stage of development as the use of basic ends was in 1946. The first basic end was built in 1943. By 1946, only six such furnaces were being operated by three different companies. From that point forward, increasing numbers of such installations were made each year so that now there are well over 200 furnaces so equipped. Since the economics of the all-basic furnace are even more attractive than those of basic ends alone, it seems that the pattern will repeat itself at an accelerated pace with a spectacular increase in the use of the all-basic furnace.

In view of this, it seems proper to review the development of the all-basic furnace as we now know it, to consider those factors which have contributed most to its success, and to examine those fields of study where additional improvement would enhance its value still further.

History of the All-Basic Open Hearth Furnace

The present all-basic furnace stems from two roots, one in America and one in Europe. The developments which took place were at many times divergent. It is only relatively recent that many similarities in the construction, refractories, usage, etc. of the furnaces here and abroad are apparent. Because of this, the two histories are separated in the following descriptions.

Initially, both developments started with the discovery and development of improved basic refractories in the late 1920's and the early 1930's. (9—11, incl.). These included the development of spall-resistant refractories, such as chemically bonded magnesite-chrome brick and chrome-magnesite brick in both fired forms and chemically bonded, and later, the use of such basic brick clad with thin sheet steel

ein. Aus diesem Grunde wird der Entwicklungsgang in der Folge getrennt behandelt.

Ursprünglich setzte in beiden Fällen die Entwicklung mit der Entdeckung und Verbesserung basischer feuerfester Materialien in den späten Zwanziger- und den ersten Dreißigerjahren (9 bis 11 einschließlich) ein. Dazu gehörte die Herstellung temperaturwechselbeständiger feuerfester Steine, wie zum Beispiel der chemisch gebundenen Magnesit-Chrom-Steine und der Chrom-Magnesit-Steine sowohl in gebrannter wie auch chemisch gebundener Ausführung, und später die Verwendung basischer Steine, die an ihren Hauptflächen mit dünnen Stahlblechen ummantelt sind. Ohne diese Materialien wäre der heutige ganzbasische Martinofen eine Unmöglichkeit.

Entwicklung des ganzbasischen Ofens in Amerika

In Amerika nahm die Entwicklung, welche ihren Höhepunkt im heutigen ganzbasischen Siemens-Martin-Ofen erreichte, ihren Ausgang im Jahre 1928 mit dem Einbau von chemisch gebundenen Chrom-Magnesit-Steinen an den Widerlagern des Gewölbes eines Flammofens zum Schmelzen von Kupfer im Werk Copper Cliff, Ontario, der International Nickel Company. Die betreffenden basischen Felder erstreckten sich 900 bis 1450 mm weit von den Widerlagersteinen zu beiden Seiten des Ofens, während das Gewölbe aus Silikasteinen bestand. Die Lebensdauer der Gewölbe betrug 140 Tage gegenüber 100 Tagen für das zur Gänze aus Silikasteinen hergestellte Gewölbe (12). Später wurde dann ein Versuch gemacht, an einem anderen Kupferschmelzofen (13), das basische Widerlager zu verbreitern und das gesamte Gewölbe in Tragbogenkonstruktion von 380 mm Dicke auszuführen. Dieses Gewölbe versagte indes nach 37 Tagen infolge von Konstruktionsfehlern.

Das erste große basische Hängegewölbe wurde im Jahre 1932 in einem Kupferschmelzofen der Hudson Bay Mining & Smelting Company in Flin Flon, Manitoba, eingebaut, wobei chemisch gebundene Magnesit-Chrom-Steine verwendet wurden. Sämtliche Gewölbesteine waren aufgehängt und in die Fugen zwischen den einzelnen Steinen wurden Stahlbleche eingelegt (14). Das Gewölbe war vom ersten Tag an ein Erfolg, denn es war 386 Tage in Betrieb im Vergleich zu 95 Tagen Lebensdauer des Bogen gewölbes aus Silikasteinen. In den nächsten Jahren wurde die basische Hängedecke aus ungebrannten Magnesit-Chrom-Steinen — mit Stahlblecheinlagen in den Fugen — praktisch genommen eine Standard-Konstruktion für diese Type von Kupferöfen in Kanada. Diese Konstruktion war der Vorläufer der heutigen Gewölbe der amerikanischen basischen Martinöfen.

Der Bericht über die ausgezeichneten Erfolge der basischen Gewölbe bei Kupferöfen gab auch der Stahlindustrie Anregungen (15). Er war auch der Anstoß zum Einbau von chemisch gebundenen Chrom-Magnesit-Steinen in die Gewölbe der Siemens-Martin-Öfen, und zwar in den Teilen nächst den Widerlagern (16). In manchen Fällen hat sich diese

on their principal surfaces. Without these materials, the present all-basic furnace could not exist.

The All-Basic Furnace in America

In America, the development which culminated in the present all-basic open hearth furnace started with the installation of chemically bonded magnesite-chrome brick in the shoulders of sprung arch roofs of a copper melting, reverberatory furnace at The International Nickel Company, Copper Cliff, Ontario, in 1928. These basic panels extended 36" to 48" out from the skews on both sides of the furnace, the balance of the roof being silica. The roof life obtained averaged 140 days as compared with 100 days for all-silica roofs (12). Later, an attempt was made on another copper furnace (13) to widen the basic shoulders and construct the entire arch using sprung construction 15" thick. However, the arch failed after 37 days due to structural difficulties.

The first large basic suspended arch was applied to a copper smelting furnace at the Hudson Bay Mining & Smelting Company plant at Flin Flon, Manitoba, in 1932. Chemically bonded magnesite-chrome brick were used. All the roof brick were suspended and steel plates were placed in the joints between individual brick (14). The roof was a success from the start, running 386 days as compared with the average 95 days from sprung silica roofs. During the next few years, the suspended basic roof using unburned magnesite-chrome brick and steel plates in the joints became virtually standard for this type of copper furnace in Canada. This construction was the pregenitor of the roof used in the present American basic open hearth roof.

Reports of the excellent results of basic roofs on copper furnaces stimulated discussions in the steel industry (15) and promoted the use of chemically bonded chrome-magnesite brick in shoulder sections adjacent to the skews in sprung open hearth roofs (16). In some cases, this practice has continued to the present. This work also led to the present extensive use of the combination silica-basic or zebra roofs (16—20, incl.) and to occasional use of completely basic sprung arch sections in open hearth port and main roofs. However, this work contributed little to present all-basic furnaces, since the construction techniques and refractories usage of the suspended roof were still to be developed.

The initial trials of suspended basic construction for the open hearth were made by the Bethlehem Steel Company at Johnstown, Pennsylvania (6) (21) (22) beginning in September, 1940. Two successive roofs with basic panels 11 feet wide extending from skew to skew, were installed. On a subsequent roof campaign, the entire main roof, knuckle to knuckle, was basic. The test was then discontinued, but it was reported (22), "This work took place about the time that business was picking up and we found it inconvenient to experiment further at that time. We are still very much interested in the basic roof and we hope that it will succeed."

Praxis bis heute erhalten und diese Arbeiten führten zu einer verbreiteten Verwendung des aus Silika- und basischen Steinen bestehenden, oder Zebra-gewölbes (16 bis 20 einschließlich). Dazu kommt auch noch die gelegentliche Verwendung von basischen Bogengewölben für die Köpfe und Hauptgewölbe eines Martinofens. Diese Arbeit hat aber wenig Bedeutung für den heutigen ganzbasischen Ofen gehabt, da die Konstruktionseinzelheiten und die Verwendung von Steinen für die Hängedecken erst entwickelt werden mußten.

Die ersten Versuche mit basischen Hängedecken für Martinöfen wurden Anfang September 1940 von der Bethlehem Steel Company in Johnstown, Pennsylvania (6) (21) (22) durchgeführt. Es wurden zwei nebeneinander liegende basische Felder von 3350 mm Breite, von Widerlager zu Widerlager reichend, eingebaut. Bei der darauf folgenden Erneuerung wurde das ganze Gewölbe — von Führungsbogen bis Führungsbogen — basisch zugestellt. Die Versuche wurden dann unterbrochen, aber es wurde berichtet (22), „Diese Arbeiten wurden zu einer Zeit durchgeführt, als das Geschäft sich zu beleben begann und es wäre störend empfunden worden, die Versuche zu diesem Zeitpunkt fortzusetzen. Wir haben nach wie vor großes Interesse an basischen Gewölben und wir hoffen, daß sie sich erfolgreich durchsetzen“.

Der zweite Versuch mit basischen Gewölben setzte im Februar 1944 (23) (24) (25) bei der Ford Motor Company ein. Sie wurden bis 1947 fortgesetzt, wobei insgesamt 5 basische Gewölbe untersucht worden waren. Die Versuchsreihe wurde beendet mit der Schlußfolgerung, daß basische Ofengewölbe keine Vorteile brachten, daß hingegen „basic ends“ volle Berechtigung hätten.

Etwa zur Zeit der Ford-Versuche machte die Great Lakes Steel Corporation Versuche mit basischen Brennergewölben, wobei die Formen (26) (27) der europäischen Entwicklung näher kamen. Die Beendigung dieser Versuche hemmte die weitere Entwicklung in den Vereinigten Staaten.

Im April 1944 begann die Steel Company of Canada mit dem Betrieb eines ganzbasischen Ofens, der nur mit kurzen Unterbrechungen während sechs Ofenreisen durch einen Zeitraum von fünf Jahren in Betrieb stand. Während dieser Zeitspanne wurden zahlreiche Konstruktionsverbesserungen vorgenommen. H. M. Griffith, A. K. Moore und anderen sowie auch deren Unternehmungen gebührt Anerkennung für ihre bemerkenswerte Pionierarbeit und die damit zusammenhängenden Veröffentlichungen (28 bis 39 einschließlich). Durch diese Versuche wurde ein klarer Vorteil beim Betrieb eines ganzbasischen Ofens nachgewiesen, wenngleich auch Steinverbrauch und Ansprüche an den Brennstoff nicht ganz befriedigten. Die Versuche wurden Ende 1949 eingestellt, da sich das Interesse auf den Bau eines neuen Martinwerkes für diese Anlage konzentriert hatte.

Während der Dauer dieser Versuche bei der Stelco hatte das Interesse der U.S. Steel Corporation am ganzbasischen Ofen den Bau eines solchen in ihren South Works in Chicago, Ill., im April 1947 zur

The second suspended basic roof trials started at the Ford Motor Company in February, 1944 (23) (24) (25). These tests continued into 1947 with a total of five basic roofs being tried. They were discontinued with the conclusion that while the basic roof was not justified in the Ford operation at that time, the basic ends were well warranted.

At about the same time as the Ford experiments, Great Lakes Steel Corporation made trials of basic port roofs using construction (26) (27) which was more nearly similar to roof development abroad. The eventual discontinuation of these tests tended to discourage further developments along those lines in this country.

In April, 1944, the Steel Company of Canada started operating an all-basic furnace which continued with only short interruptions through six campaigns over a period of 5 years. Numerous improvements of design were achieved this period. H. M. Griffith, A. K. Moore, and others, as well as their company, are to be commended for their notable pioneering work and their publisher reports of it (28—39, incl.). These tests demonstrated a decided production advantage for the all-basic furnace, although refractories consumption and fuel requirements were not entirely satisfactory. The tests were discontinued in late 1949 as attention was being focused on the installation of a new open hearth shop in this plant.

During the period of the tests at Steelco, interest in the all-basic furnace in the U. S. Steel Corporation led to the installation of an all-basic furnace at their South Works in Chicago, Ill., in April, 1947 (35—41, incl.). This furnace is still operated as an all-basic furnace. It is now in its 24th basic main roof campaign. The operation of this furnace also has contributed greatly to the development of the present all-basic furnace. Many experiments in furnace design, construction and operation have been made during its run.

In July, 1954, an all-basic furnace was started at the Keystone Steel & Wire Company in Peoria, Ill. (42). Mr. A. H. Sommer has reported on the construction and operating results of this furnace (42—46, incl.). This Company's second all-basic installation was made in January, 1956. A third all-basic furnace will be installed late this year and the installation of the fourth furnace, to make the shop fully basic, is planned for next year.

In January, 1956, another all-basic furnace was started at the Inland Steel Company, Indiana Harbor, Ind. (47) (48). During the last year, plans for the conversion of three more furnaces to all-basic construction have been made. Two of these, one located at the LaCledde Steel Company, Alton, Ill., and the other at Jones & Laughlin Steel Corporation in Pittsburgh, Pa., are now being converted. The third such furnace is located at the Armco Steel Corporation at Middletown, Ohio.

Thus, there are presently a total of nine all-basic furnaces in five different companies' plants, operating or scheduled for conversion. The installations of

Folge (35 bis 41 einschließlich). Dieser Ofen wird auch heute noch als ganzbasischer Ofen betrieben, er arbeitet derzeit mit dem 24. basischen Gewölbe. Die Betriebserfahrungen mit diesem Ofen bilden einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung des heutigen ganzbasischen Martinofens. Während dieser Zeit wurden zahlreiche Versuche hinsichtlich Ofenform, Konstruktion und des Betriebes durchgeführt.

Im Juli 1954 wurde ein ganzbasischer Ofen von der Keystone Steel & Wire Company in Peoria, Ill. (42), in Betrieb genommen. Über die Bauart und Betriebsergebnisse dieses Ofens hat A. H. Sommer (42 bis 46 einschließlich) berichtet. Der zweite ganzbasische Ofen dieser Firma wurde im Januar 1956 gebaut, ein dritter ganzbasischer Ofen Ende des Jahres und der Bau eines vierten Ofens ist für das nächste Jahr geplant, wodurch das ganze Stahlwerk mit basischen Öfen ausgerüstet sein wird.

Im Januar 1956 wurde von der Inland Steel Company, Indiana, Harbor, Ind. (47) (48), ein weiterer ganzbasischer Ofen begonnen. Im letzten Jahre wurde der Umbau von drei weiteren Öfen auf ganzbasische Konstruktion geplant. Hiervon sind zwei, einer bei der LaCled Steel Company, Alton, Ill., und der andere bei Jones & Laughlin Steel Corporation, Pittsburgh, Pa., eben im Umbau begriffen. Der dritte dieser Öfen befindet sich bei der Armco Steel Corporation in Middletown, Ohio.

Es sind somit augenblicklich insgesamt neun ganzbasische Öfen in fünf verschiedenen Firmen in Betrieb oder für den Umbau bestimmt. Der Bau mehrerer ganzbasischer Öfen wird studiert. Es sei auf eine Abhandlung zu diesem Thema in der Zeitschrift „Iron Age“ vom 10. Mai 1956 (46) hingewiesen, deren letzter Satz lautet: „Die Frage ist jetzt: Wer wird der nächste sein?“

Entwicklung des ganzbasischen Ofens in Europa

Die ersten Anfänge der Entwicklung des ganzbasischen Ofens in Europa begannen mit Versuchen von basischen Widerlagern und kombinierten Gewölben aus basischen und Silikasteinen, welche ähnlich vielen heute in Amerika in Verwendung stehenden Bauarten waren. Das waren die Vorläufer der ersten Versuche in Deutschland und Österreich mit ganzbasischen Bogengewölben im Jahre 1932 (49) gewesen, wobei gebrannte Chrom-Magnesit-Steine verwendet wurden. Später wurde eine Konstruktion entwickelt, bei welcher die Rippenwölber in Hängenanordnung mit dazwischen liegenden Furchensteinen in Bogenform das Gewölbe bildeten. Diese Gewölbe-konstruktion ist heute noch die weitest verbreitete in Europa, wengleich seit kurzem die Verwendung freihängender Decken eingesetzt hat.

Im Jahre 1935 wurden etliche 15 ganzbasische Gewölbe geliefert (49), im Jahre 1937 wurden 33, im Jahre 1938 weitere 290 geliefert usw. In den zehn Jahren nach 1940 wurden mehr als 1000 basische Gewölbe geliefert. Es ist nicht bekannt, wieviele ganzbasische Öfen darunter waren. Teilweise basische Gewölbe — ähnlich den deutschen und österreichi-

several other all-basic furnaces are being considered. To quote an article on this subject from IRON AGE Magazine of May 10, 1956 (46), the final sentence read: "The question now: who's next?"

The All-Basic Furnace Abroad

Earliest development of all-basic furnaces in Europe started with trials of basic shoulders and combination basic and silica roofs similar to many American arrangements now used. These preceded the first trials of sprung all-basic main roofs in Germany and Austria in 1932 (49) using a fired chrome-magnesite brick. Later, a construction was developed using suspended rib sections with intervening sections which were sprung from skewbacks. This type of roof is still the one most widely used in Europe, although recently the use of fully supported roofs has begun.

By 1935, some 15 all-basic roofs had been shipped (49). In 1937, 33 roofs were shipped; in 1938, 290 more were shipped, etc. In the 10 years after 1940, over 1000 basic roofs were supplied. It is not known how many different all-basic furnaces were involved. Partial basic roofs, similar to the German and Austrian furnaces, were also tried in Australia (50) (51) and England (52) (53) during the late 1930's.

By the end of the war, it became known that the all-basic furnace was in wide use throughout Europe (54). After the war, the numbers of basic furnaces in Europe decreased to some extent because of supply difficulties. However, early this year it was reported (45) that there were 208 basic roofs on the existing 537 furnaces in 13 countries in Western Europe. Until 1950, all of the basic furnaces in Europe were built without the use of suspended basic ends. Considerable difficulty was experienced in maintaining the silica structure used to support the ends. Since 1950, the use of suspended basic ends, following American practice, has been widespread. Most of the existing furnaces have been rebuilt with suspended basic ends and all new basic furnaces use the suspended construction.

It is also interesting to note that in the early development of the all-basic furnace in Europe, the basic brick did not meet all the economic expectations in comparison with silica. To achieve successful operation, it was necessary to develop furnace designs, bricklaying practices and operating procedures compatible with the new material. Some of these changes include additional water-cooling of the front walls, gas ports, skewback channels, etc.; the use of archless doors, provision of proper expansion allowance, and many other changes similar to those instituted in America.

Refractories for All-Basic Furnaces

The refractories practice for all-basic furnaces progressed along different paths in Europe and America, as did the overall development. In both places, satisfactory basic refractories for the main roof have been the major concern in the development of the all-basic furnace.

schen Öfen — wurden in Australien (50) (51) und England (52) (53) in den späteren Dreißigerjahren erprobt.

Mit Kriegsende wurde bekannt, daß ganzbasische Öfen in Europa weitgehend verwendet werden (54). Nach dem Kriege ging die Zahl der basischen Öfen zufolge von Versorgungsschwierigkeiten in einem gewissen Ausmaß zurück. Indes wurde anfangs dieses Jahres berichtet (45), daß 208 basische Gewölbe an den vorhandenen 537 Öfen in 13 Ländern Westeuropas vorhanden waren. Bis 1950 wurden die basischen Öfen Europas ohne aufgehängten „basic ends“ gebaut. Dabei stieß man auf erhebliche Schwierigkeiten bei der Instandhaltung der Untermuerung aus Silikasteinen, welche die „basic ends“ trug. Seit 1950 hat sich die amerikanische Methode von aufgehängten „basic ends“ eingebürgert. Die Mehrzahl der bestehenden Öfen wurde auf aufgehängte „basic ends“ umgebaut und bei allen Neubauten basischer Öfen wird Hängekonstruktion vorgesehen.

Es ist auch interessant festzustellen, daß bei den ersten Anfängen des ganzbasischen Ofens in Europa die basischen Steine die wirtschaftlichen Erwartungen im Vergleich mit Silikasteinen nicht erfüllten. Um einen wirtschaftlichen Betrieb zu erzielen, war es notwendig, neue Ofenkonstruktionen zu entwickeln, die Ofenmaurer zu schulen und die Betriebsverhältnisse dem neuen Werkstoff anzupassen. Dazu gehören auch zusätzliche Wasserkühlung der Vorderwand, der Gasbrenner und der Widerlager usw.; die Verwendung von Ofentüren ohne Bögen, Vorkehrungen für richtige Ausdehnungsmöglichkeiten und viele weitere Änderungen, welche jenen in Amerika bereits eingeführten ähnlich sind.

Feuerfeste Materialien für ganzbasische Öfen

Gleich der allgemeinen Entwicklung der ganzbasischen Öfen ging auch die Entwicklung der feuerfesten Steine in Europa und Amerika verschiedene Wege. In beiden Kontinenten war die Herstellung basischer feuerfester Steine für das Herdgewölbe die wichtigste Aufgabe bei der Entwicklung des ganzbasischen Ofens.

Basisches feuerfestes Material für Martinofengewölbe

In Europa ist der gebräuchlichste Stein ein gebrannter Chrom-Magnesit-Stein (7) (8) (15), welcher verschiedenen amerikanischen Normsteinen (4) ähnlich ist.

Versuche mit europäischen Steinen in Amerika — vor und nach dem Krieg — haben wiederholt keinen Unterschied zwischen diesen und ähnlichen amerikanischen Erzeugnissen ergeben. Diese Ergebnisse wurden genügend oft kontrolliert, um die immer wieder auftretenden Behauptungen zu entkräften, daß der früher eingetretene Erfolg der europäischen ganzbasischen Öfen durch bessere feuerfeste Steine erzielt wurde.

Das in Europa gebräuchliche Chrom-Magnesit-Gewölbe hatte keine Blechummantelung. Die Steine wurden nämlich mit lose dazwischen liegenden Blechen in den Fugen quer über das Gewölbe verlegt,

Basic Refractories for Open Hearth Roofs

In Europe, the brick most mentioned is a burned chrome-magnesite brick (7) (8) (15), similar to several American standard brick (4).

Trials of the European brick in this country, both before and since the war, have repeatedly shown no difference between them and similar American products. This result has been verified enough times to allay the often made suggestion that the explanation of the earlier success of the European all-basic furnace was better refractories.

The conventional chrome-magnesite roof brick in Europe has not been provided with attached steel plates. The brick have normally been laid with thin, loose steel plates in the joints running across the furnace, and with wire screen or gauze in joints between brick in the rings. The use of plated, chemically bonded brick, according to American practice, is now being used extensively in European furnaces. From early results, it appears that this practice will gain in favor. This is the first major change in refractories for European basic roofs since the early trials.

In America, the first basic panel installed in an open hearth roof was made up of chemically bonded, chrome-magnesite, steel-clad brick (55) especially designed for roof service. Since then, this same brick has been used in roughly 90% of the basic roofs installed thus far in America.

At least 20 other basic brick, burned and unburned, domestic and foreign, varying in chrome-magnesite ratio from 1 to 10 to over 4 to 1, of different grinds, bonds, and with wide variation of chemical and physical properties, have been tried in comparison with the first used brick. In every comparison to date, the composition used in the original trial appears to have come out ahead.

While the composition of the refractory materials has remained relatively unaltered, the results from the use of the all-basic furnace have changed drastically to successful operation and a bright future. This indicates that much improvement has been added from sources other than improvement in the properties of the refractory materials themselves.

However, there has been one major change in the properties of the brick which has helped make this record. This change affects only the design and plating of the brick rather than the refractory materials (56).

Originally the brick were clad with steel on the four principal surfaces. This, the brick cross section exposed to the furnace was $4\frac{1}{2}'' \times 3\frac{1}{2}''$, the full width and thickness of the brick. Starting in 1949, trials were made with brick which, in addition to the plates on the four principal faces, contained a plate embedded in the brick body. This plate extended longitudinally through the brick so that each brick was, in effect, made up of two half brick. The exposed cross section of individual refractory sections of this brick was only $3\frac{1}{2}'' \times 2\frac{1}{4}''$. The results

und mit Drahtnetzen in den Fugen zwischen den Gewölbebögen werden chemisch gebundene, mit Blechen ummantelte Steine, entsprechend der amerikanischen Praxis heute im europäischen Ofenbau vielfach verwendet. Nach den ersten Erfolgen zu schließen, hat es den Anschein, daß sich diese Praxis durchsetzen wird, es ist dies die erste größere Änderung an den feuerfesten Steinen der europäischen basischen Gewölbe seit den allerersten Versuchen.

In Amerika bestanden die ersten basischen Felder, welche in Martinofengewölben eingebaut wurden, aus chemisch gebundenen Chrom-Magnesit-Steinen mit Stahlblechummantelung (55). Sie waren speziell für die Gewölbe entwickelt worden. Seither wird dieser gleiche Stein in rund 90% der basischen Gewölbe verwendet, die in Amerika in Betrieb stehen.

Es wurden wenigstens 20 andere basische Steinarten, sowohl gebrannt wie nicht gebrannt, amerikanischer und ausländischer Herkunft, mit einem Chrom-Magnesit-Verhältnis von 1:10 bis über 4:1 von verschiedener Korngröße und Bindung nebst weiten Schwankungen der keramischen und physikalischen Eigenschaften im Vergleich mit den zuerst verwendeten Steinen erprobt. Bis zum heutigen Tage hat sich aber die Zusammensetzung, welche bei den ersten Versuchen verwendet wurde, allen anderen als überlegen erwiesen.

Während die Zusammensetzung des feuerfesten Materials als relativ unverändert beibehalten wurde, haben sich die Betriebsergebnisse der ganzbasischen Öfen radikal verbessert, wodurch eine aussichtsreiche Entwicklung in der Zukunft vorauszusehen war. Das weist darauf hin, daß viele Verbesserungen aus anderen Quellen stammen, als aus der Verbesserung der feuerfesten Steine selbst.

Immerhin darf eine wesentliche Änderung der Eigenschaften der Steine nicht übersehen werden, die dazu beigetragen hat, diesen Erfolg zu zeitigen. Diese Änderung betrifft nur die Form und die Blechummantelung der Steine und nicht die feuerfesten Materialien (56).

Ursprünglich waren die Steine an den vier Hauptflächen ummantelt. Somit beträgt die der Ofenhitze ausgesetzte Querschnittsfläche $114 \times 90 \text{ mm}^2$, also die ganze Breite und Dicke des Steines. Seit 1949 liefen Versuche mit Steinen, in welchen außer den Blechen an den vier Seitenflächen noch ein weiteres Blech im Stein eingelegt war. Dieses Blech lief der ganzen Länge nach durch den Stein, so daß jeder Stein tatsächlich aus zwei Halsteinen bestand. Die der Ofenhitze ausgesetzte Querschnittsfläche jedes einzelnen dieser Steine betrug aber nur $90 \times 57 \text{ mm}^2$. Das Resultat dieser Versuche war derart ermutigend, daß Steine mit einer einzigen Blecheinlage in Amerika überall versuchsweise eingebaut wurden.

Im Jahre 1953 wurden Steine mit zwei derartigen Blecheinlagen, welche den Stein in drei Teile unterteilten, in einem Gewölbefeld eingebaut und mit den Steinen mit einer einzigen Blecheinlage verglichen. Durch diese neue Anordnung der Blecheinlagen er-

of these trials were sufficiently encouraging that the brick with the single internal plate was widely used in American tests.

In 1953, a brick containing two such internal plates which divided the brick into three sections, was tried in a roof panel and compared with the brick with a single internal plate. This new arrangement of plates presented an exposed refractory cross section of only $3'' \times 1\frac{1}{2}''$, as shown in Fig. 1. The result of this change was startling. At the end of a full roof campaign, when the single internal plated brick were completely worn out, having a thickness of from 0 to 3'', the test panel of double internal plated brick was 6'' to 10'' thick. Subsequent trial of full roofs of the double internal plated brick gave correspondingly increased life, and further split roof tests verified the original results.

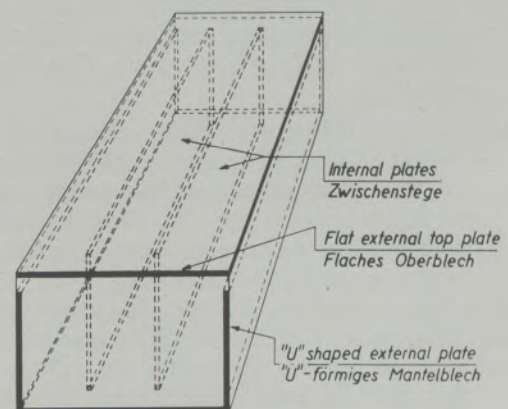


Abb./Fig. 1

Blechummantelung von Steinen mit Innenstegen
Plating Arrangement of brick with internal plates

Before the double internal plated brick were used, basic roofs gave about twice the unit roof life of silica. With double internal plates, the ratio of roof life jumped to about 3 or more. This improvement was sufficient to lower basic roof refractory costs so that they became equal to, or lower than, those of silica roofs.

In retrospect, the explanation of this result appears simple. For years, the spalling or peeling of basic brick has been noted and recognized as the major cause of basic roof wear. Examination of used brick showed incipient cracks from $\frac{1}{2}''$ to 2'' behind and parallel to the hot face, as shown in Fig. 2. The development of these cracks is the forerunner of the peeling away of the hot face. This action has been discussed at length (7) (24) (57) (58). However, it is only recently that the cracking has been demonstrated to be principally the result of reversible thermal expansion. Such cracks can be produced in the laboratory merely by repeated heating and cooling of one end of the brick.

hielt man eine der Ofenhitze ausgesetzte Querschnittsfläche des feuerfesten Steines von nur $76 \times 38 \text{ mm}^2$, wie in Abb. 1 dargestellt. Das Ergebnis dieser Änderung war überraschend: Am Ende einer ganzen Ofenreise, wobei die ummantelten Steine mit einer einzigen Blecheinlage vollkommen verbraucht waren und nur mehr eine Dicke von 0—75 mm hatten, war das Feld mit Steinen, welche zwei Einlagen hatten noch 152—254 mm dick. In der Folge zeigten Gewölbe aus Steinen mit zwei Blecheinlagen eine entsprechend erhöhte Lebensdauer und weitere Versuche mit Gewölben aus beiden Steinarten bestätigten die ursprünglichen Ergebnisse.

Vor dem Einsatz der Steine mit zwei Blecheinlagen erzielte man mit den basischen Gewölben etwa die doppelte Lebensdauer eines Gewölbes aus Silikasteinen. Durch zwei Blecheinlagen in den Steinen aber erhöhte sich die Lebensdauer des Gewölbes schlagartig auf das Dreifache und darüber. Diese Verbesserung aber war ausreichend, um die Kosten basischer Gewölbe soweit zu verringern, daß sie sich gleich hoch oder billiger stellten als Gewölbe aus Silikasteinen.

Bei einem Rückblick wird die Erklärung für diese Erfolge einfach: Durch Jahre wurde das Spalling oder Abschälen der basischen Steine beobachtet und als der wesentlichste Faktor für den Gewölbeverschleiß erkannt. Eine Untersuchung in Betrieb gestandener Steine zeigte einsetzende Ribbildung etwa 13 bis 15 mm hinter und parallel zur Feuerseite wie in Abb. 2 dargestellt. Mit der Ausbildung dieser Risse setzte das Schälen der Feuerseite ein. Diese Wirkung ist ausführlich beschrieben worden (7) (24) (57) (58), allerdings ist erst in der jüngsten Zeit nachgewiesen worden, daß diese Risse im wesentlichen durch thermischen Expansionswechsel hervorgerufen wurden. Derartige Risse können im Labor einfach durch wiederholtes Erhitzen und Abkühlen eines Endes des Steines hervorgerufen werden.

Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung dieses Vorganges. Die starken Linien stellen einen basischen Stein, welcher im Ofen eingebaut wurde, vor der Erhitzung dar. Die schwächeren, ununterbrochenen Linien zeigen eine übertriebene Ansicht seiner Form, wenn der Ofen auf Temperatur ist und ein gleichmäßiges Wärmegefälle im Mauerwerk eingetreten ist. Die Kanten des Steines an der Feuerfläche haben sich aus den Stellungen A und B in die Stellungen A_1 und B_1 verschoben. Das Ausmaß der Bewegung hängt vom Ausdehnungskoeffizienten des Steinmaterials, dem Temperaturanstieg und der Entfernung zwischen A bis B ab.

Angenommen, daß die Positionen A_1 und B_1 den Zustand des Steines beim Abstich darstellen, so wird binnen weniger Minuten, während des Chargierens die Ofentemperatur rasch heruntergegangen sein. Die Kanten des Steines an der Feuerseite werden sich dann auf die Lage einstellen, welche durch die Punkte A_2 und B_2 angedeutet ist. Würde man indes mit dem Thermolement die Temperatur des Mauerwerkes an einer Stelle der Linie C—C messen, so würde nur

Fig. 3 is a diagram which illustrates this action. The bold lines represent a basic brick as installed in a furnace before heating. The lighter solid lines show an exaggerated view of its shape when the furnace is hot and a uniform temperature gradient through the refractory has been established. The corners of the brick at the hot face have moved from positions A and B to A_1 and B_1 , respectively. The amount of movement is dependent upon the expansion coefficient of the brick material, the temperature rise and the distance between A and B.

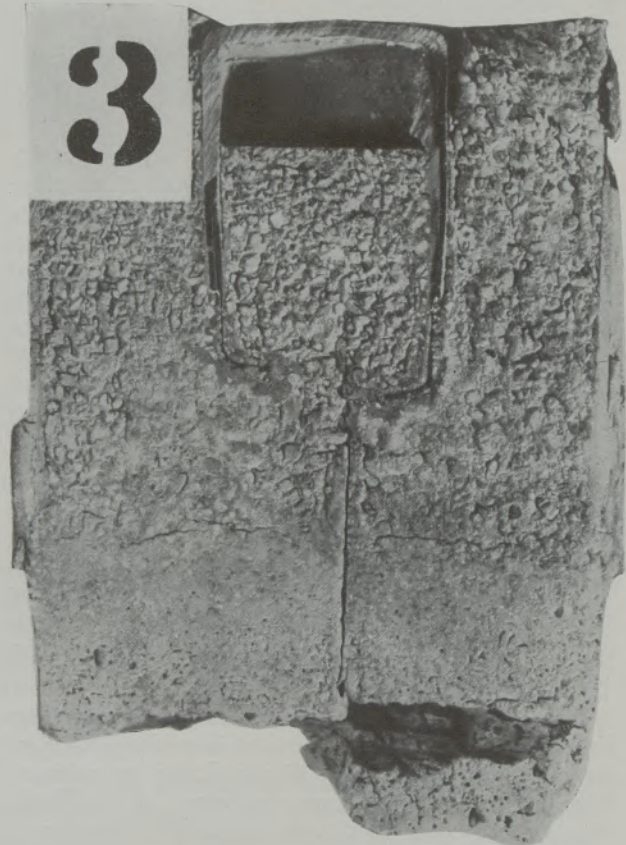


Abb./Fig. 2

Querschnitt durch einen gebrauchten Gewölbestein, mit normaler Ribbildung

Cut section of used basic roof brick showing normal cracks

Assuming that positions A_1 and B_1 represent the condition of the brick at tap, within a few minutes, during charging, the furnace temperature will have dropped sharply. The hot face corners of the brick then try to assume the positions represented by points A_2 and B_2 . However, if a thermocouple were measuring the temperature of the refractory at some position along the line C—C, little or no temperature change would have occurred, because of the lack of time to establish equilibrium conditions. Thus, the edges of the brick at this level would have moved inwardly very little, or not at all. In this event, the hot end of the brick must try to assume the shape represented by the dotted line between

eine geringe oder keine Temperaturänderung meßbar sein, weil die Zeit zur Erreichung eines Temperaturausgleichs noch nicht vorhanden war. Somit würde sich die Kante des Steines an dieser Linie nach innen sehr wenig oder überhaupt nicht bewegt haben. In diesem Falle müßte also die Feuerseite des Steines die Tendenz haben, eine Form gemäß der gestrichelten Linie zwischen den Punkten A_2 und B_2 und den Kanten des Steines an der Linie C—C einzunehmen.

Dieser Vorgang beim Absinken der Ofentemperatur oder der gegenteilige bei steigender Temperatur löst augenscheinlich kräftige Spannungen innerhalb des Steines aus. Diese können in einem gewissen Ausmaß durch einen Riß längs der Linie D—D (oder der in Abb. 2 dargestellten Linie) vermindert werden. Wenn aber der Riß fortschreitet und schließlich die Seitenfläche des Steines erreicht, so kann der davor liegende Teil des Steines abblättern.

Die Auswirkung der Verringerung der Größe der feuerfesten Steine auf ihre Lebensdauer ist verblüffend. So überdauerten zum Beispiel in einem geteilten Versuchs-, „Zebra“-Gewölbe aus blechummantelten Steinen mit zwei Einlagen — wobei 152 mm breite Steine in der einen Hälfte und 114 mm breite Steine in der anderen Gewölbehälfte eingebaut waren — die kleineren Steine die größeren um mehr als 25 %. Dieses Ergebnis wurde erzielt als die Feuerseite des Steines nur von $76 \times 51 \text{ mm}^2$ auf $76 \times 38 \text{ mm}^2$ verringert wurde.

Nebst der Wirkung der verkleinerten Flächen der Steine an der Feuerseite erwiesen sich auch die in den Steinen eingelegten Bleche als vorteilhaft. Der Stahl oxydiert im Betrieb und das Eisenoxyd wird vom Stein aufgenommen. Diese Reaktion scheint die Entwicklung von Abblätterungsrisse hintanzuhalten, was aus Abb. 2 ersichtlich wird. Abb. 4 zeigt dies auch an einem Stein mit zwei Blecheinlagen. Es läßt sich beobachten, daß in Steinen mit zwei Blecheinlagen zwar einige Risse und Haarrisse auftreten, daß sich diese aber weniger leicht fortsetzen, so daß eine geringere Tendenz besteht, daß lose gewordene Teile abfallen.

Abb. 4 zeigt auch, daß das Oxyd der Einlagebleche sich besser verhält als das Oxyd, welches sich an den Ummantungsblechen bildet. Die Blecheinlage ist in innigster Berührung mit dem im Stein vorhandenen Magnesium-Oxyd. Im Betrieb diffundiert der Sauerstoff in den Stein und verbindet sich mit dem Eisen der Blechoberfläche. Das oxydierte Eisen reagiert mit der Magnesia, wobei sich ein Magnesium-Ferrit $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ bildet, und diese Verbindung besitzt zwei sehr erwünschte Eigenschaften. Sie ist sehr hitzebeständig und geht eine feste Lösung mit der kristallinen Magnesia ein, welche noch feuerbeständiger ist. Es tritt keine Volumsvergrößerung der Steine infolge Oxydation der Blecheinlagen auf.

Ummantungsbleche in den Mauerfugen dehnen sich bei der Oxydation aus, weil nur ein Teil der Blechoberfläche mit der Magnesia in Berührung steht. Die nicht mit der Magnesia in Berührung stehenden Teile bilden keinen Magnesium-Ferrit und deshalb wird das Oxyd nur teilweise vom Stein aufgenom-

points A_2 and B_2 and the edges of the brick at line C—C.

This action when the furnace temperature drops, or its reserve when furnace temperature rises, obviously sets up severe stresses within the brick body. These can be alleviated to some extent by the formation of a crack along line D—D, or such as that shown in Fig. 2. When the crack extends itself and finally reaches the edges of the brick, the whole brick section ahead of it is free to peel away.

The effectiveness of decreasing the size of the exposed brick end on service life is striking. For example, in a split zebra roof test of double internal plated brick using 6" wide keys in one-half of the roof and $4\frac{1}{2}$ " wide keys in the other half, the smaller tile outlasted the larger by over 25 %. This result occurred when the decrease in size of the exposed refractory end was only from 3" x 2" to $3" \times 1\frac{1}{2}"$.

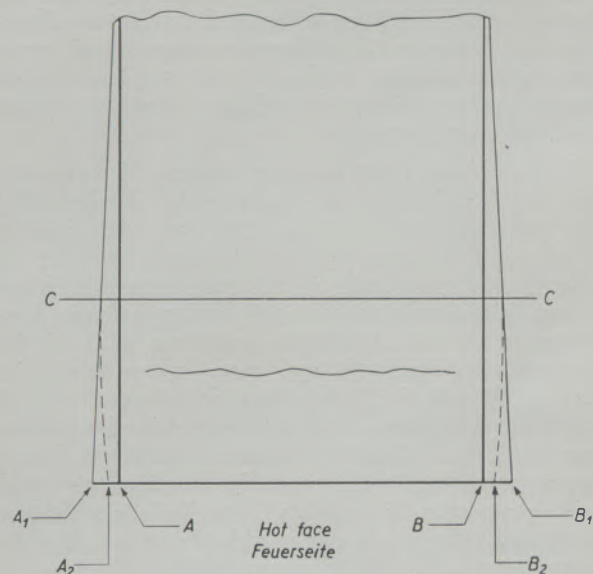


Abb./Fig. 3

Schematische Darstellung des Einflusses umkehrbarer thermischer Expansion auf einen basischen Stein, welcher Temperaturwechsel ausgesetzt ist

Schematic diagram of effect of reversible thermal expansion on a basic brick undergoing temperature change

In addition to the effect of the smaller refractory faces, the presence of steel sheets embedded in the refractory, is helpful. The steel oxides in service and the iron oxide is absorbed by the refractory. This reaction appears to inhibit the development of spall cracks, as can be seen in Fig. 2. Fig. 4 shows this also in double internal plated brick. It will be noticed that while some cracks and fissures do occur in the double internal plated brick, they have less continuity, so that there is much lesser tendency for spalled pieces to peel away.

Fig. 4 also shows that the oxide from internal plates behaves more advantageously than the oxide

men werden. Das nicht aufgenommene Oxyd aber bildet eine Schichte, die viel dicker ist als das ursprüngliche Blech. Durch dieses Wachsen können die benachbarten Steine auseinander gedrängt werden und das kann Anlaß zu einem Wachsen des ganzen Gewölbebogens geben. Dadurch können gewisse konstruktive Schwierigkeiten bei basischen Öfen entstehen. Bei Blecheinlagen aber treten sie nicht auf.

Versuche mit Steinen, welche Innenstege enthalten, an europäischen Gewölben, im Vergleich mit der dort üblichen Art, haben die Vorteile der amerikanischen Steine bewiesen. In einem Falle wurden gebrannte Chrom-Magnesit-Rippensteine mit Furchensteinen, welche Innenstege hatten, verwendet. Die Furchensteine standen an der Feuerseite des Gewölbes während der ganzen Ofenreise hervor. Das Gewölbe aus gebrannten Chrom-Magnesit-Steinen hielt etwa 750 Chargen bis zur ersten Gewölbereparatur aus und die Ofenreise umfaßte normalerweise 900 Chargen. Das Gewölbe, welches zum Teil aus Steinen mit Blecheinlagen bestand, hielt 900 Chargen bis zur ersten Gewölbereparatur aus und ergab eine Ofenreise von mehr als 1250 Chargen. In Europa laufen weitere Versuche mit Steinen, welche Innenstege enthalten.

In der letzten Zeit wurden weitere Verbesserungen an den Steinen mit Innenstegen durchgeführt. Die ursprünglichen Steine mit zwei Innenstegen wurden durch einen Hänger getragen, welcher in einer Ausnehmung oder in ein ausgespartes Loch am kalten Ende des Steines eingriff. Wegen dieser Ausnehmung für die Aufhängevorrichtung endeten die Einlagebleche etwa 76 mm vom kalten Ende des Steines. Wurde der Stein dünn, so entstand ein Riß am Ende des Bleches und die Feuerseite des Steines war verloren. Diesem Übelstand kann Rechnung getragen werden, wenn man die Blecheinlage praktisch genommen bis an das kalte Ende des Steines verlängert. Dabei erweist es sich als notwendig, die Ausnehmung für die Hängevorrichtung kleiner zu machen, damit sie zwischen die Bleche hineinpaßt.

Die Verwendung von Steinen mit Innenstegen beschränkt sich nicht nur auf das Gewölbe. Versuche an anderen Ofenteilen haben gleichfalls übertragende Ergebnisse gebracht. Die basischen Steine mit Innenstegen werden die Lebensdauer jeglichen Mauerwerkes verbessern, in welchem Spalling oder Schälens die Hauptursachen des Verschleißes sind.

Steine mit Blecheinlagen verbessern nicht die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse oder die Wirkung der Schlacke, wenngleich dadurch in manchen Fällen die Möglichkeit gegeben ist, ein chemisch widerstandsfähigeres feuerfestes Material zu verwenden, zum Beispiel eine Mischung mit höherem Magnesitgehalt, welche sonst wegen starkem Spalling unwirtschaftlich wäre. Die blechummantelten Steine mit zwei Einlageblechen bedeuten einen ungeheuren Schritt vorwärts in der Entwicklung der basischen feuerfesten Materialien, indes können sie nicht als „Allheilmittel“ für alle Probleme basischer Steine angesehen werden.

formed from external plates. The internal plate is in intimate contact with the magnesium oxide present in the refractory. In service, oxygen diffuses into the brick and combines with the metallic iron at the surface of the plate. The oxidized iron reacts with magnesia, forming magnesium-ferrite, $MgO \cdot Fe_2O_3$. This compound has two desirable properties.



Abb./Fig. 4

Querschnitt durch einen gebrauchten basischen Gewölbestein mit zwei Innenstegen

Cut section of used double internal plated basic roof brick

It is quite refractory and it forms a solid solution in crystalline magnesia which is still more refractory. No expansion in the volume of the brick occurs due to the oxidation of the internal plates.

External plates in the brickwork joints expand upon oxidation, because only part of the plate surface is in contact with magnesia. The surfaces not in contact with magnesia do not form magnesium ferrite, and as a result, are only partially absorbed

Ein anderer Faktor, der zur Verlängerung der Lebensdauer und Verminderung der Kosten der basischen Gewölbe beigetragen hat, betrifft das Anbringen einer Aufhängevorrichtung an die Steine. Abb. 5 stellt verschiedene dieser Ausführungen dar.

Der links abgebildete Stein weist eine Ausnehmung auf, welche den Hänger aufnimmt. Diese Ausführung hat in verschiedenen basischen Gewölbearten Verbreitung gefunden. Der Stein in der Mitte hat eine Ausnehmung an seinem äußersten Ende. Diese ist nach oben hin durch einen Stahlbügel abgeschlossen, welcher in den Stein eingepreßt wurde. Dadurch wird nur etwas mehr als 25 mm der Stärke des feuerfesten Materials für Tragzwecke verwendet, wodurch mehr feuerfestes Material für den Verschleiß zur Verfügung steht. Diese Art von Aufhängungsvorrichtung steht in Amerika für basische Gewölbe weitverbreitet in Verwendung und sie wird sowohl in Amerika wie auch in Europa für Hängengewölbe vielfach benützt.

Die Steine in Abb. 5, rechts, haben eine Aufhängungsvorrichtung, welche es ermöglicht, die volle Stärke des Gewölbes auszunützen (61). Bei dieser Anordnung ist an der Blechummantelung eine Lasche aus rostfreiem Stahl vorgesehen, in deren Ende ein Schlitz ausgestanzt wurde. Dieses Ende ist auf die Endfläche des Steines zurückgebogen und dieser wird in diesem Zustand zum Versand gebracht. Beim Einbau aber wird diese Lasche in die Position gebogen, welche in Abb. 5 dargestellt ist.

Die Anbringung dieser Lasche muß aber nicht notwendigerweise eine Blechummantelung zur Voraussetzung haben. Das Metall, welches aus dem Schlitz herausgestanzt wurde, kann als Finger oder als Lasche dienen und im Stein eingeformt werden. Diese Befestigung ist ausreichend, um das Gewicht des Steines zu tragen.

Die Vorteile dieser Laschenanordnung zum Aufhängen liegen in einer zusätzlich verwertbaren Steinlänge. Mit Laschensteinen läßt sich überdies auch leichter reparieren. Die Laschensteine hängen paarweise an einer Aufhängungsvorrichtung, ohne daß Draht oder ein Zusammenbinden erforderlich wäre.

Die ersten Laschen wurden aus gewöhnlichem Blech angefertigt. Gegen das Ende der Ofenreise sind indes Schwierigkeiten durch Oxydation der Laschen aufgetreten. In der Folge hat man sie aus zunderbeständigem Stahl hergestellt und seither gab es damit keine weiteren Schwierigkeiten. Die Ersparnisse, welche sich durch die größere Ausnutzungsmöglichkeit der Laschensteine ergaben, wirkten sich vorteilhaft auf die gesamte Gewölbekonstruktion aus. Manche Ausführungen sehen die Verwendung dieser Steinart auch für „basic ends“ und andere aufgehängte Mauerwerksteile vor.

In Zusammenfassung dieser Ausführungen über die basischen Gewölbesteine sei festgestellt, daß derzeit basische Steine zur Verfügung stehen, welche ausgezeichnete Leistungen aufweisen. Hinsichtlich der Gewölbesteine gibt es noch mancherlei Möglichkeiten, und diesbezügliche Forschungsarbeiten sind im Gange. Es besteht aber andererseits kein Grund,

by the brick. The unabsorbed oxide forms a layer which is much thicker than the original steel. This section can push adjacent bricks apart and cause an entire roof to grow. This can cause some structural difficulties in basic installations. Internal plates do not cause such effects.

Trials of internal plated brick in roofs in Europe in comparison with their normal practice, have demonstrated the advantages of the internal plated brick. In one instance, burned chrome-magnesite brick ribs were used with internal plated brick valleys. The valley brick protruded from the hot face of the roof throughout the furnace campaign. With all burned chrome-magnesite brick, about 750 heats to the first patch and about 900 heat campaigns were normally obtained. The partial internal plated roof gave over 900 heats to the first patch and a total campaign of over 1250 heats. Further trials of internal plated brick in Europe are in progress.

Recently a further improvement in internal plating has been developed. The original double internal plated brick were suspended by means of a hanger which engaged a recess or hole molded in the cold end of the brick. Because of this hanger recess, the internal plates terminated about three inches from the cold end of the brick. When the brick became thin, a crack developed at the end of the plates and the hot face of the brick was lost. The defect can be corrected by making the internal plates extend practically to the cold end of the brick. This requires making the hanger recess smaller to fit between the plates.

The use of the internal plated brick is not limited to the roof. Trials in other locations have also yielded superior results. Internal plated basic brick can be expected to improve the life of all structures in which spalling or peeling of the brick is the major cause of wear.

Internal plated brick do not improve resistance to chemical or slag attack, although in some instances they may permit the use of a more chemically resistant refractory, for example, a composition higher in magnesia, that otherwise would be unsatisfactory because of spalling. Double internal plated brick represent a tremendous stride forward in the development of basic refractories, but they cannot be regarded as a panacea for all basic brick problems.

Another item of brick shape which has contributed to increased life and lower costs of suspended basic roofs concerns the provision for attaching a hanger to the brick. Fig. 5 shows three brick with different hanger accommodations.

The brick at the left consists of a socket within the brick body that will accept a hanger casting. This type has been used in several American basic roofs.

The brick in the center has a socket at the extreme end of the brick. This socket is closed at the top by means of a steel clip pressed into the brick body. Thus, only slightly over one inch of the refractory thickness is used to provide support and more wearing refractory is available. This type of hanger

auf zukünftige Entwicklungen der feuerfesten Steine zu warten, bevor man nicht die heutigen Möglichkeiten des ganzbasischen Ofens voll ausgenützt hat.

Feuerfeste Materialien für Vorder- und Rückwände

Die Vorderwand des ganzbasischen Martinofens bildete immer ein besonders kritisches Problem. Sie muß in ihrem Unterteil schwerem Schlackenangriff Widerstand leisten und in ihrem oberen Teil mäßiges bis heftiges Spalling neben mechanischer Abnutzung aushalten. Davon ist der Schlackenangriff, durch welchen Unterwaschungen hervorgerufen werden, der gefährlichste.

Bis heute ist es noch nicht gelungen, ein feuerfestes Material zu finden, welches den Anforderungen an eine Vorderwand im ganzbasischen Ofen ohne Hilfsmittel gewachsen wäre. Als ein derartiges Hilfsmittel kann eine wohldurchdachte Wasserkühlung angesehen werden. Kühlrohre oder Wasserkästen, in entsprechenden Abständen im Unterteil

accomodation has been widely used in basic roofs in America, and has also been used extensively in suspended basic end structures both here and abroad.

The brick on the right in Fig. 5 shows a means of hanger accommodation which permits the full thickness of the roof to be usable refractory (61). In this arrangement the steel casing is provided with an angle of stainless steel so that one flange of the angle or tab, in which a slot has been punched, lies along one end of the brick. The brick is manufactured and shipped with the tab in this position, but when ready for installation in the furnace, the tab is bent up to the position shown in Fig. 5.

The attachment of the tab to the brick is not dependent on the external plating. The metal from the punched slot becomes a finger or lug which is molded into the brick body. This alone is sufficient to carry the weight of the brick.

The advantages of the tab hanging arrangement lie in the additional usable brick provided. Tab brick also are easier to use in patching. Two tab brick

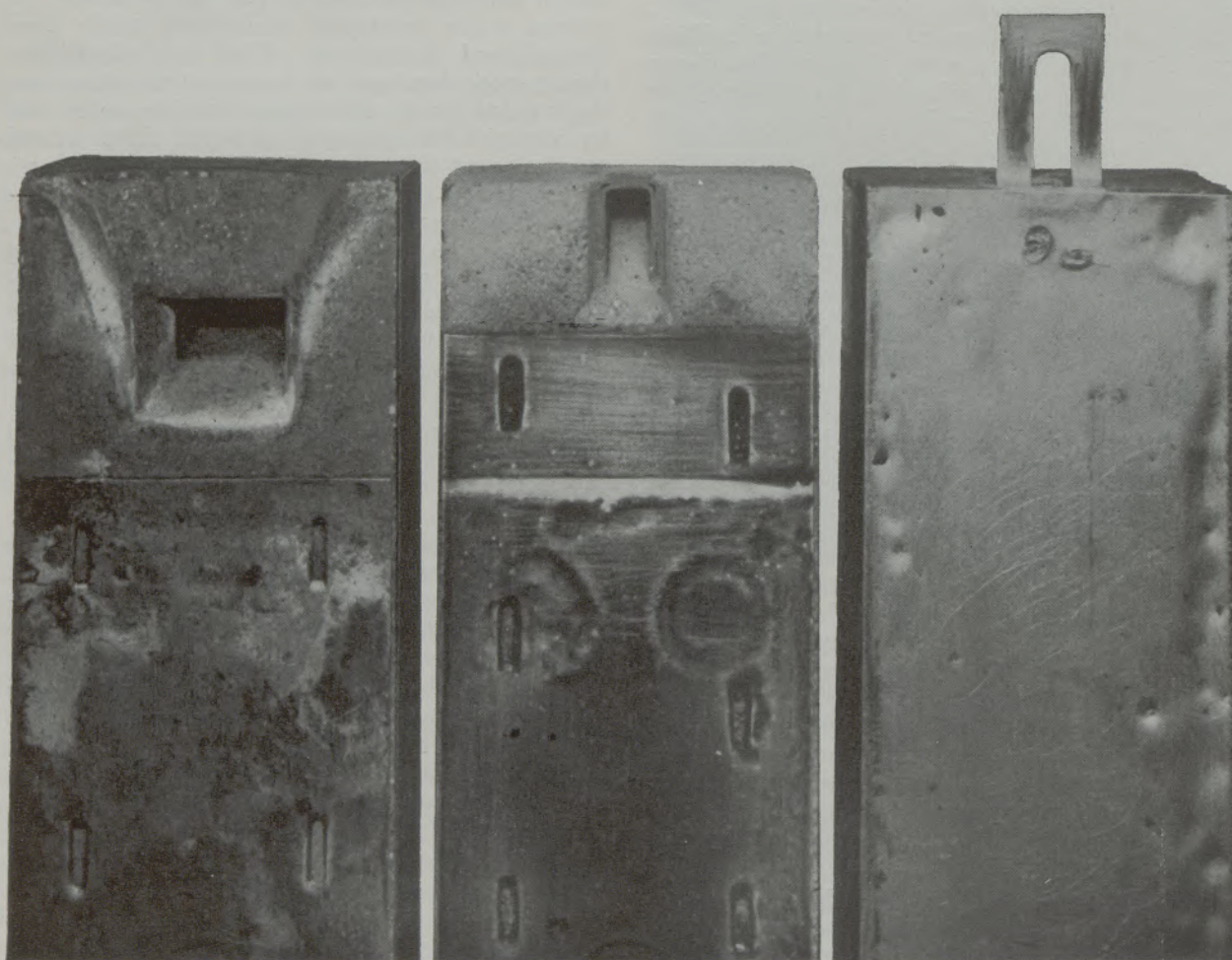


Abb./Fig. 5

Verschiedene Aufhängevorrichtungen für basische Gewölbehängesteine
Various hanger accommodations for suspended basic roof tile

der Wand in der Nähe der Schlackenlinie, und jener Teile, welche Spritzern ausgesetzt sind, können die Lebensdauer der Vorderwand verdoppeln oder verdreifachen.

Wasserkühlung wird für ganzbasische Öfen empfohlen. Sie wird in Europa normalerweise benützt und hat Eingang bei praktisch allen amerikanischen ganzbasischen Öfen gefunden. Wassergekühlte Widerlager und in manchen Fällen auch Wasserkühlung im oberen Teil der Rückwand haben sich auch als vorteilhaft erwiesen. Wird Wasserkühlung nicht angewendet, so hat die reichliche Verwendung von relativ schweren Eisenblecheinlagen (5—6 mm) in jeder Fuge, oder abwechselnd sowohl in der Vorderwand wie Rückwand die Lebensdauer schon vielfach verbessert. Wird dieser Ausweg gewählt, so sollen die Bleche so weit über die kalten Enden hinausstehen, daß sie mit der Eisenkonstruktion des Ofens in gleicher Linie stehen. Sie wirken dann wie Kühlrippen zur Kühlung des Mauerwerkes, sind aber nicht annähernd so wirksam wie die Wasserkühlung.

Die feuerfesten Materialien, welche sich in Vorder- und Rückwänden bewährt haben — mit oder ohne die beschriebenen Kühlvorrichtungen — sind die chemisch gebundenen ummantelten Magnesit-Chrom- oder Chrom-Magnesit-Steinarten. Doppelte Blecheinlagen in den Steinen haben in manchen Fällen die Lebensdauer verbessert, aber an dieser Stelle des Ofens bringen sie wenig Vorteile hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegen Schlackeneinwirkung. Für die Pfeiler der Vorderwände ganzbasischer Öfen aber wird Wasserkühlung als die geeignetste Lösung des Problems empfohlen.

Feuerfestes Material für „basic ends“

Mit Ausnahme der rasch zunehmenden Verwendung von Steinen mit Innenblechen für die „basic ends“ — sowohl in Hängekonstruktion wie auch in gewöhnlicher Bauweise — hat die Verwendung der feuerfesten Materialien in den „basic ends“ seit einiger Zeit keine Veränderung erfahren. Einige wenige Werke ziehen gebrannte Chrom-Magnesium-Steine für gewisse Teile der Hängekonstruktionen vor, aber mehr als 80% der Hängesteine in „basic ends“ sind blechummantelte, chemisch gebundene Chrom-Magnesit- oder Magnesit-Chrom-Steine. Die gleichen Steine werden nahezu überall für nicht aufgehängte Teile verwendet. Gelegentlich eines Vergleiches in jüngster Zeit zeigte es sich, daß derartige Steine in den Wänden über Hüttenflur nach 250 Chargen noch in gutem Zustand waren, und daß der Betrieb weitergehen konnte, während an einem Ofen ähnlicher Art in derselben Hütte gebrannte Chrom-Magnesit-Steine schon vor 200 Chargen repariert und kurz darauf zur Gänze ausgewechselt werden mußten. Im großen Durchschnitt läßt sich behaupten, daß bei Zusammenfassung aufgehängter und nicht aufgehängter Steine mehr als 90% aller Steine in den „basic ends“ nicht gebrannt und mit Blech ummantelt waren.

hang automatically from one hanger without wiring or strapping them together.

The first tabs were made of common steel. Near the end of the runs of these roofs, some difficulties were encountered from oxidation of the tabs. Since then, to avoid oxidation, the tabs have been made of stainless steel and no difficulty has been experienced. The economies provided by the greater usable thickness with tab brick are favorable for roof construction. Some designs also incorporate their use in basic ends and other supported walls.

Summarizing this discussion of basic roof refractories, there now are available basic brick which yield good service. Some further improvements may be possible in roof refractories, and experimental work of this sort is in progress. However, there is no need to wait for further development of refractories before capitalizing on the advantages of the all-basic-furnace.

Refractories for front and back walls

One of the more troublesome refractory areas in the all-basic furnace has been the front wall. This area must withstand severe slagging conditions in the lower sections, moderate to severe spalling conditions in the upper section, and severe mechanical abrasion. Of these, the slagging condition which causes undercutting, appears to be the worst offender.

To date, no refractory has been found which will withstand front wall service in all-basic furnaces without assistance. Such assistance is possible through judicious use of water cooling. Water-cooled coils or cooling boxes, properly spaced in the lower sections of the wall close to the slag line and in the splash area, can double or triple front wall life.

This practice is recommended for all-basic furnaces. It is commonly used in Europe and has found application in virtually all of the all-basic furnaces in this country. Water-cooled skewbacks and, in some cases, in the upper parts of the back walls, have frequently been found advantageous also.

When water-cooling is not used, the extensive use of relatively heavy (3/16" to 1/4") steel plates in every bed joint, or in alternate joints of both front and back walls, frequently improves life. When this is done, the plates extend outward from the cold face of the wall to tie with the furnace frame. They then act as radiators to cool the wall. They are not nearly as effective as water-cooling.

The refractories which serve best in front and back walls, with or without the cooling described, are of the chemically bonded, plated, magnesite-chrome or chrome-magnesite varieties. Double internal plating of brick has improved life in a few cases, but in these areas it offers little advantage in resistance to slag action. Water-cooling is recommended for the front wall piers of all-basic furnaces as the most likely solution to this problem.

Feuerfeste Materialien für Gitterungen

Bei der Besprechung des feuerfesten Materials für ganzbasische Öfen dürfen die basischen Gittersteine nicht unberücksichtigt bleiben, wengleich sie ein neues Gebiet der Verwendung basischen Materials darstellen. Ihre Verwendung setzte bei Glaswannen im Jahre 1933 (59) ein. Die basischen Gittersteine erwiesen sich den früher benützten Silikasteinen gegenüber durchwegs überlegen. Daher hat sich bei Glaswannen die Verwendung basischen Materials für Brenner, Gitterkammern und Gittersteine nahezu überall durchgesetzt. Dies führte zur Verwendung basischer Gittersteine in den europäischen Glasfabriken. Sowohl in Europa wie in Amerika sind umfangreiche Versuche bezüglich der SMO-Regeneratoren (60) (61) (62) im Gange.

Auf Grund der heutigen Erkenntnisse hat es den Anschein, daß sich basische Gittersteine in den oberen Gitterlagen der Regeneratoren rasch bezahlt machen, weil dort die Schamottesteine rasch erweichen oder schmelzen. Indes können wesentliche Vorteile durch eine Neukonstruktion des Gittersystems erzielt werden, wenn man die Eigenschaften der basischen feuerfesten Steine dazu benützt, um höhere Luftvorwärmung zu erzielen. Diese Frage wird in einem späteren Kapitel behandelt.

Bewegt sich die Temperatur in niedrigeren Bereichen, so bringt beinahe jeder basische Stein gute Ergebnisse. Bei höheren Temperaturen kann aber eine Reaktion zwischen dem Eisenoxydstaub und dem Chromerz ein Wachstum der Chromkörner verursachen und dabei Kräfte auslösen, welche eine Zerstörung der chromhaltigen Steine herbeiführen können. Wenn beträchtliche Temperaturschwankungen auftreten, so tritt bei zu hart gebrannten und besonders druckfesten Steinen die Tendenz auf, in Würfel zu zerfallen, und zwar wegen der Schwierigkeit zufolge der Größe der Steine den thermischen Ausdehnungsverhältnissen Rechnung zu tragen. Andererseits bringen Steine, welche weich und schwammig sind, beim Wiedergebrauch Schwierigkeiten bei der Handhabung mit sich.

Es wurden viele reguläre Steine und Versuchssteine ausprobiert. Die meisten sollten einen Kompromiß der oberwähnten Verschleißverhältnisse darstellen. Manche erwiesen sich als aussichtsreich, aber ein Stein, welcher der Vielartigkeit der Bedingungen in verschiedenen Gitterungen am besten entspräche, muß erst entwickelt werden.

Ein derartiger Stein kann vielleicht ein chemisch gebundener Stein mit hohem Magnesiumgehalt sein, der kein oder nur wenig Chrom enthält; er müßte so gebunden sein, daß er für die Handhabung nach seiner Verwendung noch genügend fest ist, andererseits aber eine entsprechend niedrige Warmfestigkeit aufweist, damit durch die Härte keine Ribbildung infolge des dauernden Temperaturwechsels entsteht. Steine, welche allen diesen Anforderungen entsprechen, sind derzeit im Versuchsstadium, es sind aber noch weitere Betriebserfahrungen nötig um ihre Vorteile aufzuzeigen.

Refractories for basic ends

Other than the rapidly increasing use of internal plated brick in basic end, suspended and unsuspended sections, the refractory usage in basic ends has not changed for some time. A few plants prefer burned chrome-magnesite brick for some portions of the suspended sections, but over 80% of the suspended brick in basic ends are steel-clad, chemically bonded, chrome-magnesite or magnesite-chrome brick. The same brick are used almost universally in the unsuspended sections. In a recent comparison, such brick in the end walls above the floor, were in good shape after 250 heats and were continuing in service, while on a similar furnace in the same shop burned chrome-magnesite brick had to be patched before 200 heats, and completely replaced shortly thereafter. Overall, including both suspended and unsuspended brick, it appears that well over 90% of basic brick in end structures are of the unburned, plated variety.

Refractories for checkers

Any discussion of all-basic furnace refractories would not be complete without mention of basic checkers. This is a relatively new field for basic refractories. The use of basic checker brick began in glass melting tanks in 1933 (59). The basic brick were much superior to the siliceous material formerly used. As a result, the ports, checker chamber and checkers themselves have become basic for most glass tank usage. This has led to the use of basic checkers in European glass plants. Extensive trials, both in Europe and the United States, are in progress for open hearth regenerators (60) (61) (62).

From experience to date, it appears that basic brick pay for themselves in the upper courses of regenerators where fireclay brick are rapidly fluxed or melted. However, greater advantage is possible through re-design of checker systems utilizing the properties of basic refractories, to obtain higher air preheat. This subject is discussed further in a later section.

Almost any basic brick appears to give good service in checkers if the temperatures are in the low range. At higher temperatures, however, reaction between iron oxide dusts and chrome ore can cause growth of the chrome grains and set up forces which can cause failure of brick containing chrome. When temperature fluctuations are great, burned brick that are too hard and strong tend to crack into cubes because of their difficulty in adjusting to size changes caused by thermal expansion and contraction. Yet, brick which are soft and punky are difficult to rehandle after use.

Many regular and experimental brick are being tried. Most of these have been selected for trial on the basis of compromise between various of the above-mentioned wearing characteristics. Several of these brick show promise, but the brick which will best meet the variety of conditions in different checkers, has yet to be determined.

Die Konstruktion ganzbasischer Siemens-Martin-Öfen

Jede Konstruktion muß den Anforderungen entsprechen, die an die verschiedenen Teile gestellt werden. Wird der Werkstoff, welcher zur Herstellung benützt wurde, geändert, so muß häufig auch die Konstruktion geändert werden. Manchmal können auch mehrere Entwürfe befriedigen, gewöhnlich aber entspricht ein Entwurf den Anforderungen am besten.

Das ist ungefähr die heutige Situation hinsichtlich der basischen Gewölbekonstruktion. Es wurden fünf verschiedenartige Typen entwickelt, die auch augenblicklich in Betrieb stehen. Auf den ersten Blick erscheinen sie radikal verschieden, bei genauerem Studium aber ergibt sich, daß jede von ihnen gewisse Konstruktionseigenheiten aufweist, welche für die Verwendung basischen Materials wesentlich sind. Dennoch aber erzielt man mit einigen dieser Konstruktionen bessere Resultate als mit den anderen.

Um die verschiedenen Konstruktionen mit den anderen zu vergleichen, ist es nötig, die ausschlaggebenden Bedingungen aufzuzählen, die erfüllt werden müssen. Diese Konstruktionsdetails haben sich mit der fortschreitenden Entwicklung des Ofenbaues ergeben. Einige davon wurden erst in jüngster Zeit entdeckt, sie wurden in der früheren Entwicklung nicht berücksichtigt. Es werden daher die wesentlichen Eigenheiten, welche für die Bauweise eines guten basischen Ofens zu berücksichtigen sind, besprochen, ohne den historischen Entwicklungsgang einzuhalten. In der Folge werden die verschiedenen heute benutzten Konstruktionen miteinander verglichen von dem Gesichtspunkt aus, ob sie den Anforderungen entsprechen.

Richtlinien für gute Bauweise

Ein Siemens-Martin-Ofen muß sich leicht bauen und reparieren lassen. Überdies soll bei basischen Öfen ein Minimum an Druckbeanspruchung der feuerfesten Steine auftreten nebst einem Minimum von Bewegung eines beliebigen Punktes der feuerfesten Auskleidung. Das kann erreicht werden durch die richtige Art der Aufhängung, durch die Ausschaltung oder Einschränkung von Abtreppungen, durch Vorkehrungen für richtige Ausdehnungsmöglichkeiten und die entsprechenden Maßnahmen für das Wachsen des Gewölbes, welches durch die in den Fugen eingelegten Bleche verursacht wird.

Aufhängung

Die Aufhängung eines basischen SM-Ofengewölbes ist ein Hilfsmittel, um das größere Gewicht der feuerfesten Steine zu tragen und um zu verhindern, daß die durch dieses Gewicht ausgelösten Schubkräfte an der Feuerseite der Steine angreifen. Immerhin aber kann auf die Aufhängung verzichtet werden, falls es gelingt, diese Kräfte auf einen kalten Teil des Steinmauerwerkes zu beschränken. Aus diesem Grunde ist die Aufhängung jedes einzelnen Steines auch nicht eine strikte Forderung. Das trifft besonders für die Endpartien zu, wo die Aufhängung sowohl der Form-

Such a brick is apt to be a chemically bonded brick of high magnesia content free of or low in chrome content, and so bonded that it will have sufficient strength after heating to permit handling, but sufficiently low in hot strength that its rigidity will not cause it to crack up under constant thermal changes. Brick intended to have just such properties are under test, but further experience is needed to demonstrate their advantage.

The Construction of All-Basic Open Hearth Furnaces

Any structure should be designed according to the attributes and limitations of its component parts. When the material used to make the structure is changed, frequently, the design should be changed also. Sometimes, different designs will work, but usually one design is better suited to fulfill the requirements.

This is the present situation in basic roof construction. Some five different designs have been developed and are presently used. At first glance they appear radically different but, upon study, it is found that each provides certain critical structural characteristics which are essential to the use of basic refractories. However, some of these designs work better than others.

To compare the various structures, it is necessary to list the critical features they must provide. These items of construction have been identified as progress has been made in design development. Some were discovered fairly recently and were not considered in earlier developments. Therefore, instead of presenting a chronological story of design development, the features, believed to be necessary in good basic furnace design, are discussed without reference to their discovery. Subsequently the various designs presently used will be compared as to their capabilities for meeting the requirements.

Principles of good design

Any open hearth structure must be capable of easy erection and repair. In addition, for basic furnaces, the structure should provide for a minimum of compressive-force applied to the refractories and a minimum of movement of any given point on the hot face of the refractory. This can be done by proper use of suspension, by elimination or minimization of corbels, by providing proper expansion allowance and proper provisions for roof growth which results from late oxidation in the joints.

Suspension

Suspension is helpful in basic open hearth roof construction to help carry the greater weight of the refractories and to prevent the thrusts developed by this weight from being applied to the hot face of the brick. However, if the thrust can be confined to the cold part of the brick structure, the suspension can be eliminated. Because of this, the suspension of every brick is not a requirement. This is parti-

gebung wegen, wie auch aus konstruktiven Gründen angewendet wird. Beim basischen Gewölbe bietet eine volle Aufhängung mehrere Vorteile, sowohl hinsichtlich der Stützung der Steine, damit ein geringerer Gewölbeschub auftritt, wie auch eine Sicherung dagegen, daß das Gewölbe einstürzen könnte. Teilaufhängungen ergeben zwar die gewünschte Stützung, aber nicht die gleiche Sicherheit bezüglich der Stabilität des Gewölbes. Bei allen großen Gewölben ist der geringe Mehrpreis einer vollständigen Aufhängung gegenüber einer Teilaufhängung mehr als gerechtfertigt.

Abtreppungen

Abtreppungen auf der Feuerseite einer Auskleidung lösen Schubspannungen in den heißen Steinenden aus. Abb. 6 gibt eine schematische Darstellung dieser Wirkung.

Bei einer idealen Bauweise müßten Abtreppungen vollkommen ausgeschaltet werden. Das kann beim Gewölbebogen dadurch erreicht werden, daß man keilförmige Steine bei richtiger Bogenform verwendet. Dennoch sind in der Längsrichtung des Ofens Abtreppungen manchmal unvermeidlich. Stößt man auf derartige Verhältnisse, dann sollten die Abtreppungen aus so kleinen Steinen als möglich ausgeführt werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß Bogengewölbe, welche über Lehrbögen gemauert wurden, viel gleichmäßigere Oberflächen aufweisen, wie jene, welche an der Eisenarmierung des Ofens hängend ohne Lehrbögen gebaut wurden.

Ausdehnung

Der bedeutende Einfluß der Wärmeausdehnung und der darauf folgenden Zusammenziehung wurde bereits besprochen. Es ist somit einleuchtend, daß die sich addierenden Wirkungen dieser Bewegungen auch einen ausschlaggebenden Einfluß auf die gesamte Lebensdauer haben werden.

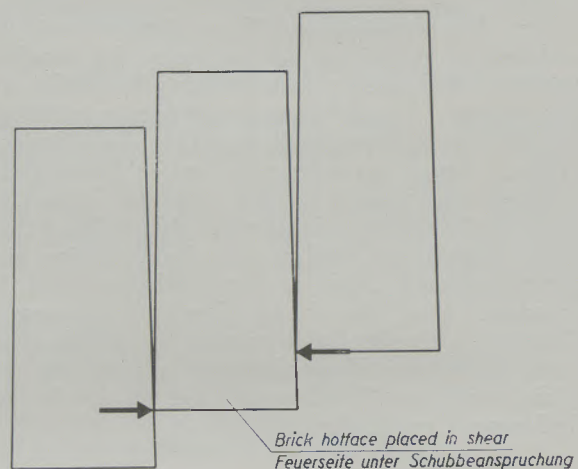
Die vollkommenste Berücksichtigung dieser Ausdehnung wäre dann gegeben, wenn für jeden Stein der notwendige Platz zur Ausdehnung vorgesehen wäre. Dadurch würde überdies dem Unterschied zwischen der Ausdehnung an der Feuerseite und am kalten Ende eines Steines Rechnung getragen. Derartige Vorkehrungen würden sich aber so umfangreich gestalten, daß sie undurchführbar würden. Eine andere Forderung lautet, daß die Dehnfugen nicht übermäßig groß sein sollen. Das ist notwendig, um Gasverluste durch die Fugen zu vermeiden; überdies hat es sich herausgestellt, daß zu große Fugen einen raschen Verschleiß der Steine mit sich bringen.

Der Ausdehnung wurde auf verschiedene Weise Rechnung getragen, wobei man das Idealziel auf verschiedenen Wegen zu erreichen trachtete. Eine weit verbreitete Maßnahme zur Aufnahme der Wärmeausdehnung bildet die sogenannte „Blockanordnung“. Es werden dabei Dehnfugen von etwa 13 mm Breite, in welchen sich Distanzstücke befinden, um den Flammen- oder Luftdurchtritt einzuschränken, etwa alle 600 mm in beiden Richtungen vorgesehen. Ins-

cularly true in furnace ends where suspension is used as much for design advantages as for structural reasons. With basic roofs, complete suspension offers several advantages both in supporting the brick so that there is little roof thrust and insuring that the roof will not fall in. Partial suspensions provide the required support but do not offer equal insurance of structural stability. The slightly extra cost of full suspension over partial suspension arrangements is more than warranted for all large roof installations.

Corbelling

Corbels on the hot face of a structure cause shearing stress to be applied to the hot end of the corbelled brick. Fig. 6 shows a schematic diagram of this action.



Arrows show forces resulting from thermal expansion
Pfeile zeigen die durch Wärmedehnung hervorgerufenen Kräfte

Abb./Fig. 6

Übertriebene schematische Darstellung der Schubbeanspruchung, welche durch Wärmeausdehnung in den Abtreppungen eines basischen Gewölbes entsteht

Exaggerated diagram of shearing stress resulting from thermal expansion in corbelled sections of a basic roof

The ideal arrangement would eliminate corbels completely. This can be done across an arch by using keyshaped brick in a true radial arch shape. However, some corbels are occasionally necessary along the length of the furnace. When this condition exists, the corbels should be of minimum possible size. In this connection, it should be mentioned that arched roofs built on centers have much more uniformity of surface than do those which are hung from the furnace steelwork without centers.

Expansion

The importance of the effects of thermal expansion and contraction on individual brick has already been described. It is only logical that the cumulative

gesamt sollen etwa 2% Ausdehnung berücksichtigt werden. Abb. 7 gibt eine schematische Darstellung des Abschlusses einer derartigen Fuge. Es ist dabei zu beachten, daß sich die Fuge nur an der Feuerseite schließt. Somit muß sich auch jeder auf das Gewölbe ausgeübte Druck an der Feuerseite auswirken, wo der Stein am schwächsten ist. Ein weiterer Nachteil dieser Art von Fuge besteht darin, daß der Anschlußstein, ein verhältnismäßig großes Stück bewegt werden muß, um die Fuge zu schließen. Dieses Ausmaß an Bewegung der Feuerseite, ohne die entsprechende Bewegung des kalten Endes kann leicht eine Zerstörung und ein Spalling an der Feuerseite hervorrufen. Angesichts dieser Umstände ist zu beachten: Wird Blockanordnung gewählt, so sind mehrere kleine Fugen einigen wenigen größeren Fugen vorzuziehen.

Eine weitere Art der Maßnahmen für die Wärmeausdehnung besteht darin, daß man ein Drahtnetz im Bogen quer über den Ofen zwischen die Steinscharen einlegt. Die Maschenweite beträgt meistens etwa 6 mm und die Drahtstärke etwa 1 mm. Das Drahtnetz ersetzt die Stahlblecheinlagen in den Fugen und dient auch noch für andere Zwecke außer dem, die Wärmeausdehnung aufzunehmen; auf alle Fälle aber ist die Ausdehnungsmöglichkeit, welche dadurch geschaffen wird, ein wichtiger Teil seiner Funktion.

Die volle Fugenbreite ist gleich dem doppelten Drahtdurchmesser. Die Stelle jedoch, an welcher sich die Drähte kreuzen, macht nur eine sehr kleine Fläche in der Fuge aus. Im Betrieb oxydiert der Draht, das Oxyd schmilzt in der Nähe der Feuerseite. Hinter dieser Zone, also in einem Zwischenbereich, können an den Stellen, wo sich die Drähte kreuzen, die Oxyde zusammengedrückt werden, was einer weiteren Ausdehnungsmöglichkeit gleichkommt. Währenddessen hält aber der nicht oxydierte Teil des Drahtnetzes die Fugen in seiner Gesamtstärke offen. Diese Art von Fuge erfüllt ihren Zweck, indem sie eine Ausdehnung ermöglicht, aber das Fehlen des Ummanntungsbleches in der Fuge erweist sich als schädlich für die Lebensdauer des Steines.

Eine dritte Type der Ausdehnungsvorrichtung bei basischen Gewölben in der Querrichtung der Gewölbe bildet die Benützung wasserfester Isolierplatten an den beiden Widerlagern. Dieses Verfahren wurde für Gewölbe aus Silikasteinen ausgebildet. Bei basischen Gewölben wird ungefähr ein Prozent der gesamten Gewölbebogenlänge durch derartige Holzeinlagen ausgefüllt; sie werden auf beide Widerlager gleichmäßig aufgeteilt.

Im Betrieb werden dann die Isolierbrettchen nächst der Feuerseite zerstört, aber sie verkohlen nur und werden in einem gewissen Ausmaß in der Nähe der kalten Enden zusammengedrückt. Auf diese Weise entsteht eine größere Ausdehnungsmöglichkeit an der Feuerseite, während die kalten Enden abgestützt bleiben.

Vor einiger Zeit wurde dieses Verfahren, Ausdehnungsmöglichkeiten zu schaffen, durch ein anderes ersetzt, bei welchem etwa 0.75% der gesamten

effect of these movements should also have major effect upon overall life.

The best arrangement for expansion allowance would provide necessary space for the expansion of each brick. In addition, it would provide for the difference in expansion at the hot face and the cold face of each brick. However, such provision would be so elaborate that it would be impractical. Another requirement is that the expansion allowance should not be overly large. This is necessary to prevent gas flow through the joints. Also it has been found that too large joints cause rapid wear.

Expansion provisions have been made in a number of ways which vary in approach to the ideal arrangement. One extensively used expansion provision has been the so-called "block" arrangement. Expansion joints about $\frac{1}{2}$ " wide, filled with spacers to decrease air or flame penetration, are provided about every two feet in both directions for a total allowance of about 2%. Fig. 7 shows a schematic

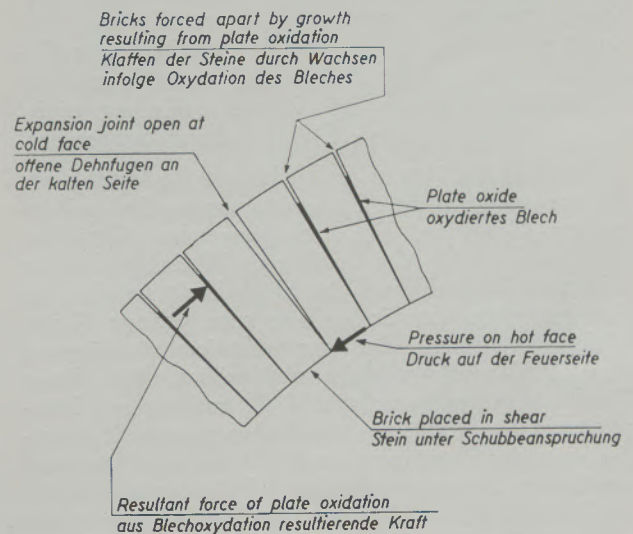


Abb./Fig. 7

Übertriebene schematische Darstellung der Schubbeanspruchung, welche durch Dehnfugen in basischen Gewölben entsteht
Exaggerated diagram of shearing stress set up by expansion joints in basic arches

diagram of the closing of such a joint. Note that only the hot end of the joint closes. Thus, any pressure exerted on the roof must apply at the hot face where the brick is weakest. Another disadvantage of this type joint is that the brick adjacent to it must be moved a comparatively substantial distance to close the joint. This amount of movement of the hot face without corresponding movement of the cold face can easily cause tearing and peeling of the hot face. In view of all these things, if block joints are to be used, many small joints are preferable to a few larger ones.

Another type of expansion allowance is provided by inserting wire gauze between brick in a ring across

Bogenlänge des Gewölbes durch dünne Asbesteinlagen in jeder zweiten Fuge an der Feuerseite in einer Höhe von etwa 50 mm ausgefüllt wird. Dadurch wird eine Ausdehnungsmöglichkeit an der Feuerseite, aber keine am kalten Ende des Steines vorgesehen. Diese Art der Expansionsmethode ist in Abb. 8 dargestellt. Eine Kombination der Isolierplatten an den Widerlagern mit den Asbesteinlagen zwischen den Enden der Steine der Feuerseite hat sich als überaus befriedigend erwiesen. Trotzdem sich bei einem derartigen Gewölbe die Widerlager frei bewegen können, ist wenig oder keine Bewegung des Gewölbes zu beobachten gewesen.

Widerlagerträger mit Pufferfedern

Konstruktive Maßnahmen für das Wachsen der Gewölbobogenlänge infolge Oxydation der Einlagebleche in den Fugen bestehen aus einer Aufhängung des Widerlagerträgers des Gewölbes und einer seitlichen Abstützung durch Pufferfedern. Die Federabstützung ist derart beschaffen, daß der im Gewölbe auftretende Schub innerhalb vorher festgelegter Grenzen einreguliert werden kann. Für das Wachsen des Gewölbes in der Längsrichtung sind keine besonderen Vorkehrungen wegen der Wärmeausdehnung nötig, es werden aber größere Dehnungsfugen vorgesehen.

Die Federabstützung der Widerlager bedeutet einen weiteren wesentlichen Punkt zugunsten des freihängenden Gewölbes. Bei frei hängenden Gewölben kann man mit sehr niedrigen Widerlagerdrücken arbeiten. Dadurch wird die Möglichkeit gegeben, an der Feuerseite der Steine nur sehr geringe Kräfte wirken zu lassen. Bei nur teilweiser Aufhängung sind die Widerlagerdrücke viel größer. Wo dieses Verfahren angewendet wird (66), mußten erst komplizierte und schwierige Maßnahmen getroffen werden, um das Gewölbe in seiner Lage zu halten und um es am Steigen zu hindern. Würde man ein beträchtliches Steigen des Gewölbes zulassen, so würde sich der Gewölbeschub auf die Feuerseite der Steine auswirken und die Gewölbesteine könnten zu Bruch gehen. Die Verwendung richtiger Hängegewölbe mit leichten Pufferfedern hinter den Widerlagern schließt aber diese Möglichkeit praktisch aus.

Man hat an den Widerlagern ein Wachsen des Gewölbes bis zu 200 und 250 mm feststellen können. Dennoch erscheint diese Art von Wachstum nicht so schädlich wie andere Bewegungen des Gewölbes. Der mögliche Grund hierfür mag sein, daß die Bleche in den Fugen — und zwar von der Feuerseite entfernt — wachsen. Wird aber diesem Wachsen nicht Rechnung getragen, so kann Ausknicken des Gewölbes nach oben auftreten. Wenn dies erfolgt, muß die Belastung des angeknickten Bereiches von der Feuerseite aufgenommen werden. Rapider Verschleiß wurde in solchen Bereichen beobachtet.

Der abgefederte Rückwand-Widerlagerbalken ist bis heute das beste Mittel, um das Gewölbewachstum aufzunehmen. Im Betrieb jedoch schweißt das basische Gewölbe so zusammen, daß es sich wie ein Monolith verhält. In diesem Zustand können lokale

the furnace. The mesh size of the gauze is usually about $\frac{1}{4}$ " and the wire diameter is about .04". The gauze replaces sheet steel in the joint and serves other purposes besides providing for thermal expansion. However, the expansion allowance it provides is an important part of its function.

The full joint thickness is double the wire diameter. However, the points at which the wires cross cover a very small area of the joint. In service, the wire oxidizes. The oxide melts out of the joint near the hot face. Behind this area in an intermediate zone, the oxide at points where wires intersect can crush to provide for expansion. Meanwhile, the unoxidized portions of the gauze near the cold face maintain the joint at full thickness. This type joint fulfills its function in permitting expansion but the absence of the steel sheet from the joint has been harmful to refractory life.

A third type of expansion provision for basic roofs to be used in the transverse direction across the arch is the use of double water proofed insulating sheathing board on the skew faces. This practice was developed for use on silica roofs. In basic construction, about 1% of the total arc of the roof is made up of such insulating board spacers divided evenly on the two skew faces.

In service, the insulating board is destroyed near the hot face, but it merely chars and compresses to some extent near the cold face. Thus, it provides for greater expansion of the hot face while supporting the cold face.

Recently, this type of expansion allowance has been supplemented with about 0.75% of the total arc of the roof as thin asbestos spacers inserted in every other hot face joint to a depth of only about 2". This provides hot face expansion but none for the cold face. This arrangement of expansion allowance is illustrated in Fig. 8.

The combination of the insulating board on the skew faces and the asbestos strips in the hot face

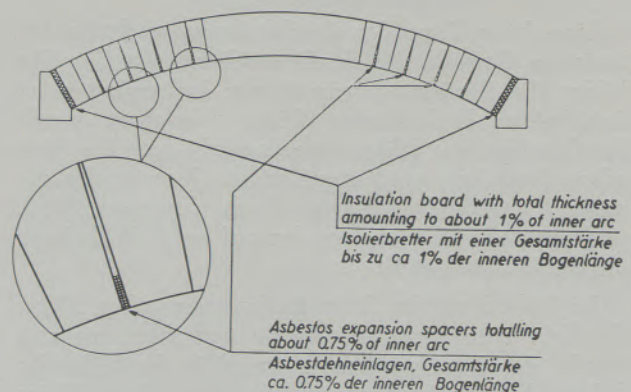


Abb./Fig. 8

Kombinierte Dehnungsvorkehrungen durch Isolierplatten an den Widerlagerflächen und Asbest-Distanzstücke in den Fugen der Feuerseite

Combination expansion provision with insulation board on the skew faces and asbestos expansion spacers in joints at the hot face

Ausknickungen auftreten, die von den Federn nicht aufgenommen werden.

Rippengewölbe

Die meisten Hängengewölbe haben gleichmäßige Stärke, wenngleich augenblicklich Rippengewölbe in Erprobung stehen. Die Verwendung von Rippen- und Furchensteinen soll eine stabilere Bauart ergeben. Auch soll diese Bauart dem Ausknicken entgegenwirken, welches möglicherweise auftreten könnte. Ein weiterer Vorteil des Rippen- und Furchengewölbes besteht darin, daß man — wenn Ausbesserungen notwendig sind — die Ausbesserungen längs einer Rippe bei ausreichender seitlicher Stabilität beenden kann, selbst wenn die Gewölbestärke in der nächsten Furche für diesen Zweck nicht mehr ausreichen würde. Beim Gewölbe von gleichmäßiger Stärke wäre die Ausbesserung einer viel größeren Fläche erforderlich.

Basische Gewölbearten

Teilweise aufgehängte Rippengewölbe

Die in Europa heute nahezu ausschließlich verwendete Gewölbebauart ist im Grunde genommen eine Rippen- und Furchenkonstruktion mit einem richtigen Bogengewölbe, welche nur teilweise in Hängekonstruktion ausgeführt ist (4, 40, 45, 49, 63). Die Rippenbögen sind hängend, während die Furchensteine im Bogen verlegt sind; die Rippensteine werden niedergehalten, sind aber gleichzeitig hängend, um die Gewölbeform zu fixieren. Eine schematische Darstellung dieser Anordnungen ist in den Abb. 9 und 10 wiedergegeben.

Der hintere Widerlagerträger des Gewölbes ist aufgehängt und durch Federn seitlich abgestützt. Der Widerlagerstein kann sich frei um eine horizontale Achse bewegen, wodurch zusätzliche Differentialausgleichsmöglichkeiten für die Feuerseite und die kalten Enden der Gewölbesteine gegeben sind. Andererseits liegt die einzige Ausdehnungsmöglichkeit in Querrichtung des Gewölbes bei den Drahtnetzen, welche in die Fugen eingelegt sind. Die Längsausdehnung wird durch Dehnfugen in der bereits früher erwähnten „Blockanordnung“ entlang des Ofens vorgesehen.

Diese Art von Gewölben wird auf Lehrbögen verlegt und die Steine werden an den Aufhängungselementen befestigt, nachdem sie verlegt wurden. Diese Verlegung erfüllt alle Anforderungen, die an eine gute basische Bauart gestellt werden können. Die Kombination — hängende Gewölbeteile mit in Bogenkonstruktion ausgeführten Teilen — erfordert eine genaue Einstellung der Pufferfedern während des Anheizens und während des Ofenganges. Eine verbesserte Ausführung für die Aufnahme der Querausdehnung würde dieses Problem möglicherweise vereinfachen.

Die Niederhaltevorrichtungen, welche in Zusammenhang mit der Aufhängung verwendet werden, erscheinen auf Grund der amerikanischen Versuche an richtigen Hängengewölben nicht notwendig. Sie kön-

joint has been eminently satisfactory. On heating such a roof, even though the skews are free to move, little or no movement observed.

Spring Supported Skewback

Design provision for roof growth across the arch resulting from plate oxidation in the joints is achieved by suspending the rear skew of the arch and supporting it laterally by a spring arrangement. The spring support is used so that the pressure applied across the roof can be controlled within predetermined limits. No special expansion provision is necessary for longitudinal roof growth but greater expansion allowance is provided.

The spring support for the skews also provides another reason in favor of full suspension of the roof. With full suspension, very low skew pressures are possible. This tends to insure that little force can be applied to the brick hot face. If only partial suspension is used, skew pressures must be much greater. Where this practice is used (66), elaborate and difficult procedures of spring adjustment have been used to maintain the roof in its original position and keep it from rising. If such rise of the roof were permitted, the roof thrust would be exerted on the hot face and refractory failure might result. The use of full suspension and light springs on the rear skew virtually precludes this possibility.

Roof growth of as much as 8" to 10" at the skewback, has been observed. However, the movement this growth causes does not appear to be as harmful to the roof as other movements. The probable reason for this is that the plates "grow" deep in the joints away from the hot face. However, if the growth is not accommodated, it can cause the roof to buckle upward. When this occurs, the thrust of the buckled area must be carried on the hot face. Rapid wear in such areas has been observed.

The spring supported, suspended rear skewback provides the best means for accommodating roof growth that has been devised to date. However, a basic roof in service becomes so welded together that it acts like a monolith. In this condition, local buckles can occur which the springs will not accommodate.

Ribbed Roofs

Most fully suspended basic roofs have been of uniform thickness, although the rib and valley construction is now being tried. The use of the rib and valley construction tends to provide a more stable structure. It should tend to counteract the buckling action which may occur. Another advantage of the rib and valley roof is that when patching becomes necessary, the patch can be stopped adjacent to a rib with adequate lateral support even though the roof thickness in the next valley would not be sufficient for this purpose. With a uniform thickness roof, a much larger patch would be required.

nen aber für die teilweise im Bogen ausgeführte Gewölbart von Nutzen sein.

Versuche mit Hängengewölben nach amerikanischen Ausführungen sind derzeit in Europa im Gange.

Hängedecken mit Abtreppungen

Die ersten basischen Hängengewölbe in Amerika bestanden aus vertikal aufgehängten Steinen mit leichten Abtreppungen längs der Widerlager (4) (64). Abb. 11 ist eine schematische Darstellung dieser Ausführung. Dabei können die Widerlager fest oder aufgehängt sein. Sind sie aufgehängt ausgeführt, so werden keine Federabstützungen vorgesehen. An ihrer Stelle kann ein Isolierstück, welches nachgibt, zwischen den Widerlagerträgern und der Ofenarmierung eingebaut werden, damit ein gewisses Spiel vorhanden ist. Für die Ausdehnung werden gewöhnlich 13 mm weite Dehnfugen in 600 mm Entfernung vorgesehen.

Die Decke wird durch die Maurer an den Eisenarmierungen des Ofens aufgehängt, wobei die Arbeiter auf einem Gerüst stehen, welches im Ofen errichtet wurde. Trotz der Nachteile der Abtreppungen, der Blockausdehnungsfugen und Entfall der Pufferfedern wurde dieser Gewölbetyp sowohl in der Kupferindustrie wie auch bei einer Anzahl von Brennergewölben für Martinöfen beibehalten. Vor kurzem wurde in Europa ein Ofen aus ummantelten Steinen mit zwei Einlageblechen gebaut, bei welchem eine ähnliche Ausführung verwendet wurde; er steht in zufriedenstellendem Betrieb. Indes ist es dort, wo Konstruktionen dieser Type verwendet werden wahrscheinlich, daß bessere Ergebnisse erzielt werden könnten, wenn man auf modernere Bauarten überginge.

Basic Roof Constructions

Partially Suspended Ribbed Roofs

The European roof design used almost universally, to date, has been essentially a rib and valley, true arched roof, which is only partially suspended (4) (40) (45) (49) (63). The rib courses are suspended but the valley courses are sprung. The rib courses are held down as well as suspended, to help maintain roof shape. Schematic diagrams of this arrangement are shown in Figs. 9 and 10.

The rear skewback of the roof is suspended and supported laterally by springs. The skew is also free to pivot around a horizontal axis to provide additional differential expansion allowance for the hot and cold faces of the roof. Otherwise, the only expansion allowance across the roof is made with wire gauze in the radial joints. Longitudinal expansion is provided as small block-type joints at intervals along the length of the furnace.

Such roofs are laid on centers and the brick are attached to the suspending members after bricklaying is finished. This design meets the requirements of good basic construction. The combination of partial suspension and sprung construction necessitates extremely careful control of skewback springs during heating up and operation of the furnace. Improved design of transverse expansion allowance would probably ease this situation.

The holding down devices used in conjunction with the suspension do not appear necessary on the basis of American trials with fully suspended roofs. However, they may be helpful to the partial sprung construction.

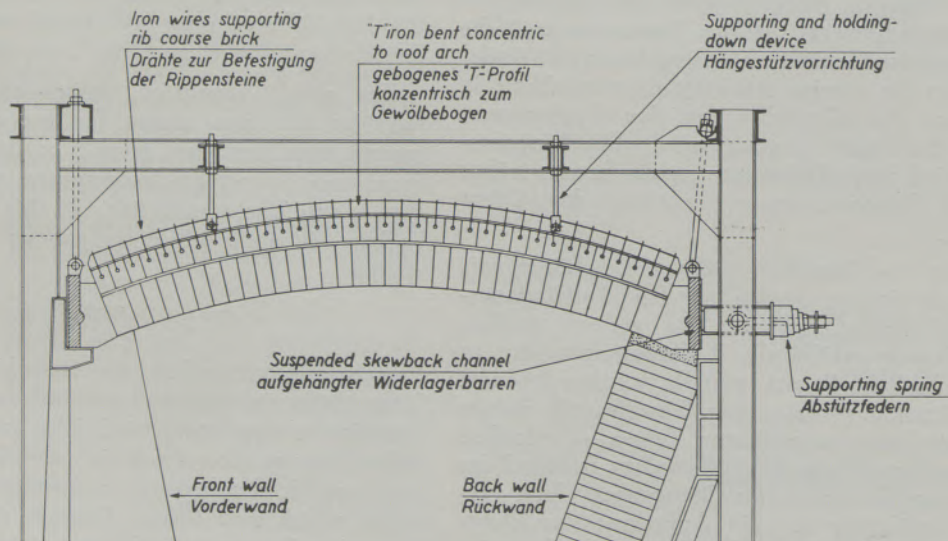


Abb./Fig. 9

Konstruktionsdetails des Hängestützgewölbes eines europäischen ganzbasischen Ofens

General arrangement of suspended arch on a european all-basic furnace

Hängestütz-Bogengewölbe

Eine richtige radiale Bogengewölbekonstruktion, die in Amerika entwickelt wurde, ist in Abb. 12 (65) schematisch dargestellt. Bei dieser Anordnung werden die Hängeelemente solange gebogen oder abgeschnitten, bis sie mit der gewünschten Bogenform konzentrisch sind. Keilförmige Steine, welche mittels Hängern an diesen Konstruktionsteilen befestigt sind, werden von einem Widerlager aus verlegt und bilden den Bogen.

Der rückwärtige Widerlager-Träger ist aufgehängt und seitlich durch schwache Federn abgestützt. Bei den ersten Versuchen wurden auch hier Dehnfugen verwendet, später hingegen wurde für die Querdehnung das Verfahren mit 1% Isolierplatten an den Widerlagern und 0,75% Asbestdistanzstücken in den Fugen der Feuerseite übernommen. Der Längsausdehnung von 2 bis 3% wurde durch Dehnfugen von 6 bis 10 mm etwa alle 300 bis 360 mm Rechnung getragen.

In den meisten Fällen wurden diese Gewölbe an den Eisenkonstruktionen des Ofens von den Maurern befestigt, welche auf Gerüsten arbeiteten, die im Ofen errichtet waren. Verwendet man aber Steine mit Hängelaschen, dann können diese auf Lehrbögen verlegt und erst später an der Eisenkonstruktion befestigt werden.

Das Bogengewölbe ergibt alle Voraussetzungen einer günstigen Ausführung. Es wurde bei mehr als zwei Dritteln der amerikanischen SMO-Hängestützgewölbe verwendet und steht an zwei der bestehenden basischen Öfen in Gebrauch. Diese Gewölbeart ist auch neulich für Kupferöfen vorgesehen und steht im Versuch in europäischen SM-Öfen.

Eine interessante Feststellung wurde während des Betriebes eines der vorerwähnten ganzbasischen Öfen gemacht: Die Stichhöhe des Gewölbes wurde von einem zum anderen Mal geändert, so daß ein Bereich von etwa 13 mm bis 40 mm pro 300 mm Gewölbespannweite untersucht wurde. Dabei konnten keine merklichen Unterschiede in den Betriebsergebnissen als Folge dieser Änderung beobachtet werden. Das schien die Schlußfolgerung zuzulassen, daß bei einer ganz ebenen Decke keine großen Unterschiede im Betrieb eintreten würden und das scheint tatsächlich auch der Fall zu sein.

Flache Hängedecken

Im Martinofen werden derzeit flache Hängedecken ausprobiert. Diese Konstruktion greift auf die vertikal hängenden Steine zurück, aber die Decke ist von Vorderwand bis Rückwand und von Stirnwand zu Stirnwand eben. Auf diese Weise entfallen alle Abtreppungen im Gewölbe. Diese Anordnung ist in Abb. 13 schematisch dargestellt.

Die Pufferfeder an der Rückwand der flachen Decke ist in dieser Entwicklungsstufe noch beibehalten worden. Die Dehnfugen sind an der „Blockanordnung“ mit etwa 13 mm je 600 mm Abstand, also in der Normalanordnung ausgebildet worden. Hängedecken

Trials of fully suspended constructions, according to American practices, are now progressing in Europe.

Fully Suspended Corbelled Roofs

The earliest suspended basic roofs in America consisted of vertically hung brick forming a flat roof with a small corbelled construction along the skewbacks (4) (64). Fig. 11 shows a schematic diagram of this arrangement.

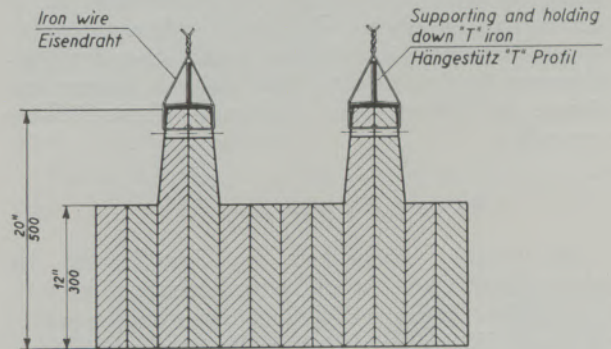


Abb./Fig. 10

Längsschnitt eines europäischen ganzbasischen Gewölbes
Longitudinal section of a European all-basic roof

The skewbacks with this arrangement may be rigid or suspended. However, when suspended, no spring support is provided. Instead, a compressible insulating block may be inserted between the skewback channel and the furnace buckstays, to provide a yielding support. Expansion is usually provided as 1/2" wide block joints on about 2 foot centers.

The roof is hung from the steel superstructure by bricklayers standing on scaffolds built in the furnace.

Despite the disadvantages of the corbelled arrangement, the block expansion joints and the absence of spring support on the skewback, this style of construction has continued in use in both the copper industry and on some open hearth port roofs. Recently, a European furnace was built with double internal plated brick using a similar construction and has operated with apparent success. However,

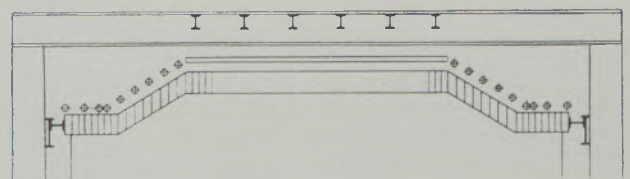


Abb./Fig. 11

Anordnung der Steine in der ersten ganzbasischen Ofendecke in Amerika

Brick arrangement in first American all-basic roof

dieser Art werden durch die auf Gerüsten im Ofen stehenden Maurer an der Ofenarmierung aufgehängt.

Man hat erwartet, daß bei den ebenen Decken das „Ausbauchen“ aufhören würde, indes sind auch die ebenen Decken gestiegen. Es hat den Anschein, daß das Ausbauchen der Gewölbe eher dem Wachsen der Gewölbe zufolge Oxydation der Bleche zuzuschreiben sein dürfte als der Gewölbeform.

Bei flachen Gewölben müssen Vorder- und Rückwand reichlich hoch ausgeführt werden, damit das Gewölbe nicht Gefahr läuft, von Schrott beim Chargieren beschädigt zu werden. Normalerweise ist es notwendig, den oberen Teil der Vorderwand anzuhängen, besonders jene Stellen, welche ober den Türöffnungen liegen. Weiters hat sich als ratsam erwiesen, im Oberteil der Rückwand Wasserkühlung vorzusehen.

Reine Bogengewölbe

Eine weitere Möglichkeit der Gewölbeform des ganzbasischen Ofens ist ein reines Bogengewölbe (61). Verschiedene Bauarten derartiger reiner Bogengewölbe mit festen Widerlagern sind am Brenner- und Hauptgewölben von Martinöfen mit Spannweiten unter 4900 mm ausprobiert worden (66). Sie waren recht zufriedenstellend, wenngleich sie sich noch im Versuchsstadium befanden. Tatsächlich liegt der einzige Unterschied zwischen diesen reinen Bogengewölben — von welchen einige schon mehr als 700 Chargen erreicht haben — und jenen, welche gelegentlich der ersten Versuche mit basischen Gewölben in Amerika und Europa so kläglich versagt haben, in den Vorkehrungen, durch welche der Ausdehnung Rechnung

in almost every case where construction of this type is used, it is probable that improved results could be achieved by changing the construction to more modern designs.

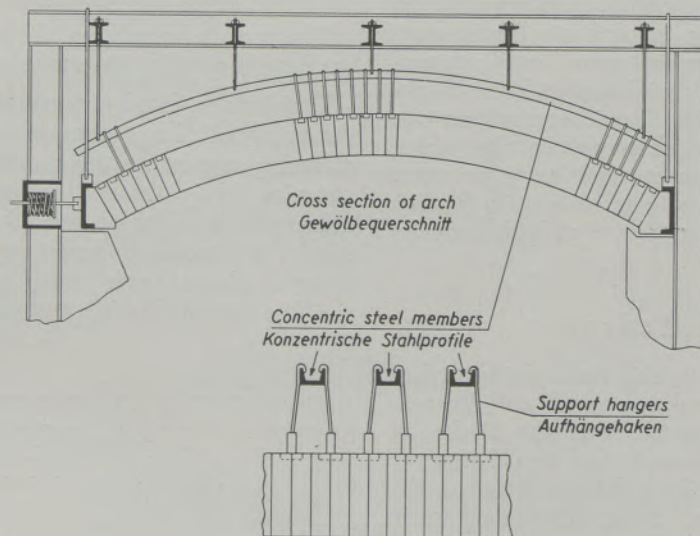
Suspended Radial Roof

A true radial arch design for basic furnaces developed in America is shown schematically in Fig. 12 (65). In this arrangement, suspending members are bent or cut to be concentric with the desired arch contour. Key-shaped brick, suspended by hangers from these members, are laid against skewbacks to form the arch.

The rear skewback is suspended and supported laterally by light springs. In early trials, block expansion joints were used, but later the combination of 1% insulating board on the skew face and 0.75% of asbestos spacers in the hot face joints, has been adopted for transverse expansion. Longitudinal expansion of about 2—3% has been provided using block-type joints of about $\frac{1}{4}$ " — $\frac{3}{8}$ " every 12" to 14" along the furnace.

In most cases, such roofs have been hung from the steel superstructure by bricklayers standing on scaffolds in the furnace. However, using brick with tab hanger accommodation, the brick can be laid on centers and attached to the steelwork later.

The radial roof provides all the requirements of good construction. It has been used for over two-thirds of the suspended basic open hearth roofs used in America and is used on two of the existing basic furnaces. This style of roof is also being used on recent copper furnace installations and is being tried on European open hearths.



Detail of suspension view along L of furnace
Detail der Authängung, Ofenlängsansicht

Abb./Fig. 12

Konstruktionsdetails eines amerikanischen „Radialhängegewölbes“

General arrangement of an american radially suspended arch

getragen wird. Das würde die Schlußfolgerung zulassen, daß reine Bogengewölbe von größerer Spannweite möglich sind, was richtig sein dürfte. Beim Bau derartig großer Bogengewölbe dürfte sich allerdings die Notwendigkeit einstellen, das Ofenmauerwerk beträchtlich zu verstärken, um das zusätzliche Gewicht der basischen Steine zu tragen. Die Kosten derartiger Maßnahmen würden aber sehr nahe jenen liegen, welche für den Einbau von Hängedecken in Frage kommen. Auf alle Fälle aber sind noch weitere Untersuchungen nötig, um feststellen zu können, in welchem Umfang die Verwendung reiner Bogengewölbe zweckmäßig ist.

Betrieb ganzbasischer Siemens-Martin-Öfen

Der Ofenbetrieb hat seit dem Einsetzen der Versuche mit ganzbasischen Öfen viele Änderungen erfahren. Sie waren von ausschlaggebender Bedeutung für den Erfolg dieser Öfen, vielleicht von größerer Bedeutung als die Verbesserungen, die auf dem Gebiet des feuerfesten Materials und der Ofenbauweise zu verzeichnen sind.

Erhöhte Ofenleistung ist das Schlagwort des Tages geworden. So ist zum Beispiel die Jahreserzeugung seit 1946 bis einschließlich 1955 von 81,2 auf 110,2 Millionen Tonnen gestiegen. Während des gleichen Zeitraumes ist die Zahl der in Betrieb stehenden Öfen von 990 auf 924 (67) zurückgegangen. Die Zunahme der Erzeugung je Ofen betrug also mehr als 45 %.

Die wesentlichste Funktion eines Martinofens besteht darin, die für das Einschmelzen und Raffinieren einer Charge erforderliche Wärmemenge abzugeben (68 bis 72, einschließlich). Dementsprechend bedeutet die erhöhte Ofenleistung eine ungeheure Zunahme der innerhalb der Ofenmauerung freigewordenen Wärmemenge. Gleichzeitig hängt mit dieser Erzeugungssteigerung aber auch eine beträchtliche Erhöhung der Betriebstemperaturen der Öfen zusammen.

Der Martinofenbetrieb geht bei Temperaturen vor sich, welche dem Schmelzpunkt der reinen Silikasteine sehr nahe kommen. Bei allfälligen Temperaturerhöhungen kann die Ofentemperatur diese Werte überschreiten und in einem solchen Fall wird der Verschleiß der Silikasteine katastrophal und die Notwendigkeit, Ofenbaumaterial mit größerer Feuerfestigkeit zu verwenden, macht sich gebieterisch geltend. Der ganzbasische Ofen genügt aber allen diesbezüglichen Ansprüchen.

Damit soll nicht gesagt sein, daß Verbesserungen an der Produktivität der sauren Öfen nicht durchgeführt wurden oder nicht weiterhin möglich sind. Im Gegenteil sogar, fast alle Verbesserungen wurden an den sauren Öfen vorgenommen und es sind weitere Fortschritte zu gewärtigen. Dennoch aber liegt beinahe in jedem Fall das Hindernis für eine noch größere Leistungssteigerung an der Feuerfestigkeit der Silikasteine im Ofen oder der Schamottesteine im Regenerator. Bei Verwendung von basischem Material in diesen Teilen des Ofes wird die Wirt-

It is interesting to note that during the period of operation at one of the existing all-basic furnaces, the rise of the roof has been changed from time to time, so that a range from approximately one-half inch per foot of span to about 1.6 inches per foot of span has been covered. No outstanding difference in performance as a result of these changes has been noted. In view of this, it might be expected that no great difference would occur if an entirely flat roof were used. This appears to be the case.

Flat Suspended Roofs

The flat suspended basic roof is now being tried for the open hearth. This design returns to the vertically hung brick arrangement, the roof being flat from front to back and from end to end. In this way there are no corbels in the roof. This arrangement is shown schematically in Fig. 13.

The spring support at the rear of the flat roof has been retained in this design development. The ex-

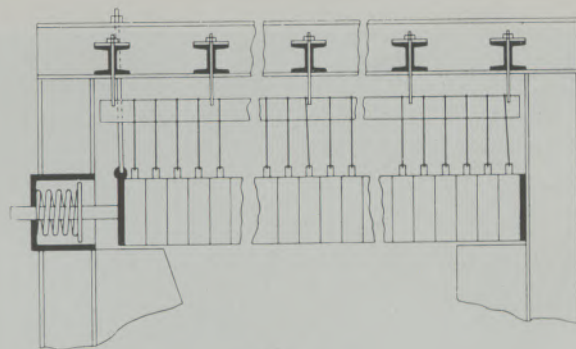


Abb./Fig. 13

Schematische Darstellung der allgemeinen Anordnung einer basischen ebenen Ofendecke

Schematic diagram of general arrangement of a flat basic roof

pansion provision has normally been of the block type with $\frac{1}{2}$ " wide joints on about two foot centers. Roofs of this design are hung from the steel superstructure by bricklayers standing of scaffolds built in the furnace.

It had been hoped that the flat roof would eliminate buckling of the roof. However, buckling of flat roofs has occurred. Buckling of the roof appears to be more a function of roof growth as a result of plate oxidation rather than one of roof shape.

With flat roofs, the front and back walls must become quite high so that the roof is not in danger of being hit by scrap during charging. Normally, it is necessary to suspend the upper portion of the front wall, particularly in those areas that form the door lintels. Also, it has been deemed advisable to install water coolers in the upper sections of the back wall.

Completely Sprung Roofs

Still another possibility for all-basic roof construction is the completely sprung roof (61). Several

schafflichkeit des gleichen Verfahrens, welches zwar die Erzeugung erhöht, aber die Silikasteine zerstört, bei ganzbasischer Zustellung nur noch deutlicher gemacht. Dadurch kann die Erzeugung im ganzbasischen Ofen gesteigert werden.

Um das zu beweisen, wird ein Überblick über die bedeutsameren Verfahrensänderungen im Betrieb, durch welche größere Ofenleistungen erzielt wurden, gegeben. Kritische Betrachtungen aller Nebenumstände bieten sodann Richtlinien dafür, wo weitere Verbesserungen möglicherweise einsetzen könnten.

Die Änderungen im Ofenbetrieb, durch welche größere Leistungen erzielt wurden, können in vier Gruppen zusammengefaßt werden; es sind dies jene, welche den Ofeneinsatz und seine Verteilung betreffen, jene, welche sich auf die Verbrennung beziehen, den metallurgischen Raffinationsvorgang und schließlich den Ofenausnutzungsgrad.

such sprung arch constructions with rigid skewbacks have been tried on open hearth port roofs and main roof sections of less than 16' span (66). They have been quite successful, though their use is still in the development stage. Virtually the only difference between these sprung basic roof sections, some of which have lasted in service for more than 700 heats, and those which failed miserably in early basic roof experiments both here and abroad, is in the expansion provision. In view of this, it follows that sprung arches of larger span may be feasible. This is probably true. However, to construct large sprung basic arches, it is probably necessary to strengthen the furnace frame considerably to carry the additional weight of the basic brick. The cost of such work would approach that of the changes needed for suspended construction. Further work must be done to determine the extent to which sprung basic arches can be used.

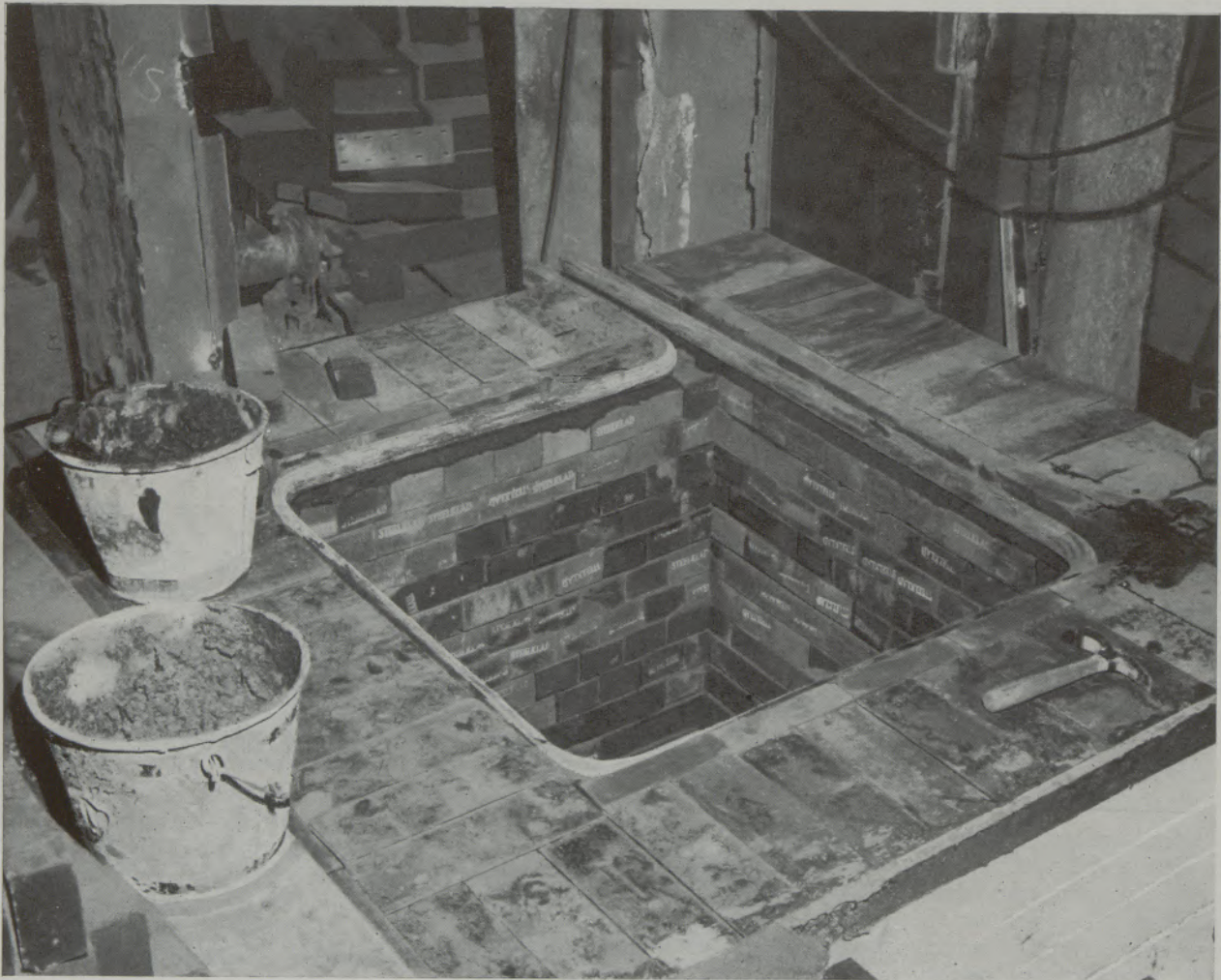


Abb./Fig. 14

Brennerschacht eines „Maerz“-Ofens im Bau
„Maerz“ end uptake under construction

Produktivitätserhöhung, die mit dem Ofeneinsatz zusammenhängt

Maßnahmen zur Erhöhung der Produktivität in Zusammenhang mit dem Einsatz und seiner Verteilung umfassen die Vergrößerung der Chargengewichte (73 bis 75, einschließlich); schnelleres Chargieren des Ofens mit sortiertem Schrott, verbesserte Schrottmanipulation (76 bis 84 einschließlich) und Vergrößerung der Herdflächen des Ofens (85 bis 89 einschließlich).

Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei größeren Chargen der vermehrte kalte Einsatz eine wirksamere Wärmeaufnahme mit sich bringt. Tatsächlich wird die Temperaturdifferenz zwischen dem heißen Ofen und dem kalten Einsatz — das Wärmegefälle — vergrößert, wodurch der Wärmeübergang gefördert wird, während die Wärmeverluste des Ofens relativ unverändert bleiben. Die Chargendauer mag sich dabei wohl vergrößern, die Erzeugung je Stunde vergrößert sich aber auch.

The Operation of All-Basic Open Hearth Furnaces

The field of furnace operations is one in which many changes have occurred since the beginning of all-basic furnace trials. These changes have had broad effect on the success of the all-basic furnace, more effect, in fact, than the improvements made in the fields of refractories and furnace construction.

Increased furnace productivity has been the order of the day. For example, in the decade from 1946 through 1955, yearly production climbed from 81.2 million tons to 110.2 million tons. During the same period the number of operating open hearth furnaces actually decreased from 990 to 924 (67). The increase in productivity for the average individual furnace was over 45 %.

The principal function of an open hearth furnace is to supply the heat necessary to melt and finish the charge (68—72, incl.). In view of this, the increase in productivity represents a tremendous increase in the heat released within furnace walls. It



Abb./Fig. 15

Ansicht eben fertiggestellter „Maerz“-Schachtübergänge
Looking up a „Maerz“ end as constructed

Normalerweise wird bei größeren Chargen die Wärme rascher zugeführt und der Verschleiß des feuerfesten Materials nimmt zu. In manchen Fällen ist die Steigerung des Verschleißes am feuerfesten Material derartig groß, daß die erforderlichen Ofenreparaturen den Ofenausnutzungsgrad ernstlich gefährden. Infolgedessen hat sich bei Öfen mit großem Chargengewicht eine Tendenz eingestellt, auf ganzbasische Ausmauerung überzugehen. So sind zum Beispiel sämtliche basischen Öfen mit über 250 t Inhalt mit „basic ends“ ausgerüstet. Über den Betrieb von ganzbasischen Öfen größter Type liegen allerdings nur wenige Betriebserfahrungen vor, wenngleich solche Öfen jetzt in Erprobung stehen, aber alles deutet auf den Erfolg der ganzbasischen Öfen hin.

Bei großen Öfen wird eine beträchtliche Schrottmenge eingesetzt. Durch größere Wärmeaufnahmefähigkeit treten auch größere Temperaturschwankungen auf. Wie aber schon dargelegt, werden bei größeren Temperaturschwankungen stärkere Ausdehnungen und Kontraktionen auftreten; das gibt einen weiteren Anstoß für die Verwendung basischer Gewölbe. Diese großen Temperaturschwankungen können vermindert werden, wenn man während des Reinigens des Ofens und während des Einsetzens und Ausbesserns mit schärferer Flamme heizt.

Bei Steinen mit Blecheinlagen bildet der Verschleiß zufolge dieser Ursachen kein Problem mehr. So haben zum Beispiel neulich derartige Steine in einem 135-t-Elektro-Ofen mit Korb-Chargierung die enormen Temperaturschwankungen ausgehalten, welche bei einer Chargendauer von 3 bis 4 Stunden auftreten. Derartige Überbeanspruchungen dürften bei Martinöfen kaum je in Frage kommen.

Der ganzbasische Martinofen ist sehr wohl imstande, allen Anforderungen Genüge zu leisten, welche an besonders große Einheiten gestellt werden, wie z. B. jene Öfen, welche Chargen doppelter Größe erzeugen, die durch Gabelrinnen abgestochen werden. Bei den basischen Öfen ist somit der Chargengröße keine Grenze gezogen.

Rasches Chargieren des Ofens verkleinert die Wärmeverluste. Die unerwünschten Wärmeverluste können aber hintangehalten werden, und die Ofentemperatur kann noch besser aufrecht erhalten werden, wenn der Ofen während des Chargierens scharf geheizt wird. Diese Faktoren haben einen bedeutenden Einfluß auf ein rasches Einschmelzen. Eine bessere Vorbereitung des Schrottes und dessen Manipulation, eine Vergrößerung der Chargiermulden usw., um das Chargieren zu beschleunigen, können die Ofenleistung wesentlich erhöhen.

Die Wirkung der gleichmäßigeren Gewölbetemperatur durch rasches Chargieren ist für die Lebensdauer des basischen feuerfesten Materials überaus vorteilhaft. Für die Lebensdauer der Silikasteine ist sie von geringerer Bedeutung. Bei basischen Öfen ist sie höchst wünschenswert, sowohl aus dem genannten Grund wie auch wegen der Leistungssteigerung.

also represents substantial increase in the effective furnace temperature.

Open hearth operations are conducted at temperatures approaching that of the melting point of pure silica. With any major increase, the furnace temperature is liable to exceed this value. If this is done, the wearing rate of silica refractories becomes disastrous. The need for more refractoriness in the furnace structure becomes imperative. The all-basic furnace meets this requirement.

This does not mean that improvements of productivity of silica furnaces have not been made or are no longer possible. To the contrary, almost all of the progress made thus far has been accomplished in silica furnaces. Further improvements can still be made. However, in almost every instance, the limiting factor on further increased productivity is the refractoriness of silica in the furnace or fireclay in the regenerators. With basic materials in these sections, the efficacy of the same practices which promote production but destroy acid refractories, is enhanced and still more production can be obtained with the use of all-basic construction.

To demonstrate this, a review of the major practice changes used in achieving higher productivity and their impact upon the all-basic furnace is in order. Evaluation of these factors in this relationship will also indicate where further improvements are likely to be found.

The changes in practice which yield greater production can be classified broadly into four groups, namely, those dealing with the furnace charge and its distribution, with combustion, with metallurgical refining, and with furnace availability.

Improvements of Productivity Related to Furnace Charge

Practice improvements for increased productivity with regard to furnace charge and its distribution include increases of heat size (73—75, incl.), faster charging of the furnace with scrap preparation and improved handling (76—84, incl.), and increases of the hearth area of the furnace (85—89, incl.).

Experience to date shows that when heat size is increased, the larger cold charge becomes a more efficient heat absorber. In effect, the temperature difference or heat head between the hot furnace and the cold charge is increased, thus promoting heat transfer while heat losses from the furnace remain relatively unchanged. Heat time may increase but productivity per hour also increases.

Normally, heat is supplied at a faster rate with the larger heats and refractory wear increases. In many cases, this increase of refractory wear has been sufficiently severe that necessary repairs seriously affect furnace availability. As a result, with furnaces of increased heat size, there has been an increasing trend toward the use of more and more basic refractories. For example, almost all furnaces over 250-ton capacity are equipped with fully basic ends. Little operating experience with all-basic construction for furnaces of large size has yet been obtained,

Eine Vergrößerung der Herdfläche, um einen verbesserten Wärmeübergang auf einer größeren Fläche zu erzielen, hat an und für sich keinen Einfluß auf das basische Mauerwerk. Andererseits aber wäre ohne basische Auskleidung die Vergrößerung der Herdflächen in dem Ausmaß, wie sie durchgeführt wurde, nicht möglich gewesen. Die Verwendung basischer Hängesteine an den „ends“ mit geringerer Mauerstärke, nebst einer Konstruktionsänderung, welche durch die größere Feuerbeständigkeit ermöglicht wurde, hat beträchtlichen zusätzlichen Platz freigemacht, der früher für die Köpfe aufgewendet werden mußte. Heute kann man diesen freigewordenen Platz für die Schaffung zusätzlichen Schmelzraumes verwenden.

Es wird über eine Erhöhung der Ofenleistung von vollen 8 % durch eine beträchtliche Vergrößerung der Herdfläche berichtet (89). Allerdings hängen derlei Ergebnisse enge mit der Feuerungspraxis und der

although such installations are now being tried. Everything points to a successful application.

With large size furnaces, a huge volume of scrap is charged. With its great heat absorbing capacity, there is a tendency toward greater temperature fluctuation. As has been pointed out, wide temperature fluctuation with corresponding thermal expansion and contraction, encourages wear of basic roofs. These temperature swings can be minimized by firing high fuel input rate during the fettling and charging periods. This should be done.

With internally plated brick, wear from this cause is no longer considered a critical factor. For example, recently such brick in a top charge electric furnace of about 135 tons capacity have withstood the drastic heating and cooling required in making 3 to 4 hour heats. Such severe treatment is not likely in any open hearth.

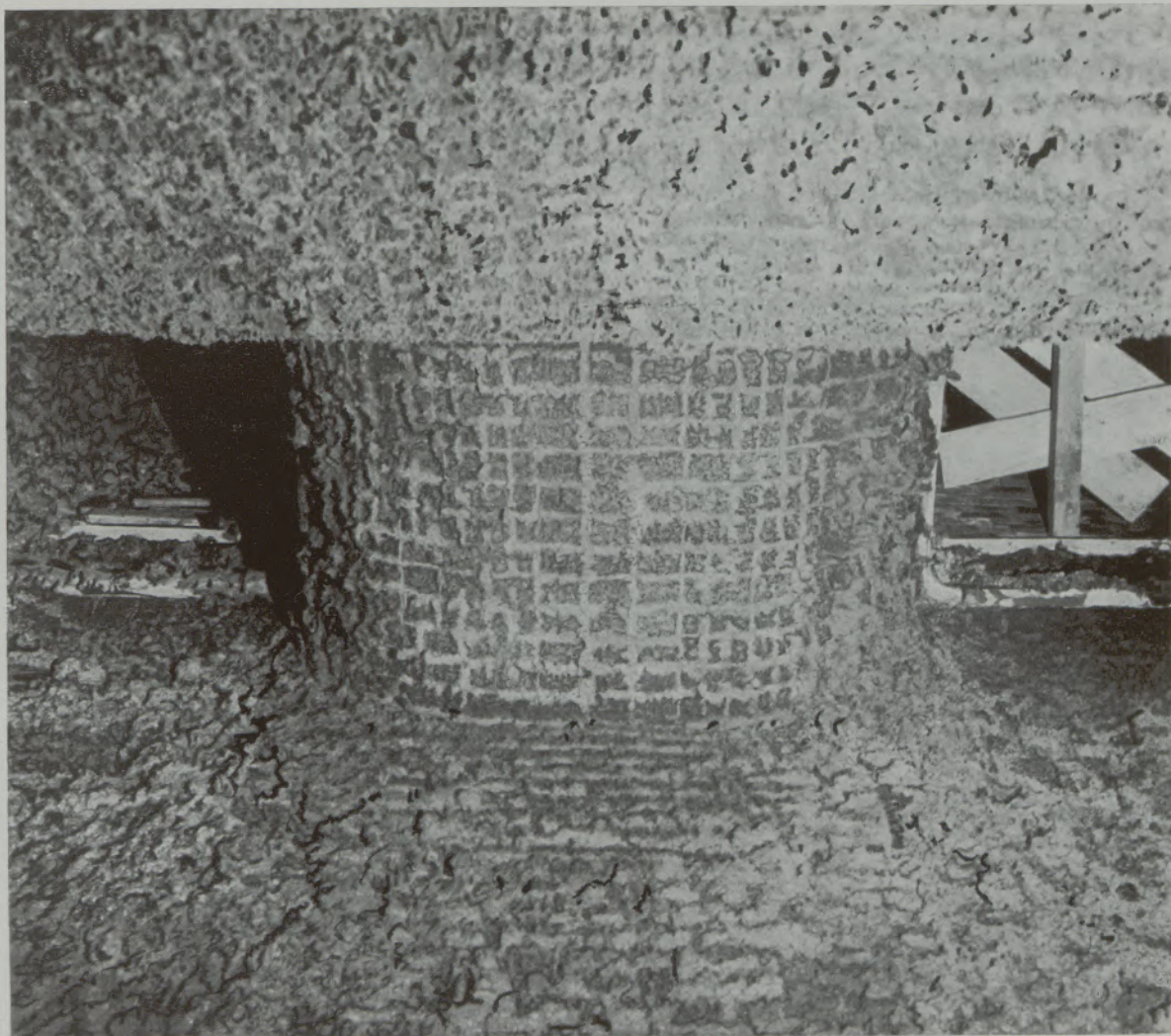


Abb./Fig. 16

Ansicht eines „Maerz“-Schachtüberganges nach 249 Chargen

Looking up a „Maerz“ end after 249 heats

Brennerkonstruktion zusammen. Beide können die Ofenleistungen beeinflussen und es ist schwierig, den Einfluß der beiden Faktoren auseinanderzuhalten; davon soll später die Rede sein.

Ein Studium der Abmessungen der Köpfe ergibt, daß die möglichen Vorteile einer Vergrößerung der Herdfläche noch nicht voll ausgeschöpft wurden. Eine weitere Entwicklung in dieser Richtung weist auf die ganzbasischer „ends“ nebst Neukonstruktionen für die Brenner hin. Die größte Verbesserung könnte dann verwirklicht werden, wenn das Wärmegefälle ober der Wärmeübergangsfläche wesentlich erhöht würde. Um das zu erreichen, müssen aber basische Gewölbe verwendet werden. Im großen und ganzen genommen eignet sich der ganzbasische Ofen sehr wohl für die Einführung der verschiedenen Maßnahmen beim Chargieren des Ofens, welche eine Erhöhung der Ofenleistung mit sich bringen. Bei einem Fall aber, nämlich der Konstruktion einer Herdfläche von Maximalausmaß bei beschränkten räumlichen Verhältnissen, ist die Verwendung basischer Steine unbedingt notwendig.

Verbesserung der Ofenleistung in Zusammenhang mit der Verbrennung

Die Wichtigkeit des Erreichens der höchstmöglichen Temperatur im Ofenraum ober dem Schmelzbad wurde schon seit langem als der wesentlichste Faktor für einen raschen Schmelzgang erkannt (39) (68) (69) (70) (71) (72) (90) (91). Ein größeres Wärmeangebot kann erreicht werden, wenn man mehr Brennstoff in den Ofen einführt oder wenn man Verhältnisse schafft, die eine intensivere Verbrennung mit sich bringen — oder beides. In jedem Falle wird die Ofentemperatur in allen Teilen des Ofens erhöht. Dadurch wird auch das Gasvolumen, welches durch den Ofen hindurchströmt, vergrößert. Diese beiden Faktoren sind von wesentlichem Einfluß auf den Verschleiß des feuerfesten Materials.

Da der Verschleiß an Silikasteinen und Schamotte die Faktoren waren, welche bisher einen Ofenbetrieb innerhalb entsprechender Instandhaltungskosten beschränkten, ist der Vorteil, welchen bessere feuerfeste Materialien bieten, indem sie höhere Temperaturen aushalten, augenfällig. Basisches feuerfestes Material genügt diesen Ansprüchen. Die Verwendung ganzbasischer Öfen ermöglicht die Einführung von Methoden, welche die Ofenleistungen erhöhen, saure Öfen aber zerstören würden.

Erhöhte Brennstoffzufuhr

Die Brennstoffzufuhr kann auf zweifache Weise erhöht werden. Indem man die maximale Menge erhöht, oder indem man die erhöhte Zufuhr durch längere Zeit aufrecht erhält. Im allgemeinen könnte man beim Betrieb basischer Öfen eine höhere Brennstoffzufuhr gegenüber dem sauren Ofen auf beide Arten erzielen (92). Das hat noch weiterhin seine Richtigkeit, wenngleich jetzt auch im sauren Ofenbetrieb beträchtlich schärfer geheizt wird. Z. B. hat

All-basic furnaces are well able to withstand the conditions found in furnaces of increased size such as those making double size heats for tapping through bifurcated spouts. No concession on improved productivity from the use of increased heat size is required for the all-basic furnace.

Rapid charging of the furnace decreases heat loss. The undesirable heat loss can be countered to some extent and furnace temperature maintained even better by the maintenance of high firing rate throughout the charging period. These factors have tremendous effect in promoting fast melting. Improvement of scrap preparation and handling, increases of charging box size, etc., to speed charging, materially increase furnace production.

The effect of the more uniform roof temperature provided by rapid charging is beneficial to basic refractory life. It has little effect on silica life. For basic furnaces, rapid charging is highly desirable both for this reason, as well as for its production advantages.

Increasing of the furnace hearth area to provide a greater exposed area of charge for heat transfer has, in itself, little or no effect on basic refractories. However, without basic refractories, increases in hearth area of the magnitude which have been achieved, would not have been possible. The use of basic refractories in furnace ends with thinner walls, suspended construction and the design changes permitted by their greater refractoriness, has made available considerable space formerly required for structural stability of the furnace end. This can now be utilized to provide additional melting space.

Increases of furnace productivity of as much as 8% have been reported as the result of substantial increases of hearth area (89). However, such increases are closely related to combustion practice and port design. These can also affect productivity and it is difficult to separate the effects of each. These subjects are discussed later.

Upon review of the size of the ends of most furnaces, it appears that full advantage of possible increases in hearth area have not been realized. Further development along this line entails the use of fully basic ends and re-design of furnace ports. Greatest improvement can be realized if the heat above the heat transfer surface is materially increased. This requires that basic roofs be used.

Overall, the all-basic furnace is well suited for the adoption of the various practices related to furnace charge which tend to promote production. In one instance, the attainment of maximum hearth area within a limited space, the use of basic refractories is essential.

Improvement of Productivity Related to Combustion

The importance of achieving the maximum obtainable heat head in the furnace chamber above the bath has long been recognized as a major factor in rapid melting operations (39) (68) (69) (70) (71)

sich in einem Werk der Brennstoffverbrauch per Stunde bei sauren Öfen um etwa 15 % von 1950 bis 1955 erhöht, während bei basischen Öfen der Durchschnitt von etwa 16 bis 25 % über den sauren Öfen unverändert blieb. Andere basische Öfen wurden mit ungefähr 10 bis 25 % größerem Brennstoffverbrauch betrieben, als die entsprechenden sauren Öfen.

Mit zunehmendem Brennstoffverbrauch in den sauren Öfen hat sich die Lebensdauer der Silikagewölbe merklich verringert, trotz der Verbesserung des sauren Ofenmaterials und anderer Verbesserungen. Unter gleichen Verhältnissen hat sich die Lebensdauer basischer Gewölbe durch verbesserte Steine und verbesserte Bauart erhöht.

In manchen Fällen wurden die basischen Öfen etwa mit der gleichen Brennstoffmenge während der Frisch- und Fertigmachperiode betrieben, wogegen bei den

(72) (90) (91). A greater heat head can be achieved by bringing more fuel into the furnace system or by providing conditions which promote more efficient combustion, or both. In either event the temperature of the furnace, throughout its parts, is increased. Frequently the volume of gases which must be handled by the furnace is also increased. Both of these factors contribute materially to the wear of refractories.

Inasmuch as the rate of wear of silica and fire-clay refractories has been the limiting factor in determining the temperature at which the furnace can be operated without excessive maintenance, the advantage of more refractory materials which will withstand higher temperatures is obvious. Basic refractories provide this condition. The use of the all-basic furnace permits the use of operating practices which increase furnace productivity but destroy acid refractories.



Abb./Fig. 17

Inneres eines eben fertiggestellten amerikanischen „Maerz“-Ofens

Interior of an american „Maerz“ furnace as built

sauren Öfen die Brennstoffzufuhr herabgesetzt werden mußte, um ein „Verbrennen“ oder einen übermäßigen Verschleiß des sauren Gewölbes hintanzuhalten. Während der Zeit, in welcher das Bad heftig kocht, das heißt „offen“ ist, ist es imstande, die Hitze, welche das Gewölbe zurückstrahlt, rasch aufzunehmen. Saure Gewölbe sind dem ohne Verminderung der Brennstoffzufuhr nicht gewachsen. Bei basischen Gewölben aber kann die rasche Wärmeübertragung durch eine maximale Brennstoffzufuhr aufrecht erhalten werden.

Der schärfere Ofengang bei ganzbasischen Öfen hat es möglich gemacht, Schmelzleistungen zu erreichen, welche etwa 10 bis 25 % über jenen gleichartiger saurer Öfen liegen. Diese Schwankung wird durch verschiedene andere Faktoren bedingt, welche die Leistung des Ofens beeinflussen. Hat man die Brennstoffmenge noch nicht erhöht, so liegt die Leistungssteigerung in der Nähe von 10 %. Diese Vergleichszahlen behalten ihre Gültigkeit trotz des Umstandes, daß die Leistung der sauren Öfen in der Vergleichsperiode bis um etwa 25 % gesteigert wurde.

Verbrennungsverhältnisse

Bei den vorstehenden Überlegungen wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß die erhöhte Brennstoffmenge vollkommen verbrannt wurde, um eine gute Wärmeübertragung zu erreichen. Die Ergebnisse lassen schließen, daß diese Annahme richtig ist (39) (81) (82) (85) (93) (94) (95). Immerhin ist die vollkommene Verbrennung einer größeren Brennstoffmenge nicht immer leicht durchführbar. Vor 5 Jahren wurde eine Brennstoffzufuhr von $25 \cdot 10^6$ kcal per Stunde als hoch angesehen. Vor nicht langer Zeit wurde erwähnt, daß $50 \cdot 10^6$ kcal innerhalb der praktischen Grenzen liege (61). Die Verbrennung derart großer Brennstoffquantitäten innerhalb des begrenzten Raumes eines Martinofens macht es notwendig, daß der Brennstoff, mit dem zur Verbrennung nötigen Sauerstoff innig und rasch gemischt wird, wodurch eine hohe Flammentemperatur und/oder eine Flamme mit größerer Strahlungswirkung zustande kommt.

Das kann durch verbesserte Einregulierung der Luft- und Brennstoffzufuhr, durch Zerstäubungsmittel, Ofenraumdruck, Zug und sonstige übliche Regelung der Verbrennung erreicht werden (85) (94) (96); durch die Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff (97 bis 105 einschließlich); durch die Einführung neuer Formen des Ofenraumes und Konstruktionen der Brenner, welche eine schnellere Verbrennung begünstigen oder durch eine Vereinigung dieser beiden Maßnahmen (85 bis 89, 106 bis 112 einschl.).

Bezüglich der beiden ersten Faktoren sind gewaltige Vorarbeiten geleistet worden. Dadurch wurde eine bedeutsame Erhöhung der Ofenleistungen erzielt. Abgesehen davon, daß diese Maßnahmen eine allgemeine Steigerung der Ofentemperatur mit sich bringen, und somit feuerfestere Steine erfordern, haben sie auf den ganzbasischen Ofen keinen weiteren Einfluß gehabt. Dagegen haben die Verwendung feuerfester basischer Materialien und ganzbasischer Öfen

Increase of Fuel Input

Fuel input into the furnace can be increased in two ways, by increasing the maximum input rate or by maintaining high input rate for a longer time. Generally, where basic furnaces have been operated, they have had a greater fuel input from both sources than corresponding silica furnaces (92). This has been true despite notable increase in the firing rate of the silica furnaces. For example, in one shop the average fuel consumption per hour for silica furnaces increased about 15 % from 1950 to 1955, while the basic furnace average was maintained at about 16—25 % above the silica firing rate. Other basic furnaces have operated at 10 to 25 % greater fuel input than corresponding silica furnaces.

With the increase in fuel input into silica furnaces, silica roof life has dropped markedly despite improvement of the silica refractories and other ameliorating changes. Under similar conditions, basic roof life has increased with improved brick and improved construction.

In some cases the basic furnaces have operated at about the same maximum input rate as the silica furnaces but the maximum firing rate has been continued through the ore and lime boil periods when normally the fuel input would be reduced with silica roofs to prevent "burning" or rapid wear. During these periods, with the bath actively boiling or "open", it is in condition to absorb heat rapidly but because of the reflecting nature of the bath, silica refractories cannot stand up without decrease of fuel input. With basic roofs the rapid heat transfer provided by maximum firing rate can proceed.

The higher firing rates with all-basic furnaces have produced melting rates varying from about 10 to 25 % over corresponding silica furnaces. The variation is caused by the many other factors which affect productivity. Where maximum firing rate has not been increased, the increase in productivity has been in the neighborhood of 10 %. These comparisons are true even though the productivity of silica furnaces has been increased by as much as 25 % during the period of comparison.

Combustion Conditions

In all of the foregoing it is assumed that the increased fuel input has been burned efficiently to achieve good heat transfer. The results indicate that this assumption is true (39) (81), (82) (85) (93) (94) (95). However, efficient burning of more fuel is not always easy. Five years ago fuel input of 100 MM Btu per hour was regarded as high. Recently 200 MM Btu per hour has been mentioned as being within practical limits (61). To burn such large volumes of fuel within the confines of an open hearth furnace chamber requires that the fuel and necessary combustion oxygen be mixed intimately and quickly, achieving a high flame temperature and/or a more radiant flame.

This can be done by improved regulation of fuel and air sources, atomizing media, furnace pressures,

bei den Entwicklungsmöglichkeiten der Brenner- und Ofenkonstruktionen, hinsichtlich besserer Verbrennung und Wärmeübertragung einen mächtigen Anstoß gegeben.

Ofenformen

In Amerika sind nahezu alle Grundsätze für die Querschnittsformen der Öfen zufolge der Verwendung von Silikasteinen im Ofengewölbe und den Ofenwänden entwickelt worden. Das brachte eine Reihe von Einschränkungen mit sich und führte häufig zu unvorteilhaften Konstruktionen.

Basische Steine wurden zuerst in den Vorder- und Rückwänden eingebaut, dann in den Stirnwänden und ganzbasischen „ends“ und schließlich in den Gewölben. Ihre Vorteile bestanden in größerer Feuerfestigkeit, in einem erhöhten Widerstand gegen Verschleiß durch raschbewegten Gasstrom parallel zu den Arbeitsflächen und nicht zuletzt zeigten sie eine außerordentliche Lebensdauer in schwachem Mauerwerk. Durch alle diese Eigenschaften bot sich die Möglichkeit, eine Reihe von Änderungen vorzunehmen, die auf eine bessere Verbrennung und eine gesteigerte Ofenleistung abzielten.

Gleichlaufend mit diesen praktischen Ergebnissen wurde durch Forschungsarbeiten über die Art der Flammen (90) und/oder die Strömungsverhältnisse im Ofen (109) festgestellt, daß manche Konstruktionsänderungen am Platze wären, welche aber nur bei weitgehender Verwendung basischer Steine durchführbar sind. Die Nutzlosigkeit großer Brennerblöcke, tief liegender Führungsbögen, großer Brennergewölbe, welche von der Stirnwand nach unten geneigt verlaufen, und übertrieben großer Züge zur Förderung guter Verbrennung, sind nur einige der Faktoren, die ermittelt wurden.

Ausführungen der Züge

Der Einfluß der Verwendung basischer Steine auf die Abmessungen der Brennerschächte ist besonders lehrreich. Als die basischen Steine zuerst für Ofen-„ends“ verwendet wurden, waren die Innenkonturen der Öfen fast genau gleich jenen für saures Mauerwerk beibehalten worden, wenngleich die Auskleidungen wesentlich schwächer ausgeführt waren. Als dann Hängekonstruktionen benützt wurden, ergab sich die Möglichkeit, die Flächen der Abzugsbereiche der „ends“ um 50 % zu erhöhen. Das wurde meistens in der Annahme ausgeführt, daß sich dadurch der Verschleiß des feuerfesten Materials verringern würde. Hingegen zeigte es sich, daß der Verschleiß der „ends“ zunahm und daß die Ofenleistung absank. Bei Wiederherstellung der ursprünglichen Führung traten die gleichen Ofenleistungen wieder auf. Versuche mit vertikalen Zügen geringerer Abmessungen verbesserten die Ofenleistung nahezu ausnahmslos, vorausgesetzt, daß in der Ofenanlage genügender Essenzug usw. vorhanden war, um den größeren Widerstand im Gasstrom zu überwinden (4) (89) (110) (111).

Auf Grund dieser Erfahrung wurden nun Beobachtungen an den engeren vertikalen Schächten, welche

draft and other normal combustion controls (85) (94) (96); by the use of oxygen enriched air for combustion (97—105, incl.); by the adoption of furnace chamber and port designs which favor rapid combustion or by a combination of these factors (85) (89) (106—112, incl.).

A tremendous amount of work has been done on the first two of these factors with outstanding increase in furnace productivity. Aside from the fact that these factors universally increase furnace temperature and thus eventually require the more refractory basic materials, they have little other affect on the all-basic furnace or vice versa. However, with regard to the possibilities of improvement of furnace and port designs for better combustion and heat transfer, the use of basic refractories and the all-basic furnace have greater impact.

Furnace Contours

In America, almost all design principles regarding furnace contour have been based on the use of silica refractories in the open hearth roof and wall structure. This imposes many limits and frequently prescribes designs that are disadvantageous.

As basic brick have increased in use, first in front and back walls, then in end walls and fully basic ends, and finally in the main roof, their advantages in greater refractoriness, in the ability to withstand high velocity gas streams running parallel to their exposed face, and their long life in relatively thin walls, have permitted many design changes which were helpful to combustion and furnace productivity.

Coincidental with the accumulation of this practical experience, research on the character of flames (90) and on gas flow patterns throughout the furnace system (109) have indicated the desirability of many design changes which are possible only through the extended use of basic refractories. The ineffectiveness of large burner blocks, monkey walls, roof knuckles, port roofs sloping downward from the end wall, and overly large air uptakes in promoting good combustion, are only some of the factors which have been determined.

Uptake Design

The relationship of the use of basic refractories on uptake size is particularly revealing. When basic brick were first used in end structures, the interior furnace lines were maintained almost exactly in the contours required by silica, although walls were much thinner. Then, with the suspension used, it was possible to increase the flue area of the end by as much as 50 %. In most cases this was done with the thought that refractory wear would be decreased. Instead, wear of the end walls was increased and furnace productivity fell off. When the original lines were rebuilt, the furnace productivity came back. Trials of smaller uptakes almost invariably improved furnace productivity provided the furnace system had sufficient draft capacity, etc., to handle the greater obstruction to gas flow (4) (89) (110) (111).

bei europäischen Öfen (mit basischen Brennern) allgemein in Verwendung standen, angestellt. Es setzte sodann die Tendenz ein, auf engere vertikale Schächte und „ends“ überzugehen und diese Tendenz nimmt noch zu. Während man bis ungefähr 1950 der Ansicht war, daß es nötig sei, etwa $0,4 \text{ m}^2$ Schachtquerschnitt für jede bei höchster Verbrennungsleistung verfeuerten 10^6 kcal vorzusehen, haben heute viele Öfen Schächte, welche nur $0,2 \text{ m}^2$ per 10^6 kcal besitzen. Silikasteine würden in solchen Brennern nie standhalten.

Die verbesserte Verbrennung und die damit verbundene erhöhte Ofenleistung bei engeren Vertikal-schächten wird einer Erhöhung der Geschwindigkeit der eintretenden Luft zugeschrieben, welche — falls sie sachgemäß ausgerichtet wird — ein besseres Durchmischen der Luft mit dem Brennstoff zur Folge hat.

Einfache Schächte der gleichen Querschnittsfläche, welche früher für doppelte Schächte verwendet wur-

With this experience and observation of the small uptakes commonly used in European (basic port) furnaces, a trend toward smaller uptakes and furnace ends started. It is still progressing. Whereas prior to about 1950 it was thought necessary to provide about one square foot of uptake area for each MM Btu fired at maximum firing rate, now many furnaces have uptakes which provide only 0,5 square feet per MM Btu. Silica brick do not stand up satisfactorily in such ports.

The improvement of combustion and resultant productivity with small uptakes is related to an increase in incoming air velocity which, if properly directed, promotes better mixing of the air with the fuel.

Single uptakes of the same size as previously used for double uptakes usually have not worked as well from a combustion standpoint although when this has been done in conjunction with increases of hearth



Abb./Fig. 18

Inneres eines amerikanischen „Maerz“-Ofens nach 249 Chargen

Interior of an american „Maerz“ furnace after 249 heats

den, haben vom Standpunkt der Verbrennung aus nicht so gut entsprochen; wurden sie allerdings im Verein mit einer, wie früher beschriebenen Vergrößerung des Herdes ausgeführt, so war die Gesamtwirkung manchmal für die Ofenleistung vorteilhaft.

Den letzten Schritt im gegenwärtigen Bestreben, engere Schächte zu verwenden, stellt vielleicht die Maerz-Konstruktion für Brennerköpfe dar, welche derzeit in Europa am weitesten verbreitet ist. Diese Bauart beruht auf einer relativ hohen Geschwindigkeit des eintretenden Luftstromes, welche durch ungewöhnlich enge Schachtquerschnitte erzielt wird, und zwar sowohl um die Verbrennungsluft mit dem Brennstoff gut durchzumischen, wie auch um die Flammenführung im Ofen richtig zu gestalten. Bei diesen Brennern wird nur ungefähr $1,1 \text{ m}^2$ Schachtquerschnitt per 10^6 kcal maximales Verbrennungsverhältnis vorgesehen.

Es ist interessant, daß Maerz-Konstruktionen als Einschacht- und Zweischachtsystem ausgeführt werden. Allerdings wird beim Einschachtsystem der Herdraum stark eingeschnürt, wo er am Führungsbogen in die Nähe des Brenners kommt. Aus diesem Grunde unterliegt die Einschachtbauweise viel größerem Verschleiß der feuerfesten Steine in der Brennergegend als bei Ausführung mit zwei Schächten. Aus diesem Grunde scheint das Zweischachtsystem vorteilhafter.

In Amerika wurde bisher ein solcher Ofen mit basischem Gewölbe und „ends“ gebaut und befindet sich in Betrieb, es handelt sich um einen 175-t-Ofen. Der Schachtquerschnitt für ein Ende beträgt nur $2,044 \text{ m}^2$, wie in Abb. 14 dargestellt, aus welchem die Größe des Schachtes ersichtlich ist. Die Abb. 15, 16, 17 und 18 sind Innenansichten des Ofens nach seiner Vollendung und nach 249 Chargen. Zur Zeit, als diese Bilder gemacht wurden, war der Ofen wegen Urlaub abgestellt. Wenn gleich die Ergebnisse nicht vollständig waren, so schienen sie sehr gut zu sein. Im Vergleich mit einem anderen ganzbasischen Ofen derselben Hütte, welcher einen einzigen Luftschacht hat, der einen um mehr als ein Drittel größeren Querschnitt besitzt, liegt der Maerz-Ofen etwa gleich gut hinsichtlich Brennstoffverbrauch und Ofenleistung trotz eines viel schlechteren Regenerators. Der Verschleiß an feuerfestem Material im Maerz-Ofen ist überaus gering, besonders in den vertikalen Schächten. An den „ends“ wurden bei mehr als 400 Chargen nur wenige Ausbesserungen vorgenommen, während die „ends“ der anderen basischen Öfen bereits vor 200 Chargen ausgebessert und kurz darauf ersetzt werden mußten.

Konvergierende Vorder- und Rückwände

Ein Ofen mit konvergierenden Wänden wurde unlängst in Europa unter dem Namen Maerz-Boelens-Ofen (113) entwickelt. Unsere gebräuchlichen, nach außen geneigten Vorder- und Rückwände gestatten leichte Instandhaltung und tragen zu einer langen Lebensdauer bei, aber sie bedingen ein viel größeres Gewölbe. Je größer aber die Spannweite eines Silika- oder basischen Gewölbes, desto kürzer die Lebensdauer. Somit bringen die normal geneigten Vorder-

area mentioned earlier, the combined effect on productivity has sometimes been beneficial.

Probably the ultimate result of the present trend towards smaller uptakes is represented by the Maerz design for port ends, now widely used in Europe. This design is based on the use of a relatively high velocity incoming air stream developed by unusually small uptakes, both to mix the air with fuel and to position the flame in the furnace. Such ports provide only about 0.3 square feet of uptake area per MM Btu maximum firing rate.

It is interesting to note that Maerz designs for both single and double uptakes are offered. However, with single uptakes, the furnace chamber is drastically necked in as it approaches the port at the "knuckle" position. Because of this, the single uptake design is characterized by much greater wear of refractories in the port section than is the case with the double uptake design. The double uptake appears to be preferable for this reason.

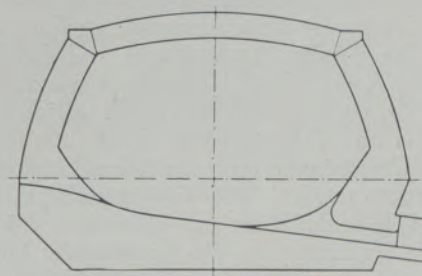


Abb./Fig. 19

Ofenquerschnitt mit konvergierender Vorder- und Rückwand
Furnace profile with converging front and back walls

One such furnace with basic roof and ends has been built and is operating in this country. It is a 175-ton furnace. The uptake area for one end is only 22 square feet. Fig. 14 shows the size of one of the uptakes in this furnace. Figs. 15, 16, 17 and 18 show the interior of this furnace as constructed and after 249 heats. At the time the pictures after use were taken, the furnace was down for vacations. The results obtained, though not complete, appear very good. In comparison with another all-basic furnace in the same shop, which has a single uptake of about one-third larger area, the Maerz furnace is about equal in fuel rate and in productivity, despite a much poorer regenerative system. Wear of the refractories in the Maerz ends has been extremely low, particularly in the uptake regions. Few repairs of the ends have been made in over 400 heats, whereas the other basic furnace had end wall patches before 200 heats, and replacement shortly thereafter.

Convergent Front and Back Walls

A convergent wall furnace has recently been developed in Europe as the Maerz-Boelens furnace (113). Our conventional outwardly-sloping front and back

und Rückwände eine Verkürzung der Lebensdauer des Gewölbes mit sich.

Die basischen feuerfesten Materialien für das Ofenmauerwerk wurden in der letzten Zeit aber derart verbessert, daß die nach außen geneigte Bauweise nicht mehr nötig erscheint. Überdies wurden auch die basischen Hängedeckenkonstruktionen derart weiterentwickelt, daß es möglich ist, Vorder- und Rückwände so zu bauen, daß sie gegeneinander konvergieren, wie in Abb. 19 dargestellt. Dabei kann die Spannweite des Gewölbes bis um 40 % verringert und die Lebensdauer entsprechend vergrößert werden.

Diese Bauart wurde an einem kleinen belgischen Ofen von 35 t ausprobiert. Berichte über seinen Betrieb erwähnen eine lange Ofenreise, wesentlich verringerten Verbrauch an feuerfestem Material sowohl für den ursprünglichen Bau wie auch für die Reparaturen, beträchtlich verminderten Brennstoffverbrauch pro Tonne und erhöhte Ofenleistung.

Abb. 20 stellt einen Vergleich der Flammenverteilung um den Einsatz herum bei alter und neuer Ofenform dar. Durch das neue Ofenprofil wird die Flamme mehr an den Einsatz herangebracht und die Wärmeübertragung sowohl durch Konvektion wie auch durch Strahlung wesentlich vergrößert. In gleicher Weise kann auch die Wärmewirkung durch die Strahlung von den Ofenwänden auf das Schmelzbad wesentlich verbessert werden. Überdies ist zufolge der verringerten Außenoberfläche des Ofens der Wärmeverlust durch Strahlung an die umgebende Luft sehr wesentlich verringert worden, was gleichfalls Ersparnisse bedeutet.

Als Ergebnis des Betriebes mit diesem neuen Ofenprofil wurde geringerer Brennstoffverbrauch per Tonne und erhöhte Schmelzleistung festgestellt, trotzdem die Brennstoffzufuhr je Stunde tatsächlich abgenommen hatte. Diese Ergebnisse sind aber nur bei verbesserter Wärmeübertragung möglich.

Nebst den Vorteilen, welche dieses neue Ofenprofil für die Verbrennung bedeutet, darf angenommen werden, daß durch die nahezu ovale Ofenquerschnittsform keine Rezirkulation von Abgasen stattfindet. Wiedereintritt von Abgasen in die Flamme kann die Flammentemperatur beträchtlich heruntersinken.

In Europa sind derzeit 6 Maerz-Boelens-Öfen in Betrieb. Abb. 21 stellt einen schematischen Querschnitt durch einen dieser deutschen Öfen mit 150 t Fassung dar. Vorder- und Rückwand sind aufgehängt, desgleichen das Mauerwerk ober den Türöffnungen. Dieser Teil kann von außen repariert werden. Das Gewölbe ist in Abschnitte unterteilt, welche mittels eines Kranes eingebaut werden können. Sämtliche Steine haben Blechummantelung und sind mit Ferroclips armiert, welche in die kalten Enden der Steine eingepreßt sind. Die Hängeisen greifen in diese Clips ein, wie in Abb. 5 (Mitte) dargestellt. Abb. 22 ist eine Vorderansicht des bestehenden Ofens.

Angaben über diese Öfen zeigen eine normale Schmelzleistung von 21,5 t je Stunde von Abstich zu Abstich und ergeben einen Brennstoffverbrauch von

walls permit easy maintenance and long life of these units, but they necessitate a much larger roof. The larger the span of either silica or basic roofs, the shorter the life. Thus, the effect of normally sloping back walls or front walls is to shorten roof life.

Basic refractories have now been improved to an extent, for wall construction, that the sloping arrangement is no longer needed. Suspended basic construction has been so improved that it is possible to construct the front and back wall so that they converge toward each other, as shown in Fig. 19. The roof span can thus be cut by as much as 40 % and roof life materially increased.

This construction was tried in a small 35 metric ton furnace in Belgium. Reports of this operation show longer length of furnace campaign; greatly decreased refractories usage, both for original construction and repairs; notably reduced fuel consumption per ton; and increased furnace productivity.

Fig. 20 shows the comparison of the flame distribution around the charge in the furnace chambers of the old and new shapes. With the new profile, the flame is brought closer to the charge, and heat transfer by both convection and radiation is materially increased. Similarly, the radiation heating from the furnace walls to the bath can only be improved by the new profile. At the same time, the external area of the furnace which radiates heat lost to the atmosphere has been materially reduced, with corresponding heat saving.

Actual results of operations with the new profile showed lower fuel consumption per ton and increased melting rate even though fuel input rate per hour was actually decreased. This can happen only with more efficient heat transfer.

In addition to these combustion effects of the new profile, it is believed that the almost oval arrangement of the furnace cross section decreases recirculation of waste gases into the flame. Such recirculation of waste gases can drastically reduce flame temperatures.

Six Maerz-Boelens furnaces are now operating in Europe. Fig. 21 shows schematic diagram of a furnace of about 150-ton capacity in Germany. Note the suspension provided for the front and back wall and the suspended arrangement forming the door lintels. This area can be repaired from outside the furnace. The roof is arranged in segments or bungs which can be applied to the furnace by a crane. The brick are all steel-clad, with the hangers engaging steel clips pressed into the cold end of the brick, as shown in the center of Fig. 5. Fig. 22 shows the front view of this furnace as built.

Reports of the operation of this furnace showed a normal production rate of 21.5 tons per hour tap to tap, and a fuel consumption of about 3.6 MM Btu per ton with a charge of approximately 30 % hot metal. By comparison with other similar operations, this record is very good. It seems likely that investigation of such changes of design are warranted in this country.

0,9.10⁶ kcal per Tonne, wobei etwa 30% flüssiger Einsatz verwendet wurde. Im Vergleich mit anderen ähnlichen Anlagen kann das Ergebnis als sehr gut angesehen werden. Es ist naheliegend, daß Forschungsarbeiten hinsichtlich derartiger Änderungen auch in Amerika sehr am Platze wären.

Der Erfolg dieser Entwicklung, das Streben nach engeren Schächten und einer Änderung des Ofenquerschnittes — beides hängt wenigstens teilweise von der Verwendung basischer Auskleidung ab — weist darauf hin, daß andere analoge Formänderungen große praktische Erfolge bringen könnten. Die Überlegungen hinsichtlich der Ofenformen sollten auf der Grundlage der Eigenschaften basischer feuerfester Materialien entwickelt werden und nicht mit Rücksicht auf die Einschränkung, welche bei Silikasteinen gemacht werden müssen. Es ist wahrscheinlich, daß verbesserte Ofenformen in Verbindung mit den Möglichkeiten der ganzbasischen Ofenbauweise größere Perspektiven für erhöhte Leistung in sich bergen, als die meisten anderen Studiengebiete des Ofenbaues.

Luftvorwärmtemperatur

Ein weiteres Mittel, um größere Wärmeangebote im Ofenraum zu erzielen, liegt in einer höheren Vorwärmung der Luft. Die Wichtigkeit höherer Luftvorwärmung zur Steigerung der Ofenleistungen ist von einer Reihe von Fachleuten erkannt worden. Durchschnittlich hat eine Erhöhung der Luftvorwärmung um je 55° C die Chargendauer um 45 Minuten bis zu einer Stunde abgekürzt (39) (60) (61) (72) (85) (91) (114 bis 121 einschließlich).

Auf die Wichtigkeit höherer Luftvorwärmung kann nicht nachdrücklich genug hingewiesen werden. Um bei ganzbasischen Öfen das letzte an Ofenleistung herauszuholen, muß dieser Umstand restlos ausgenützt werden.

Das Ausmaß der Luftvorwärmung wird durch zwei Hauptfaktoren wesentlich beeinflusst, nämlich das Ausmaß des Eindringens von Falschluff und die Temperatur, sowie die Temperaturverteilung an den Oberflächen der Gittersteine. Beide sind von Einfluß bzw. werden durch die Verwendung basischer Steine beeinflusst.

The success of these developments, the trend toward smaller uptakes, and the changing of furnace cross section, both of which are at least partially dependent upon basic refractories, suggests that other similar design changes might be extremely worthwhile. Design thinking should be predicated on the attributes of basic refractories, not the limitations of silica. It seems probable that improvement of furnace design on the basis of the capabilities of all-basic furnace constructions presents greater possibilities for increased productivity than most other fields of study.

Air Preheat Temperature

Still another means of getting a greater heat head in the furnace chamber is through the use of air preheated to higher temperature. The importance of high air preheat in promoting furnace productivity has been catalogued by numerous investigators. In average, for each 100° F. increase in air preheat, heat time has been decreased 45 minutes to one hour (39) (60) (61) (72) (85) (91) (114—121, incl.).

The importance of high air preheat cannot be overemphasized. To achieve the ultimate productivity with an all-basic furnace, it is necessary to take advantage of this factor to the utmost.

There are two major items which affect the degree of air preheat, the amount of air infiltration and the amount of temperature and the temperature distribution of regenerative surfaces. Both of these affect, or are affected, by the use of basic brick.

Air infiltration can act as a diluent and coolant for preheated air on the incoming end of the furnace, or as a cooling agent for the regenerator on the exhaust end. Either effect is equally damaging to the development of air preheat.

Because of the expansion of basic walls as a result of plate oxidation in the joints, there has been a tendency to provide large expansion allowance in basic end construction. This undoubtedly has promoted additional air infiltration over silica construction and has had adverse effects upon fuel consumption. Later constructions, in which expansion

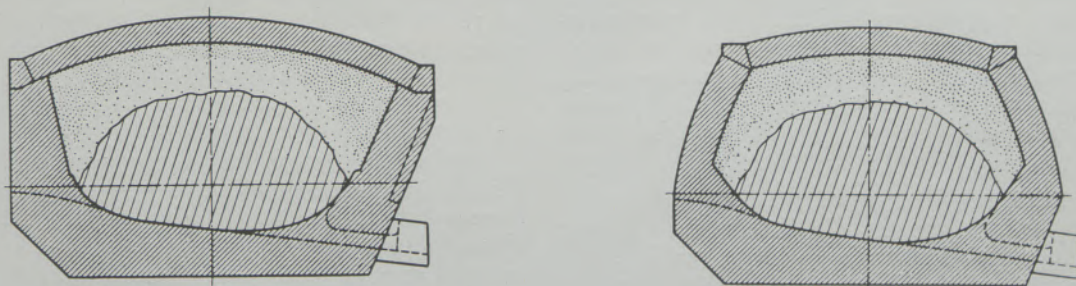


Abb./Fig. 20

Vergleich der Flammenverteilung in Ofenräumen mit verschiedenen Profilen

Comparison of flame distribution in furnace chambers of different profile

Das Eindringen von Falschlufft kann sich als Verdünnung und Abkühlung der vorgewärmten Luft an der Eintrittsseite auswirken oder auch durch eine Abkühlung der Kammern an der Austrittsseite. Jede dieser Wirkungen ist gleich schädlich für die Luftvorwärmung.

Zufolge der Ausdehnung des basischen Mauerwerkes durch die Oxydation der Bleche in den Fugen bildet sich eine Tendenz zu großen Dehnfugen bei basischen „ends“ aus. Dieser Umstand hat fraglos das Eindringen von Falschlufft — im Vergleich zu Silikamauerwerk — begünstigt und nachteiligen Einfluß auf den Brennstoffverbrauch ausgeübt. Spätere Ausführungen mit verringerten Dehnfugen ergaben dichte Wände mit geringerem Falschluffteintritt.

Dieser Umstand mag eine teilweise Erklärung dafür geben, daß die ersten basischen Öfen trotz ihrer größeren Ofenleistung ungünstigen Brennstoffverbrauch aufwiesen. Spätere Vergleiche von ganzbasischen Öfen, welche ein saures Gewölbe und basische „ends“ besaßen, zeigten Brennstoffersparnisse, wie das zu erwarten war.

Beim Bau basischer „ends“ ist allergrößte Sorgfalt darauf zu verwenden, daß der Eintritt von Falschlufft auf ein Mindestmaß eingeschränkt wird. Wenn der Ausdehnung zu wenig Rechnung getragen wird, können Schwierigkeiten mit dem Mauerwerk entstehen, welche zu einer späteren Zerstörung führen könnten. Im anderen Extremfall, wenn zu große Dehnfugen gemacht wurden, muß mit übermäßigem Eindringen an Falschlufft gerechnet werden, deren Einfluß sich höchst unvorteilhaft auf die Ofenleistung auswirkt.

Ein Mörtelbewurf und die Isolierung aufgehängter basischer „ends“ wurden bei den ersten Ausführungen nur selten vorgesehen. In der letzten Zeit aber wird das Aufbringen eines Mörtels aus feinkörnigem basischem Material, welches gespritzt wird, empfohlen, desgleichen wird auch die Verwendung dünner (weniger als 25 mm) Lagen von Kunstharzisolierung, zugelassen. Durch diese beiden Maßnahmen wird der Eintritt von Falschlufft eingeschränkt.

Konstruktion der Regeneratoren

Die Höhe, sowie die mittlere Temperatur und die Temperaturverteilung auf der Regeneratoroberfläche haben einen wesentlichen Einfluß auf die Luftvorwärmung. In diesem Zusammenhang verstehen wir unter Regeneratorfläche die gesamte Oberfläche der „ends“, der Züge usw., welche mit eintretender Luft in Berührung kommen, bevor sie am oberen Schachtende austritt (39).

Unzureichende Wärmeaufnahme der Gittersteine ist schon seit langem als die Ursache zu niedriger Vorwärmung erkannt worden. In letzterer Zeit aber wurde eine Unzulänglichkeit der Oberfläche der Gittersteine bei hohen Temperaturen als eine der Ursachen niedriger Luftvorwärmung nachgewiesen. Letzter Umstand ergibt sich auch bei basischen „ends“, da die Oberfläche und die Abmessungen der basischen Mauerung der Stirnwand viel kleiner sind als bei Silika-„ends“. Die Gründe für diese kleineren Ober-

allowance was decreased, provided tight ends with low infiltration.

This fact helps to explain why early basic furnaces showed fuel disadvantages despite higher productivity. Later comparisons in which all-basic furnaces were compared with silica roofed furnaces equipped with basic ends, have shown fuel saving, as might be expected.

Extreme care in the construction of basic ends is necessary to cut air infiltration to a minimum. If too little expansion allowance is provided, structural difficulties and premature failure can result. Conversely, if too great expansion provision is made, excessive air infiltration, with its drastic effect on productivity, can occur.

Grouting and insulation of suspended sections of basic ends were little used on early installations.

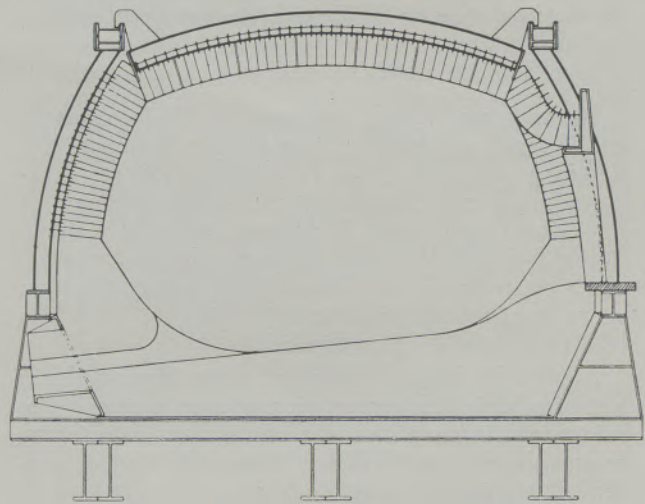


Abb./Fig. 21

Schematische Darstellung eines neuartigen Ofenprofils
Schematic diagram of new profile construction

More recently, grouting of the outside of the wall with fine-grained basic material sprayed in place, is recommended and the use of thin coats (less than 1") of plastic insulation, is acceptable. Both of these practices tend to decrease infiltration.

Regenerator Design

The amount, mean temperature and temperature distribution of the regenerative surfaces of a furnace have an equally important effect on air preheat. In this connection, regenerative surface includes all the surface area of the furnace ends, fantails, etc., to which the incoming air is exposed prior to being delivered at the top of the uptakes (39).

Insufficient checker capacity has long been recognized as a cause of low preheat. More recently, an insufficiency of high temperature regenerative surfaces have been shown to be a cause of low

flächen und Abmessungen liegen im Wegfall der großen Bögen bei den Abzweigungen der Züge mit einer darüberliegenden Unterstützung des Brenners und in manchen Fällen an den kleineren „ends“ selbst. Das erklärt in Zusammenhang mit möglichem größerem Falschlufteintritt die stellenweise unbefriedigenden Zahlen größerer Öfen.

Um diesen Einfluß auszuschalten ist es nötig, im Ofen größere Regenerativflächen mit höherer Temperatur vorzusehen. Das ist in den meisten Fällen ohne einen Umbau der Gitterkammern nicht möglich. Dennoch gibt es aber eine brauchbare Lösung, und das ist wieder die Verwendung basischen feuerfesten Materials.

Die gebräuchlichen Schamottesteine halten keine höhere Temperatur aus als jene, welche in den meisten Kammern heute üblich sind. In manchen Kammern sind Öffnungen an der abziehenden Seite vorgesehen, Verschlüsse für Schlackenammern, auch wurde Wassereinspritzung in die abziehenden Gase und die Schlackenammern vorgenommen, um die

preheat. This latter factor has also shown up in basic end construction where the surface area of basic walls in the ends is much smaller than in corresponding silica ends. Reasons for this smaller surface area in the ends are the absence of the large arch at fantail elevation with a burner support above it, and, in some cases, the smaller end structure itself. This, with possible greater infiltration, probably explains the sometimes unsatisfactory fuel figures of some basic end installations.

To counteract this effect it is necessary to obtain more high temperature regenerative surface in the furnace system. In most cases this is not possible without changing the checker chamber arrangements. However, there is a feasible solution. Again it entails the use of basic refractories.

The normally used fireclay checker brick will not stand higher temperatures than are now prevalent in most checker chambers. In some cases doors have been opened in the exhaust end, slag pocket seals or water sprays have been introduced into the ex-

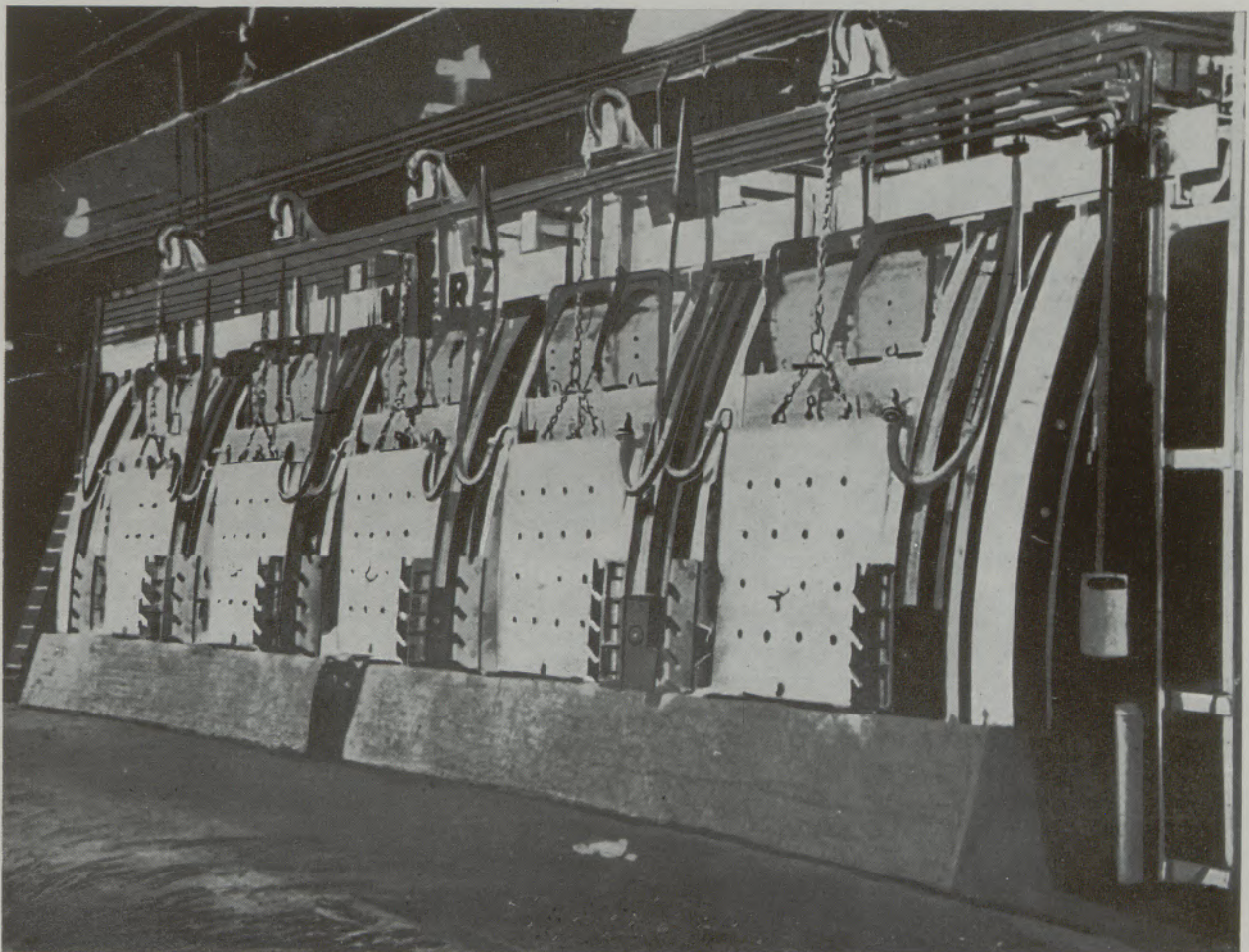


Abb./Fig. 22

Vorderansicht eines 150 t „Maerz-Boelens“-Ofens
View of front of 150-ton „Maerz-Boelens“ furnace

Abgase unter jene Temperaturen zu bringen, bei welchen ein übergroßer Verschleiß der Schamottegittersteine auftritt. Derartige Maßnahmen, welche ohne Frage die Lebensdauer der Schamottesteine erhöhen, sind jedoch vom Standpunkt der Erhaltung der Ofentemperatur und des Brennstoffverbrauches äußerst ungünstig.

Der Ersatz von Schamottesteinen durch feuerfestere Materialien löst diese Frage. So logisch auch der Übergang auf Materialien mit höherem Tonerdegehalt scheinen mag, entsprechen diese doch erst, wenn der Al_2O_3 -Gehalt des Gittersteines auf etwa 75 % erhöht wird. Der Grund hierfür besteht darin, daß bei niedrigerem Tonerdegehalt das Material lediglich aus Al_2O_3 -Körnern besteht, welche durch Schamotte zusammengehalten werden. Zuzufolge dieser Eigenschaft weisen sie alle Nachteile des Schmelzens, Verstopfens und der Ansammlung von Staub auf, wie die Schamottesteine selbst. Solche Steine mit höherem Tonerdegehalt kosten mehr als basische Steine, ohne deren einmalige Vorteile aufzuweisen. Somit ist die einzige logische Entscheidung, von Schamotte auf basische Gittersteine überzugehen.

Basische Gittersteine

Basische Gittersteine reagieren kaum mit dem hoch eisenhaltigen Staub, der sich in den Gittern von Martinöfen normalerweise ansetzt. Während sich an den horizontalen Flächen gewisse Ablagerungen einstellen, bleiben ihre Seiten rein und die Löcher im Gitterwerk frei. Horizontalflächen im Gitterwerk können durch Anordnung von Glattschachtgitterung auf ein Mindestmaß heruntergebracht werden. Flugstaub, der sich an der Oberfläche ansetzt, kann normalerweise leicht abgeblasen werden. Die starken Tragsteine bedeuten weiters eine gute Grundlage und sichern die Stabilität, welche bei basischem Material unerlässlich ist.

Basische Gittersteine sind in Amerika bei einer Reihe von Öfen ausprobiert worden; sie werden in Europa häufig verwendet. Die Berichte über die Lebensdauer weisen darauf hin, daß sich basische Gitterungen schon durch die bloßen Kosten der Ersatzgitterungen rentieren, da sie Schamottegitterungen um ein Vielfaches überdauern.

Ein gewisser Vorteil wird auch hinsichtlich einer zusätzlichen Luftvorwärmung durch basische Gittersteine geltend gemacht (122). Die basischen Steine sind fast zweimal so schwer wie Schamottesteine und haben viel größere Wärmekapazität. Das würde eine Erhöhung der Durchschnittstemperatur (und der Vorwärmung) bedeuten, wenn die Maximaltemperatur des Gitters auf der gleichen Höhe gehalten würde und die Umsteuerzeit dieselbe wäre; dies ist in Diagrammform in Abb. 23 dargestellt. Europäische Fachleute haben auf die geringeren Temperaturschwankungen der Gittersteine beim Umsteuern hingewiesen, wenn basisches Material benützt wird.

Basische Materialien haben auch eine bessere Wärmeleitfähigkeit als Schamotte. Dennoch mag dies möglicherweise von relativ geringerer Bedeutung sein als manche Fachleute annehmen (123).

haust end slag pocket to cool exhaust gases below the temperatures which cause excessive wear of the fireclay checkers. Such practice, while it undoubtedly prolongs checker life, can only be deplored from a heat and fuel consumption standpoint.

Replacement of the fireclay brick with more refractory materials helps this situation. However, the apparently logical step of substitution of higher alumina content materials usually does not suffice unless the alumina content of the checker brick material is raised to something over 75 %. The reason for this is that, at lower alumina content, the materials are merely alumina grains bonded with fire clays. As such, they exhibit most of the characteristics of fluxing, build-up and plugging of the checker setting that fire clay itself does. Higher alumina materials cost more than basic brick and do not have the unique advantages of the basic refractory. Therefore, the truly logical step is directly from fireclay to basic checkers.

Basic Checkers

The basic brick show little reaction with the high iron oxide content dusts normal to open hearth checkers. While they may build up some deposit on their horizontal surfaces, their sides stay clean and the holes through the checker setting stay open. Horizontal surfaces in the setting can be minimized by the use of chimney flues throughout the checker. The material that collects on the top can normally be blown off readily. The solid flue setting also provides the support and stability required by the basic material.

Basic checkers have been tried in a number of furnaces in this country and have been used more widely abroad. Reports of their service life appear to indicate that they pay for themselves on a straight replacement basis, outlasting the fireclay checkers by several times.

Some advantage has also been claimed for additional preheat from the basic checkers (122). The basic checkers are almost twice as heavy as fireclay and have much greater heat capacity. This would tend to raise the average temperature of the chamber (and the preheat) if the maximum checker temperature is kept at the same point and the reversal periods are the same. This is shown diagrammatically in Fig. 23. European investigators have noted the smaller temperature swing of the checkers with reversals when basic checkers are used.

The basic materials also have higher heat conductivity than fireclay. However, this property is probably of relative unimportance as has been pointed out by several investigators (123).

The properties of basic checkers suggest that design changes of the checker chamber could be made with greater advantage than that previously achieved by merely substituting basic for fireclay in a given design. In many cases, fireclay checker settings are designed relatively open to avoid the plugging of the fireclay material. In others, the settings are made

Die Eigenschaften der basischen Gittersteine ließen den Schluß zu, daß Änderungen in der Formgebung der Gitterkammern noch weit größere Vorteile bringen könnten als jene, welche durch den bloßen Ersatz der Schamottesteine durch basisches Material erzielt wurden. Vielfach ordnete man Schamottegitterungen möglichst offen an, um Verstopfungen im Schamotte-material zu vermeiden. In anderen Fällen wurden relativ starke Steine verwendet, weil die Schamottesteine abschmelzen. Bei basischen Steinen muß auf diese Umstände in keinem Fall Rücksicht genommen werden.

Eine Gitterung aus basischem Material mit relativ schmalen Steinen, z. B. 50 mm und mit Löchern kleinerer Abmessungen würden einen wirksameren Wärmeaustausch bringen als die meisten Schamottegitterungen. Das größere Gewicht der basischen Steine würde erhöhte Wärmespeichermöglichkeiten mit sich bringen. Die kleineren Kamme würden größere Wärmeaustauschflächen bedingen und würden das Gas zwingen, durch die Gitterungen mit größerer Geschwindigkeit hindurchzuströmen, wodurch eine bessere Reinigung der Oberflächen und ein lebhafterer Wärmeaustausch zustande käme. Die Gesamtheit dieser Wirkungen muß noch bestimmt werden, aber es ist bekannt, daß ihr Einfluß groß sein würde. Wurden Schamottegitterungen mit kleinen Löchern gebaut, so war die Luftvorwärmung gut und der Ofen ging scharf bis die Gitterungen sich zusetzten.

Zweistufen-Regeneratoren

Die bloße Ausführung mit kleinen Öffnungen erschließt noch nicht alle Vorteile der basischen Gitterungen. In vielen Fällen ist es nicht möglich, die Gittertemperaturen wesentlich zu erhöhen, weil die Gitterkammern zu groß sind.

Wenn z. B. ein Bunsenbrenner gegen die Türöffnung eines Raumes gerichtet wird, so würde sich die Temperatur des Raumes kaum ändern. Wird aber der gleiche Brenner in einen Würfel von 100 mm Seitenlänge gerichtet, so würde die Temperatur in diesem beträchtlich ansteigen. Für eine Gitterkammer gilt die gleiche Überlegung.

Verbrennungsgase mit hohen Temperaturen kommen durch einen relativ kleinen Brenner von nicht zu großem Wärmehalt (wenn der Brenner basisch zugestellt ist) und strömen in eine große kalte Gitterkammer. Die Temperatur fällt rasch ab und die Temperatur der Gitterkammer wird erst nach längerem Durchströmen auf eine Höhe ansteigen, die annähernd gleich jener der Einströmung ist; je größer die Kammer, desto niedriger die Temperatur und um so länger wird die Aufheizzeit.

Angesichts dieses Umstandes muß man den Eindruck gewinnen, daß selbst bei Öfen mit unterdimensionierter Kapazität der Gitterungen ein Vorteil durch eine Verkleinerung des Primärgitters erzielt werden könnte, damit dieses auf höhere Temperaturen kommt. Dazu aber werden basische Gittersteine erforderlich. Nach dem basischen Gitter könnte man einen unabhängigen Schamotteregulator einbauen.

with relatively thick brick because the fireclay melts away. With basic materials neither of these procedures is necessary.

A checker setting for basic materials using relatively thin brick, for example 2", and with holes of smaller size would be a much more efficient heat exchanger than most normal fireclay settings. The greater weight of the basic material would provide more capacity for heat storage. The smaller size holes would provide more heat exchange surface and would require the gases to travel through the setting at great velocity, thus wiping the surfaces better and exchanging more heat. The sum total of these effects has yet to be determined but it is known that the overall effect would be great. When fireclay settings have been built with small holes, preheating of air is good and furnace operations sharp until the checkers plug.

Two Stage Regenerators

The mere use of small openings does not provide all the possible advantages from basic checkers. In many cases it is not possible to raise the checker temperature materially because the checker chamber is too large.

For example, if a bunsen burner were pointed in the doorway of a room, the temperature of the room is barely changed. However, if the same burner is inserted in an opening in a four inch cube, the temperature of the enclosure would rise considerably. An open hearth checker chamber follows the same patterns.

High temperature heat comes from the furnace through a relatively small port of not too great heat capacity (if it is a basic end), and is discharged into a relatively large cold checker chamber. The temperature drops sharply and only after a long time of gas flow will the temperature of the chamber climb to any point approaching that of the incoming gas. The larger the chamber, the lower the temperature and the longer the period required for heating.

In view of this it appears that in many cases, even with furnaces that are supposed to have less than adequate checker capacity, benefit could be derived from actual decrease of size of the primary checker so that it would operate at a higher temperature. This would require basic checkers. The basic checker would be followed by an independent fireclay regenerator.

A furnace designed around this principle is being operated in Europe. It taps 150 ton heats with a tap to tap production rate of 19.8 tons per hour on a 27% hot metal charge. The fuel consumption is only 3.2 MM Btu per ton. This result is very good even through the amount of stack checkers used is considered inadequate.

The field of checker design is another area where, through improvement on the basis of the attributes of basic checkers, major improvement of combustion

Ein auf diesem Grundsatz basierender Ofen steht in Europa in Betrieb. Er hat 150 t Kapazität mit einer Schmelzleistung von 19,8 t je Stunde bei 27% flüssigem Einsatz. Der Brennstoffverbrauch beträgt nur $0,8 \cdot 10^6$ kcal pro Tonne. Dieses Ergebnis ist sehr gut, wengleich die Mengen der Essengittersteine als unzureichend angesehen werden.

Das Gebiet der Gitterkonstruktionen ist ein weiteres Feld, in welchem man durch Verbesserungen auf Grund der Eigenschaften basischer Gittersteine eine wesentliche Steigerung der Verbrennung und in Zusammenhang damit, eine erhöhte Ofenleistung nebst Brennstoffeinsparung erzielen könnte.

Verbesserung der Ofenleistung mit Bezug auf das metallurgische Feinen

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, um das Feinen des Stahles im Martinofen zu beschleunigen. Die wirksamste vielleicht ist das Einblasen von Sauerstoff in das Bad, um das Einschmelzen und die Entkohlung zu beschleunigen (79) (92) (97) (98) (99) (102) (103) (104) (113) (124 bis 130 einschließlich). Die Verwendung von Sauerstoff für diesen Zweck hat in der letzten Dekade ungeheuer zugenommen, sie ist in vielen Stahlwerken zu einer normalen Betriebspraxis geworden. Dennoch würde in vielen Fällen mehr Sauerstoff verwendet werden, wenn es nicht wegen des schädlichen Einflusses auf die Lebensdauer der Silikasteine wäre. Beim ganzbasischen Ofen sinkt aber dieser Einfluß auf ein Minimum herab.

Das Einblasen von Sauerstoff in das Stahlbad mit einer Sauerstofflanze durch die Türe, durch Düsen im Gewölbe oder auf eine andere Art ruft eine heftige Reaktion im Bad hervor. Der Sauerstoff verteilt sich im Bad rasch und reagiert mit Kohlenstoff, was zu einer Gasbildung führt, die ein vehementes Kochen und Ausschleudern der Schlacke hervorruft. Eisenoxydrauch geht in die Essengasse und kommt mit den Ofenmauern und den Gewölben in Berührung. Die Oxydation ist exotherm und die Temperatur des Stahlbades steigt rasch an. Das aus dem Bad entweichende Gas besteht fast nur aus CO und woferne nicht die Luftzufuhr zum Ofen erhöht oder die zugeführte Brennstoffmenge vermindert wird, kann eine nahezu reduzierende Atmosphäre im Verbrennungsraum des Ofens entstehen; das CO verbrennt im Verbrennungsraum, wenn es mit der Luft zusammentrifft, wodurch die Ofentemperatur abermals gesteigert wird.

Alle diese Reaktionen sind für die Silikasteine sehr schädlich. Die Ofentemperatur liegt meist in der Nähe des Schmelzpunktes von Silikasteinen, wenn Sauerstoff zugeführt wird. Die Steigerung der Ofentemperatur, welche durch Sauerstoffblasen hervorgerufen wird, kann leicht die Grenze für die Silikasteine übersteigen. In einigen Fällen wurde „das Verbrennen“ eines Silikagewölbes beim Sauerstoffblasen beobachtet, trotzdem die Sauerstoffzufuhr vollkommen abgestellt war. Die zusätzliche Schmelzwirkung durch die herumgeschleuderte Schlacke und den Eisenoxydrauch fördern das Abschmelzen der Silikasteine nur noch weiter. Schließlich fällt die Feuerfestigkeit

with resultant increased furnace productivity and fuel saving is capable of attainment.

Improvement of Productivity Related to Metallurgical Refining

There are numerous procedures for accelerating steel refining in the open hearth furnace. Probably the most effective of these is the blowing of oxygen into the bath to speed melting and/or decarburization (79) (92) (97) (98) (99) (102) (103) (104) (113) (124—130, incl.). Use of oxygen for this purpose has grown tremendously during the last decade. It has become standard practice in many plants. However, in many instances, more oxygen could and would be used were it not for the adverse effect of

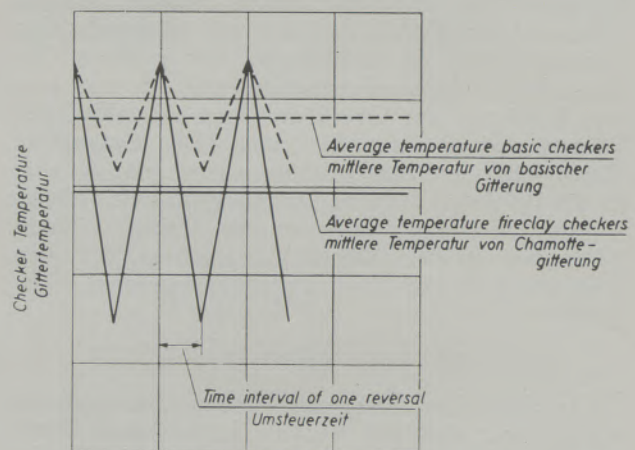


Abb /Fig. 23

Gittertemperatur bei basischen und Chamotte-Gittersteinen unter der Annahme konstanter Maximaltemperatur und konstanter Umsteuerzeiten

Checker temperature with basic and fireclay checkers assuming maximum temperature and reversal time are constant

the practice on the life of silica refractories. The use of the all-basic furnace tends to minimize this effect.

Oxygen blowing into the bath, by lances through the doors, by jets through the roof, or by other means, creates violent bath reaction. The oxygen diffuses through the bath rapidly and reacts with carbon to form gas which causes wild boiling and splashing of slag. Iron oxide fume is given off to the furnace gases and comes in contact with the walls and roof. The oxidation reactions are exothermic and bath temperature rises sharply. The gas coming from the bath is almost entirely CO and unless the air supply to the furnace is increased or fuel input is cut, an almost reducing atmosphere can be created in the furnace combustion chamber. The CO burns in the combustion chamber as air reaches it, again raising furnace temperatures.

von Silikasteinen in einer reduzierenden Atmosphäre in Gegenwart von Eisenoxyd scharf ab.

Die Folge hiervon war, daß das Sauerstoffblasen auf jene Zeiten beschränkt werden mußte, während welcher das Stahlbad im Kohlenstoffgehalt niedrig lag, um die Wirkung dieser Reaktion zu verringern. Ein reichlicherer Einsatz von Sauerstoff würde die Erzeugung wesentlich steigern.

In anderen Fällen wurden basische Felder in Silikagewölbe dort eingebaut, wo der größte Verschleiß auftrat. Dadurch wollte man die Lebensdauer des Gewölbes erhöhen, weil die basischen Steine dieser Art dem Verschleiß viel besser gewachsen sind (130).

Bei ganzbasischen Öfen kann das Sauerstoffblasen weit umfassender angewendet werden, ohne zu arge nachteilige Folgen in Kauf nehmen zu müssen. Die Reaktionen, welche durch das Sauerstoffblasen ausgelöst werden, verursachen tatsächlich einen größeren Verschleiß sowohl bei basischen wie auch bei Silikagewölben. Wird aber die Sauerstoffzufuhr auf gewisse Ofenteile eingeschränkt, so tritt nur ein örtlich größerer Verschleiß auf und die Reparaturen werden verringert. Dieser Grundsatz ist bei einem in Betrieb stehenden ganzbasischen Ofen mit Erfolg angewendet worden. Die Verwendung ganzbasischer Öfen scheint beim Sauerstoffblasen höchst empfehlenswert, wenn nicht unerlässlich, um mit einer angemessenen Lebensdauer des feuerfesten Materials rechnen zu können.

Verbesserung der Ofenleistung hinsichtlich des Ofenausnutzungsgrades

Der kontinuierliche Betrieb eines Ofens hat augenfälligen Einfluß auf den Gesamtwirkungsgrad der Ofeneinheit. Eine längere Lebensdauer des feuerfesten Materials, weniger häufige Erneuerungen und Reparaturen in heißem Zustand, sind das anstrebenswerte Ziel. Ein weiterer wesentlicher Faktor ist die Zeitdauer, welche für solche Reparaturen aufgewendet werden muß, falls sie unvermeidlich werden (131 bis 136 einschließlich). Die Verwendung ganzbasischer Öfen bedeutet eine wesentliche Verbesserung beider Punkte im Vergleich mit sauren Öfen.

Um den Gesamtwirkungsgrad des ganzbasischen Ofens mit der großen Lebensdauer seines feuerfesten Materials in Hinblick auf den Ofenausnutzungsgrad und die damit zusammenhängende Ofenleistung darzulegen, sollten die einzelnen Ofenteile getrennt behandelt werden; der Vorteil von basischem Material gegenüber Silikasteinen soll dann in jedem Fall gezeigt werden. Es ist aus der Erfahrung bekannt, daß die Gesamtlebensdauer eines 380 mm starken einheitlich basischen Gewölbes — welches nach den letzten Erkenntnissen gebaut wurde — und alle vorstehend beschriebenen Vorteile der basischen Steine und der Konstruktion verkörpert, mehr als die dreifache jener eines sauren Gewölbes für den gleichen Ofen beträgt. Diese Verhältnisse wurden in mehreren Martinwerken als richtig befunden und gelten sowohl für kaltes wie für warmes Chargieren. Bei einem derartigen Betrieb sind normalerweise nur relativ geringe Reparaturen am heißen Gewölbe erforderlich. Somit ist die Zeitdauer, während welcher der Ofen dem Betrieb nicht zur Verfügung steht, nur

All of these reactions are very harmful to silica refractories. The furnace temperature is usually close to the melting point of silica when oxygen is added. The furnace temperature increase which results from the oxygen addition can easily exceed the limits for silica brick. In some cases, "burning" of a silica roof has been observed with oxygen blowing even though the fuel input was completely stopped. The additional fluxing of the slag splash and the iron oxide fume also speed the refractory melting action. Further, in reducing atmosphere, the refractoriness of silica in the presence of iron oxide drops sharply.

As a result, in many cases, the use of bath oxygen has been confined to periods when bath carbons are low to decrease the effect of these reactions. Greater use of oxygen would materially increase production speed.

In other cases, basic panels have been inserted in silica roofs at the worst wearing areas to achieve longer roof life because the basic brick are much more resistant to this type of wear (130).

With all-basic furnaces, bath oxygen can be used more extensively without overly adverse effect. The reactions caused by use of bath oxygen do accelerate wear of basic roofs as well as silica, but if the oxygen additions are localized in certain areas, the greater wear is limited and repairs are minimized. This practice appears to have been used successfully in one operating all-basic furnace. The use of the all-basic furnace in conjunction with the use of large amounts of oxygen in the bath, appears highly desirable, if not necessary, to obtain reasonable refractory life.

Improvement of furnace Productivity Related to Furnace Availability

The steady productive operation of a furnace has obvious effect on the overall productivity of the unit. Longer refractory life with less frequent rebuilds and hot repairs, is the prime means of achieving this end. Another major factor is the speed of repair operations when such procedures are necessary (131—136, incl.). The use of the all-basic furnace provides notable improvement in both in comparison with silica furnace practice.

To show the overall effect of the all-basic furnace with its longer refractory life on furnace availability and corresponding productivity, it is necessary to examine the various furnace sections separately and show the comparison of basic vs. silica for each. Experience has shown that unit roof life of a 15" thick basic roof incorporating all the known good features of refractories and construction, already described, is over three times greater than that of silica roofs for the same furnaces. This proportion has been verified in several different open hearth operations, including both cold metal and hot metal practices. In such operation, relatively little hot repairing of the roof is normally required. Thus, the period that the furnace is not available for operation

die, welche für größere Reinigungsarbeiten benötigt wird. Ein Vergleich der Lebensdauer derartiger basischer Gewölbe aus Silika zeigt eine etwas geringere Lebensdauer, als das rein basische Gewölbe. Diese Zahl kann innerhalb gewisser Grenzen bei Martinwerken mit einer anderen Art des Betriebes sowie der Erneuerung und Ausbesserung des Mauerwerkes schwanken. Jedenfalls aber ist ein Verhältnis von 1 : 3 für überschlägige Schätzungen vertretbar. In diesem Falle kann die Zeit, welche für die Erneuerung von zwei sauren Gewölben nötig ist, vermehrt um die Zeit der Reparaturen an drei sauren Gewölben durch die Verwendung eines basischen Gewölbes produktiv ausgenützt werden.

Bei allen diesen Angaben darf nicht übersehen werden, daß die ganzbasischen Öfen in einer Art und Weise betrieben werden, welche saure Öfen rasch zerstören würde. So wurde z. B. in einem Falle, wo ein ganzbasischer Ofen längere Zeit hindurch in Verwendung stand, ein saures Gewölbe eingebaut und auf die gleiche Weise betrieben, wie früher das basische Gewölbe. Die Ofenleistung war gut, solange der Ofen durchhielt und das dauerte nur achtzig Chargen. Selbst um diese Lebensdauer herauszuholen, waren reichliche Ausbesserungen nötig, um die Lebensdauer des Gewölbes auf nur etwa 38 Chargen zu bringen. Würde der Vergleich auf dieser Grundlage aufgestellt, so überdauert das basische Gewölbe ein saures nahezu im Verhältnis 10 : 1.

Die Reise eines Ofengewölbes aus basischen Steinen kann in amerikanischen Öfen von etwas über 300 bis zu sogar 700 Chargen betragen; das hängt von den Gepflogenheiten im Betrieb der verschiedenen Werke ab. Bei längeren Ofenreisen ist es manchmal nötig, den Ofen abzustellen, um die Schlackenammern und Essenzüge zu reinigen. Ein derartiges Abstellen dauert normalerweise 24 bis 48 Stunden. Auch wird diese Zeit für sorgfältige Instandhaltung der Vorder- und Rückwand sowie allfällige Ausbesserungen der „ends“ vorgesehen, die sich als notwendig erweisen sollten.

Die Reparaturen der Vorder- und Rückwände bilden einen der Hauptverluste an Betriebszeit beim basischen Martinofen. Beim sauren Ofen werden sie gewöhnlich zugleich mit den Gewölbeausbesserungen oder Gewölbereinigungen vorgenommen und bedeuten für sich allein betrachtet, nur kleine Zeitverluste. Beim basischen Ofen aber nehmen die Reparaturen der Vorder- und Rückwände Zeit in Anspruch, welche ansonsten produktiv nutzbar wäre. Immerhin kann man durch richtig gewählte Wasserkühlung die Lebensdauer derart erhöhen, daß der Zeitverlust nicht allzu störend wird. Der Zeitaufwand für die Reparatur einer Vorder- und Rückwand kann meist zwischen 36 bis 48 Stunden, während einer Ofenreise von 400 und 500 Chargen gehalten werden.

Bei richtiger Verwendung basischer Gittersteine, bei richtigem Ausblasen und in manchen Fällen Rußausblasen, kann der Unterofen während der ganzen Reise des basischen Gewölbes in gutem Zustand gehalten werden. Wie weiter oben erwähnt, mag eine Reinigung der Schlackenkammer oder eines Rauchzuges notwendig werden, aber die Gitterkammer

because of the roofs is virtually only that required for major rebuilding. Comparison of campaign length of such basic roofs with silica yields ratios slightly lower than the unit roof life comparison. This figure will vary to some extent in shops with different operations, rebuilding and patching practices. However, for general estimating purposes, a ratio of three to one is not unreasonable. In this event, the time required for two silica roof rebuilds, plus that normally expended in patching three silica roofs, would be utilized productively through the use of a basic roof.

In all of these data, it should be remembered that the all-basic furnaces are being operated in ways that would destroy silica furnaces rapidly. For example, in one case, where an all-basic furnace had been operated for some time, a silica roof was installed and operated under the same practice as the previous basic roof. The furnace production rate was good as long as it ran. This was for only 80 heats and to get this life enough patching was required to bring the unit roof life figure to only about 38. Comparing on this basis, basic outlasts silica almost 10 to 1.

Campaign lengths of basic roofs may be expected to extend from something over 300 heats to as much as 700 heats or more, in American furnaces, depending upon individual shop practice. When the longer campaigns are obtained, it is sometimes necessary to shut the furnace down during the run to clean slag pockets and flues. Such shutdowns normally last only 24 to 48 hours. They also provide time for careful replacements of front and back walls and any patches to ends or roof that might be needed.

Repairs to front walls and back walls are one of the major time losses with the all-basic furnace. With silica furnaces, these are usually accomplished coincident with roof patches or replacements and cause little time loss themselves. With basic furnaces, front and back wall repairs use time that would otherwise be productive. However, with judicious use of water cooling, life can be extended so that this time requirement is not onerous. Time required for front and back wall repairs can usually be kept below 36 to 48 hours during a period of up to 400 to 500 heats.

By correct use of basic checkers, with proper blowing practice and, in some cases, soot blowers beneath them, the downstairs of a furnace can be kept in good operating condition throughout the campaign of a basic roof. As mentioned above, a clean-out of slag pockets or some flue sections might be needed, but the regenerator chambers and checkers themselves should cause no difficulty.

Some further experience is needed to achieve balance of life in the various sections of basic furnaces. Arrangements for such balance (i.e., relation of end wall or port roof thickness and life to main roof life, etc.) are usually different for each different furnace. Most of the present all-basic furnaces have not yet achieved optimum conditions in this regard. The results obtained show more repair hours during campaigns than is expected in the future.

und die Gitterungen selbst sollen keine Schwierigkeiten bereiten.

Es wird eine gewisse weitere Betriebserfahrung benötigt, um die Lebensdauer der verschiedenen Teile basischer Öfen aufeinander abzustimmen. Die Vorkehrungen für eine derartige Abstimmung (das ist das Verhältnis von der Stärke der „ends“ oder der Stärke des Brennergewölbes zur Lebensdauer des Hauptgewölbes usw.) sind in der Regel für jeden Ofen verschieden. Die meisten heutigen ganzbasischen Öfen haben die optimalen Bedingungen in dieser Hinsicht noch nicht erreicht. Die bisherigen Ergebnisse enthalten mehr Ofenreparaturstunden während der Ofenreise als man in Zukunft zulassen wird.

Im großen und ganzen aber sind auf Grund der heute vorliegenden Ergebnisse die Stillstandszeiten des Betriebes für Mauerreparaturen und Reinigungsarbeiten während der Ofenreise eines ganzbasischen Ofens überaus niedrig. In einem Falle hatte ein Ofen nur etwas über 100 Stunden Betriebsunterbrechung für derartige Arbeiten während einer Ofenreise von 700 Chargen (nahezu 10 Monate Betrieb).

Umfangreiche Neuzustellungen an ganzbasischen Öfen sollten nicht so lange dauern wie die vollständige Neuzustellung von sauren Öfen, wenn einmal die Abbrucharbeiten und die Wiederauskleidung so gut bekannt und organisiert sind wie bei sauren Reparaturen. Jedenfalls aber benötigen neue Verfahren immer eine gewisse Zeit, bis sie sich eingespielt haben und bis man den besten Wirkungsgrad herausgefunden hat. Viele Angaben, welche heute auf diesem Gebiete zur Verfügung stehen, enthalten Zahlen, die in der Zukunft in den gleichen Werken wohl bald überholt sein dürften.

Zu dieser rascheren Neuzustellung basischer Öfen tragen gewisse Eigenschaften des Materials bei. Als erstes kann der Steinbedarf eines basischen Ofens mit nur etwa 60 % des sauren Ofens angenommen werden. Das hat seine Richtigkeit besonders dann, wenn kleine „ends“ eingebaut werden. Mit diesem geringeren Ausmaß an Mauerwerk verringern sich die Maurerstunden und die Gesamtzeit wird abnehmen. Zum zweiten muß bei einer Hängekonstruktion, in welcher jeder Ofenteil von einem anderen hinsichtlich seiner Aufhängung unabhängig ist, nur ein tatsächlich verbrauchter Teil erneuert werden. Auch dadurch wird die Maurerarbeit herabgedrückt. Ebenso wird der Abbruch kleinerer Ofenteile rascher vor sich gehen. Der Vorteil basischer „ends“, welche das Ausputzen der Schlacke erleichtern, ist allgemein bekannt. Eine komplette Neuzustellung ganzbasischer Öfen wird also schnell vonstatten gehen.

Das geringe Ausmaß an Neuzustellung und Reparaturen ganzbasischer Öfen ist ein Umstand, welcher kleinere Stahlwerke, die nur eine beschränkte Zahl von Ofenmaurern zur Verfügung haben, besonders interessiert. Auch andere Stahlwerke, welche mit Arbeitermangel zu kämpfen haben, betrachten diese Eigenschaft der ganzbasischen Öfen als höchst wertvoll für die Aufrechterhaltung eines hohen Ausnutzungsgrades.

Overall on the basis of results to date the down hours for brick repair and clean out during a basic furnace campaign, are extremely low. In one instance a furnace had only slightly over 100 hours downtime for such work in a campaign of almost 700 heats (almost 10 months operation).

Major rebuilds of all-basic furnaces should not take as long as complete rebuilds of silica furnaces, once the teardown and rebuilding operations are as well known and are organized as thoroughly as silica repairs. However, new practices always need "shake down" time before they reach top efficiency. Much of the data now available on this subject show longer periods than will be needed in the future in the same shops.

There are several characteristics of all-basic furnaces which make this faster rebuilding possible. First, the brick requirement for an all-basic structure may be only about 60 % of that required when silica brick is used. This is particularly true when small furnace ends are used. With this smaller brick installation, mason-hours diminish and total elapsed time should decrease. Secondly, with suspended construction, so that each furnace section is independent of others for support, only those furnace parts actually worn out need be replaced. This also decreases bricklaying time. Teardown of the smaller structures should also proceed at a faster pace. The advantage of basic ends in aiding slag removal is widely recognized. Overall rebuilding of all-basic furnaces should be rapid.

The small amount of rebuilding and repair of all-basic furnaces makes them particularly attractive to smaller steel plants which have relatively small maintenance crews to perform repairs. Other plants which have labor shortage also find this characteristic of all-basic furnaces extremely helpful in maintaining high availability.

There is somewhat slower operation in the laying of basic roofs as compared with silica roofs. In the actual bricklaying of most suspended basic roofs, a scaffold is built inside the furnace so that the bricklayers can hang the brick from the steel superstructure. The brick must be supplied to the bricklayers through the furnace door openings. Floor operations occasionally can interfere with this procedure, causing delays.

First, a ring of brick is installed across the furnace, usually at the tap hole position. Then additional rings of brick are hung towards both ends of the furnace. With this arrangement, only about 8 bricklayers can work at one time. This is relatively slow procedure as compared with the laying of a silica roof, and is disadvantageous for this reason. The installation of a suspended basic roof by this method has frequently required about four working turns.

By laying of the brick on centers using brick with the tab hanger accommodation previously described, the actual bricklaying can progress virtually as rapidly as with silica brick. However, additional time is required for the installation of centers, which must be placed closer together than with silica brick, be-

Das Verlegen basischer Gewölbe erfordert etwas mehr Zeit im Vergleich mit den sauren Gewölben. Beim tatsächlichen Mauern der meisten basischen Hängestützgewölbe wird ein Gerüst innerhalb des Ofens errichtet, so daß die Maurer die Steine an der Eisenarmierung des Ofens aufhängen können. Die Steine müssen den Maurern durch die Ofentüren angeliefert werden. Arbeiten auf der Chargierbühne können gelegentlich mit diesen Arbeiten zusammenfallen und Verzögerungen verursachen.

Zuerst wird eine Schar quer über den Ofen gelegt, meist in der Nähe des Abstichloches. Dann werden weitere Scharen von Steinen gegen die beiden Stirnwände zu aufgehängt. Bei diesen Arbeiten können meist nur acht Maurer auf einmal beschäftigt werden. Das ist ein relativ langsames Verfahren im Vergleich mit einem sauren Ofengewölbe. Der Einbau eines basischen Hängestützgewölbes nach diesem Verfahren hat wiederholt schon vier Arbeitsschichten in Anspruch genommen.

Werden aber die Steine auf Lehrbögen verlegt und mit den vorher beschriebenen Laschen aufgehängt, so kann die tatsächliche Maurerarbeit ebenso rasch vor sich gehen, wie bei Silikasteinen. Allerdings muß für die Ausrichtung der Lehrbögen zusätzliche Zeit aufgewendet werden, weil sie wegen des größeren Gewichtes der basischen Steine näher beieinander angeordnet werden müssen. Überdies wird noch ein weiterer Zeitaufwand für die Befestigung der Steine an der Armierung sowie für das Ausbauen der Lehrbögen erforderlich sein. Wenn diese Arbeiten aber durchgeführt werden können, während andere Arbeiten für die Zustellung des Ofens weitergehen, so scheint es möglich, daß auch eine Abkürzung der Gesamtzeit erreicht werden kann.

Für ganzbaisische Gewölbe ist auch eine etwas längere Anheizdauer zu empfehlen. Nach einigen Angaben sollen saure Gewölbe in nur 14 Stunden (137) auf Chargiertemperatur gebracht worden sein. Bei ganzbaisischen Öfen hat eine Temperatursteigerung von etwa 55 °C je Stunde während der ganzen Anheizperiode gute Resultate gegeben. Das würde also 24 bis 30 Stunden heizen bis auf Chargiertemperatur erfordern.

Es ist interessant festzustellen, daß der Anheizevorgang in Europa für europäische Konstruktion und europäisches feuerfestes Material (58) beträchtliche Arbeit mit sich bringt. Prinzipiell besteht er darin, die Lage des Gewölbebogens in kaltem Zustand zu messen und diese Lage innerhalb von 5 mm aufrecht zu erhalten, indem man die Druckschrauben der Pufferfedern der Widerlage einreguliert. Um das zu erreichen werden bis zu 11 verschiedene Messungen durchgeführt, die sich über eine Zeitdauer von 6 bis 8 Wochen erstrecken. Die Vorschriften für das Aufheizen bringen eine Zeitdauer von 4 bis 6 Tagen mit sich, bis die Chargiertemperatur erreicht wurde. Wenn man den Zeitaufwand einer normalen Neuzustellung, der Anheizperiode und der während einer Ofenreise notwendigen Reparaturen zusammenfaßt, kann eine beträchtliche Erhöhung der Betriebszeit eines ganzbaisischen Ofens gegenüber einem sauren Ofen er-

cause of the greater weight of the basic brick. More time is required for the attachment of the brick to the steel superstructure, and removal of the centers. If this work can progress while other work of the furnace rebuild is progressing, it seems possible that this procedure could result in an overall time saving.

A somewhat slower heating schedule is also desirable for all-basic roofs. Some data indicate that silica roofs can be heated to charging temperature in as little as 14 hours (137). With basic roofs, heating of the roof at a rate of about 100° F. per hour throughout the heat-up has given good results. This requires 24 to 30 hours for heating to charging temperature.

It is interesting to note that the heating up procedure recommended in Europe for the European style construction and refractories (58) entails considerable work. Essentially, it consists of measuring the position of the arch in the cold condition and maintaining this position within about 5 mm by adjustment of the pressure bolts on the skewback springs. As many as 11 different steps are taken to accomplish this, covering a period of 6 to 8 weeks. The recommended heating schedules requires as much as 4 to 6 days to reach charging temperature.

Combining the effects of normal rebuilding, heating up and necessary repairs during the course of a campaign, major increase of operating time can be expected over silica furnace operations with all-basic construction. It appears likely that something over 95 % availability can be realized.

The time requirement for converting an existing silica furnace to all-basic construction may be greater than that of a complete silica replacement depending upon the changes to furnace steelwork required. However, if change of steelwork for the silica furnace is needed, this is not necessarily true.

A recent conversion was accomplished in about 14 days, fuel off to fuel on, and in 15 days steel to steel. Another conversion was accomplished in just over three weeks with a much smaller labor force working two ten-hour shifts each day.

Considering the improvement in basic furnace productivity, the idea that immediate production demands prevent taking a furnace from operation long enough to make the conversion, does not appear reasonable. It is conservatively estimated that with the increased melting rate and greater availability of the all-basic furnace, any production loss entailed in the conversion of a silica furnace would be recovered completely within 60 to 90 days.

Where completely new installation or major rebuilding programs are being considered, there is no time deficit in connection with the construction of an all-basic furnace. In view of this, such programs are admirably suited for the adoption of all-basic construction.

General Discussion of Operations

In view of the complexity and interrelation of the many factors affecting operations of individual all-

wartet werden. Es erscheint sehr wohl möglich, daß ein 95 %iger Ofenausnutzungsgrad erreicht werden kann.

Der Zeitaufwand, um einen bestehenden sauren Ofen auf ganzbasische Konstruktion umzubauen, kann größer sein als jener, den sauren Ofen vollständig neu zuzustellen; das hängt davon ab, welche Änderungen an der Ofenarmierung vorgenommen werden müssen. Sollte aber eine Änderung der Ofenarmierung auch für den sauren Ofen notwendig sein, so muß das nicht unbedingt zutreffen.

Ein Umbau in letzter Zeit wurde in 14 Tagen durchgeführt, vom Abschalten des Brennstoffes bis zum Wiedereinschalten und in 15 Tagen von der letzten bis ersten Charge. Ein weiterer Umbau wurde in 3 Wochen vorgenommen. Dabei standen weniger Leute für die Arbeit zur Verfügung, welche täglich in 2 Zehnstundenschichten arbeiteten.

Zieht man die erhöhte Leistung eines basischen Ofens in Betracht, so erscheint der Gedanke nicht stichhaltig, daß man zufolge augenblicklich vorliegender Aufträge einen Ofen nicht so lange entbehren könnte, um den Umbau zu machen. Man kann behaupten, daß konservativ geschätzt, die erhöhte Schmelzleistung und der größere Ausnutzungsgrad des ganzbasischen Ofens jedweden Erzeugungsausfall der durch den Umbau eines sauren Ofens entstehen könnte, in 60 bis 90 Tagen restlos aufgeholt haben würde. Dort wo größere Neuanlagen oder umfangreichere Umbauten in Betracht gezogen werden, entsteht kein Zeitverlust in Zusammenhang mit dem Bau eines ganzbasischen Ofens. Aus diesem Grunde sind solche Zeiten für den Übergang auf ganzbasische Konstruktionen besonders geeignet.

Diskussion über den Betrieb ganzbasischer Öfen

Angesichts der komplexen Verhältnisse und des gegenseitigen Einflusses der zahlreichen Faktoren, die beim Betrieb einzelner ganzbasischer Öfen zu berücksichtigen sind, ist es überaus schwierig, einen präzisen und klaren Vergleich des Betriebes eines ganzbasischen Ofens mit einem sauren Ofen durchzuführen.

Im allgemeinen ist die Leistung ganzbasischer Öfen um wenigstens 10 % größer als jene gleichartiger saurer Öfen, wengleich in manchen Fällen um 25 % (oder darüberliegende) Leistungen möglich sind. Diese besseren Leistungen ergeben sich aus einem rascheren Schmelzgang und besseren Ofenausnutzungsgrad.

Hinsichtlich des Brennstoffverbrauches kann der ganzbasische Ofen gleiche oder bessere Zahlen aufweisen als gleichartige saure Öfen. Die Brennstoffersparnisse können sich auf 5 bis 10 % belaufen.

Um derartige Ergebnisse zu erreichen, funktioniert der ganzbasische Ofen nicht an und für sich rascher, auch weist er keine Eigenschaften auf, die eine rationelle Brennstoffverwertung zwangsläufig mit sich bringen würden. Er ermöglicht lediglich die Verwendung von Betriebserfahrungen, durch welche man

basic furnaces, it is extremely difficult to present a concise and clear comparison of all-basic versus silica furnace operations.

In general, the productivity of all-basic furnaces is a minimum of 10 % greater than comparable silica furnaces, although increase of 25 % or more is possible in some cases. This improvement results both from faster melting and increased furnace availability.

With regard to fuel consumption, the all-basic furnace can equal, or better, the rates of comparable silica furnaces. The fuel saving can amount to 5—10 %.

In achieving these results, the all-basic furnace does not operate faster automatically. Neither does it inherently provide good fuel practice. It merely permits the use of practices which promote such results. However, the all-basic furnace enhances the value of such practices.

Among the more important practices which have helped to give these good results and offer even greater potential achievements, are the use of high rate of fuel input, improvement of design of furnace ends and laboratory, and increase of air preheat temperatures. The results of work on these, and other practices, for increasing furnace productivity, have been essential to the success of the all-basic furnace. The ultimate benefits that can be attained through its use are still to be learned.

The Economy of the All-Basic Open Hearth Furnace

In the foregoing discussions many of the various factors which affect cost data have been discussed individually, but with little reference to the absolute costs. The life of basic roofs is about three times that of silica. Basic ends have life of as much as two to three times that of basic roofs. Basic checkers outlast fireclay in varying amount, dependent upon operating conditions, and provide other advantages. Construction labor requirements for all-basic furnaces are less than for silica furnaces. Fuel consumption of all-basic furnaces can be made equal to or below those of silica furnaces. Furnace productivity of all-basic furnaces is materially higher than that of silica furnaces. Additional intangible factors, such as the decrease in probability of expensive, unscheduled repairs provided by suspended construction or the increase in earning power of a given unit with increased productivity also contribute materially to the economy of the all-basic furnace. However, these factors must be related to costs per ton.

In comparing the refractory costs per ton of ingot for the all-basic furnace and the silica roof furnace, the first factor is the relative cost of basic brick and silica brick. On a piece price basis, the basic brick cost about 4.5 times the cost of silica brick, f.o.b. manufacturing plant. Freight charges will vary depending on plant location.

These figures do not mean that to use basic refractories economically it is necessary to obtain life improvement in the same ratio. Installed cost of refractories includes both brick cost and labor. The

derartige Resultate erzielen kann. Für deren erfolgreiche Anwendung ist aber der ganzbasische Ofen außerordentlich geeignet.

Zu den Methoden, welche derart gute Ergebnisse zeigten, die überdies weitere Zukunftsmöglichkeiten erschließen, gehören: die hohe Brennstoffzufuhr, Verbesserungen in der Bauart der „ends“ und erhöhte Luftvorwärmung. Die Resultate, welche Arbeiten an diesen Teilen hinsichtlich erhöhter Ofenleistung gebracht haben, waren ausschlaggebend für den Erfolg des ganzbasischen Ofens. Die letzten Feinheiten, welche sich im Betrieb herausholen lassen, müssen aber erst entwickelt werden.

Die Wirtschaftlichkeit ganzbasischer Siemens-Martin-Öfen

In der vorhergehenden Abhandlung wurde eine Reihe der verschiedenen Faktoren, welche die Betriebskosten beeinflussen, einzeln besprochen, aber ohne Rücksicht auf die absolute Kostenfrage. Die Lebensdauer eines basischen Gewölbes ist die dreifache eines sauren Gewölbes. Basische „ends“ weisen eine zwei- oder sogar dreifache Lebensdauer der basischen Gewölbe auf. Basische Gittersteine überdauern Chamottegitter in verschiedenem Ausmaß, was aber von den Betriebsverhältnissen abhängt; sie erweisen sich aber auch in anderer Hinsicht als vorteilhaft. Ganzbasische Öfen bedeuten weniger Maurerarbeiten als saure Öfen. Der Brennstoffverbrauch ganzbasischer Öfen kann auf das gleiche Ausmaß oder unter jenes der sauren Öfen heruntergebracht werden. Die Ofenleistung ganzbasischer Öfen liegt wesentlich höher als jene der sauren Öfen. Weitere nicht meßbare Faktoren, wie die zu erwartende Abnahme unvorhergesehener und kostspieliger Reparaturen an den Hängegewölben sowie die erhöhte Rentabilität einer Anlage mit größerer Leistung, haben ausschlaggebenden Anteil an der Wirtschaftlichkeit des ganzbasischen Ofens. Diese Faktoren müssen aber in Zusammenhang mit den Kosten des Stahls per Tonne stehen.

Beim Studium der Kosten feuerfester Materials je Tonne Blockgewicht eines ganzbasischen Ofens und eines Ofens mit saurem Gewölbe, ist der erste Vergleichspunkt der Relativpreis der basischen Steine und der Silikasteine. Dem Stückpreis nach kosten die basischen Steine etwa das 4,5fache der Silikasteine ab Lieferwerk. Die Transportkosten wechseln je nach Lage des Werkes.

Diese Zahlen besagen jedoch nicht, daß es bei einer Verwendung basischer Materialien zu einer proportionalen Erhöhung der Lebensdauer kommen muß. Die Kosten fertiger Ofenkonstruktionen enthalten sowohl jene Steine, wie auch Arbeitslöhne. Der Anfall an Arbeitsstunden für die Reparaturen und den Einbau neuer Steine ist bei basischen Materialien im Verlauf einer Ofenreise wesentlich geringer. Dennoch aber ist es schwierig, Vergleiche der Kostensätze aufzustellen, die allgemein bei der Be-

man hours of refractory construction and repair are substantially less per campaign with the all-basic furnace. However, it is difficult to indicate comparable installed costs which are universally applicable for all-basic versus silica construction. In general, the ratio of installed costs is less than 3 to 1.

All-basic furnace operations appear to verify that if roof life is about three times greater than silica, the cost per ton of product is about equal to that of silica. It seems logical that such data for other furnace parts would follow in line.

With regard to fuel cost, all of the presently operated furnaces have shown figures equal to, or better than, comparable silica furnaces when good combustion practices have been followed. It now seems assured that the fuel cost for all-basic furnaces is at least as low as that for silica furnaces and that with the adoption of combustion practices which are feasible only with all-basic construction, the fuel costs can be lowered to values below those possible with silica furnaces.

The increased productivity of all-basic furnaces decreases fixed overhead costs on a per ton basis. The amount of this decrease is inversely proportional the increase in productivity. Since increases of productivity of from 10 to 25 % may be expected with all-basic furnaces, a proportionate decrease in overhead per ton can be expected.

None of the above discussion of cost elements takes into account the value of the increased amount of product of the all-basic furnace. An increased production rate of 10 % can represent an additional earning power for a given furnace equivalent to \$ 1.00 per ton of its total product.

This factor of increased earnings with increased productivity has been neglected in many cases, because it has been said that it applies only in times of peak production. This is not entirely true. With virtually every major steel company embarking on programs for increase of steel production capacity, and every indication of high continuing need of high production rates, this factor of increased earnings should be included in the evaluation of the all-basic furnace. The early acceptance of this factor in Europe probably explains the quicker success of the all-basic furnace there.

In America, with the improvement in refractory life realized with internal plated brick and improved construction techniques, with decrease of fuel costs from improvement of operating and combustion practices, and with further increase of productivity decreasing overhead, the all-basic furnace is achieving lower cost per ton figures than comparable silica furnaces.

With this achievement, the economic advantage of the all-basic furnace is obvious once the furnace is an operating entity. The problem becomes one of the advantage of the all-basic construction on an investment basis; that is, the cost of converting a furnace to all-basic construction as compared with the return it will produce.

Such studies vary widely, because of the differen-

urteilung von basischen gegenüber sauren Öfen anwendbar wären. Im allgemeinen ist das Verhältnis der Kosten fertiggestellter Öfen weniger als 3 : 1.

Beim Betrieb ganzbasischer Öfen fand man die Tatsache bestätigt, daß sich bei einer etwa dreifachen Lebensdauer des basischen Gewölbes gegenüber sauren Gewölben die Kosten des Stahls per Tonne etwa gleich jenen des Stahls aus sauren Öfen stellen. Es erscheint daher naheliegend, daß bei anderen Ofenteilen die gleichen Verhältniszahlen gelten dürften.

Bezüglich der Brennstoffkosten haben alle heute in Betrieb stehenden Öfen gleiche oder bessere Zahlen ergeben, als bei vergleichbaren sauren Öfen, wenn die anerkannten Richtlinien für die Verbrennung eingehalten werden. Es scheint jetzt bewiesen zu sein, daß die Brennstoffkosten für ganzbasische Öfen wenigstens so niedrig wie bei sauren Öfen liegen und daß durch die Einführung einer Feuerungstechnik, welche nur bei ganzbasischen Öfen zulässig ist, die Brennstoffkosten unter jene der sauren Öfen herabgesetzt werden können.

Die erhöhte Leistung ganzbasischer Öfen vermindert die festen Allgemeinunkosten je Tonne. Das Ausmaß dieser Steigerung ist verkehrt proportional der Erhöhung an Ofenleistungen. Da derartige Leistungssteigerungen von 10 bis 25 % bei ganzbasischen Öfen zu gewärtigen sind, ist eine entsprechende Verminderung der Allgemeinunkosten zu erwarten.

Keine der obigen Betrachtungen über die Kostenelemente berücksichtigt den Wert der gesteigerten Erzeugung des ganzbasischen Ofens. Eine um 10 % erhöhte Erzeugung kann eine zusätzliche Gewinnmöglichkeit mit sich bringen, die sich bei einem bestimmten Ofen auf einen Dollar je Tonne seiner Gesamterzeugung stellt.

Dieser Gesichtspunkt zusätzlichen Verdienstes bei gesteigerter Leistung wurde vielfach unberücksichtigt gelassen, weil man sagte, daß das nur bei einer Maximalerzeugung zutrifft; das ist aber nicht ganz richtig. Angesichts des Umstandes, daß heute praktisch genommen jedes größere Stahlwerk Ausbauprogramme zur Erhöhung der Kapazität verfolgt und daß alle Anzeichen dafür sprechen, daß die Notwendigkeit von Leistungssteigerungen anhält, müßte diese Möglichkeit erhöhten Gewinnes bei einer Bewertung der ganzbasischen Öfen gleichfalls berücksichtigt werden. Vielleicht erklärt sich die raschere Verbreitung des ganzbasischen Ofens in Europa dadurch, daß man die Wichtigkeit dieser Erkenntnis früher einbezog.

In Amerika wird mit ganzbasischen Öfen ein niedrigerer Preis je Tonne erzielt, als bei vergleichbaren sauren Öfen. Das wurde erreicht durch Verbesserung der Lebensdauer der feuerfesten Steine mit eingelegten Blechen und Blechummantelung, neben verbesserten Bauformen, durch Senken der Brennstoffkosten, durch verbesserte Betriebs- und Verbrennungsverhältnisse und durch eine weitere Lei-

ces in present constructions in various plants and the differences in amount of new basic construction required for conversion to an all-basic installation.

In general, it appears that the conversion of a silica roof to an all-basic roof for a 200-ton furnace costs about \$ 60.000 to \$ 70.000 without bricklaying labor for the initial installation, and about \$ 35.000 to \$ 40.000 without bricklaying labor for each replacement. Comparable costs for silica replacements approach \$ 15.000. Differentials of \$ 15.000 to \$ 25.000 in initial brick costs, plus from \$ 10.000 to \$ 25.000 for initial changes to furnace steelwork, are not unusual for large furnaces. The cost of changing the steel is non-repetitive. For any individual case, it is necessary to obtain more exact estimates. These can readily be made.

Basic ends can usually be installed in a conversion to basic construction for about 40.000 to 50.000 more than a normal silica furnace rebuild (which would probably include substantial amounts of basic brick). Replacement costs are less. The economy of the basic end structures is demonstrated by their wide acceptance. They are, of course, essential to the use of the all-basic roof. They prove their worth with basic roofs as they do with silica.

The installation costs of basic checkers vary widely with the amount of basic brick to be used. As the use of basic checkers is increased, more cost data will become available. Some users have reported that costs of basic checkers are about equal or below those of fireclay checkers (61). However, the use of basic checkers seems, at present at least, more involved with improvement of combustion and production and with extending furnace life than with cost savings per se.

The extra cost for all-basic construction is much less if new furnaces are being considered instead of conversion of existing furnaces. In this case, the extra initial cost for basic normally only the difference between basic and silica replacements. The advantage of institution of all-basic constructions on new furnace installations is obvious.

In this connection, on planning new open hearth installations, the greater unit productivity of the all-basic furnace permits substantial decrease in capital investment. For properly designed new installations, production advantage of 20 % for basic over silica does not seem an extravagant estimate. On this basis, five basic furnaces would produce as much steel as six silica furnaces.

In view of all the foregoing factors, the overall economic picture of the all-basic furnace appears very encouraging with properly adjusted conditions. A basic furnace should pay off the extra cost of the initial construction or conversion within one campaign. This would be within a period of about six months to a year. From that time forward, corresponding savings would accrue. If comparison is made only on the basis of operating costs per ton, a longer period is needed to pay off the initial investment. However, with the present high demand for steel, this relatively easy means of obtaining additional salable product is highly attractive.

stungssteigerung, welche eine Senkung der Allgemeinkosten mit sich brachte.

Auf Grund dieser Errungenschaften sind die wirtschaftlichen Vorteile eines ganzbasischen Ofens augenfällig, wenn dies einmal eine in sich geschlossene Einheit bildet. Es kristallisiert sich aber das Problem des Vorteils ganzbasischer Öfen vom Standpunkt der Kapitaleinsparung aus gesehen heraus; das heißt die Kosten der Umstellung auf ganzbasische Bauweise mit Bezug auf die finanziellen Ergebnisse, die zu erwarten sind.

Studien dieser Art schwanken innerhalb weiter Grenzen wegen der Unterschiede der vorhandenen Öfen in verschiedenen Werken und dem Unterschied des Ausmaßes an neuem basischen Mauerwerk, welches für den Umbau auf ganzbasische Einheiten erforderlich ist.

Im allgemeinen kann angenommen werden, daß der Umbau eines sauren Gewölbes auf ein ganzbasisches Gewölbe für einen 200-t-Martinofen etwa 60.000 bis 70.000 Dollar, ohne die Maurerlöhne für einen ersten Neubau, betragen dürfte, und etwa 35.000 bis 40.000 Dollar ohne Maurerlöhne für jeden Gewölbersatz. Die Vergleichskosten für den Ersatz eines sauren Gewölbes liegen in der Nähe von 15.000 Dollar. Unterschiede von 15.000 bis 25.000 Dollar beim ersten Einbau der feuerfesten Steine vermehrt um 10.000 bis 25.000 Dollar für Änderungen an den eisernen Ofenarmierungen sind bei größeren Öfen nichts ungewöhnliches. Die Kosten für die Änderung der Ofenarmierungen kommen allerdings nur einmal vor. Für jeden Einzelfall ist es indes nötig, genaue Kostenvoranschläge aufzustellen und diese können ohne weiteres beschafft werden.

Basische „ends“ können beim Übergang auf ganzbasische Konstruktion gewöhnlich mit 40.000 bis 50.000 Dollar Mehrkosten gegenüber einer Erneuerung des sauren Ofens (in welchem vielleicht schon beträchtliche Mengen basischer Steine inbegriffen sind) eingebaut werden. Die Kosten einer Erneuerung sind geringer. Die Wirtschaftlichkeit basischer „ends“ kann zufolge ihrer weiten Verbreitung als bewiesen angesehen werden. Sie sind natürlich für die Benützung basischer Gewölbe sehr wesentlich, aber sie bewähren sich ebensowohl bei basischen wie sauren Gewölben.

Die Einbaukosten basischer Gittersteine ändern sich sehr wesentlich mit der Menge der verwendeten Steine. Mit zunehmender Verwendung basischer Gitterungen werden auch genaue Kostenunterlagen erhältlich sein. Einige Werke, welche basische Gitterungen benützen, berichten, daß die Kosten basischer Gittersteine gleich oder niedriger liegen als jene der Chamottesteine (61). Hingegen scheint die Verwendung basischer Gittersteine — wenigstens zum gegenwärtigen Augenblick — mehr auf eine verbesserte Verbrennung und erhöhte Leistung neben größerer Lebensdauer des Ofens abgestellt zu sein, als auf eine Kosteneinsparung an den Gittersteinen.

Summary

1. The development of the all-basic furnace in Europe and America progressed by rather divergent paths. The all-basic furnace first attained success in Europe, but many of the ideas which came from the American developments are now incorporated in European all-basic furnaces. To a lesser extent, European ideas have been used here. Now the all-basic furnace is recognized as successful on both continents.

2. Good refractories for all the parts of all-basic furnaces have been developed. A new type of internally plated basic brick and other design changes have materially improved the service life of the brick and all-basic furnaces.

3. Good principles of all-basic furnace construction provide a minimum of compressive force on the refractories and a minimum of movement of the refractories. These can be achieved through the use of suspension, the absence of corbelled surfaces, proper expansion provisions and allowance for roof growth by spring-supported skewbacks. There are several different workable designs which may be used for such all-basic construction. These designs vary in their ability to meet the requirements of the refractories. Selection of the best design for the individual case should be made on the basis of good construction principles in the light of immediate requirements.

4. Much of the success of the all-basic furnace has been attained through the use of improved operating practices. Many such practices used commonly on all-basic furnaces would have disastrous effects on silica furnaces.

All-basic furnaces can produce from 10 to 25 % more steel than comparable silica furnaces, with fuel consumption from 0—10 % less than the silica furnaces. The increased productivity results from both the faster melting and from the greater availability possible with all-basic furnaces.

The operating and combustion practices which have been most important in producing the high productivity and low fuel consumption for all-basic furnaces include:

- a) Increase of fuel input.
- b) Maintenance of high fuel input throughout the complete melting period.
- c) The adoption of furnace chamber and port designs which promote rapid combustion and high temperature flames.
- d) Improved control of combustion for hotter flames.
- e) Use of oxygen for combustion.
- f) The increase of air preheat temperature.
- g) Increases of furnace hearth area and/or heat size upon rebuilding.
- h) The increase in use of oxygen for decarburization.

More work on these and other operating practices can promote still further increase in productivity of the all-basic furnace.

Die zusätzlichen Kosten ganzbasischer Ofenbauten sind viel geringer, wenn es sich um neue Öfen handelt als um den Umbau bestehender Öfen. In diesem Falle sind die zusätzlichen ersten Kosten normalerweise nur die Differenz zwischen den basischen und sauren Steinen. Der Vorteil des Überganges auf ganzbasische Bauart bei neuen Ofenbauten ist augenfällig.

In diesem Zusammenhang bedeutet die größere spezifische Leistung des ganzbasischen Ofens bei Neuplanungen einen geringeren Kapitalaufwand. Bei richtig konstruierten Neuanlagen können Leistungssteigerungen von 20 % des basischen Ofens über einem sauren Ofen als keine übertriebene Schätzung angesehen werden. Von dieser Überlegung ausgehend, müßte man in 5 basischen Öfen gleich viel Stahl erzeugen können, wie in 6 sauren Öfen.

Angesichts aller vorerwähnten Faktoren ist das wirtschaftliche Gesamtbild eines ganzbasischen Ofens sehr vielversprechend, wenn allen Umständen Rechnung getragen wird. Ein basischer Ofen sollte die zusätzlichen Kosten eines Neubaus oder eines Umbaus innerhalb einer Ofenreise hereinbringen, das wäre also innerhalb von 6 bis 12 Monaten; nach diesem Zeitpunkt würden sich entsprechende Ersparnisse einstellen. Wird der Vergleich nur hinsichtlich der Betriebskosten des basischen Ofens je Tonne durchgeführt, so wäre eine längere Zeit nötig, um die ersten Beschaffungskosten zu amortisieren. Wie dem aber auch sei: Bei der heutigen stürmischen Nachfrage nach Stahl erscheint dieser verhältnismäßig einfache Ausweg zur Vergrößerung der Verkaufsmöglichkeiten überaus verlockend.

With regard to increased availability of open hearth furnaces for increased production, the all-basic furnace, including main roof, ends and basic checkers, provides:

- a) Roof life about three times that of silica with few repairs required.
- b) Port end life of from 2 to 3 times that of basic roofs with little repair requirement.
- c) Regenerators that stay efficient and open throughout the furnace run.
- d) A small brick requirement for overall construction, thus shortening construction time.
- e) Rapid tear-down of the smaller furnace sections when repairs are necessary.
- f) Easy and rapid slag removal as compared with silica furnaces.
- g) Independent support of the various furnace sections so that only completely worn out parts need be replaced, thus cutting down repair time.

If all the various procedures for improving furnace production were applied to one all-basic furnace, the possibility of 6-hour heats, with reasonable refractory life, does not appear impossible.

5. The properly handled all-basic furnace operates with refractories costs equal or lower than those of silica, with equal or lower fuel costs, and with decreased overhead charges. The net effect is a decrease in cost per ton of ingot. In addition, the value of the increased earnings as a result of the increased productivity of the all-basic furnace, is a substantial figure.

The all-basic furnace marks an important step forward in the history of steel making.

Zusammenfassung

1. Die Entwicklung des ganzbasischen Ofens ging in Europa und in Amerika nach verschiedenartigen Überlegungen vor sich. Der ganzbasische Ofen war zuerst in Europa ein Erfolg, aber viele der Ideen, die in Amerika entwickelt wurden, werden jetzt bei den europäischen Öfen verwertet. In geringerem Ausmaß wurden von Amerika auch europäische Ideen übernommen. Heute wird der Erfolg des ganzbasischen Ofens in beiden Kontinenten gleich hoch eingeschätzt.

2. Für alle Teile des ganzbasischen Ofens wurden gute feuerfeste Steine entwickelt. Durch einen neuen Typ basischer Steine mit Blecheinlagen und andere Verbesserungen wurde die Lebensdauer der Steine und der ganzbasischen Öfen wesentlich gehoben.

3. Bei richtiger Bauweise der ganzbasischen Öfen darf das feuerfeste Material nur einem Mindestausmaß an Druckkräften ausgesetzt werden und die Bewegungen des Mauerwerkes müssen gleichfalls so gering als möglich gehalten werden. Diesen Anforderungen kann man genügen durch die Verwendung von Hängedecken, das Vermeiden von Abtreppungen sowie richtige Vorkehrungen gegen Wärmeausdehnung, nebst Aufnahme der Gewölbedehnung durch Pufferfedern unter den Widerlagerträgern. Es gibt

eine Auswahl an brauchbaren Konstruktionen, welche sich in derartigen ganzbasischen Öfen bewährt haben. Sie sind den unterschiedlichen Eigenschaften der Steine angepaßt. Die Wahl der geeignetsten Konstruktion für den speziellen Fall sollte nach dem Gesichtspunkt guter Bauart, unter Berücksichtigung der besonderen Lage des Einzelfalles getroffen werden.

4. Ein großer Teil der Erfolge des ganzbasischen Ofens wurde durch Verbesserungen im Ofenbetrieb erzielt. Viele jener Gepflogenheiten, welche bei ganzbasischen Öfen die Regel bilden, würden für saure Öfen katastrophale Folgen haben.

Mit ganzbasischen Öfen kann man von 10 bis 25 % mehr Stahl erzeugen, als in vergleichbaren sauren Öfen, wobei der Brennstoffverbrauch um 0 bis 10 % weniger beträgt, als bei sauren Öfen. Die erhöhte Ofenleistung ergibt sich sowohl durch den rascheren Schmelzgang, wie auch durch den besseren Ofenausnützungsgrad der ganzbasischen Öfen.

Die Gesichtspunkte, welche hinsichtlich der Betriebsweise des Ofens und der Feuerung am meisten zur Steigerung der Ofenleistung und zur Verminderung des Brennstoffverbrauches der ganzbasischen Öfen beigetragen haben, sind:

- a) Vergrößerung der verfeuerten Brennstoffmenge.
- b) Aufrechterhaltung der größten Brennstoffmenge während der gesamten Schmelzdauer.
- c) Verwendung von Ofenraumformen und Brennern, welche eine rasche Verbrennung fördern und hohe Flammentemperaturen ergeben.
- d) Genaueste Überwachung des Verbrennungsvorganges, um heißere Flammen zu erzielen.
- e) Zuhilfenahme von Sauerstoff beim Verbrennungsvorgang.
- f) Erhöhte Luftvorwärmung.
- g) Vergrößerung der Herdfläche und der Chargengröße im Falle von Umbauten.
- h) Ausgiebigere Verwendung von Sauerstoff zur Entkohlung.
- i) Regeneratoren, welche während der ganzen Ofenreise die gleich hohe Leistung aufweisen.
- d) Geringerer Gesamtverbrauch an Steinen, wodurch die Gesamtbauzeit verkürzt wird.
- e) Rascherer Abbruch kleiner Ofenteile, falls Reparaturen nötig werden sollten.
- f) Leichtes und rasches Ausputzen der Schlacken im Vergleich mit Silikasteinen.
- g) Unabhängigkeit der Abstützung der verschiedenen Ofenteile, so daß nur wirklich vollkommen verschlissene Ofenteile erneuert werden müssen.

Durch weitere Forschungsarbeiten hierüber und andere Betriebsdetails kann die Leistung ganzbasischer Öfen noch weiter gehoben werden.

Hinsichtlich des Ofenausnutzungsgrades — um eine vergrößerte Leistung zu erzielen — bringt der ganzbasische Ofen, einschließlich Hauptgewölbe, basischer „ends“ und basischer Gitterungen folgende Vorteile:

- a) Gewölbehaltbarkeit etwa die dreifache eines sauren Gewölbes bei geringeren Reparaturen.
- b) Lebensdauer der Brennerenden zwei- bis dreimal jener des basischen Gewölbes bei geringeren Reparaturen.

Werden alle diese Ratschläge zur Verbesserung der Ofenleistung für einen basischen Ofen befolgt, so liegen 6-Stunden-Chargen bei tragbarer Lebensdauer des feuerfesten Materials im Bereich der Möglichkeit.

5. Ein richtig betriebener ganzbasischer Ofen verursacht die gleichen oder geringere Auslagen wie ein saurer Ofen, bei gleichen oder niedrigeren Brennstoffkosten und mit verringerten Allgemeinkosten. Als Gesamtauswirkung ergibt sich ein geringerer Preis der Ingots per Tonne. Weiters handelt es sich bei den erhöhten Gewinnmöglichkeiten zufolge der erhöhten Ofenleistungen des ganzbasischen Ofens um höchst ansehnliche Zahlen.

Der ganzbasische Ofen bedeutet also einen wichtigen Schritt nach vorne in der Geschichte der Stahlerzeugung.

Résumé

Le four entièrement basique a été mis au point en Amérique et en Europe suivant des considérations divergentes. La construction de ce four devint d'abord un succès en Europe, mais beaucoup d'idées développées en Amérique furent adoptées dans les fours entièrement basique de l'Europe. Par contre, les constructions européennes s'utilisent moins en Amérique.

On a développé des briques réfractaires appropriées pour toutes les parties du four entièrement basique. Un nouveau type de brique avec cloison intermédiaire et d'autres améliorations permettaient d'augmenter la durée de la brique et de la maçonnerie du four. La construction du four entièrement basique devra prévoir un minimum de pression sur les briques réfractaires et un minimum de mouvement de la maçonnerie. Ces avantages peuvent être atteints par l'utilisation des voûtes suspendues, par la disposition des joints de dilatation thermique et par l'absorption de la dilatation de voûte par ressorts aux profils d'épaulement. Il y a actuellement des constructions qui ont fait leurs preuves dans les fours entièrement basiques. Ces constructions s'adaptent aux qualités différentes des briques réfractaires. Un examen soigneux de chaque four individuel permettra de déterminer la construction la plus convenable.

Par l'amélioration de la marche du four la construction de ces fours entièrement basiques a atteint

le plus grand succès. La technique habituellement utilisée dans les fours entièrement basique aurait des conséquences très fâcheuses sur un four acide. L'augmentation de l'acier produit dans le four entièrement peut s'élever de 10 à 25 % comparée à celle produite dans le four acide tandis que la consommation de combustible se réduit de 0 à 10 % dans le four basique. Le rentabilité plus élevée résulte de la fusion plus rapide et du degré plus grand d'utilisation possible du four entièrement basique.

Parmi les dispositions contribuant à augmenter la rentabilité et à réduire la consommation nous citerons:

- a) augmentation de la quantité de combustible à brûler,
- b) maintien de la plus grande quantité de combustible pendant toute la fusion,
- c) utilisation des foyers et des brûleurs activant la combustion et produisant des températures plus élevées
- d) un contrôle soigneux de la combustion afin d'obtenir des températures de flammes plus élevées,
- e) l'utilisation de l'oxygène au processus de combustion,
- f) le préchauffage d'air plus élevé,

- g) l'agrandissement du foyer et l'augmentation de la charge lors d'une transformation du four,
- h) l'utilisation plus élevée de l'oxygène pour la décarburation.

Des recherches scientifiques y relatives et d'autres dispositions appropriées du processus augmenteront ultérieurement la rentabilité du four entièrement basique.

En ce qui concerne le degré d'utilisation — en vue d'obtenir une rentabilité plus grande — le four entièrement basique y compris la voûte du laboratoire, les „ends“ basique (têtes de brûleur, montées et chambres à crasse) et des empilages basiques présente les avantages suivants:

- a) la triple durée de voûte comparée à celle d'un four acide et un nombre réduit des réparations,
- b) double à triple durée de service des têtes de brûleur comparée à celle d'une voûte basique et réparations insignifiantes,
- c) des générateurs opérant avec la même puissance élevée pendant toute la campagne du four,
- d) moindre consommation totale de briques d'où résulte une réduction du temps nécessaire à la construction,

- e) enlèvement rapide de petites parties du four si des réparations devenaient nécessaire,
- f) évacuation facile et rapide de la scorie comparée avec celle des briques de silice,
- g) Indépendance du support de différentes parties du four, de manière que seulement les parties complètement usées seront remplacées en conséquence réduction du temps nécessaire à la réparation.

En suivant tous ces conseils en vue d'améliorer le rendement du four basique une durée de coulée de six heures sera possible tout en assurant une durée suffisante de service du matériau réfractaire.

Un four entièrement basique soigneusement opéré causera les mêmes frais ou même des frais plus réduits qu'un four acide, les mêmes dépenses pour combustibles et des frais généraux réduits. Il en résultera un prix réduits des ingots par tonne. En tenant compte de la rentabilité plus élevée du four entièrement basique il s'agira en outre des possibilités lucratives importantes et considérables.

Dans l'histoire de l'élaboration d'acier le four entièrement basique présente donc un pas en avant important.

Literaturverzeichnis

1. Heuer, R. P., Trends in Refractories for the Basic Open Hearth Furnace (Tendenz bei der Weiterentwicklung feuerfesten basischen Materials für Martinöfen) — Metals and Alloys, April and May, 1940.
2. Heuer, R. P., und M. A. Fay, Basic Ends and All-Basic Open Hearth Furnaces (Basische „ends“ und ganzbasische Martinöfen) — Iron and Steel Engineer, 1948.
3. Heuer, R. P., und M. A. Fay, Modern Refractories Give New Operating Economies (Durch modernes feuerfestes Material lassen sich weitere Betriebsersparnisse erzielen) — Iron Age, Oct. 6, 13, 1949.
4. Heuer, R. P., und M. A. Fay, The All-Basic Furnace ... European and American (Der ganzbasische Martinofen in Europa und Amerika) — Journal of Metals, June and July 1950.
5. Birch, R. E., Refractories for the Open Hearth Roof (Feuerfestes Material für Martinofen-Gewölbe), AIME Open Hearth Proceedings, 1955, 310—313.
6. Heuer, R. P., Development of Basic Open Hearth Roofs (Fortschritte bei basischen Martinofen-Gewölben), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 337—338.
7. Sosman, R. B., The Outlook for an All-Basic Open Hearth Furnace, (Die Aussichten des ganzbasischen Martinofens), AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 54—68.
8. Reinartz, L. F., Discussion — AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 71.
9. Fitzgerald, A. E., Developments in Unburned Magnesite Brick for the Metallurgical Industry (Verbesserungen in der Hüttenindustrie durch ungebrannte Magnesitsteine), Mining and Metallurgy, Dec. 1941.
10. Heuer, R. P., A New Application for the Ritex Process to the Manufacture of Chrome Brick (Eine neuartige Anwendung des Ritex-Verfahrens für die Herstellung von Chrom-Steinen), Steel, Aug. 19, 1935.
11. Seil, G. E., Refractories from a Metallurgical Viewpoint (Feuerfestes Material vom Gesichtspunkt des Metallurgen gesehen), Industrial Heating, Sept. 1935.
12. Boggs and Anderson, The Noranda Smelter (Die Noranda-Hütte), Transaction of the AIME, Vol. 106, 1933.
13. Ambrose, The Flin Flon Copper Smelter (Die Flin Flon Kupfer-Hütte), Monthly Bulletin, Canadian Institut of Mining & Metallurgy, No. 281, September 1935.
14. Heuer, R. P., U. S. Patent No. 2,154,813.
15. Reinartz, E. F., H. S. Robertson, R. P. Heuer, R. E. Griffith, G. E. Seil, H. A. Morlock, Discussion of Suspended Basic Roofs (Diskussion über basische Hängestützgewölbe), AIME Open Hearth Proceedings 1939, 82—89.
16. Smith, L. A., Discussion, AIME Open Hearth Proceedings, 1941, 32.
17. Poth, C. G., Combination Basic and Silica Open Hearth Roof Construction (Kombinierte Gewölbekonstruktionen für Martinöfen aus basischen — und Silika-Steinen), AIME Open Hearth Proceedings, 1941, 142—150.
18. Harley, T. H., Survey of Zebra Roofs in Use in the U. S. and Canada (Studie über die in U. S. A. und Kanada in Betrieb stehenden Zebra-Gewölbe) — AIME Open Hearth Proceedings, 1952, 94—97.
19. Grigsby, C. E., Zebra Type Open Hearth Roof Steps up Heats per Campaign (Durch Zebra-Gewölbe werden die Chargen-Zahlen je Ofenreise erhöht) — Steel, May 7, 1951.
20. Grigsby, C. E., A Survey of Zebra Roof Practice (Studie über das „Zebra-Verfahren“ für Ofen-Gewölbe), Journal of Metals, Feb. 1952.
21. Smith, L. A., H. C. Coulson, H. M. Griffith, Discussion of Basic Roofs (Diskussion über basische Gewölbe), AIME Open Hearth Proceedings, 1943.
22. Kraner, H. M., Discussion, AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 70.
23. Frank, H. S., Installation of Basic Open Hearth Roof (Auflegen eines basischen Gewölbes auf einen Martinofen), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 334—337.
24. Frank, H. S., Basic Open Hearth Installation at Ford Motor Co. (Der basische Martinofen der Ford Motor Co.), AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 45—47.
25. Reilly, W. J., Basic Open Hearth Installation, Ford Motor Co. (Der basische Martinofen der Ford Motor Co.), AIME Open Hearth Proceedings, 1947, 209—210.

26. Debenham, W. S., Discussion, AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 339.
27. Reinhard, A. E., Discussion, AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 51.
28. Griffith, H. M., Basic Roofs — Current and Prospective Applications (Basische Gewölbe, gegenwärtige Verbreitung und Zukunftsaussichten), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 332.
29. Griffith, H. M., Progress Report on Basic Roofs and Port Ends (Bericht über Verbesserungen an basischen Gewölben und „ends“), AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 37.
30. Moore, A. K., Progress Report on Basic Furnace Construction (Bericht über Verbesserungen im Bau basischer Öfen), AIME Open Hearth Proceedings, 1946, 262.
31. Moore, A. K., Basic Ends and Basic Roofs (Basische „ends“ und basische Gewölbe), AIME Open Hearth Proceedings, 1947, 206.
32. Moore, A. K., Construction of Basic Ends and Main Roof for Open Hearth Furnaces (Bauarten basischer „ends“ und Gewölbe für Martinöfen) — AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 164.
33. Moore, A. K., The All-Basic Furnace in Canada (Der ganzbasische Martinofen in Kanada), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 147—149.
34. Moore, A. K., Progress Report on All-Basic Furnace at Steel Company of Canada (Bericht über den ganzbasischen Martinofen der Steel-Co. of Canada), AIME Open Hearth Proceedings, 1950, 219.
35. Anon. (ungenannter Verfasser), Design of All-Basic Open Hearth (Der Entwurf ganzbasischer Martinöfen), Iron & Steel Engineers, Oct. 1947.
36. Yarotsky, M. F., Basic Construction at South Works (Basische Ofen-Konstruktionen in South-Works), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 174—175.
37. Yarotsky, M. F., The All-Basic Furnace at South-Works (Der ganzbasische Ofen in South-Works), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 179.
38. Yarotsky, M. F., Progress Report on All-Basic Furnace at South Works, Carnegie-Illinois Steel Corporation (Bericht über die Verbesserungen am ganzbasischen Ofen der South Works), AIME Open Hearth Proceedings 1950, 217.
39. Carney, D. J., J. J. Oravec, E. Van Mater, Some Factors Affecting Open Hearth Practice (Einige Faktoren, welche den Martinofen-Betrieb beeinflussen) — Journal of Metals, January 1955.
40. O'Brien, J. F., and J. J. Oravec, Operation and Performance of All-Basic Furnace at South Works (Betrieb und Leistung des ganzbasischen Ofens der South Works), Presented at Chicago Local Section AIME O-H Conference, Feb. 1955.
41. Anon. (ungenannter Verfasser), Capacity Gains, Fuel Savings, Push All-Basic Open Hearth (Die Leistungserhöhung und die Brennstoff-Einsparung geben dem ganzbasischen Martin-Ofen neue Impulse), Iron Age, Sept. 22, 1955, 114.
42. Sommer, A. H., All-Basic Furnace Construction at Keystone Steel & Wire Co. (Der ganzbasische Martin-Ofen der Keystone Steel & Wire), AIME O-H Proceedings, 1955, 84.
43. Sommer, A. H., General Discussion on the Use of Basic Brick for Technical Committee on Open Hearth Steel-making (Besprechung über die Benützung basischen feuerfesten Materials vor dem technischen Ausschuß für Stahlerzeugung im Martinofen). Meeting of the American Iron & Steel Institute, Jan. 27, 1956.
44. Sommer, A. H., Use of Basic Brick in Europe as Compared with Use in the United States (Die Verwendung basischen feuerfesten Materials in Europa im Vergleich mit dessen Verwendung in den U. S. A.), Southwestern Section Meeting, AIME Open Hearth Conference, Kansas City, Mo., Feb. 10, 1956.
45. Sommer, A. H., General Use of Basic Refractories in European Open Hearth Practice (Allgemeine Verwendung basischen feuerfesten Materials im europäischen Martinofen-Betrieb), AIME Proceedings 1956.
46. Anon. (ungenannter Verfasser), All-Basic : All for Keystone - Iron Age, May 10, 1956, 57.
47. Anon. (ungenannter Verfasser), No. 25 Gets New Flat Roof, Object: More Steel Quicker (Der Ofen Nr. 25 bekommt eine neue ebene Decke; Zweck: größere Stahlmengen in kürzerer Zeit). The Inland Steelmaker, Jan. 19, 1956.
48. Anon. (ungenannter Verfasser), New Flat Topped Roof Doing Fine (Die neue ebene Oberdecke bewährt sich). The Inland Steelmaker, April, 26, 1956.
49. Hütter, L., Beitrag zur Technik der Magnesitanwendung, Radex-Rundschau, Heft 2, 1950.
50. Lindemuth, L. B., Open Hearth with Basic Roof (Martinofen mit basischem Gewölbe) — Iron Age, Nov. 6, 1941, 47—54, Nov. 13, 1941, 44—49.
51. Mann, T. P., Discussion, AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 68.
52. Chesters, J. H., The All-Basic Open Hearth Furnace (Der ganzbasische Martinofen) — Iron Age, Aug. 15, 1940, 35—37, Aug. 22, 1940, 39—41.
53. Iron & Steel Institute, Special Report (1938) 22, 69, 80—81, Abb. 5.
54. Seil, G. E., Discussion, AIME Open Hearth Proceedings, 1946, 269.
55. Heuer, R. P., U. S. Patents No. 2,289.911 und 2,087.107.
56. Heuer, R. P., and M. A. Fay, U. S. Patent No. 2,652.792.
57. Davis, H. M., Discussion Liquid in Hot Zone (Diskussion über flüssige Phasen in der heißen Zone). AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 71.
58. Snow, R. B., Discussion, AIME Open Hearth Proceedings, 1945, 71.
59. Grigsby, C. E., Basic Brick, Vs. Design. in Checker Brick Efficiency (Basische Steine; Konstruktionsvorteile hinsichtlich des Wirkungsgrades der Gittersteine). The Glass Industry, April 1941.
60. Benton, C. C., Special Refractories for Checker Brick (Feuerfestes Spezialmaterial für Gittersteine), AIME Open Hearth Proceedings, 1955, 109—112.
61. Benton, C. C., AIME Open Hearth Proceedings, 1956.
62. Sommer, A. H., AIME Open Hearth Proceedings, 1956.
63. Hütter, L., The Operation and Refractory Life of All-Basic Open Hearth Furnaces (Betrieb und Lebensdauer der feuerfesten Steine im ganzbasischen Martinofen). Radex-Rundschau, Heft 1/2, January 1954.
64. Fitzgerald, A. E., Developments in Basic Refractories for Copper-Furnaces (Verbesserungen an feuerfesten Steinen für Kupfer-Öfen), Journal of Metals 1956.
65. Heuer, R. P., U. S. Patent No. 2,547.322.
66. Tear, H. L., Basic Knuckles (Basische Führungsbögen), AIME Open Hearth Proceedings, 1955, 102.
67. Anon. (ungenannter Verfasser), Iron & Steel, The Present — Iron Age, June, 1955, D—10.
68. Seil, G. E., Physical and Mechanical Aspects of Combustion (Physikalische und mechanische Gesichtspunkte bei der Verbrennung), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 59—73.
69. Noor, R., Analysis of Open Hearth Literature from the Viewpoint of Combustion Engineer (Kritische Betrachtung der Martinofen-Literatur, vom Standpunkt des Verbrennungsingenieurs gesehen), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 76—87.
70. Sosman, R. B., Discussion of Paper (No. 68 in this Bibliography (Besprechung des Vortrages Nr. 68 in diesem Literaturverzeichnis), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 141—142.
71. Marsh, J. S., Operation of Oxygen Enriched Open Hearth Furnaces (Betrieb von Martinöfen mit Sauerstoffanreicherung), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 43—56.
72. Marsh, J. S., Significance of Air Temperatur in Open Hearth Operations (Die Bedeutung der Lufttemperatur für den Martinofen-Betrieb), Yearbook of the American Iron & Steel Institute, 1951, 185—200.

73. Sorrels, E. C., Tapping Heats Through Bifurcated Spouts Into Two Ladles (Abstich von Chargen in zwei Pfannen mittels gegabelter Abstichrinnen) — AIME Open Hearth Proceedings, 1954, 63—65.
74. Kelley, J. H., Tapping Double Heats at Sparrows Point (Abstich von Doppelchargen in Sparrows Point), AIME Open Hearth Proceedings, 1954, 66—67.
75. Northrup, H. H., Bifurcated Spouts (Gegabelte Abstichrinnen), AIME Open Hearth Proceedings, 1954, 67—69.
76. Jones, V. W., Effect of Charging Rate on Production (Einfluß der Chargiergeschwindigkeit auf die Erzeugung), AIME Open Hearth Proceedings, 1946, 32—35.
77. Denlingere, Clyde, Preparation and Charging of Scrap. (Vorbereitung und Chargieren des Schrottes), AIME Open Hearth Proceedings, 1947, 53—55.
78. Pearson, Oscar, Factors Affecting Basic Open Hearth Operating Rates (Faktoren, welche die Leistungen des Martinofens beeinflussen), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 74—84.
79. Fayles, R. R., Methods for Improving Charging (Verbesserte Chargiermethoden) — AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 102—109.
80. Fayles, R. R., Scrap Charging — Key to Increased Open Hearth Production (Schrotteinsatz — das Geheimnis erhöhter Ofenleistung), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 24—34.
81. Elam, S. F., Factors Affecting Open Hearth Production in Gas Fired Furnaces (Faktoren, welche die Leistung gasgefeuerter Öfen beeinflussen), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 87—92.
82. Woods, A. P., Evolution of Factors Influencing Open Hearth Production in Oil Fired Furnaces (Studium der Faktoren, welche die Leistung ölgefeuerter Martinöfen beeinflussen), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 93—101.
83. Various Discussers, Scrap Preparation and Charging Practice (Schrottvorbereitung und Chargierpraxis), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 130—142.
84. Lawton, G. C., Methods of Increasing Inland Steel's Open Hearth Production (Methoden zur Erhöhung der Martin-Stahlerzeugung der Inland Steel Co.), AIME Open Hearth Proceedings, 1941, 43—50.
85. Fisher, A. J., Fuel Consumption in the Open Hearth Furnace (Brennstoffverbrauch im Martinofen), AIME Open Hearth Proceedings, 1950, 228—275.
86. Loughrey, D. J., Furnace Design for Increased Production (Konstruktion von Öfen mit erhöhter Leistung), AIME Open Hearth Proceedings, 1951, 93—98.
87. Brashear, J. M., Furnace Design for Increased Production (Konstruktion von Öfen mit erhöhter Leistung), AIME Open Hearth Proceedings, 1951, 98—101.
88. Hyland, J. L., Furnace Design and Shop Arrangement for Increased Production (Ofenkonstruktion und Raumaufteilung im Stahlwerk zwecks erhöhter Leistung), AIME O-H Proceedings, 1951, 102—107.
89. Speer, E. B., Effect of Restricted Uptake Design on Refractory Consumption and Production Rate (Einfluß kleinerer Schächte auf den Verschleiß des feuerfesten Materials und die Ofenleistung), AIME Open Hearth Proceedings, 1953, 111—119.
90. Thring, M. W., Flame Radiation and Open Hearth Productivity (Flammenstrahlung und Leistung des Martin-Ofens), Journal of the Iron and Steel Inst., Oct. 1954, 165—169.
91. Marsh, J. S., Anatomy of the Open Hearth (Struktur des Martinofens), Journal of Metals, April 1955, 545—554.
92. Yarotsky, M. F., Use of Oxygen in Basic Furnace (Verwendung von Sauerstoff im basischen Martinofen), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 34—35.
93. Hall, H. S., Increasing Firing Rates (Erhöhte Verbrennungsintensität), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 66—68.
94. Umberto F. Corsini, Use of Multiple Burners to Improve Operating Rates of Open Hearth Furnaces (Verwendung mehrfacher Brenner, um die Leistung der Martinöfen zu verbessern), AIME Open Heart Proceedings, 1948, 70—73.
95. Primm, G. C., Optimum Firing Rates (Optimale Verbrennungsintensität), AIME Open Hearth Proceedings, 1950, 277—282.
96. Fisher, A. J., Relation of Flame Radiation to Open Hearth Operation (Beziehungen zwischen Flammenstrahlung und Martinofen-Eetrieb), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 91—136.
97. Golden, J. J., Use of Oxygen in Open Hearth Furnaces (Verwendung von Sauerstoff in SM-Öfen), AIME Open Hearth Proceedings, 1947, 68—73.
98. Marsh, J. S., Use of Oxygen in Open Hearth Furnaces (Verwendung von Sauerstoff in Martinöfen), AIME Open Hearth Proceedings, 1947, 73—74.
99. Flagg, H. V., Use of O₂ at East Works, American Rolling Mill Co. (Verwendung von Sauerstoff im Ost-Werk der Am. Rolling Mill Co.), AIME Open Hearth Proceedings, 1947, 74—76.
100. Morris, F. G., Use of O₂ (or Compressed Air) in the Open Hearth Furnace (Verwendung von Sauerstoff oder Preßluft im Martinofen), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 35—41.
101. Solomon, R. C., Oxygen Through the Burner at Granite City (Sauerstoff durch die Brenner in Granite City), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 88—90.
102. Whitney, L. L., Metallurgical O₂ in Cold Metal Shops, (Sauerstoff in Hüttenwerken mit kaltem Einsatz) AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 91—95.
103. Nutting, P. W., Progress Report on Use of Metallurgical Oxygen (Bericht über Fortschritte bei der Verwendung von Sauerstoff in Schmelzöfen), AIME Open Hearth Proceedings, 1950, 43—48.
104. Leathers, E. H., and C. W. Drabers, Increase of Ingot Production by Use of Oxygen (Erhöhte Blockerzeugung durch Benützung von Sauerstoff), AIME Open Hearth Proceedings, 1951.
105. Kroner, A. M., Use of O₂ for Flame Enrichment and Decarburization (Verwendung von Sauerstoff zur Flammenanreicherung und Entkohlung), AIME Open Hearth Proceedings, 1952, 59—66.
106. Hays, F. N., Methods of Obtaining Rapid and Efficient Heat Transfer from Flame to Metal Bath in the Open Hearth Furnace (Methoden um eine rasche und wirksame Wärmeübertragung von der Flamme auf das Schmelzbad im Martinofen zu erzielen), AIME Open Hearth Proceedings, 1944, 88—90.
107. Leutscher, O. P., Furnace Design for Cold Metal Shops (Ofenkonstruktionen für Werke mit kaltem Einsatz), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 142—147.
108. Flagg, H. V., Flow and Velocities of Air and Waste Gases (Strömung und Geschwindigkeiten von Luft und Abgasen), AIME Open Hearth Proceedings, 1951, 282—306.
109. Chesters, J. H., Flow Patterns in Open Hearth Furnace (Strömungsverhältnisse im Martinofen), AIME Open Hearth Proceedings, 1951, 282—306.
110. Berner, L. R., Effects of Uptake Dimensions on Furnace Performance Inland Steel Co. (Einfluß der Schachtdimensionen auf die Ofenleistung bei der Inland Steel Co.), AIME Open Hearth Proceedings, 1952, 281—283.
111. Smith, M. J., Effect of Restricted Uptake Design on Production Rate and Refractory Consumption (Einfluß veringertter Schachtabmessungen auf die Ofenleistung und den Verschleiß feuerfester Steine), AIME Open Hearth Proceedings, 1953.
112. Nutting, P. W., Modified Slopes on Port Roofs (Veränderter Neigungswinkel der Brennergewölbe), AIME Open Hearth Proceedings, 1955, 95—97.
113. Bartu, F., und E. Boelens, Ein neues Profil für den Herdraum des Siemens-Martin-Ofens, Stahl u. Eisen, 76 (1956), Nr. 3, 9. Feb.
114. Parker, H. M., Elimination and Control of Air Infiltration, (Ausschaltung und Regelung des Eintrittes falscher Luft), AIME Open Hearth Proceedings, 1951, 295—296.

115. Hovey, L. A., Checker Maintenance to Increase Flame Intensity (Instandhaltung der Gitterungen zur Verbesserung der Flammenwirkung), AIME Open Hearth Proceedings, 1952.
116. Hall, H. S., Significance, Factors Affecting and Methods of Measuring Air Preheated Temperatures (Die Bedeutung der Messung der Temperatur vorgewärmter Luft; Faktoren, welche diese beeinflussen und Meßverfahren), AIME Open Hearth Proceedings, 1952, 244—250.
117. Kelley, J. H., und G. E. Wenzel, Factors Involved in Maintenance of Air Preheat (Faktoren, welche zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Luftvorwärmung beitragen), AIME Open Hearth Proceedings, 1953, 181—184.
118. Straney, C. N., Auxiliary Stack Checkers (Zusätzliche Gitterungen in den Essen), AIME Open Hearth Proceedings, 1953, 161.
119. Cashmore, W. P., Measurement and Influence of Preheated Air in the Open Hearth Furnace (Messung und Einfluß der vorgewärmten Luft des Martinofens), Am. Journal of the Iron & Steel Institute, Oct. 1954, 112—121.
120. Larsen, B. M., Regenerator Efficiency and Air Preheat in the Open Hearth (Wirkungsgrad des Regenerators und Luftvorwärmung des Martinofens), Journal of Metals, Feb. 1954.
121. Hall, H. S., Discussion of J. S. Marsh Paper (see No. 72). (Diskussion über den Vortrag von J. S. Marsh Nr. 72 des Literaturnachweises), Yearbook of the American Iron and Steel Institute 1951, 201—203.
122. Lamont, J., Selection of Checker Brick Form a Thermal Viewpoint (Auswahl der Gittersteine nach thermotechnischen Gesichtspunkten), Glass 13 (3) 114—118 (1936).
123. Keller, J. D., The Influence of Material, Shape and Size of Checker Brick on Heat Transfer in Regeneration (Der Einfluß von Material, Form und Größe der Gittersteine auf die Wärmeübertragung im Regenerator), Journal of the American Ceramic Society 1937, 144—155.
124. Warren, H. E., Jr., Use of Oxygen in Hot Metal for Agitation of the Bath (Verwendung von Sauerstoff im flüssigen Metall zur Durchmischung des Bades), AIME Open Hearth Proceedings, 1947, 27—33.
125. Parker, H. M., Use of O₂ for Carbon Reduction in Cold Metal Practice (Verwendung von Sauerstoff für Kohlenstoff-Reduktion bei kaltem Einsatz), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 96—97.
126. Whitney, C. C., Use of Metallurgical O₂ at American Steel Foundries (Verwendung von Sauerstoff für metallurgische Zwecke in amerikanischen Stahlgießereien), AIME Open Hearth Proceedings, 1949, 150—155.
127. Reinhard, A. E., Use of O₂ Jets Through the Backwall (Sauerstoffeinblasung durch die Rückwand), AIME Open Hearth Proceedings, 1950, 43—48.
128. Reyer, E. H., O₂ for Carbon Reduction and Temperature Pickup (Sauerstoff zur Entkohlung und Temperatursteigerung), AIME Open Hearth Proceedings, 1950, 111—113.
129. Buford, W. C., O₂ for Increasing Open Hearth Production, Gary Steel Works (Sauerstoff zur Verbesserung der Leistung der Martinöfen in den Gary Stahlwerken), AIME Open Hearth Proceedings, 1952, 66—70.
130. Hood, J. E., Carbon Removal with Roof Mounted O₂ Jets in Open Hearth Furnace (Entkohlung mittels Sauerstoffdüsen, welche im Gewölbe eingebaut sind), Journal of Metals, April 1956, 418—419.
131. Various Discussers, Use of Mechanical Equipment (Verwendung mechanischer Hilfsmittel), AIME Open Hearth Proceedings, 1944.
132. Johnston, I. C., Handling of Refractory Materials (Über die Manipulation feuerfester Materialien), AIME Open Hearth Proceedings, 1948, 57—59.
133. Baker, R. M., Availability of Open Hearth Furnace Sparrows Point Plant (Ausnutzungsgrad der Martinöfen, im Sparrows Point Werk), AIME Open Hearth Proceedings, 1951.
134. Dougherty, S. J., Use of Basic Brick to Increase Furnace Availability (Verwendung basischen feuerfesten Materials zur Erhöhung des Ausnutzungsgrades), AIME Open Hearth Proceedings, 1951, 80—81.
135. Wolton, J. L., Scheduling and Planing Furnace Repairs (Einteilung und Planung von Ofenreparaturen), AIME Open Hearth Proceedings, 1952, 104—106.
136. Dague, J. O., Scheduling Open Hearth Rebuilds (Einkplanung von Martinöfen-Zustellungen), AIME Open Hearth Proceedings, 1952, 106—110.
137. Jewart, C. N., Heating Up Open Hearth Furnace After Rebuilds (Das Anheizen von Martinöfen nach einer Zustellung), AIME Open Hearth Proceedings, 1953, 202—209.

Verbesserung der Wärmewirtschaft des langen Zement-Naßdrehofens

Von H. Eigen, Remscheid-Lennep

(Auswertung von Messungen an Naßdrehöfen; Rohrkühler thermisch besser als Rostkühler; Strahlungsverluste praktisch nur von der Ofenleistung abhängig; thermischer Wirkungsgrad unter Berücksichtigung der Wasserverdampfung schwankt von 67 bis 81 %; Naßöfen mit hohem Luftfaktor haben den größten thermischen Wirkungsgrad; Abgaswärmeverlust ist nicht vom Abgasvolumen je kg Klinker, sondern fast nur von der Abgastemperatur abhängig und sinkt mit steigendem Luftfaktor; Wärmeaufwand von 1046 kcal/kg Klinker bei 32 % Wassergehalt im Schlamm möglich; Berechnung und Regelung der Wärmezufuhr in die Vorwärme- und Trocknungszone; Beziehungen zwischen Luftfaktor und Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze; Nachteile eines zu großen Temperaturintervalls Gas-Gut; Vorteile eines großen Luftüberschusses; Einfluß der Einbauten in der Entsäuerungs- und Vorwärmezone auf das Temperaturintervall Gas-Gut und den Luftfaktor.)

(Analysis of measurements on wet-process rotary kilns; thermal efficiency of tubular cooler better than that of grate for cooling; losses by radiation practically depending only upon output of furnace; thermal efficiency varying from 67 to 81 % when taking into account evaporation of water; wet-process kilns with high air factor have best thermal efficiency; loss of heat in waste gas is not dependant upon volume of waste gas per kg of clinker, but almost exclusively upon temperature of waste gas, it drops with increasing air factor; quantities of heat up to 1046 kcal/kg of clinker possible, when mud contains 32 % of water; calculation and control of heat, introduced in the preheating and drying zone; relations between air factor and difference of temperature at interface gas/solids; disadvantage of too big a difference of temperature between gas/solids; advantage of abundant excess of air; influence of installations in zone of calcination and zone of preheating on difference of temperature gas/solids and air factor.)

(Interprétation des mesurages aux fours rotatifs au procédé humide; refroidisseurs tubulaires du point de vue thermique meilleurs qu'un refroidissement par grille; pertes de radiation dépendent en effet seulement du rendement du four; tenant compte de l'évaporation de l'eau l'efficacité thermique varie de 67 au 81 %; le procédé humide au facteur élève d'air présente le plus grand rendement thermique; perte des gaz d'échappement ne dépend pas du volume des gaz perdus par kg/clinker mais de la fonction de la température des gaz d'échappement et baisse avec le facteur d'air croissant; dépense de la chaleur de 1046 Kcal/kg clinker possible à une teneur en eau de 32 % dans la pâte; calcul et réglage de l'admission de la chaleur dans les zones de préchauffage et de séchage; relations entre le facteur d'air et l'intervalle de température gaz/charge; inconvénients d'un intervalle de température trop grand entre gaz et charge; les avantages d'un grand excédent d'air; l'influence des installations dans les zones de préchauffage et de calcination sur l'intervalle de température — gaz — charge et le facteur d'air.)

Einführung

E. Plassmann, P. Weber und der Verfasser haben die Wärmewirtschaft des Naßdrehofens ausführlich behandelt (1) (2) (3). Nach E. Plassmann ist der Wärmeaufwand je kg Klinker beim Naßverfahren im Laufe der Jahre nahezu um die Hälfte gesunken. Die gegenwärtig betriebenen Naßdrehöfen weisen aber immer noch erhebliche Unterschiede im thermischen Wirkungsgrad auf. Auf welchen tieferen Ursachen diese Unterschiede beruhen, ist noch keineswegs klargelegt. Es erscheint zweckmäßig, die Diskussion zur Klärung der Zusammenhänge fortzusetzen, was auch künftigen Planungen nur dienlich sein dürfte.

A) Auswertung der Meßergebnisse von Naßdrehöfen

I. Meßergebnisse an Naßdrehöfen

Die von E. Plassmann veröffentlichten Meßergebnisse von zehn verschiedenen Untersuchungen von Naßdrehöfen sind in Tabelle 1 übernommen worden. Auf Grund dieser Zahlen wurden in den Zeilen 17 und 18 die thermischen Wirkungsgrade berechnet. Der thermische Wirkungsgrad der Zeile 17 ist das Verhältnis der Klinkerbildungswärme zum Wärmeaufwand und liegt zwischen 30 und 35 %. In Zeile 18 ist der gesamte Wirkungsgrad unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme des Schlammwassers aufgeführt; er liegt zwischen 67 und 81 % und schwankt also in weiten Grenzen.

Beim Naßdrehofen gehen demnach gegenwärtig noch 19 bis 33 % der aufgewendeten Brennstoffwärme verloren.

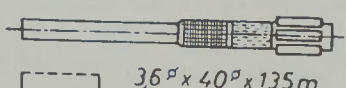
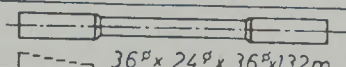
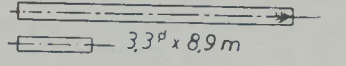
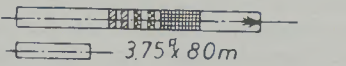
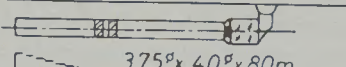
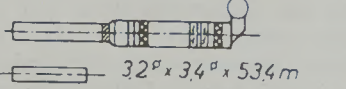
Abb. 1 ist zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen dem Aufsatz von E. Plassmann entnommen worden. Der erste Ofen ist ein 135 m langer Naßdrehofentyp der Firma F. L. Smidth mit Folaxkühler, der in zwei Werken untersucht wurde. Der Schlamm passiert Schlammvorwärmer, Ketten und Kreuze (Ofenversuche 1 — 4). Der 138 m lange Naßdrehofen darunter hat Ketteneinbauten und ist mit einem Fullerkühler ausgerüstet (Versuch 5). Die beiden Naßdrehöfen darunter sind 89 beziehungsweise 80 m lang, arbeiten mit Schlammneinspritzung und haben Rohrkühler (Versuche 6 und 7). Der nächste Drehofen von 80 m Länge ist ein großer Konzentrorofen mit Fullerkühler (Versuch 8). An den folgenden beiden Kalzinatoröfen von 53,5 m beziehungsweise 53,0 m Länge und Rohrkühlern wurden die Versuche 9 und 10 vorgenommen.

II. Klinker- und Kühlerluftabwärme

Die Verluste durch Klinker- und Kühlerluftabwärme schwanken nach Tabelle 1 ganz erheblich, nämlich zwischen 12 und 68 kcal je kg Klinker (s. Zeile 11). Da die zur Klinkerkühlung verwendete Sekundärluftmenge je kg Klinker dem Produkt aus dem Luftfaktor n und dem Wärmeaufwand X in kcal/kg Klinker, also dem Werte $n \cdot X$, verhältnisgleich ist, ist dieses Maß der Abszisse der Abb. 2 zugrundegelegt worden. Aus thermophysikalischen

Gründen steigt der Verlust an Klinkerwärme etwa nach der eingezeichneten Kurve von rechts nach links an, wenn das Produkt $n \cdot X$ kleiner wird. Abb. 2 läßt auf den ersten Blick die wärmewirtschaftliche Überlegenheit des Rohrkühlers (R) über die Querstromkühler (Fu = Fullerkühler, Fo = Folaxkühler) erkennen: Die Querstromkühler 1, 2, 3 und 5 haben

trotz sehr großer Sekundärluftmenge je kg Klinker 50—68 kcal Wärmeverlust je kg Klinker, während die Rohrkühler 9 und 10 trotz wesentlich geringerer Sekundärluftmengen lediglich 12 bis 25 kcal Wärmeverlust je kg Klinker aufweisen. Durch Übergang vom Rost- auf den Rohrkühler bestehen also noch Wärmersparnismöglichkeiten in der Größenordnung von etwa 40 kcal je kg Klinker. Vergleicht man Punkte gleicher Sekundärluftmenge je kg Klinker wie 6 und 9, 5 und 8 oder 2 und 4, so kommt man zum Ergebnis, daß die starke Streuung dieser Punkte noch einer Klärung durch gründliche Untersuchungen bedarf, weil hier gewisse Ursachen vorliegen müssen.

Skizze und Abmessungen	Ofen Nr.
 $36^\circ \times 4,0^\circ \times 135m$	has 1
	has 2
	has 3
	shr 4
 $36^\circ \times 24^\circ \times 36^\circ \times 132m$	wdcl 5
 $3,3^\circ \times 8,9m$	sdcn 6
 $3,75^\circ \times 80m$	sdc 7
 $3,75^\circ \times 4,0^\circ \times 80m$	hbe 8
 $3,2^\circ \times 3,4^\circ \times 53,4m$ bzw. $3,4^\circ \times 53,0m$	swi 9
	swi 10










Bezeichnungen:	 Taschensteine
 Ketten	 Kreuzeinbauten
 Leitschaufeln	 Fullerkühler
 Hubsteine	 Rohrkühler
 Einspritzverfahren	
 Folaxkühler	

Abb. 1

Skizzen und Abmessungen der untersuchten Naßdrehöfen (nach E. Plassmann)

III. Strahlungsverlust

Auch der Strahlungsverlust schwankt nach Zeile 13 der Tabelle 1 in weiten Grenzen, nämlich zwischen 82 und 198 kcal je kg Klinker. Es ist daher anzu-

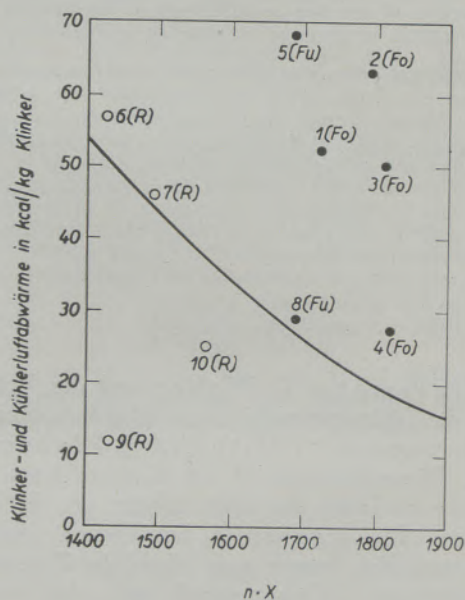


Abb. 2

Klinker- und Kühlerluftabwärme

nehmen, daß der Anteil des Strahlungsverlustes am gesamten Wärmeverbrauch bei den einzelnen Öfen je nach der Höhe der Strahlungsverluste sehr verschieden ist. Dies ist in der Tat der Fall, wie Abb. 3 zeigt. Alle Versuchspunkte liegen in der Nähe einer Linie, die den Einfluß des Strahlungsverlustes auf den gesamten Wärmeverbrauch offenbart.

Die Höhe des Strahlungsverlustes je kg Klinker hängt sowohl von der Stärke der Isolierung der Apparate als auch von der Drehofenleistung ab. Um hierüber Feststellungen zu treffen, wurden in Abb. 4 die Strahlungsverluste der Drehofenleistung in Beziehung gesetzt. Abb. 4 beweist eindeutig, daß die erheblichen Unterschiede im Strahlungsverlust je kg Klinker fast nur auf der unterschiedlichen Ofenleistung beruhen; lediglich die Öfen 6 und 7 liegen in größerer Entfernung oberhalb der Kurve, was dar-

Tabelle 1
Meßergebnisse der Naßdrehofen-Versuche

Ofen Nr.	Z	Naßdrehöfen mit Ketten					Einspritzöfen		Öfen m. bes. Trockner		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Klinker in t/24 h	1	568	554	555	538	731	514	700	587	355	298
Schlammwasser in %	2	37,5	37,0	39,2	38,4	38,3	35,3	32,4	34,8	39,1	39,9
Wärmeverbrauch kcal/kg Kli.	3	1181	1221	1307	1282	1362	1388	1236	1227	1312	1424
Abgas Ofeneinlauf °C	4	129	130	125	130	197	225	233	745	691	682
Luftfaktor Ofeneinlauf n	5	1,46	1,47	1,39	1,42	1,24	1,03	1,21	1,38	1,09	1,09
I. Nutzwärme kcal/kg											
Klinkerbildung kcal/kg	6	409	417	422	411	430	430	430	422	431	426
Wasserverdampfung kcal/kg	7	540	533	594	563	542	504	437	488	586	598
Nutzwärme insg. kcal/kg	8	949	950	1016	974	972	934	867	910	1017	1024
II. Wärmeverluste kcal/kg											
Klinkerabwärme kcal/kg	9	11	14	11	19	20	31	25	27	12	25
Kühlerabluftwärme kcal/kg	10	41	49	39	8	48	26	21	2	—	—
Summe 9+10 kcal/kg	11	52	63	50	27	68	57	46	29	12	25
Abgaswärme kcal/kg	12	128	135	133	134	206	219	221	120	150	173
Strahlung kcal/kg	13	116	118	118	137	82	174	114	121	178	198
Summe 11, 12+13 kcal/kg	14	296	316	301	298	356	450	381	270	340	396
Restwerte kcal/kg	15	—64	—45	—10	+10	+34	+4	—12	+47	—45	+4
Wärmeverluste insg. kcal/kg	16	232	271	291	308	390	454	369	317	295	400
III. Kennzahlen											
Therm. Wirkungsgrad (%)	17	34,7	34,2	32,3	32,0	31,6	31,0	34,8	34,4	32,8	29,9
Desgl. inkl. Wasserverdampf.	18	80,4	77,8	77,6	75,9	71,3	67,3	70,2	74,2	77,4	71,9
Ofenlänge in m	19	135	135	135	135	132	89	80	80	53	53

auf hinweist, daß bei diesen Öfen durch bessere Isolierung Wärme gespart werden könnte.

Abb. 4 läßt weiter erkennen, daß durch Erhöhung der Drehofenleistung der Strahlungsverlust um 24 kcal je kg Klinker für jede 100 t Klinkermehrerzeugung je Tag sinkt. Der Strahlungsverlust kann also offenbar durch weitere Leistungssteigerung noch unter 82 kcal je kg Klinker, den Wert des 731 tato-Naßdrehofens Nr. 5, gesenkt werden, da die Leistung mit der dritten Potenz, der Strahlungsverlust aber nur mit der ersten Potenz des Drehrohr-Durchmessers steigt.

IV. Thermischer Wirkungsgrad

Die Wärmeverbrauchsdaten in Zeile 3 der Tab. 1 sind in keiner Weise vergleichsfähig, da die Summe aus Klinkerbildungswärme und Wasserverdampfungswärme, welche die gesamte Nutzwärme darstellt, von Naßöfen zu Naßöfen schwankt, und zwar zwischen 867 und 1024 kcal je kg Klinker (s. Zeile 8). Um einen Vergleich zu ermöglichen, sind in Abb. 5 die Wärmeverbrauchszahlen zu diesen Gesamt-Nutzwärmen in Beziehung gesetzt worden, wobei rechnerisch ermittelte Linien gleichen thermischen Wirkungsgrades in das Schaubild eingezeichnet wurden. Man erkennt,

daß die Naßöfen 1, 2, 3 und 5 besonders günstig arbeiten, während die Naßöfen 6 und 7 besonders ungünstig liegen. Daß die Einspritzöfen 6 und 7 nur 67 bis 70 % thermischen Wirkungsgrad gegen 80,4% des Naßofens Nr. 1 (s. auch Zeile 18 der Tabelle 1) aufweisen, kann seine Ursache darin haben, daß diese Einspritzöfen einen Schlamm mit nur 32 bis 35 % Wassergehalt verwenden und dadurch der thermische Wirkungsgrad der Wasserverdampfung verringert ist. Wenn dies zutrifft, dann würde ein Teil der Wärme, die man durch Herabsetzung des Wassergehaltes des Schlammes einspart, also wieder aufgezehrt werden.

Abb. 5 offenbart ferner, daß die Naßöfen 2, 7 und 8, die fast alle den gleichen Wärmeverbrauch haben (1221, 1236 und 1227 kcal/kg Klinker), sich im thermischen Wirkungsgrad erheblich unterscheiden: Ofen 2: 77,8%, Ofen 7: 70,2% und Ofen 8: 74,2%. Naßofen 10 mit dem höchsten Wärmeverbrauch (1424 kcal/kg Klinker) hat mit 71,9 % Wirkungsgrad noch einen größeren Wirkungsgrad als Ofen 7 mit nur 1236 kcal/kg Klinker und 70,2 % Wirkungsgrad (s. auch Zeile 18 der Tabelle 1).

In einer früheren Veröffentlichung des Verfassers über die Wärmewirtschaft des Naßdrehofens wurde ausgeführt, daß der lange Naßdrehofen mit hohem

Luftfaktor und daher niedrigem Taupunkt (etwa 75 °C) wärmewirtschaftliche Vorteile habe (3). Um nun zu erkennen, ob diese theoretischen Erkenntnisse nicht vielleicht von der Praxis widerlegt werden, ist in Abb. 6 der thermische Wirkungsgrad des langen

128 und 221 kcal je kg Klinker (Tabelle 1, Zeile 12). Aus den Zeilen 12 und 16 der gleichen Tabelle 1 ergibt sich, daß der Abgaswärmeverlust 44 bis 60 % des gesamten Wärmeverlustes beträgt (Öfen 4 und 7), also von besonderer Bedeutung ist. Daß der Abgaswärmeverlust bei diesem hohen Anteil am Gesamtwärmeverlust auf die Höhe des thermischen Wirkungsgrades des Naßofens einen großen Einfluß hat, beweist Abb. 7, nach welcher der thermische Wirkungsgrad um so geringer wird, je größer der Abgaswärmeverlust je kg Klinker ist.

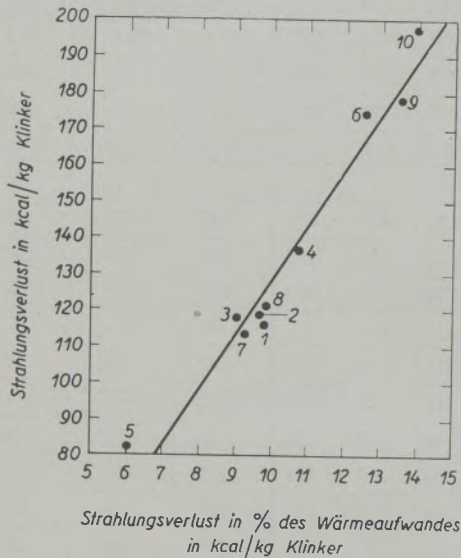


Abb. 3

Anteil des Strahlungsverlustes am Wärmeverbrauch

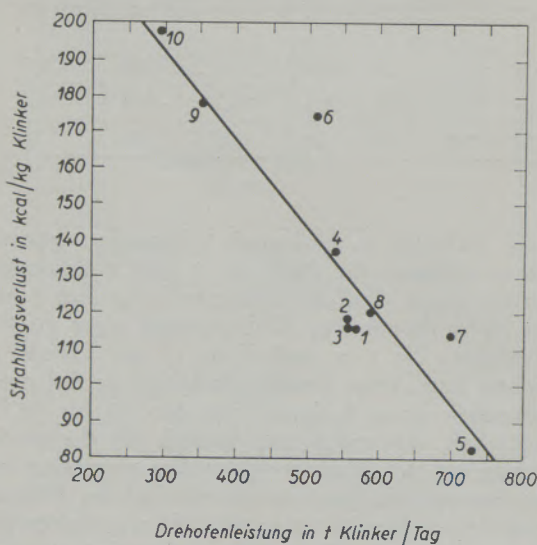


Abb. 4

Strahlungsverlust und Drehofenleistung

Naßdrehofens in Abhängigkeit vom Luftfaktor n dargestellt worden. Auch hier passen sich alle Punkte 1 bis 7 sehr gut einer Linie an, nach welcher der thermische Wirkungsgrad der Naßdrehöfen mit steigendem Luftfaktor größer wird. Ob dies nur Zufall ist, wird im Abschnitt B geprüft werden.

V. Abgaswärmeverlust

Der Abgaswärmeverlust schwankt bei den langen Naßdrehöfen 1 bis 7 in erheblichem Maße zwischen

Abb. 8 zeigt den thermischen Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Höhe der Abgastemperatur; die Punkte 1 bis 7 haben praktisch die gleiche Anordnung wie in Abb. 7. Dies beweist, daß die Höhe des Abgaswärmeverlustes in der Praxis überwiegend von der Höhe der Abgastemperatur abhängt, also nicht von der Größe des Abgasvolumens je kg Klinker. Vergleicht man Abb. 7 mit Zeile 5 der Tabelle 1, so ergibt sich vielmehr, daß die Öfen 1 bis 4, die mit Luftfaktor 1,39 bis 1,47 fahren, den geringsten Abgaswärmeverlust, die Öfen 5, 6 und 7 mit Luftfaktor 1,03 bis 1,24 aber den größten Abgaswärmeverlust haben. Aus Abb. 7 läßt sich jedenfalls nicht folgern, daß die Vergrößerung des Abgasvolumens in Nm³ je kg Klinker durch Anwendung eines hohen Luftüberschusses die Wärmewirtschaft ungünstig beeinflusst. Nach Abb. 9 haben vielmehr die Naßöfen mit dem größten Luftfaktor den geringsten Abgaswärmeverlust.

VI. Gesamter Wärmeverlust

Bezeichnet man als den gesamten Wärmeverlust je kg Klinker die Summe aller Verluste durch Klinkerabwärme, Kühlerluftabwärme, Strahlungsverlust und Abgaswärme einschließlich der positiven und negativen Restwerte, so stellt sich der gesamte Wärmeverlust nach Zeile 16 der Tabelle 1 auf 232 bis 454 kcal je kg Klinker. So hat Ofen 6 einen doppelt so großen Gesamtwärmeverlust wie Ofen 1! Sucht man aus den Zeilen 9, 10, 12 und 13 den jeweilig niedrig-

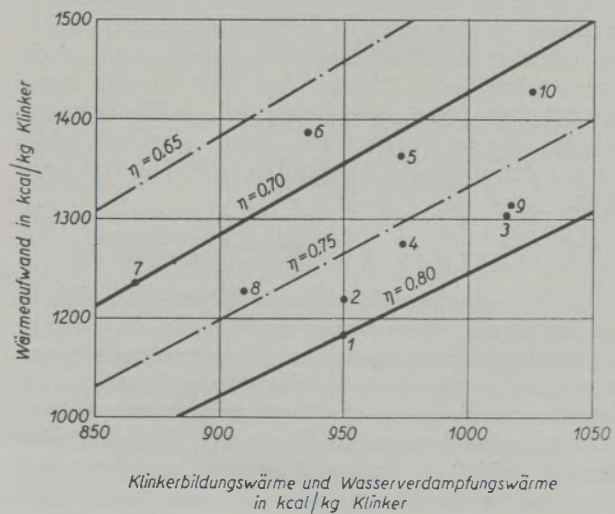
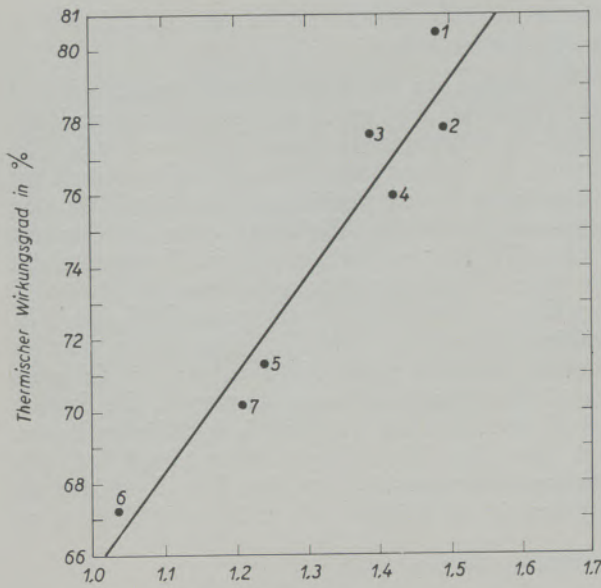


Abb. 5

Nutzwärme und Wärmeverbrauch



Luftfaktor
Abb. 6

Thermischer Wirkungsgrad und Luftfaktor

sten Wert heraus, so ergibt sich als Summe der geringsten Werte der Praxis

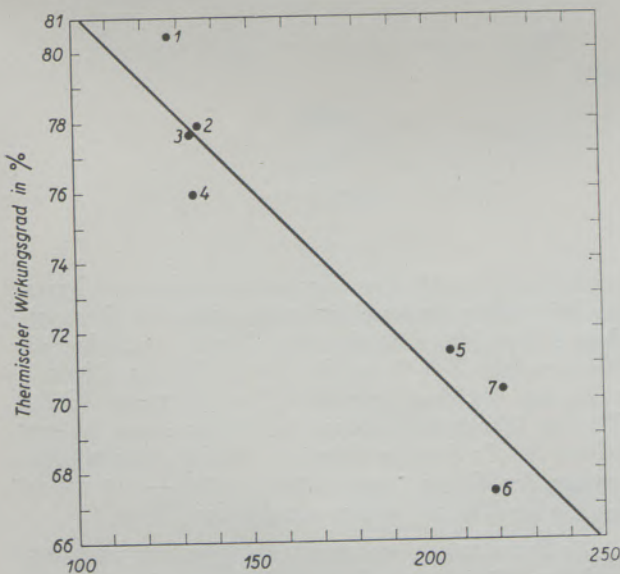
	kcal/kg Klinker
Klinkerabwärme	12
Kühlerluftabwärme	0
Abgaswärme	128
Strahlungswärme	82
Gesamt-Wärmeverlust	222

Es ist also technisch möglich, bei 37 beziehungsweise 32 % Wassergehalt im Schlamm sogar auf 1151 beziehungsweise 1046 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker herunterzukommen:

	37 ⁰ / ₀	32 ⁰ / ₀
Nutzwärme	399	399 kcal/kg
Verdampfungswärme	530	425 kcal/kg
Wärmeverluste	222	222 kcal/kg
Wärmeaufwand	1151	1046 kcal/kg

In Abb. 10 ist schließlich der gesamte Wärmeverlust je kg Klinker zum Luftfaktor n in Beziehung gesetzt worden. Aus der Linie der Abb. 10 kann ebenfalls nicht gefolgert werden, daß ein geringer Luftfaktor wärmewirtschaftlich besser ist als ein hoher Luftfaktor. Vielmehr zeigt Abb. 10, daß Ofen 6 mit Luftfaktor 1,03 den größten Wärmeverlust aufweist, die Öfen 5 und 7 mit Luftfaktor 1,21 bis 1,24 aber um 80 kcal je kg Klinker tiefer liegen und schließlich die Öfen 1 bis 4 im Bereich des Luftfaktors 1,39 bis 1,47 sogar um 146 bis 222 kcal je kg Klinker unter demjenigen des Ofens 6 liegen.

Hier erhebt sich erneut die Frage: Ist die Anordnung der Versuchspunkte entlang der Linie der Abb. 10 und die Abnahme des Wärmeverlustes mit zunehmendem Luftfaktor nur reiner Zufall? Es ist wohl zweckmäßig, nach dieser Darstellung der praktischen Ofenmeßergebnisse das Problem der Thermophysik des langen Naßdrehofens erneut zu behandeln, um Klarheit zu erlangen. Bemühungen um eine Verbesserung der Wärmewirtschaft der Naßdrehöfen sind auch deshalb angebracht, weil beim Trockenofen im Laufe der Zeit mit einer Senkung des Wärmeaufwandes auf 650 kcal je kg Klinker zu rechnen ist (4).



Abgaswärmeverlust in kcal/kg Klinker

Abb. 7

Thermischer Wirkungsgrad und Abgaswärmeverlust

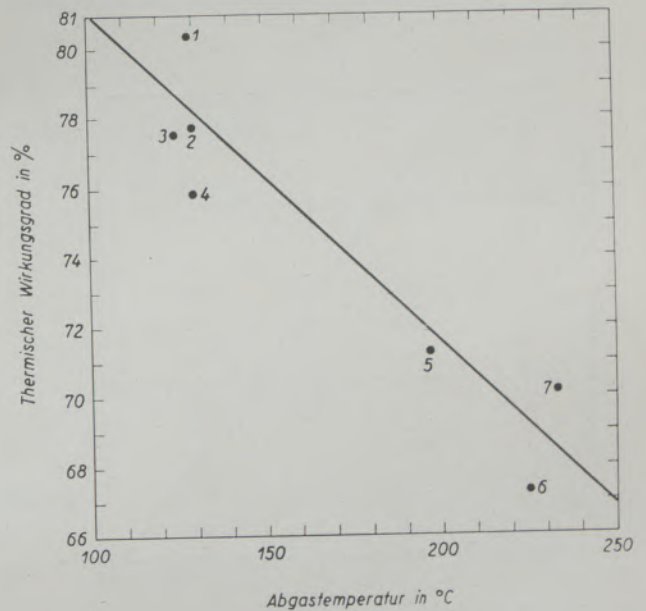


Abb. 8

Thermischer Wirkungsgrad und Abgastemperatur

B) Thermophysik des langen Naßdrehofens ohne vorgeschalteten Schlammtrockner

I. Wärmebilanzen des Haupt- und Nebenwärmesystems

Die Tabellen 2 und 4 bringen die vollständigen Wärmebilanzen von drei langen Naßdrehöfen. Dabei ist ein Wassergehalt von 37% im Schlamm unterstellt worden. Die Grenze zwischen dem Haupt- und Nebenwärmesystem ist die Querschnittsfläche des Drehrohres, welche durch eine Temperatur des getrockneten Rohmehles von 550 °C gekennzeichnet ist (5).

Ofen 1 mit 1200 kcal/kg Klinker hat den geringsten Wärmeaufwand. Ofen 2 liegt um 80 kcal/kg Klinker höher, weil im Hauptwärmesystem der Wandwärmeverlust um 50 kcal und die Summe aus Klinkerabwärme und Kühlerluftabwärme um 30 kcal je kg Klinker höher sind. Der Abgaswärmeverlust ist bei beiden Öfen 125 kcal/kg Klinker.

Ofen 3 unterscheidet sich vom Ofen 2 mit 1280 kcal/kg Klinker dadurch, daß der Wandwärmeverlust des Nebenwärmesystems 10 kcal und der Abgaswärmeverlust 60 kcal größer ist. Der Wärmeaufwand des Ofens 3 ist daher mit 1350 kcal je kg Klinker insgesamt 70 kcal höher als derjenige des Ofens 2.

Durch die Zahlen der Tabelle 2 sind alle Zahlen der Tabellen 3 und 4 mathematisch eindeutig bestimmt. Eine praktisch bedeutungslose Unsicherheit besteht nur in der Position I 3 der Tabelle 3 und damit auch der Position II 4 der Tabelle 4 in Höhe von 12 kcal Kreislaufstaub-Wärme je kg Klinker. Es wurde angenommen, daß 10% des Klinkergewichtes als Kreislaufstaub zwischen dem Haupt- und Nebenwärmesystem pendeln. Auch wenn mehr oder weniger Staub im Ofen kreist, werden die erwähnten

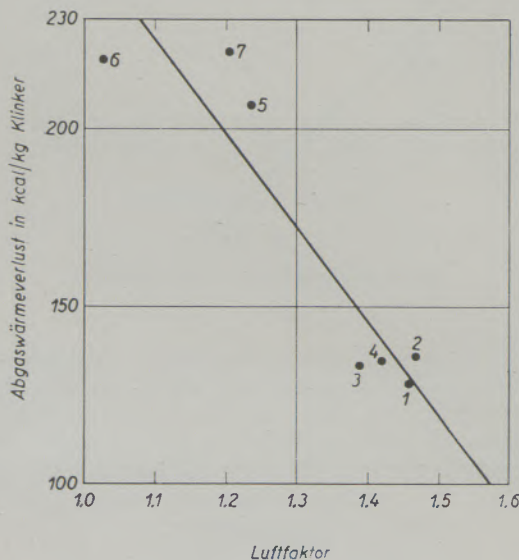


Abb. 9

Abgaswärmeverlust und Luftfaktor

Positionen dadurch nur um wenige Kilokalorien je kg Klinker verändert.

Die Summe aus der Brennzonenabgaswärme B und der Kreislaufstaubwärme S_1 ist beim Ofen 1 nach der Bilanz des Hauptwärmesystems $B + S_1 = 930$ kcal/kg Klinker. Im Nebenwärmesystem (Tabelle 4) muß der Wärmebedarf für die Positionen 1 bis 5 in Höhe von insgesamt 805 kcal/kg Klinker auf jeden Fall gedeckt werden. Da aber im Hinblick auf die Notwendigkeit, mit einer Abgastemperatur von etwa 40 bis 50 °C über dem Taupunkt zu fahren, zwangsläufig ein Abgaswärmeverlust von etwa 125 kcal je kg Klinker entsteht, kann bei einem Naßofen, dem ein Schlamm mit 37% Wassergehalt zugeführt wird, die Summe $B + S_1$ niemals unter 930 kcal je kg Klinker liegen, weil dies der Mindestwärmebedarf des Nebenwärmesystems ist. Ist aber $B + S_1$ größer als 930 kcal je kg Klinker, wie z. B. beim Ofen 3, so

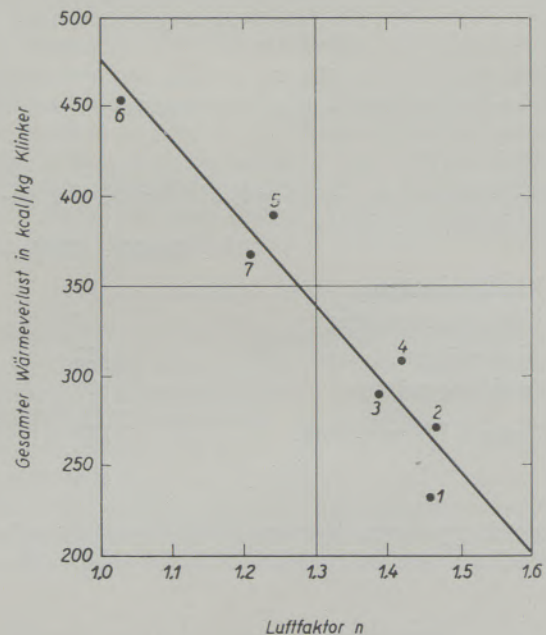


Abb. 10

Gesamter Wärmeverlust und Luftfaktor

ergibt sich ein größerer Abgaswärmeverlust, und zwar ist der Abgaswärmeverlust stets genau um den gleichen Betrag höher als der des Ofens 1, um den die Wärmezufuhr $B + S_1$ größer ist als die des Ofens 1, wenn der Wandwärmeverlust W_2 unverändert bleibt. (Da der Wandwärmeverlust des Ofens 3 um 10 kcal größer ist als der des Ofens 1, ist der Abgaswärmeverlust des Ofens 3 um $1000 - 930 - 10 = 60$ kcal je kg Klinker größer als der des Ofens 1.)

Die Beziehungen zwischen dem Abgaswärmeverlust und dem Wärmeaufwand je kg Klinker zeigt Abb. 11, welche für $W_1 = 100$, $W_2 = 20$, $K = 26$ und $L = 0$ kcal/kg Klinker gilt. Für den Mindestwert von $B + S_1 = 930$ kcal/kg Klinker ergibt sich ein Abgaswärmeverlust von 125 kcal/kg Klinker und ein

Wärmeaufwand von 1200 kcal/kg Klinker. Ist dagegen beispielsweise $B + S_1 = 1100$ kcal/kg Klinker, so ergibt sich eine Erhöhung sowohl des Abgaswärmeverlustes als auch des Wärmeaufwandes um 170 kcal/kg Klinker. Die Linien I und II laufen parallel.

Im praktischen Betrieb kann ein Wärmeaufwand von 1200 kcal je kg Klinker nur erreicht werden, wenn

1. die Verluste durch Klinkerabwärme, Kühlerabluftwärme und Strahlung auf 146 kcal/kg Klinker verringert werden (s. Tabelle 2),
2. in der Trocknungszone des langen Drehofens

für intensive Wasserverdampfung und -verdunstung gesorgt wird und schließlich

3. die Wärmezufuhr in das Nebenwärmesystem genau auf den Mindestwert von 930 kcal je kg eingeregelt wird.

Wird die dritte Forderung nicht erfüllt, so steigt der Abgaswärmeverlust um so mehr an, je mehr der Wert $B + S_1$ über 930 kcal/kg Klinker liegt, da die Erfüllung der beiden Forderungen zu 1. und 2. allein nicht zu dem erstrebten geringen Wärmeaufwand von 1200 kcal/kg Klinker führt.

Daher soll nunmehr untersucht werden, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit $B + S_1 = 930$ kcal/kg Klinker ist,

Tabelle 2

Gliederung des Wärmeaufwandes in kcal/kg Klinker

		Ofen 1	Ofen 2	Ofen 3
a) Reaktionswärme über 550° C	N =	371	371	371
b) Dehydratisierungswärme	D =	14	14	14
c) Hydratwasserverdampfungswärme	H =	14	14	14
Theoretischer Wärmebedarf insgesamt		399	399	399
d) Wandwärmeverlust Hauptwärmesystem	$W_1 =$	100	150	150
e) Wandwärmeverlust Nebenwärmesystem	$W_2 =$	20	20	30
f) Klinkerabwärme	K =	26	16	16
g) Kühlerabluftwärme	L =	0	40	40
h) Verdampfungswärme Schlammwasser	V =	530	530	530
i) Abgaswärmeverlust	A =	125	125	185
Wärmeaufwand in kcal/kg Klinker insgesamt		1200	1280	1350

Tabelle 3

Wärmebilanz des Hauptwärmesystems in kcal/kg Klinker

	Ofen 1	Ofen 2	Ofen 3
I. Wärmezugang			
1) Wärmeaufwand (Kohlenstaub)	1200	1280	1350
2) Rohmehlwärme: $1,545 \cdot 550^0 \cdot 0,253 = R =$	215	215	215
3) Kreislaufstaub-Wärme: $0,1 \cdot 550^0 \cdot 0,222 = S_2 =$	12	12	12
Summe Wärmezugang	1427	1507	1577
II. Wärmeabgang			
1) Nutzwärme (über 550° C) N (siehe Tabelle 2)	371	371	371
2) Wandwärmeverlust W_1 (siehe Tabelle 2)	100	150	150
3) Klinkerabwärme K (siehe Tabelle 2)	26	16	16
4) Kühlerabluftwärme L (siehe Tabelle 2)	0	40	40
5) Brennzonenabgas- u. Kreisluftstaubwärme $B + S_1$:	930	930	1000
Summe Wärmeabgang	1427	1507	1577

Tabelle 4

Wärmebilanz des Nebenwärmesystems in kcal/kg Klinker

	Ofen 1	Ofen 2	Ofen 3
I. Wärmezugang: $B + S_1$ (siehe Tafel 3)	930	930	1000
II. Wärmeabgang			
1) Verdampfungswärme V	530	530	530
2) Dehydratisierungs- und Hydratwasserverdampfungswärme $D + H$ (siehe Tabelle 2)	28	28	28
3) Rohmehlwärme R (siehe Tabelle 3)	215	215	215
4) Kreislaufstaubwärme S_2 (siehe Tabelle 3)	12	12	12
5) Wandwärmeverlust W_2 (siehe Tabelle 2)	20	20	30
6) Abgaswärmeverlust A (siehe Tabelle 2)	125	125	185
Summe Wärmeabgang	930	930	1000

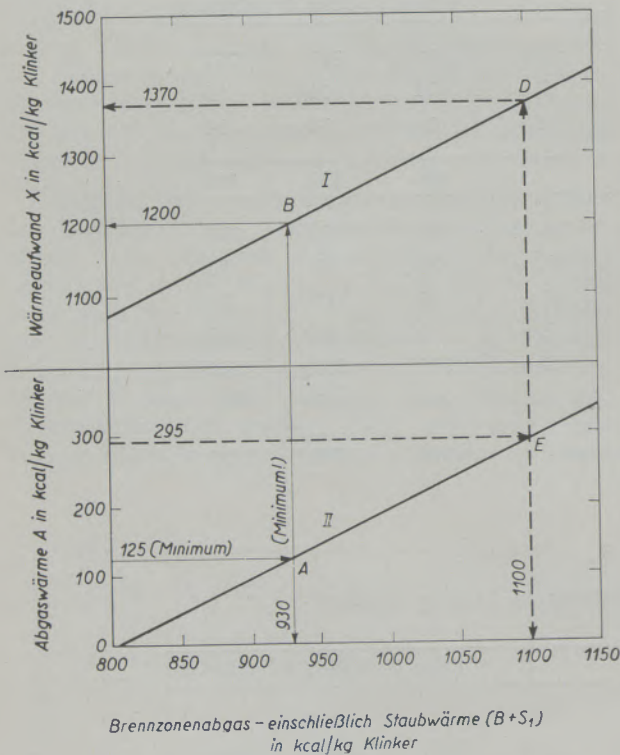


Abb. 11

Ermittlung des Abgaswärmeverlustes und des Wärmeaufwandes

II. Der Luftfaktor und das Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze

Im vorigen Abschnitt wurde festgestellt, daß der Wärmefluß aus dem Haupt- in das Nebenwärmesystem zur Erzielung eines Wärmeaufwandes von 1200 kcal/kg je kg Klinker genau 930 kcal/kg Klinker betragen muß, damit weder infolge Mangel an Wärme Kondensation von Wasser im Kamin ein-

tritt noch infolge Überschusses an Wärme der Abgaswärmeverlust über 125 kcal/kg Klinker steigt.

Die Wärmemenge $B + S_1$, welche die Systemgrenze zwischen dem Haupt- und Nebenwärmesystem passiert, kann man berechnen, wenn der Wärmeaufwand X in kcal/kg Klinker, der Luftfaktor n und das Temperaturintervall Δt zwischen Gas und Gut an der Systemgrenze gegeben sind. Tab. 5 bringt 4 Formeln dieser Art für verschiedene Temperaturintervalle Δt an der Systemgrenze, bei welchen 0,270 Nm³ Karbonat-Kohlensäure und 0,10 kg Kreislaufstaub je kg Klinker berücksichtigt sind. Für den Naßofen mit 1200 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker kann mit Hilfe dieser Formeln der Luftfaktor n für die

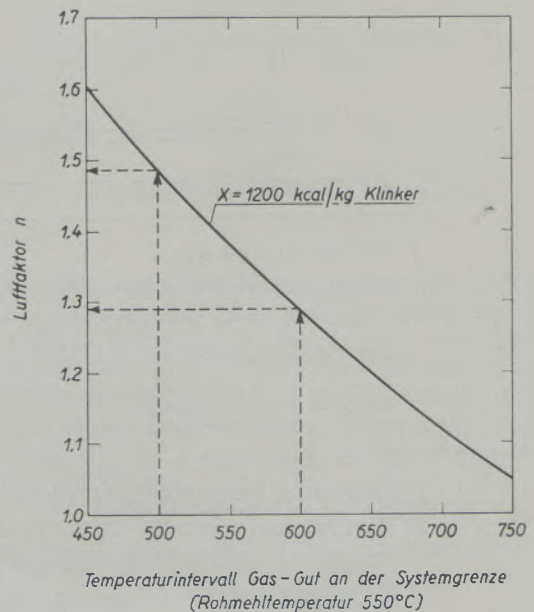


Abb. 12

Luftfaktor und Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze

angegebenen Temperaturintervalle ermittelt werden. Trägt man die Ergebnisse in ein Schaubild ein, so kann man für jedes Temperaturintervall den zugehörigen Luftfaktor sofort ablesen, wie Abb. 12 zeigt.

Ist das Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze, z. B. 600° C, so muß der Luftfaktor $n = 1,29$ eingehalten werden, damit $B + S_1 = 930$ kcal/kg Klinker wird. Ist das Temperaturintervall aber nur 500° C, so muß mit Luftfaktor $n = 1,48$ gefahren werden.

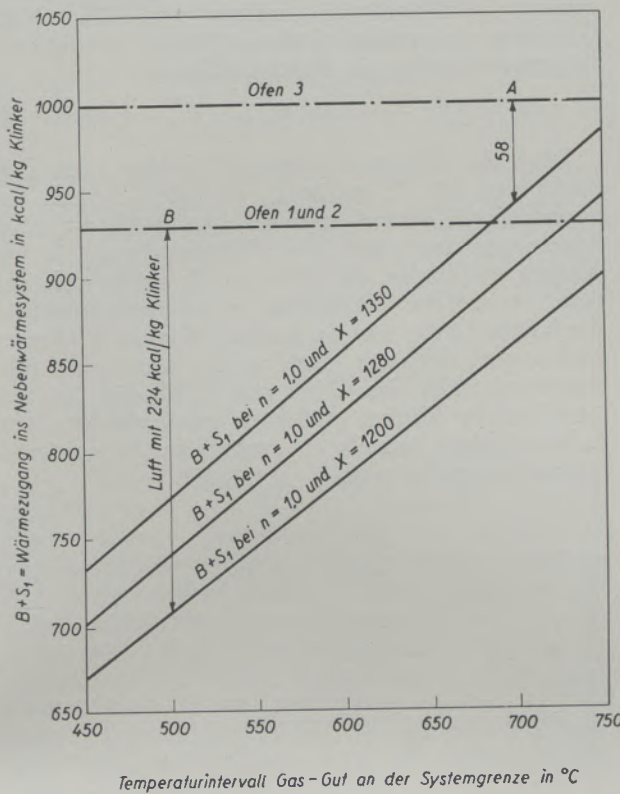
Fährt ein Naßofen mit 1200 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker bei 37 % Wassergehalt im Schlamm, so kann man für den Luftfaktor, mit welchem der 1200 kcal-Naßofen fährt, aus Abb. 12 das Tempera-

turintervall an der Systemgrenze ermitteln. Abb. 12 beweist also, daß die Öfen 1 bis 4 nur ein Temperaturintervall von etwa 500 bis 550° C an der Systemgrenze haben. Daß bei den Versuchen 3 und 4 mehr Wärme als 1200 kcal je kg Klinker verbraucht wurde, erklärt sich daraus, daß bei diesen Versuchen der Wassergehalt des Schlammes weit über 37 % lag.

Ein geringes Temperaturintervall an der Systemgrenze wird nicht allein durch Einbauten in der Entsäuerungszone an der Systemgrenze bewirkt (s. Ofen 8), sondern auch durch flachere Drehofenneigung und höhere Drehzahl. Leider werden Drehofenneigung, Drehzahl und Füllungsrad im Schrifttum nur selten angegeben, obwohl diesen drei Daten eine große wärmewirtschaftliche Bedeutung zukommt.

Abb. 13, die für die Öfen 1 bis 3 der Tabellen 2 bis 4 entworfen ist, zeigt, daß ein zu hohes Temperaturintervall an der Systemgrenze bedenklich ist. Die drei ausgezogenen Linien des Wärmeangebotes an das Nebenwärmesystem überschreiten an der rechten Seite der Abbildung teilweise schon die Wärmebedarfslinie von 930 kcal/kg Klinker, obwohl die Linien für Luftfaktor $n = 1,0$ entworfen worden sind, so daß also bei Anwendung von 10 % Luftüberschuß bereits ein beachtlicher Abgaswärme - Überschuß im Nebenwärmesystem unvermeidlich ist. Daher ist es notwendig, bei solchen Naßdrehöfen, die mit Luftfaktor unter 1,15 arbeiten, eine Verminderung des Wärmeangebotes an das Nebenwärmesystem durch Einbauten an der Systemgrenze zu bewirken. Es würde falsch sein, in diesem Falle nur den Luftüberschuß von z. B. 1,03 auf 1,25 zu erhöhen, da dadurch das Wärmeangebot an das Nebenwärmesystem und damit der Abgaswärmeverlust noch größer werden würden. Es muß also vorher unbedingt eine Verminderung des Temperaturintervalles an der Systemgrenze vorgenommen werden, z. B. durch Taschensteine oder durch Verminderung der Ofenneigung auf 2 bis 3 %.

Auf der anderen Seite wäre es falsch, bei einem Naßofen mit nur 1200 kcal/kg Klinker und Luftfaktor 1,5 durch Einbauten das Temperaturintervall



Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze in °C

Abb. 13

Wärmezugang in das Nebenwärmesystem

Tabelle 5

Brennzonenabgas- und Staubwärme $B + S_1$ an der Systemgrenze des Naßdrehofens

Δt	t	Gleichung für die Gastemperatur t :
450° C	1000° C	$B + S_1 = 167 + 0,4189 X + 0,3645 X (n - 1)$
550° C	1100° C	$B + S_1 = 185 + 0,4657 X + 0,4057 X (n - 1)$
650° C	1200° C	$B + S_1 = 206 + 0,5133 X + 0,4504 X (n - 1)$
750° C	1300° C	$B + S_1 = 226 + 0,5614 X + 0,4921 X (n - 1)$

an der Systemgrenze noch mehr zu verringern. Das würde zur Folge haben, daß der Luftfaktor noch mehr erhöht werden müßte, was im Hinblick auf die Erzielung einer ausreichenden Flammentemperatur bedenklich wäre. Einbauten, wie Taschen-

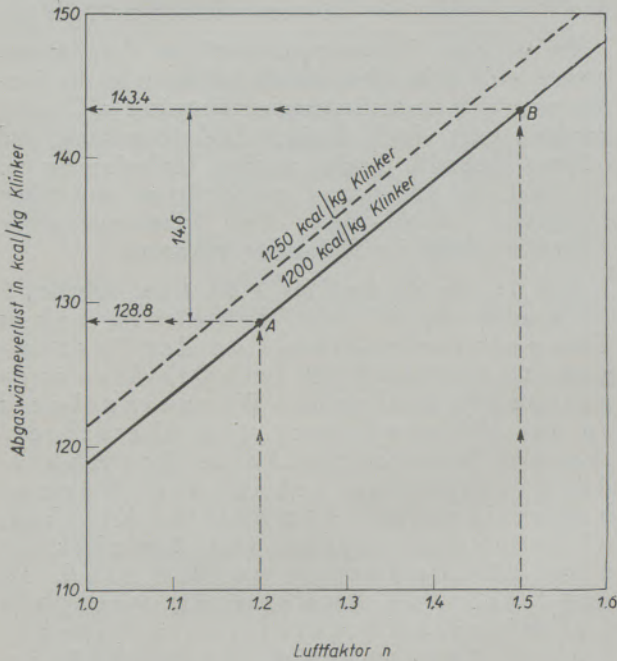


Abb. 14

Ermittlung des Abgaswärmeverlustes

steine, Hubsteine usw. dürfen auf keinen Fall in einem solch starken Ausmaß an der Systemgrenze angeordnet werden, daß dadurch das Temperaturintervall Gas-Gut erheblich unter 450° C sinkt, weil sonst nach Abb. 12 ein Luftfaktor wesentlich über 1,6 eingehalten werden müßte. Da dies im Hinblick auf die Erzielung einer ausreichenden Sintertemperatur bedenklich ist, ist nach Abb. 12 ein Temperaturintervall von mindestens 450° C, jedoch nicht über 600° C anzustreben, wenn man mit Sicherheit eine gute Wärmewirtschaft erreichen will.

Aus den Linien B + S₁ der Abb. 13 geht deutlich hervor, daß der Luftüberschuß, der im Falle B zum Beispiel 224 kcal Wärme je kg Klinker in das Nebenwärmesystem transportieren muß, damit die Sollmenge von 930 kcal/kg Klinker erreicht wird, um so größer wird, je kleiner das Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze wird und je geringer der Wärmeverbrauch je kg Klinker ist. Nun wird auch klar, daß lange Naßdrehöfen mit 80 % thermischem Wirkungsgrad einen hohen Luftüberschuß haben. Für Öfen mit vorgeschalteten Schlamm-trocknern gilt dies nicht; die Gründe wurden bereits früher angegeben (3).

Nachdem nunmehr feststeht, daß bei einem langen Naßdrehofen mit nur 1200 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker der Luftfaktor vom Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze abhängig ist, ist auch

klar, daß man einen Naßofen mit 1200 kcal/kg Klinker, der mit einem bestimmten Luftfaktor, zum Beispiel n = 1,40, fährt, nicht auf einen viel kleineren Luftfaktor umstellen kann, ohne das Temperaturintervall an der Systemgrenze gemäß Abb. 12 zu vergrößern oder den Wärmeverbrauch je kg Klinker zu erhöhen.

III. Luftfaktor und Abgaswärmeverlust

Schon früher legte ich dar, daß die Prozeßtemperatur des Naßofens nicht die Entsäuerungstemperatur, sondern die Wasserverdunstungstemperatur bzw. der Taupunkt ist, so daß der Abgaswärmeverlust praktisch nicht davon abhängt, ob mit geringem oder großem Luftüberschuß gefahren wird (3). Nach Gleichung 15 meiner früheren Arbeit (3) ist der Abgaswärmeverlust in kcal/kg Klinker

$$A = t_a (0,540 + 0,000338 X \cdot n + 0,000035 X)$$

Liegt die Abgastemperatur 47° C über dem Taupunkt von 73° C, so ist t_a = 120° C. Nach der vorerwähnten Formel ergeben sich für X = 1200 beziehungsweise 1250 kcal Wärmeverbrauch je kg Klinker die Linien der Abb. 14. Es ergibt sich aus Abb. 14, daß der Unterschied im Abgaswärmeverlust der beiden Linien nur 2,6 kcal/kg Klinker ist. Ferner ist bei zwei Öfen mit 1200 kcal/kg Klinker der Abgaswärmeverlust des Ofens mit Luftfaktor 1,5 nur 14,6 kcal/kg Klinker größer als mit Luftfaktor 1,2. In Wirklichkeit entsteht ein zusätzlicher Abgaswärmeverlust gar nicht, weil

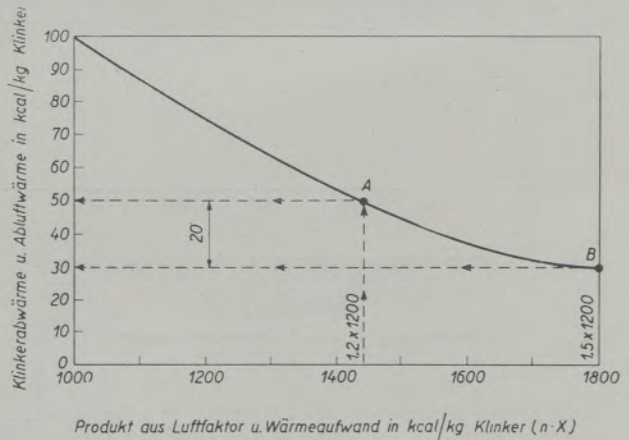


Abb. 15

Ermittlung der Klinker- und Kühlerabluftwärme

1. durch genaue Anpassung des Luftfaktors an das Temperaturintervall Gas-Gut an der Systemgrenze die Wärmezufuhr an das Nebenwärmesystem genau auf 930 kcal/kg Klinker eingeregelt werden kann und dann nur ein konstanter Abgaswärmeverlust von 125 kcal/kg Klinker verbleibt, ganz gleich, ob das Abgas mehr oder weniger Luft enthält, und

2. mit zunehmendem Luftfaktor Abgastemperatur und Taupunkt sinken und dadurch die gesamte Abgasmenge, also nicht allein die zusätzliche Luft, kälter aus dem Drehrohr kommt als zuvor.

Eine Erhöhung des Wärmeaufwandes bei Anwendung eines hohen Luftfaktors tritt aber deshalb nicht ein, weil die Sekundärluftmenge vergrößert und daher mehr Klinkerwärme im Kühler zurückgewonnen wird. Die Sekundärluft ist dem Produkt $n \cdot X$ verhältnisgleich, und Abb. 15 zeigt, daß durch Übergang von Luftfaktor 1,2 auf Luftfaktor 1,5 sogar zusätzlich 20 kcal Klinkerwärme je kg Klinker zurückgewonnen werden, also mehr, als nach Abb. 14 theoretisch an zusätzlichem Abgaswärmeverlust zu decken ist.

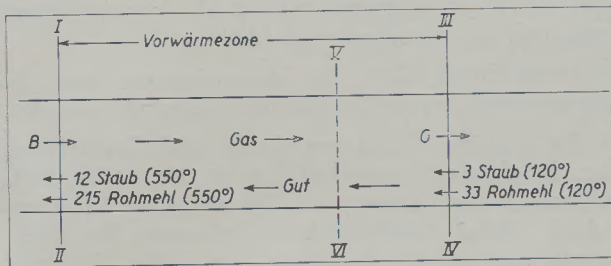


Abb. 16
Wärmebilanz der Vorwärmezone

Ein hoher Luftfaktor führt zu höherer Gasgeschwindigkeit und Wärmeübergangszahl sowie zu einer höheren Verdunstungszahl im Eingang der Trocknungszone. Die aus der Brennzone austretenden Abgase haben einen größeren Luftgehalt und damit geringeren Wasserdampfgehalt und können daher mehr Wasser aufnehmen; dazu kommt aber vor allem noch, daß die Abgasmenge je m^3 Schlammwasser höher ist, was ebenfalls vorteilhaft ist. Ein hoher Luftfaktor bringt also, ein geringes Temperaturintervall an der Systemgrenze vorausgesetzt, keine Nachteile, sondern nur Vorteile.

IV. Einbauten in der Vorwärmezone

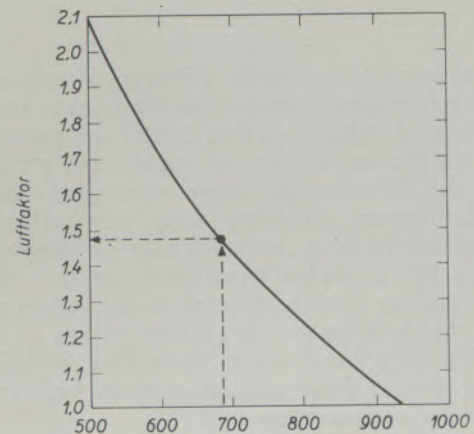
Einbauten in der Entsäuerungszone führen zu einer Verminderung des Temperaturintervalls Gas-Gut an der Systemgrenze, weil fühlbare Wärme des Gases unter Abkühlung des Gases in chemische Wärme umgewandelt wird, die fühlbare Gaswärme also gleichsam „verschwindet“. In der Vorwärmezone, wie sie in Abb. 16 dargestellt ist, wird, abgesehen von der geringen Dehydratisierungswärme D und Hydratwasserverdampfungswärme H, fühlbare Wärme nicht in latente Wärme umgewandelt. Für die Vorwärmezone gilt folgende Wärmebilanz:

$$\begin{aligned} B + 33 + 3 &= D + H + 215 + 12 + G \\ D + H &= 28 \\ B - G &= 219 \text{ kcal/kg Klinker} \end{aligned}$$

Durch Einbauten in der Vorwärmezone wird der Wärmeübergang gefördert. Das Temperaturintervall Gas-Gut kann aber in der Vorwärmezone nicht vermindert werden, da $B - G$ konstant ist. Einbauten in der Vorwärmezone erhöhen den Luftfaktor also nicht, jedoch wird die Länge der Vorwärmezone verkürzt (s. Abb. 16). Das Temperaturintervall Gas-Gut nimmt von der Systemgrenze (I—II) bis zur Grenze der Vorwärme- und Trocknungszone (III—IV bzw. V—VI) sogar erheblich zu, weil die Abgasmenge je kg Rohmehl beim Naßdrehhofen erheblich größer ist als beim neuzeitlichen Trockenofen und nur ein Viertel der im Brennzonenabgas an der Systemgrenze enthaltenen fühlbaren Wärme für die Aufheizung des Gutes von 100 auf 550° C verbraucht wird, so daß in der Vorwärmezone die Gastemperatur um einen weitaus geringeren Betrag abnimmt als die Guttemperatur zunimmt. Dies geht auch aus Abb. 17 hervor, welche Gleichung 22 einer früheren Arbeit darstellt (3). Vergleicht man die Luftfaktorkurven der Abb. 12 und 17, so zeigt sich auch, daß die Luftfaktorkurve der Abb. 17 höher verläuft als diejenige der Abb. 12.

V. Luftfaktor und Taupunkt

Wird zur Erzielung eines hohen thermischen Wirkungsgrades mit hohem Luftfaktor gefahren, so ergibt sich automatisch ein niedriger Taupunkt. Der Taupunkt hat im Rahmen der Wärmewirtschaft an



Temperaturintervall Gas-Gut an der Grenze
zwischen der Vorwärme- und Trocknungszone

Abb. 17

Luftfaktor und Temperaturintervall an der Grenze zwischen der Vorwärme- und Trocknungszone bei 1200 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker

sich nur eine sekundäre Bedeutung. Bei einem Taupunkt von 73° C und einer Abgastemperatur von 120° C steht ein ausreichendes Temperaturintervall von 47° C zur Verfügung. Bei gleich großer Wärmezufuhr (z. B. von 930 kcal/kg Klinker nach Tabelle 3) und gleichem Temperaturintervall Gas-Gut an der

Systemgrenze ist diejenige Mischung von Verbrennungsgas und Luft vorzuziehen, welche den größten Luftanteil hat und daher bei gleichem Abgaswärmeverlust den niedrigsten Taupunkt ergibt. Da Luft eine geringere spezifische Wärme als Verbrennungsgas hat, ist bei gleichem Abgaswärmeverlust je kg

Klinker die Abgastemperatur des Ofens mit hohem Luftfaktor sogar noch etwas höher als die des Ofens mit geringem Luftfaktor, so daß sich ein größeres Intervall zwischen der Abgastemperatur und dem Taupunkt ergibt als bei dem Ofen mit geringem Luftfaktor.

Zusammenfassung

Die Auswertung von Meßergebnissen an Zement-Naßdrehöfen ergibt, daß durch Anwendung von Rohrkühlern an Stelle von Rostkühlern, Erhöhung der Drehofenleistung und Verminderung des Temperaturintervalles Gas-Luft an der Grenze zwischen Entsäuerungs- und Vorwärmezone der Wärmeeaufwand auf 1050 kcal je kg Klinker bei 32 % Wasser im Schlamm und auf 1150 kcal/kg Klinker bei 37 % Wasser im Schlamm gesenkt werden kann. Die Untersuchungen zeigen, daß lange Naßdrehöfen mit hohem Luftfaktor in der Praxis einen geringen Abgaswärmeverlust und einen hohen thermischen Wirkungsgrad bis 81 % haben.

Der Wärmebedarf der Vorwärme- und Trocknungszone wird berechnet und der Nachweis erbracht, daß der Luftfaktor und das Temperaturintervall Gas-Gut an der Grenze zwischen der Entsäuerungs- und Vorwärmezone in einem ganz bestimmten Verhältnis stehen müssen, um dem Nebenwärmesystem (Trock-

nungs- und Vorwärmezone) weder zu wenig noch zu viel Wärme zuzuführen und bei 37 % Wasser im Schlamm einen Wärmeverbrauch von 1200 kcal/kg Klinker nicht zu überschreiten. Ohne Veränderung des Wärmeeaufwandes je kg Klinker kann der Luftfaktor nur dann nennenswert geändert werden, wenn gleichzeitig das Temperaturintervall an der Grenze zwischen der Entsäuerungs- und Vorwärmezone entsprechend verändert wird (Abb. 12).

Durch Einbauten in die Vorwärmezone kann das Temperaturintervall Gas-Gut nicht vermindert werden.

Bei richtiger Ofenkonstruktion und Ofenführung ist der Abgaswärmeverlust bei 40 bis 50 % Luftüberschuß noch geringer als bei niedrigem Luftüberschuß. Hoher Luftüberschuß verbessert die Rückgewinnung der Klinkerwärme, senkt den Taupunkt und beschleunigt die Wasserverdunstung im Ofeneinlauf.

Summary

An analysis of the results obtained by measurements on wet process rotary kilns for cement shows, that by use of tubular coolers instead of grates for cooling, an increase of furnace output, and a reduction of the difference in temperature gas/solids at the limit between calcining zone and preheating zone, quantity of heat consumed may be lowered to 1050 kcal/kg of clinker when mud contains 32 % of water and to 1150 kcal/kg of clinker, when mud contains 37 % of water. By investigations it was found, that long wet process rotary kilns with high air factor show a decreased loss of waste heat and a high thermal efficiency up to 81 %.

The amount of heat for the preheating and drying zone is calculated and it is proved, that the air factor and difference in temperature at the interface gas/solids at the limit between calcining zone and preheating zone have to be in a precisely determined

proportion, so that the secondary heating cycle (drying zone and preheating zone) is neither supplied with inadequate heat, nor with an excess of heat in order not to exceed a heat consumption of 1200 kcal/kg of clinker at 37 % water contents in mud. Air factor only can be materially changed without changing thermal efficiency, if difference of temperature at the limit of disoxydation zone and preheating zone is simultaneously changed accordingly. Difference of temperature gas/solids cannot be reduced by installations in preheating zone.

Assuming correct construction and operation of kiln, losses of heat in waste gas at 40 to 50 % excess of air is still smaller than with reduced excess of air. Large excess of air improves recuperation of heat from clinkers, lowers dew-point and speeds up evaporation of water at feeding inlet to kiln.

Résumé

L'analyse des mesurages effectués aux fours rotatifs à ciment à voie humide met en évidence que l'emploi des refroidisseurs tubulaires au lieu d'une grille de refroidissement permet d'obtenir un meilleur rendement thermique. En même temps la dépense de chaleur est réduite à 1050 Kcal/kg clinker lorsque la pâte a

une teneur d'eau de 32 % et à 1150 Kcal/kg clinker lorsque la pâte contient 37 % d'eau.

Les recherches prouvent que les longs fours rotatifs à voie humide avec un facteur d'air présentent une faible perte de chaleur de fumées et un fort rendement thermique. Le calcul de la dépense de chaleur de la

zone de préchauffage et de séchage met en évidence qu'il doit avoir une proportion déterminée entre le facteur d'air et la différence de température de gaz/charge à la limite de la zone de préchauffage et de la zone de calcination; de cette manière une admission de chaleur insuffisante ou un excédent de chaleur au cycle de chauffage secondaire sera évitée et la dépense de chaleur ne dépassera pas 1200 Kcal/kg clinker à une teneur d'eau de 37 % de la pâte. Sans changement du rendement thermique, le facteur d'air ne peut être sensiblement changé qu'en même temps

avec la différence de température à la limite entre la zone de calcination et de préchauffage. Les installations dans la zone de préchauffage ne réduisent pas la différence de température entre gaz-charge.

En admettant une construction et une marche exact du four la perte de chaleur de fumées est inférieure à un excédent d'air de 40 à 50 % qu'à un excès d'air plus bas. Un excédent d'air élevé améliore la récupération de la chaleur du clinker, baisse le point de rosée et accélère l'évaporation de l'eau à l'entrée du four.

Literaturverzeichnis

1. Plassmann, E., Beitrag zur Wärmewirtschaft von Naßdrehöfen, Zement-Kalk-Gips 10 (1957), H. 2, S. 41—46.
2. Weber, P., Abgasverluste beim Zementdrehofen, Zement-Kalk-Gips 10 (1957), H. 2, S. 46—53.
3. Eigen, H., Wärmewirtschaft und Luftfaktor des Zement-Naßdrehofens, Zement-Kalk-Gips 9 (1956), H. 9, 403—410.
4. Eigen, H.: Betriebsbedingungen des Zementdrehofens mit 650 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker, Tonind.-Ztg. 81 (1957), Heft 11/12, S. 185—192.
5. Eigen, H.: Untersuchung der beiden Wärmesysteme des Drehofens für Portlandzement, Tonind.-Ztg. 77 (1953), Heft 1/2, S. 2-8.

Die Schnellanalyse zur Bestimmung des Cr_2O_3 - und SiO_2 -Gehaltes von Chromerzen auf physikalischem Wege

Von H. Sövegjártó, Budapest

(Es wird eine Schnellmethode zur Bestimmung des SiO_2 und Cr_2O_3 in Chromerz wiedergegeben, die sich der Abhängigkeit des Raumgewichtes von dem Verhältnis zwischen dem spezifisch leichteren Serpentin und schwereren Chromit bedient; die Bestimmung erfordert nur zehn Minuten; die Werte sind auf $\pm 0.54\%$ absolut genau.)

(A quick method is described for determination of SiO_2 and Cr_2O_3 in chrome ore on the basis of the relation between the specific lighter serpentine and the heavier chromite; the determination requires only ten minutes; the values are absolutely correct within $\pm 0.54\%$.)

(Pour la détermination de SiO_2 et Cr_2O_3 dans le minerai de chrome une méthode rapide est décrite qui se base sur le rapport entre le serpentinite spécifiquement plus léger et le chromite plus lourd; la détermination ne nécessite que dix minutes; $a \pm 0.54\%$ les valeurs atteintes sont absolument exactes.)

Die neuzeitliche Technik stellt bekanntlich immer höhere Anforderungen an die Qualität des Stahles. Diese Feststellung bezieht sich sowohl auf Konstruktionen der Maschinen, als auch der Bauindustrie. Eines der Mittel zur Erhöhung der Stahlerzeugung in quantitativer und qualitativer Beziehung ist die weitgehende Einführung des ganzbasischen Ofens. Die Möglichkeit der höheren Schmelztemperatur sichert quantitative und qualitative Vorteile. Durch die immer weitgehendere Verbreitung des ganzbasischen Ofens ist der Chromerzverbrauch der feuerfesten Industrie in sprunghaftem Aufstieg begriffen. Wegen dem ständigen Ansteigen der Erzeugung von legierten Stählen wird der Verbrauch der Hüttenindustrie an Chromerz auch durch die Herstellung von Ferrochrom ebenfalls immer größer. In all diesen Fabrikationszweigen wird die Forderung nach einer Schnellanalyse zur Beurteilung der Qualität der einzelnen Chromerzlieferungen immer dringlicher, um deren Brauchbarkeit so schnell als möglich entscheiden zu können. Wegen ihrer verhältnismäßig schweren Aufschließbarkeit und der vielen Komponenten zählt die chemische Analyse der Chromerze zu den langwierigen und unangenehmen Aufgaben der analytischen Chemie.

Laut Vorschriften nach A. Classen (1) dauert bei Anwendung der durchwegs gravimetrischen Methoden die Analyse des Chromerzes mehr als zehn Tage. Bei dem hingegen in der Industrie lange gebräuchlichen, karbonatischen Aufschluß (2) dauert die Analyse — in Hinblick auf die mindestens 8stündige Absetzzeit des Niederschlages bei Bestimmung des Kalziums als CaC_2O_4 — ungefähr 32 - 36 Stunden. Wenn der Aufschluß nach einer früheren Methode der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A.G. mit NaHSO_4 durchgeführt wird, so dauert die Analyse beiläufig dieselbe Zeit. Die amerikanischen ASTM-Normen empfehlen ebenfalls den obigen Na_2CO_3 Aufschluß. N. Skalla und E. Thoma der Radentheiner Magnesitwerke schlugen 1953 eine Analysenvorschrift vor (3), nach welcher der Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ vorgenommen wird. Dieser Aufschluß ist normalerweise vollkommen. Wenn aber ein unaufgeschlossener Rückstand verbleibt, so wird dieser mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ behandelt, welches

dann den vollkommenen Aufschluß gewährleistet. Da in vielen Fällen auch der FeO-Gehalt als wissenschaftlich wert erscheint, ergänzte 1956 N. Skalla (4) seine Analysenvorschrift mit dem Hinweis, daß bei Bestimmung des FeO entweder ein H_2SO_4 -Aufschluß gewählt werden soll. Gemäß den Vorschriften der Schnellanalyse nach Sajo (7) kann auch ein HClO_4 -Aufschluß angewendet werden. Wenn man die Zusammensetzung des Chromerzes durch chemische Analyse bestimmt, so wendet man diesen Aufschluß an. Die Dauer einer Analyse beträgt in diesem Falle etwa 22 - 25 Stunden. Zur Untersuchung der Qualität und Festlegung der Brauchbarkeit von Chromerzen nach der Vorschrift von H. Parnham, veröffentlicht in der englischen Arbeit „Ceramics - A Symposium“ (5) hat sich diese in der Praxis gut bewährt, doch ist zu dieser Bewertung nach Punkten die Kenntnis der oxydischen Zusammensetzung des Erzes unerlässlich.

Die Erhöhung der Zahl der Analysen und die langwierige Durchführung derselben zwangen zur Beschäftigung mit dieser Frage. Das Leitmotiv bei diesen Arbeiten war die Notwendigkeit, für die industrielle Praxis eine Schnellmethode auszuarbeiten, die es einerseits ermöglicht, sich über die Qualität des am Seeweg in großen Partien ankommenden und täglich in großer Waggonzahl per Eisenbahn weitergeleiteten Erzmenge schnell zu orientieren und andererseits auch den Anforderungen der Qualitätskontrolle der Zwischen- und Endprodukte weitgehend entgegenkommt. Darüber war man sich im vorhinein klar, daß die auszuarbeitende Methode auch dann obigen Forderungen entspricht, wenn ihre Ergebnisse die Genauigkeit wissenschaftlicher Methoden nicht erreicht, um so mehr, da ja die Fehlergrenze bei der Entnahme eines Durchschnittsmusters eine größere ist, als die Analysenfehlergrenze die auf diesem Sektor gefordert werden könnte.

Im Laufe der Arbeiten stellte Zoltá Papp bei dem hier hauptsächlich gebräuchlichen albanischen Chromerz einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Cr_2O_3 - und SiO_2 -Gehalt und dem Raumgewicht fest. Mehrmals wiederholte Serienuntersuchungen bestätigten immer von neuem die Richtigkeit dieser Feststellung, weiters die Schnelligkeit dieser Unter-

suchung mit physikalischen Methoden und schließlich die überaus große, in manchen Fällen in den Grenzen der chemisch-analytischen Genauigkeit liegenden Zahlenwerte der Untersuchung.

Zoltán Papp ging von der Überlegung aus, daß das Chromerz im allgemeinen aus Chromit und Serpentin besteht. Das Raumgewicht des Chromits beträgt 4.5 - 4.8 g/cm³ und das des Serpentin 2.7 - 3.0 g/cm³. Der verhältnismäßig große Unterschied des Raumgewichtes der beiden Minerale ermöglicht es, daß man aus dem Raumgewicht des Gemisches der beiden mit genügender Genauigkeit auf das Verhältnis von Chromit und Serpentin, respektive auf den perzentuellen Gehalt des Erzes an Chromoxyd und Kieselsäure schließen kann. Die Richtigkeit dieser Annahme beim albanischen Chromerz wurde bei mehreren Hundert Untersuchungen bestätigt. Aus den Zahlenwerten dieser Untersuchungen wurde das nachstehende Diagramm aufgenommen, aus

welchem bei Kenntnis des Raumgewichtes der Chromoxyd und Kieselsäuregehalt abgelesen werden kann.

Die Bestimmung des Raumgewichtes nimmt nur wenig Zeit in Anspruch, so daß der Cr₂O₃ und SiO₂-Gehalt der Muster der einlaufenden Chromerzlieferungen in einigen Minuten bestimmt werden kann. Zu dieser Bestimmung hat sich der mit Quecksilber arbeitende Apparat der Firma Amsler-Schaffhausen bestens bewährt. Praktisch gleiche Zahlenwerte erhält man jedoch, wenn man das Gewicht der Probe auf einer einfachen Waage und sein Volumen in einem Meßzylinder durch Wasserverdrängung (bei porösem Erz nach einem Lacküberzug) bestimmt. Den Betriebsanforderungen entspricht auch die Genauigkeit dieser Methode.

Bei Ankunft einer Chromerzlieferung von ca. 2200 t wurden z. B. zweimal 200 Proben von je 5 - 10 kg entnommen. Die Untersuchung der ersten

Tabelle 1

Zusammenhang des Raumgewichtes mit dem Chromoxyd- und Kieselsäuregehalt des albanischen Chromerzes

Raumgewicht g/cm ³	SiO ₂ %	Cr ₂ O ₃ %	Raumgewicht g/cm ³	SiO ₂ %	Cr ₂ O ₃ %
2.96	34.8	0.0	3.61	12.0	39.0
3.00	33.0	2.4	3.63	11.6	39.7
3.04	31.4	5.6	3.65	11.2	40.3
3.08	29.8	8.4	3.67	10.8	41.0
3.12	28.2	11.4	3.69	10.3	41.6
3.16	26.6	14.4	3.71	9.8	42.3
3.20	24.8	17.4	3.73	9.4	43.0
3.22	24.0	19.0	3.75	9.0	43.7
3.24	23.2	20.4	3.77	8.6	44.3
3.26	22.4	21.8	3.79	8.2	45.0
3.28	21.6	23.4	3.81	7.7	45.6
3.30	20.8	24.8	3.83	7.2	46.3
3.32	19.8	26.4	3.85	6.8	46.9
3.34	19.2	28.0	3.87	6.4	47.5
3.36	18.3	29.3	3.89	6.0	48.1
3.38	17.4	30.7	3.91	5.4	48.8
3.40	16.8	32.1	3.93	5.0	49.4
3.42	16.2	32.8	3.95	4.6	50.0
3.44	15.8	33.5	3.97	4.2	50.6
3.46	15.4	34.1	3.99	3.8	51.3
3.48	15.0	34.7	4.01	3.4	52.0
3.50	14.5	35.4	4.03	3.0	52.6
3.52	14.0	36.1	4.05	2.5	53.3
3.54	13.6	36.7	4.07	2.0	54.0
3.56	13.2	37.3	4.09	1.6	54.6
3.58	12.7	38.0	4.11	1.2	55.3
3.60	12.3	38.6			

200 Proben ergab ein Raumgewicht von 3.69 g/cm^3 , das der zweiten 200 Proben ergab ein Raumgewicht von 3.67 g/cm^3 . Ein praktisch gleiches Ergebnis erzielt man, wenn man das Raumgewicht nicht einzeln von jeder Probe ermittelt, sondern auf einmal. Bei dieser gemeinsamen Raumgewichtsbestimmung er-

werden, daß man die SiO_2 -Bestimmung durch die chemische Analyse durchführt, da diese weniger Zeit in Anspruch nimmt und nur den Cr_2O_3 Gehalt vom Diagramm abliest, wenn man sich nicht nur auf die kurze Raumgewichtsbestimmung verlassen will.

Zwischen der chemischen und physikalischen Bestimmung hat man z. B. einmal nachstehende Differenzen erhalten:

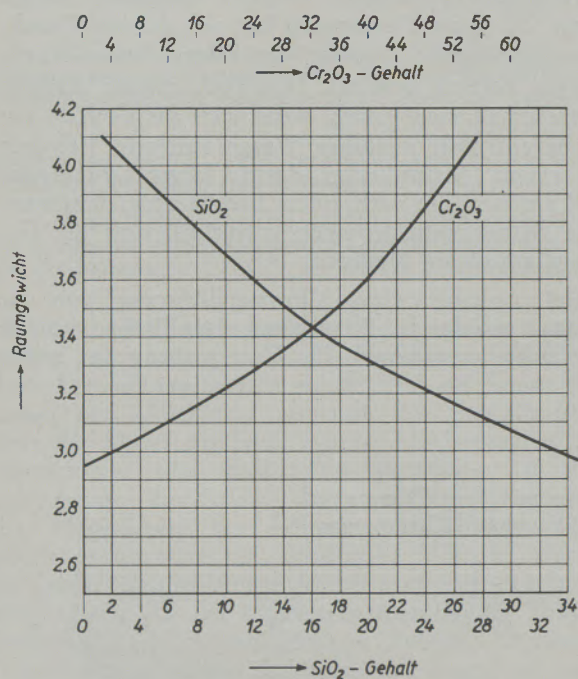


Abb. 1

Schaubild des Zusammenhanges zwischen dem Raumgewicht zum Cr_2O_3 - und SiO_2 -Gehalt von albanischem Chromerz

hielt man den Wert von 3.66 g/cm^3 bei den ersten 200 und 3.69 g/cm^3 bei den zweiten 200 Proben. Die chemische Analyse der Durchschnittsmuster und die nach dem Raumgewicht abgelesenen Werte des Diagramms zeigen nachstehende Gehalte:

Tabelle 2

	mit chemischer Analyse bestimmt	durch die Bestimmung des Raumgewichtes ermittelt	
		Einzelbestimmung an jeder der 200 Proben	durch eine gemeinsame Bestimmung aller 200 Proben
SiO_2	9.82 %	10.6 %	10.7 %
Cr_2O_3	41.7 %	41.3 %	41.2 %

Die Durchführung der chemischen Analyse einer Durchschnittsprobe auf die zwei obigen Komponenten dauert je nach dem mehr oder weniger erfolgreichen Aufschluß 8 - 15 Stunden, aber wenigstens 8 Stunden, wo hingegen die Raumgewichtsbestimmung der 200 Einzelproben ca. 4 Stunden in Anspruch nimmt, jedoch durch eine gemeinsame Bestimmung auf höchstens 5 - 10 Minuten gesenkt werden kann. Das Diagramm, Abb. 1, kann auch so verwendet

Tabelle 3

SiO_2	Cr_2O_3	Aus der Tab. 1 abgelesene Cr_2O_3 -Gehalte	Abweichungen in % zwischen den durch chemische Analyse und den aus der Tab. abgelesenen Werten
9.54	43.6	42.7	0.9
9.02	43.9	43.7	0.2
10.00	42.3	42.0	0.3
9.60	43.1	42.6	0.5
7.76	45.2	45.5	0.3
7.52	46.9	45.9	1.0
9.58	43.6	42.6	1.0
7.76	45.3	45.5	0.2
10.60	41.8	41.3	0.5
9.80	42.8	42.3	0.5
80.8	45.4	45.2	0.2
9.12	44.4	43.5	0.9

Zwischen den durch chemische Analyse festgestellten und aus der Tabelle 3 abgelesenen Chromoxydwerten ist also die maximale Abweichung $\pm 0.54 \%$, die umso mehr in die Fehlergrenzen von betrieblichen Kontrollanalysen fällt, wenn man in Betracht zieht, daß z. B. nach den Mitteilungen von Fairbairn (6) bei der Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 an Granit und Diabas, durchgeführt von 34 Chemikern in 25 Laboratorien bei den ersteren bis 2 % und bei den letzteren bis 3 % Abweichungen festgestellt wurden.

Bei diesen Arbeiten trachtete man auch festzustellen, ob der Zusammenhang zwischen Raumgewicht und Cr_2O_3 und SiO_2 -Gehalt, den man bei dem albanischen Chromerz gefunden hat, bei den anderen in der Industrie gebräuchlichen Chromerzen besteht.

Es standen leider von diesen anderen Chromerzarten teils zu kleine Mengen, teils zu wenig Arten zur Verfügung, um eine so eingehende Untersuchung wie beim albanischen Erz durchführen zu können. Soviel konnte man aber feststellen, daß für das Erz aus Belgisch-Kongo und einige türkische Erzvorkommen das mitgeteilte Diagramm gültig ist. Es wurden aber auch einige Chromerzarten gefunden, wo die angegebenen Kurven einiger Korrektur bedürfen, wie z. B. bei einigen sowjetischen Erzen. Abschließend werden die Fachkollegen ersucht, bezüglich den in ihren Betrieben gebräuchlichen Erzen, wie cubani-

sche, philippinische, indische, iranische usw. die mitgeteilten Zusammenhänge zu überprüfen, ob diese ebenfalls bestehen und der Verfasser wäre zu Dank verpflichtet, wenn die Erfahrungen mitgeteilt würden.

Zusammenfassung

In den vorstehenden kurzen Ausführungen wurde versucht, darzulegen, daß die Qualitätskontrolle des Chromerzes mit physikalischen Methoden in vielen Fällen, insbesondere bei der Betriebskontrolle, die langwierige chemische Analyse vollkommen zu ersetzen vermag und dabei mit wesentlicher Zeit- und Kostenersparnis verbunden ist.

Summary

In the above brief description an attempt is made to show that qualitative control of chrome ore by means of physical methods can often, especially in operating process control fully substitute chemical analysis thus considerable reducing time and costs.

Résumé

Dans l'exposé précédent l'auteur essaie de mettre en évidence que le contrôle du minerai de chrome par des méthodes physiques pourra remplacer complètement l'analyse chimique surtout en ce qui concerne le contrôle de fabrication. Il en résultera même une économie sensible de temps et de frais.

Literaturverzeichnis

1. Classen, A.: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. 1, S. 635.
2. d'Ans, J.: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk zur 8. Auflage, S. 618.
3. Skalla, N., u. E. Thoma: Die Analyse von chromerzhaltigen basischen Steinen. Radex-Rundschau 1953, Heft 3, S. 129.
4. Skalla, N., und K. Reischl: Über die FeO-Bestimmung in Chromerzen. Radex-Rundschau 1956, Heft 6, S. 294.
5. Parnham, H.: Ceramic — A Symposium The British Ceramic Society Stock-on-Trent, 1953, S. 521—523.
6. Fairbairn, N. W. és munkatársai: U. S. Geol. Survey Bull. 1951, S. 980.
7. Sajó, J.: Eine neue Methode zur Schnellanalyse der Silikate, Gesteine, Erze, Schlacken, feuerfesten Stoffe. Acta Chim. Acad. Hungar., 1955, 6, No. 3-4, 233-241, 243-250, 251-264.

DISKUSSIONSBEITRAG

Beziehungen zwischen Wichte und chemischer Zusammensetzung von Chromerzen

Von F. Trojer, Radenthein

Im vorstehenden Artikel von H. Sövegjártó wird eine Schnellmethode zur Cr_2O_3 und SiO_2 -Bestimmung an Chromerzen wiedergegeben, die sich die Abhängigkeit des Raumgewichtes von der chemischen Zusammensetzung der Chromerze zunutze macht. Diese Methode ist für rasche Prüfungen in Lagerstättenbereichen und Begutachtungen von Chromerzsendungen durchaus geeignet, sofern man nicht die Genauigkeit einer chemischen Analyse verlangt und sich bewußt ist, daß für jede Lagerstätte praktisch ein anderer Zusammenhang besteht.

In Radenthein und bei einigen Chromerzlieferanten der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G. wird schon seit 1951 diese Methode angewandt und man hat mit ihr Genauigkeiten von $\pm 1.0\%$ SiO_2 und Cr_2O_3 erreicht.

Man kann sich von jeder einzelnen Chromerzsendung ein Diagramm für die Beziehung zwischen Wichte*) und chemischer Zusammensetzung erstellen,

indem man von einer Durchschnittsprobe ausgeht, sie auf etwa 5 mm zerkleinert und diese in kleinen Partien auf einer Setzmaschine in Fraktionen mit verschiedenen Wichten zerlegt. Von den einzelnen Wichteklassen, die natürlich auch Fehlausträge in kleinerer oder größerer Menge enthalten können, läßt sich nach der vorhin beschriebenen Methode die mittlere Wichte bestimmen. Dies geht ohne weiteres mit Wasser in 1-Liter-Kolben und mit Mengen von mindestens 1 kg Erz. Für ein Beispiel sind die so erhaltenen Werte in das Diagramm der Abb. 1 eingetragen. Mit * und □ sind die Werte von Großproben und Sendungen derselben Lagerstätte vermerkt. Wie ersichtlich, ordnen sie sich in den Rahmen der erzielbaren Genauigkeit sehr gut ein.

Das zweite Beispiel (Abb. 2) an einem türkischen Chromerz zeigt, daß es notwendig ist, für jede Lagerstätte ein eigenes Diagramm aufzustellen. Folgende Gründe sind dafür maßgebend:

1) Die Chromitkristalle innerhalb einer Lagerstätte schwanken in ihrer chemischen Zusammen-

*) = Raumgewicht

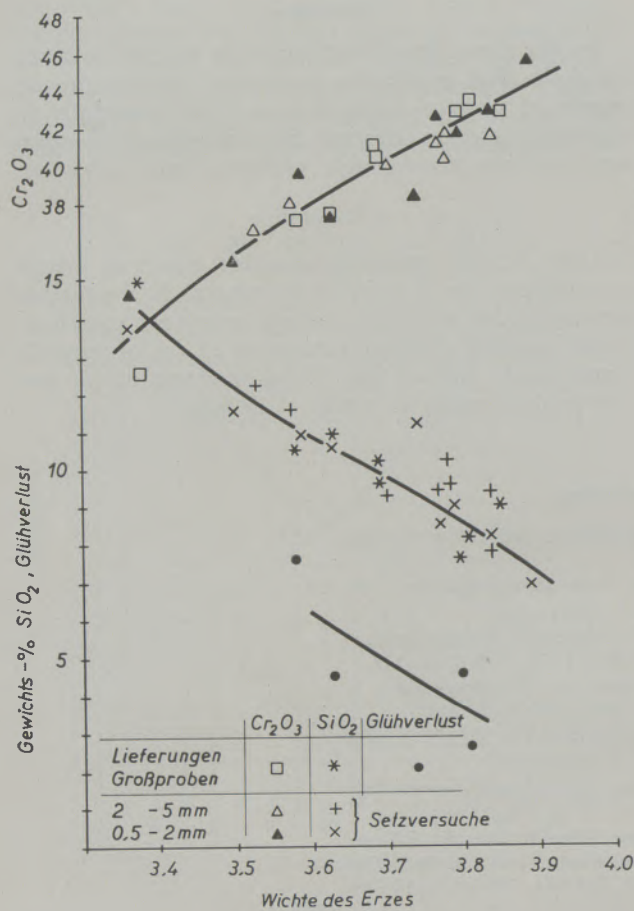


Abb. 1

Beziehungen zwischen Wichte und chem. Zusammensetzung von Chromerz der Chalkidike (Griechenland)

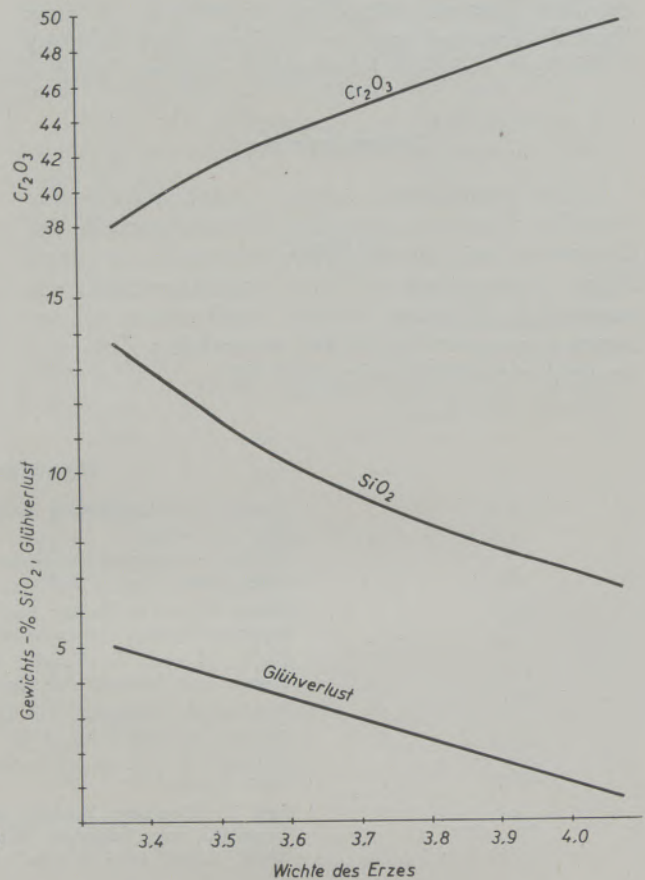


Abb. 2

Beziehungen zwischen Wichte und chem. Zusammensetzung von Chromerz von Demirli (Türkei)

setzung kaum. Dagegen können sie sich von Chromitkristallen anderer Lagerstätten ganz wesentlich unterscheiden. Es ist klar, daß damit das spez. Gewicht dieser Kristalle auf das engste zusammenhängt. Extreme Beispiele hierfür sind philippinisches und Transvaal-Erz.

- 2) Chromerzlagerstätten können verschiedene Grade der Autohydratation des chromitführenden ursprünglich magmatischen Gesteins aufweisen. Mit anderen Worten, die Nebengemengteile können ganz verschiedene Silikathydrate sein, die in der Regel den Sammelnamen Serpentin führen. Die Silikathydrate können sehr verschiedengradig porös sein.
- 3) Bisweilen beinhalten die Chromitlagerstätten kleinere Mengen Magnesit des Kraubather- oder

Euböa-Typus, der wie die Silikate die Wichte des Erzes herabsetzt, aber auch den SiO_2 -Gehalt erniedrigt.

- 4) Schließlich können auch die Chromitkristalle kristallographisch begrenzte Hohlräume aufweisen, die oft für eine Lagerstätte charakteristisch sind und ebenfalls in die Wichte des Erzes eingehen.

Zur Erstellung eines Diagrammes sind mindestens 10 möglichst unterschiedliche Wichteklassen mit den dazugehörigen Analysenwerten notwendig. Man muß also vor Anwendung dieser Schnellbestimmung bei der zweiten eintreffenden Chromerzsendung an der ersten mindestens eine 10fache Analysenarbeit leisten und die entsprechenden Wichtebestimmungen durchführen.

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

424,40

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 5/6

RADENTHEIN, IM SEPTEMBER 1957

INHALT

	Seite
Grundlagen der Isolierung von Gefügebestandteilen in Stählen <i>Von W. Koch und H. Sundermann, Düsseldorf</i>	679
Der Aufbau metalloidgehaltiger Phasen in Legierungen <i>Von H. Nowotny und A. Wittmann, Wien</i>	693
Zur Entstehung und Abscheidung von Einschlüssen in Metallschmelzen <i>Von E. Schwarz-Bergkampff, Leoben</i>	708
Karbidforschung an unlegierten Stählen nach einem neuen Elektrolysenverfahren <i>Von Th. Heczko, Linz</i>	711
Beiträge zur Isolierung der Sulfide <i>Von E. Artner, Düsseldorf</i>	725
Die Erfassung der oxydischen Einschlüsse in beruhigten und teilberuhigten, unlegierten und niedriglegierten Stählen <i>Von E. Piper, H. Hagedorn, H. Kern und J. Ingeln, Völklingen</i>	727
Untersuchung metallurgischer Vorgänge durch Rückstandsisolierung <i>Von C. A. Müller und E. Plöckinger, Völklingen</i>	738



INHALT

	Seite
Untersuchungen über die Desoxydation höhergekohlter Siemens-Martin-Stähle mit Ferrosilizium, Aluminium und Kalziumsilizium <i>Von E. Plöckinger und A. Randak, Völklingen</i>	754
Diskussionsbeitrag: Zur Entstehung und Abscheidung von Sulfideinschlüssen in Stahl und Gußeisen <i>Von E. Plöckinger und A. Randak, Völklingen</i>	768
Über die Methodik der Rückstandsanalyse graphithaltiger Eisen-Kohlenstoff-Gußlegierungen <i>Von W. D. Gras und A. Wittmoser, Gelsenkirchen</i>	771
Die Freilegung und Bestimmung der oxydischen Einschlüsse in hochchromhaltigen Stählen und Versuche zur Isolierung der Oxyde in 18/8-Stählen <i>Von E. Piper, H. Hagedorn, H. Kern und J. Ingeln, Völklingen</i>	776
Isolierungscharakteristik und mechanische Eigenschaften von Großbaustählen <i>Von R. Mitsche und A. Legat, Leoben</i>	784
Untersuchungen über den Anlaßvorgang niedriglegierter Werkzeugstähle mit etwa 1 % C <i>Von H. Krainer, K. Ebner, E. Krainer, M. Storek, Kapfenberg</i>	803
Untersuchung von unberuhigtem Automatenstahl auf nichtmetallische Einschlüsse <i>Von H. Hoff, G. von der Dunk und H. Lessing, Dortmund</i>	832
Eine statistische Untersuchung über Verfahren zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Stählen <i>Von E. Piper und H. Kern, Völklingen</i>	840
Beitrag zur topologischen Erfassung und Identifizierung von Gefügebestandteilen in metallischen und feuerfesten Werkstoffen <i>Von F. Grasenick, Graz</i>	843

Isolierung von Gefügebestandteilen in metallischen Werkstoffen

Die ersten Versuche zur Isolierung des Zementits und der Oxydeinschlüsse aus Stählen sind schon vor mehr als 100 Jahren durchgeführt worden. Sie haben zu dieser Zeit bereits zu wichtigen Erkenntnissen über die Konstitution des Roh- und Gußeisens und der Stähle geführt. Auch Sulfide, Phosphide und einige intermetallische Verbindungen wurden bereits vor der Jahrhundertwende aus Eisenlegierungen isoliert. Diese Erfolge erhielt man nur bei Werkstoffen, in denen die isolierbaren Gefügeteilchen besonders günstige Form und Verteilung aufwiesen, und mit allereinfachsten Mitteln durch teilweises Auflösen der Stähle in Säuren oder durch Umsetzen mit Kupfersalzlösungen.

Der hohe Entwicklungsstand, den unsere Stähle heute erreicht haben, stellt viel weiter gespannte Forderungen an die Isolierung. In den Stählen laufen bei der Formgebung, Wärmebehandlung und bei der späteren praktischen Beanspruchung — wie wir heute wissen — Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge ab, die man zum Teil nur an ihren Auswirkungen auf die Stahleigenschaften erkennt. Von den Isolierungsverfahren erhofft man eine Aufklärung dieser Vorgänge. Das ist aber nur möglich, wenn es gelingt, besonders trennscharfe Lösungsverfahren auszuarbeiten, mit denen man möglichst alle verschiedenen Phasen eines Stahles freilegen kann. Die Entwicklung der letzten Jahre hat gezeigt, daß dazu in erster Linie die elektrolytischen Verfahren in Betracht kommen. Durch das Zusammenstellen von Elektrolyten mit bestimmten Polarisations-eigenschaften und durch bewußtes Einstellen der günstigsten Potentiale bei der anodischen Auflösung ist man heute in der Lage, geeignete Isolierungsbedingungen für die verschiedenen Bestandteile der Stähle zu schaffen. Das bedingt aber, daß man den Grundlagen der Verfahren systematisch nachgeht, und so beruhen die Erfolge in neuerer Zeit nicht mehr wie früher auf Lösungsexperimenten, sondern in zunehmendem Maße auf elektrochemischen Messungen.

Mit dem Freilegen eines Bestandteiles ist aber nur eine erste Teilaufgabe der Isolierung gelöst. Die gewonnenen Bestandteile bedürfen in einem weiteren Schritt einer systematischen sorgfältigen Untersuchung. Neben den elektrochemischen Bedingungen der Isolierung selbst ist daher eine Entwicklung aller der Verfahren erforderlich, mit denen man die verschiedenen Bestandteile eines Isolates voneinander trennt und analytisch und strukturanalytisch untersucht. So schließt sich an die Isolierung eine Entwicklung der mikrochemischen Analyse und der Strukturanalyse an. Die große Bedeutung, die für diese Aufgabe auch das Elektronenmikroskop und die Feinbereichsbeugung erlangt haben, sei besonders hervorgehoben.

Die methodische Entwicklung auf diesem Gebiet ist heute voll in Fluß, und es entsprach daher einem dringendem Bedürfnis, ein erstes internationales Kolloquium abzuhalten, um in einen Erfahrungsaustausch einzutreten. Die in diesem Heft zusammengefaßten Berichte dieses Kolloquiums zeigen deutlich, wie wertvoll die Aussprache und das Zusammentreffen der auf diesem Gebiet tätigen Fachleute gewesen ist. Herrn Professor MITSCHKE, Leoben, dessen lebhaftere Anregungen wesentlich zum Zustandekommen des Kolloquiums beigetragen haben, sei auch an dieser Stelle der Dank aller Teilnehmer ausgesprochen.

Prof. F. WEVER, Düsseldorf

Die eigentliche Entwicklung der modernen Isolierungsverfahren begann vor etwa 20 Jahren mit den Arbeiten von P. KLINGER und W. KOCH. Mit der Anwendung der Ergebnisse der Isolierungsverfahren auf die Praxis hat ein neues Kapitel der Metallurgie des Eisens begonnen.

In Erkenntnis dieser Tatsache hat das Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf die Fortführung und Weiterentwicklung der Isolierungsverfahren unter W. KOCH in sein Arbeitsprogramm aufgenommen und im Laufe des letzten Dezeniums auf eine, selbst für Optimisten unerwartete Entwicklungshöhe gebracht. Der überwiegende Teil der in diesem Heft enthaltenen Arbeiten basiert auf den vom MPI in Düsseldorf entwickelten Verfahren und Methoden.

Die Durchführung eines Kolloquiums an der Montanistischen Hochschule in Leoben über die Isolierungsverfahren und die Anwendung ihrer Ergebnisse auf die praktische Metallurgie konnte daher selbstverständlich nur in engster Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf erfolgen.

Dem Direktor des Institutes Herrn Prof. F. WEVER, dessen Initiative und Mitarbeit den Erfolg des Kolloquiums in entscheidendem Maße mitgefördert hat, gilt der aufrichtige Dank der Montanistischen Hochschule Leoben und aller Teilnehmer des Kolloquiums, die aus ganz Europa gekommen waren.

Die Breitenwirkung des Kolloquiums konnte durch die schnell und vorbildlich durchgeführte Drucklegung der Vorträge noch wesentlich gefördert werden, wofür der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G. bestens gedankt sei.

Besonderer Dank gebührt auch allen Vortragenden, deren in diesem Heft wiedergegebenen Beiträge eine erstmalige Gesamtdarstellung des für die ganze Metallurgie so wichtigen Gebietes der Isolierungsverfahren geben.

Prof. R. MITSCHKE, Leoben

Grundlagen der Isolierung von Gefügebestandteilen in Stählen

Von W. Koch und H. Sundermann, Düsseldorf

(pH-Verschiebungen während der Elektrolyse - in Alkali-Halogenidlösungen - infolge von Legierungsmetallen - im Citratelektrolyten; Einfluß des passiven Verhaltens der Stähle bei der anodischen Auflösung; die verschiedenen Eisenwerkstoffe; die Stromdichte-Potential-Kurven bei verschiedenen Elektrodensystemen; die Auflösung der Stähle unter aktiven und teilpassiven Bedingungen; Beeinflussung der elektrochemischen Bedingungen bei der Auflösung chemisch beständiger Stähle; die elektrochemischen Bedingungen am Isolat; Einfluß der Geometrie; Entwicklung einer geometrisch günstigeren Apparatur; Entwicklung eines neuen Trennverfahrens nach unterschiedlicher Magnetisierbarkeit.)

(Variations of the pH values during the analysis in alkali-halogenide solutions as a result of alloyed metals in citrate electrolytes; influence of the passive comportment of steel during anodic dissolution; the various ferrous materials; curves of current-density-potential for various systems of electrodes; dissolution of steel under active and partly passive conditions; influencing of the electrochemical conditions during the dissolution of chemically stable steels; electrochemical conditions of isolate; influence of geometry; development of an apparatus of more favourable geometry; development of a new method of separations based on difference of magnetizibility.)

(Les variations du pH en solutions alcalines halogènes pendant l'électrolyse causées par des métaux d'alliage contenus dans l'électrolyte citrique; l'influence du comportement passif des aciers pendant l'électrolyse anodique; les différents matériaux ferreux; les courbes de densité de courant potentiel des différents systèmes d'électrodes; l'électrolyse des aciers dans les conditions actuellement et partiellement passives; l'influence des conditions électrochimiques pendant l'électrolyse des aciers chimiquement stables; les conditions électrochimiques de l'isolé; l'influence de la géométrie; la mise au point d'un dispositif géométriquement avantageux; le développement d'une nouvelle méthode de séparation se basant sur la magnétisabilité individuelle.)

Die elektrolytischen Verfahren zur Isolierung von Gefügebestandteilen in Stählen basierten früher überwiegend auf Experimenten und Erfahrungen. Erst in neuerer Zeit erfolgte die Entwicklung in enger Verbindung mit elektrochemischen Untersuchungen (1—4), und es war dadurch möglich, die Grundlagen dieser Verfahren zu erarbeiten und die weitere Entwicklung auch im Hinblick auf neue Trennmethode systematischer zu betreiben. Darüber sei im folgenden berichtet.

1. pH-Verschiebungen während der Elektrolyse

a) in Alkali-Halogenidlösungen

Die wichtigsten elektrochemischen Reaktionen bei der anodischen Auflösung eines reinen Eisens seien zunächst anhand der Abb. 1 am Beispiel einer Kaliumbromidlösung betrachtet:

Zu Beginn der Elektrolyse befinden sich Anode und Kathode durch Diaphragma getrennt im neu-

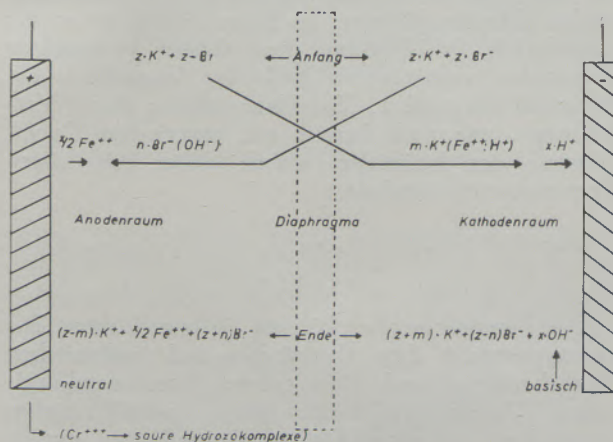


Abb. 1

pH-Verschiebung während der Elektrolyse

tralen noch eisenfreien Elektrolyten, dessen Leitfähigkeit im wesentlichen durch die Konzentration der K^+ - und Br^- -Ionen bestimmt ist. Beim Stromfluß wandern K^+ -Ionen (in vernachlässigbarem Maße auch H^+ - und Fe^{2+} -Ionen) in den Kathodenraum. An der Kathode selbst scheidet sich aber an Stelle von K^+ wegen seines höheren Abscheidungs potentials Wasserstoff ab. Infolge ständiger Nachdissoziation des Wassers bleibt kathodisch ein Äquivalent an OH^- -Ionen zurück. Der Kathodenraum wird somit immer stärker alkalisch. Die Anreicherung der OH^- -Ionen wird bei dem Isolierungsverfahren dadurch unterdrückt, daß dem Kathodenraum von vornherein ein Äquivalent zur Ampèrestundenzahl an Säure im Überschuß zugegeben wird. Die Säurediffusion in den Anodenraum ist durch das Diaphragma und das der H^+ -Abdiffusion entgegengerichtete Feld vermieden.

Im Anodenraum tritt infolge der Eisenauflösung eine Anreicherung von gelöstem, undissoziierten $Fe(OH)_2$ ein. Zu einer Ausfällung kann es nicht kommen, da selbst die theoretisch maximal möglich gebildete äquivalente Menge zu etwa 5 Ah das Löslichkeitsprodukt noch nicht überschreitet. Die Bildung von $Fe(OH)_2$ hat eine Verminderung an OH^- -Ionen zur Folge. Die so verursachte pH-Abnahme ist jedoch nur gering. Bei den praktischen Verhältnissen ist vom Neutralpunkt aus ein Absinken von höchstens etwa 0,5 pH zu erwarten. Der Verlauf der pH-Abnahme in Abhängigkeit der Fe-Konzentration und des anfänglichen pH-Wertes wurde berechnet und ist in Abb. 2 wiedergegeben. Das schraffierte Gebiet zeigt den Bereich der $Fe(OH)_2$ -Ausfällung an. An der Probenoberfläche stellt sich schon nach kurzer Elektrolyse in der herabsinkenden Schliere eine bestimmte, in erster Linie von der Stromdichte abhängige Eisenkonzentration ein und bestimmt somit unmittelbar an der Oberfläche den pH-Wert.

Die Feststellung, daß an der Anode ein Ausfällen von Hydroxyden nicht eintritt, hat zur Vor-

aussetzung, daß im Anodenraum nur zweiwertiges Eisen anwesend ist und ferner, daß keine kathodisch gebildeten OH^- -Ionen in den Anodenraum gelangen, was — wie bereits erwähnt — durch das Diaphragma und den kathodischen Säureüberschuß gewährleistet ist. Die Oxydation zu dreiwertigem Eisen, dessen Löslichkeitsprodukt um etwa 20 Zehnerpotenzen geringer ist, wird vermieden, wenn dem Elektrolyten durch vorheriges Auskochen der gelöste Sauerstoff entzogen wird und die Elektrolyse hernach unter einem Schutzgas durchgeführt wird.

b) Einfluß der Legierungsmetalle auf die pH-Verschiebung

Die anodische pH-Verschiebung kann wesentlich stärker auftreten, wenn das Eisen legiert ist. Dies sei am Beispiel des Chroms als Legierungszusatz beschrieben: Eine Salzlösung von Chromchlorid liegt in wässriger Lösung normalerweise als grüner Aquokomplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl}$ vor. Nach sehr langem Stehen oder beim Kochen geht dieser Komplex in

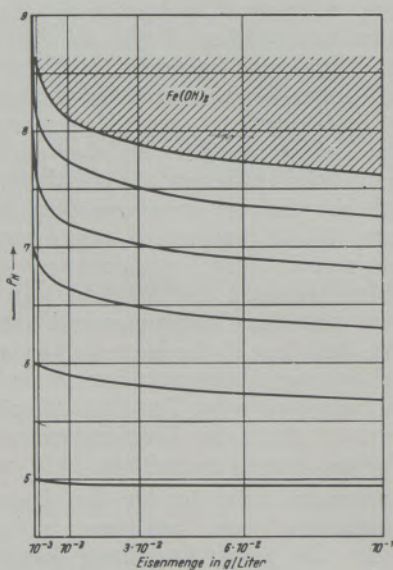


Abb. 2

pH-Verschiebung im Neutral-Satz-Elektrolyten infolge $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung

die stabilere violette Form über. Der Vorgang ist mit einem Absinken des pH-Wertes verbunden, ein Zeichen dafür, daß auch OH^- -Ionen komplex gebunden werden. Dem Komplex wird man daher die allgemeine Formel $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_x\text{OH}_y\text{Br}_z] \cdot \text{H}_z + y - 3$ zuschreiben müssen, mit $x + y + z = 6$. Die Untersuchungen zeigten nun, daß bei der anodischen Auflösung von Chrom direkt der stabilere Komplex gebildet wird, d. h. die Bildung des Hydroxokomplexes als Elektrodenreaktion verläuft ungleich schneller als die Umwandlung des Aquokomplexes ohne Elektrolyse, bei dem die Hydrathülle wahrscheinlich eine hohe

Aktivierungsschwelle darstellt. Man darf daraus schließen, daß bei der Elektrodenreaktion das Chromion, bevor es in die Lösungsphase tritt, als freies Ion ohne Hydrathülle vorliegt. Der durch diesen Mechanismus bedingte niedrige pH-Wert begrenzt den Anwendungsbereich des KBr-Elektrolyten lediglich, wenn Gefügebestandteile isoliert werden müssen, die — wie z. B. FeS — bereits in schwach sauren Lösungen merklich angegriffen werden. Im übrigen haben sich reine Alkali-Bromidelektrolyte in den letzten Jahren zur Isolierung von Karbiden vor allem in Chromstählen bestens bewährt.

c) Im citrathaltigen Elektrolyt

Erfordert die Isolierung säureempfindlicher Kristallarten einen Elektrolyten mit einem pH-Wert $> 5,5$, so setzt man dem Elektrolyten zweckmäßigerweise einen Komplexbildner zu, um Ausfällungen infolge der höheren OH^- -Ionenkonzentration zu vermeiden. Als Zusatz hat sich Natriumcitrat bewährt. Bei chromlegierten Stählen kann es zur Ausfällung von Chromhydroxyd führen, das sich hernach nur schwer wieder lösen läßt.

Bei unlegierten Stählen gelingt es, Isolierungen bei pH-Werten bis zu 9 durchzuführen.

2. Einfluß des passiven Verhaltens der Stähle bei der anodischen Auflösung

Die Betrachtungen gingen bisher im wesentlichen von der Voraussetzung aus, daß an der Eisen- bzw. Stahlprobe anodisch als einzige Reaktion die Bildung von Eisen-II-Ionen bzw. eine entsprechende Bildung von Metall-Ionen abläuft und daß ein höheres Potential, das zur Abscheidung von Anionen führen könnte, nicht erreicht wird. Diese Voraussetzung trifft aber nur zu, solange die Eisenelektrode sich nicht passiv verhält. An passiven Eisenelektroden hat man mit sehr viel höheren Potentialen zu rechnen. An ihnen kann Sauerstoff entwickelt werden, und man muß auch weitere Vorgänge in Erwägung ziehen, die zwischen dem Potential der aktiven Auflösung des Eisens und dem der Sauerstoffentwicklung an dem gewählten Elektrodenystem Stahlprobe/Elektrolyt ablaufen können. In diesen Fällen ist es oft erforderlich, da Übergänge von aktiven zu passiven Elektroden auftreten, an Stelle der Stromdichte das Potential vorzugeben. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse, wie auch bereits zur praktischen Durchführung der Isolierung, wurde daher mit einem Potentiostaten gearbeitet.

a) Die verschiedenen Eisenwerkstoffe

Die Eisenwerkstoffe können je nach ihrer Zusammensetzung, ihrer thermischen und mechanischen Vorbehandlung und nicht zuletzt ihrer metallurgischen Vorgeschichte, mit sehr unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften erstellt werden. Diese Unterschiede treten bei der elektrolytischen Isolierung deutlich hervor, insbesondere

durch unterschiedliche Polarisation der Stahlelektroden. Das hat aber auch zur Folge, daß die bei den einzelnen Werkstoffgruppen anzuwendenden Untersuchungsbedingungen sich ähnlich wie beim Ätzen in der Metallographie unterscheiden. Man hat daher die Bedingungen den jeweils vorliegenden Aufgaben anzupassen strebt man hier eine Systematik an, so kann man auch im Hinblick auf die Isolierungen die Stähle in folgende vier Werkstoffgruppen einteilen:

1. Die Gruppe der Weichstähle, unberuhigt und beruhigt, mit bis zu 0,1 % C, die — abgesehen von gewissen Silizium- und Mangangehalten — unlegiert sind.
2. Die Gruppe der Baustähle mit etwa 0,1—0,6 % C, unlegiert oder legiert mit maximal 2 % an Chrom, Nickel, Molybdän, Vanadin, Wolfram.
3. Die Gruppe der Werkzeugstähle mit Kohlenstoffgehalten über 0,6 %, zum Teil legiert mit höheren Gehalten an Mangan, Nickel, Kobalt, Molybdän, Vanadin und Wolfram, jedoch mit Chromgehalten nicht über 6 %.
4. Die Gruppe der ferritischen und austenitischen, chemisch beständigen Stähle mit Chromgehalten über 12 % und eine Reihe weiterer Legierungsmetalle.

Die Isolierungsbedingungen in diesen verschiedenen Gruppen sind nicht unterschiedlich und von der obigen Gruppierung nicht scharf abgegrenzt. Bei unterschiedlicher Wärmebehandlung treten Überschneidungen der Isolierungsbedingungen auf. Die verschiedenen in dieser Gruppierung nicht erfaßten

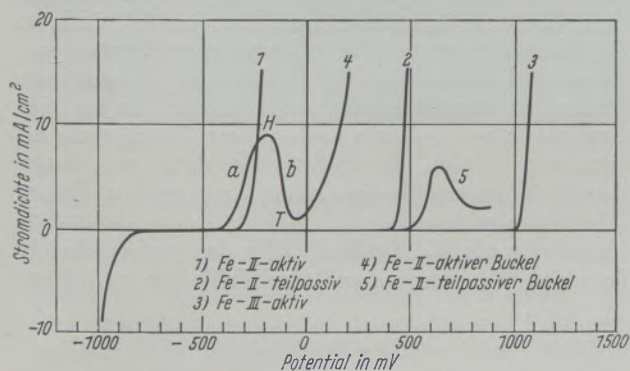


Abb. 3

Typen der Stromdichte-Spannungs-Kurven (schematisch)

Stähle, wie z. B. die Stähle mit bestimmten physikalischen Eigenschaften lassen sich zumeist nach ihrem elektrochemischen Verhalten in eine der obigen Gruppen einordnen; das gleiche gilt auch für Gußlegierungen.

b) Die Stromspannungskurven zu verschiedenen Stählen

In einer Untersuchung von W. Koch und H. Sundermann (6) sind für die verschiedenen Stahl-

gruppen bei unterschiedlichem Gefügestand und für die verschiedenen bei der Isolierung verwandten Elektrolyten Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen worden. Dabei stellte sich heraus, daß die Auflösung je nach dem vorliegenden Elektroden-system entweder aktiv oder teilpassiv verlief. Unter teilpassiv seien hier Auflösungsarten verstanden, bei denen Teile der Oberfläche unangegriffen bleiben und bei denen die Auflösung nur an bestimmten Aktivstellen erfolgt. Die aktive Auflösung konnte wiederum so geführt werden, daß sie entweder zu dreiwertigem Eisen und bei chemisch beständigen Stählen daneben zu sechswertigem Chrom führte, oder — insbesondere bei geringer legierten Stählen — zu zweiwertigem Eisen und dreiwertigem Chrom. Die verschiedenen Auflösungsarten sind gekennzeichnet durch unterschiedliche Stromdichte-Potential-Kurven. In Abb. 3 sind die verschiedenen ermittelten Kurvenarten zusammengestellt.

Die Eisen-II-aktive Auflösung ist gekennzeichnet durch die Kurve 1. Vom Ruhepotential aus steigt die Stromdichte mit höheren Potentialen monoton an und führt im gesamten Bereich zu einer glatten aktiven Auflösung der Elektrode. Diesen Kurvenverlauf zeigt die Gruppe der Weichstähle in einem reinen KBr-Elektrolyten sowie in dem von P. Klinger und W. Koch vorgeschlagenen Elektrolyten, der neben KBr- und KJ-Natriumcitrat enthält und der im folgenden „C-B-Elektrolyt“ genannt werden soll. Der Verlauf der Kurve 2 ist charakteristisch für eine Eisen-II-teilpassive Auflösung, wie sie in KBr- und C-B-Elektrolyten bei manchen Werkzeug- und Baustählen sowie bei Chromstählen mit über 5 % Cr auftritt. Bis zu etwa 400 mV bleibt der Stahl praktisch passiv, dann setzt an einzelnen Stellen meist als Lochfraß eine aktive zweiwertige Auflösung des Eisens ein. Zwischen Kurve 1 und 2 liegt Übergangskurve 4 mit einem Eisen-II-aktiven Buckel. Diese Übergangsform, die im Bereich von 0 Volt eine gleichmäßige, zwar nicht immer stark ausgeprägte Polarisation zeigt, findet man besonders oft in der Gruppe der Baustähle, sowohl an unlegierten wie auch an legierten, bei der Auflösung im C-B-Elektrolyten. Die Kurve 3 erhält man bei Eisen-III-aktiver Auflösung. Bis in das Gebiet um 1000 mV verhalten sich die Elektroden im allgemeinen passiv, dann setzt eine Auflösung des Stahles an der fast völlig aktiven Oberfläche zum dreiwertigen Eisen ein. Diesen Kurventyp gibt besonders die Gruppe der hochlegierten, chemisch beständigen Stähle bei der Auflösung in NH_4F und in einigen Fällen auch bei der Auflösung im KCl-Elektrolyten.

Bei wesentlich höherem Potential, etwa bei 1500 mV, erhält man in reinem Citratelektrolyt einen ähnlichen Kurvenverlauf. Hier ist der Stahl jedoch völlig passiv und der Strom kommt lediglich durch die Zersetzung des Elektrolyten oder durch die Abscheidung von Sauerstoff zustande. Die Kurve 5 stellt eine Übergangsform der Kurve 2 zur Passivität oder in anderen Fällen auch zur Kurve 3 dar. Charakteristisch an ihr ist der Eisen-II-teilpassive Buckel, in dessen Bereich immer eine teilpassive Auflösung zum zweiwertigen Eisen erfolgt. Dieser

Typ tritt ebenfalls vorwiegend bei hochlegierten chemisch beständigen Stählen in citrat- und KBr-haltigen Elektrolyten auf.

Die hier vorgenommene Klassifizierung der Kurvenarten ist im Hinblick auf die einzelnen Fälle lediglich eine erste Übersicht. Für genauere Betrachtungen sei auf die ausführlichere Arbeit (6) hingewiesen, wo die Kurven in Abhängigkeit vom Legierungsgehalt, von der Wärmebehandlung und den jeweils vorliegenden Elektrolyten ausführlicher diskutiert sind.

c) Die Auflösung der Stähle unter aktiven und teilpassiven Bedingungen

Wie schon erwähnt, ist die Auflösung der Stahlprobe bei den verschiedenen Potentialen unterschiedlich. Das läßt sich am besten an einem Stahl beobachten, der bei niedrigem Potential einen aktiven Buckel hat und bei höherem teilpassiv in Lösung geht, (Abb. 4).

Führt man mit Hilfe des Potentiostaten eine Auflösung bei gleicher Stromdichte einmal bei V_a ,

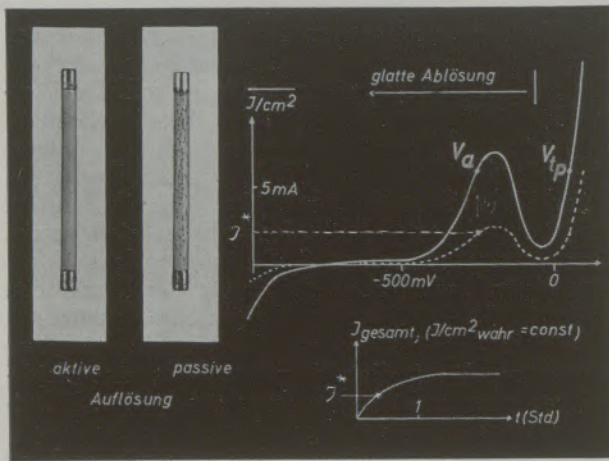


Abb. 4 Potentiostatische Isolierung

einmal bei V_{tp} durch, so erhält man bei V_a , wie aus dem linken Bild des Stahles nach der Auflösung hervorgeht, einen gleichmäßigen Angriff der Probenoberflächen, während der Angriff bei V_{tp} lochfraßartig an bestimmten Stellen des Stahles vorstatten geht; rechtes Bild. Große Teile der Probenoberfläche bleiben bei V_{tp} unangegriffen. Da die Angriffsstellen nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Probenoberflächen ausmachen muß in ihnen die effektive Stromdichte im Verhältnis der Gesamtfläche F_g zur angegriffenen F_a höher sein, als die aus dem Diagramm ablesbare. Dieses für den Auflösungs-vorgang charakteristische Verhältnis $F_g : F_a$ ist nun, wie aus Versuchen hervorgeht, allein eine Funktion der anliegenden Stromstärke I . Steigert man I — jetzt galvanostatisch — so steigt zunächst auch das Potential, stellt sich aber nach kurzer Zeit unter

Bildung neuer Auflösungscentren bzw. unter Erweiterung der alten wieder auf den ursprünglichen Wert ein. Es stellt sich somit, wenn man dem System die genügende Zeit läßt, ein Grenzpotential ein, und die Angriffsfläche paßt sich diesem Grenzpotential bei dem vorgegebenen Gesamtstrom an. Man kann sich

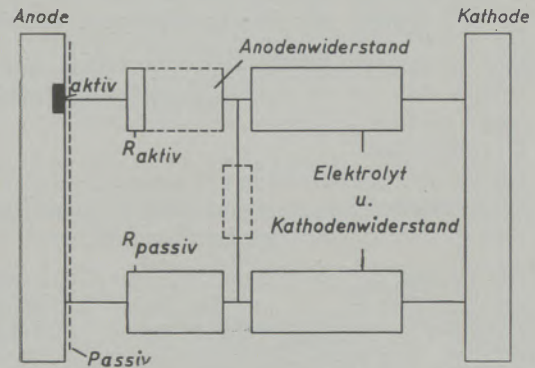


Abb. 5 Ersatzschaltbild

die Vorgänge anhand von Ersatzschaltbildern, Abb. 5 und 6, verdeutlichen: Eine Anode sei zu Beginn der Elektrolyse mit einer Schutzschicht (Passivschicht) bedeckt, deren Widerstand pro Flächeneinheit in dem Ersatzschaltbild mit R_p gekennzeichnet ist. In dem System sei weiterhin noch ein hoher Außenwiderstand, der den Elektrolyt- und Kathodenwiderstand umfaßt, angenommen, durch den der Gesamtstrom vorgegeben ist (galvanostatischer Grenzfall). Dann fließt zunächst bei hohem Potential V_p , Abb. 6, ein über die ganze Fläche homogener Passivstrom. Dieses hohe Potential V_p genügt, um an einzelnen Stellen die Passivschicht zu durchbrechen. Es sei hier zunächst offen gelassen, wie dieser Durchbruch im einzelnen erfolgt. Es bildet sich dann an diesen Durchbrüchen jeweils ein aktives Zentrum aus, dessen Oberflächenwiderstand R_a , Abb. 5, nun wesentlich kleiner ist als R_p . Dadurch fällt das vorhergehende Potential V_p entsprechend der Zahl der gebildeten

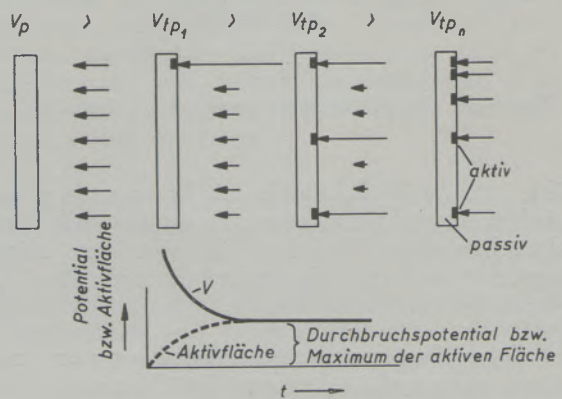


Abb. 6 Schema zur Lochfraßbildung

aktiven Zentren auf einen kleineren Wert V_{tp} ab. Hierbei wächst an der aktiven Stelle der Strom I_a auf Kosten des Passivstromes I_p , und zwar gilt:

$$\frac{I_p}{I_a} = \frac{F_g \cdot R_p}{F_a \cdot R_a}$$

Die Versuche besagen nun, daß dieser Vorgang im wesentlichen solange fortschreitet, als das anliegende Potential ausreicht, neue Aktivzentren zu schaffen. Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges geht aus dem Diagramm in Abb. 6 unten hervor.

Das teilpassive Grenzpotential V_{tp} , das sich einstellt, ist bei verschiedenen Elektrodensystemen unterschiedlich und bei größerer Neigung der Probe zur Passivität höher. Es kann aber bei gleicher Probe durch Veränderung der Lösung systematisch abgewandelt werden.

Führt man die Isolierung wie bei den Versuchen in Abb. 4 potentiostatisch durch, so beobachtet man, daß bei üblicher Probenoberfläche — abgedreht oder

Stahles aktiv durchzuführen, ist es erforderlich, entweder mit einem Potentiostaten zu arbeiten oder doch wenigstens die Stromstärke mit der Zeit annähernd entsprechend dem Strom-Zeit-Diagramm, Abb. 4, einzufahren.

Die glatte Auflösung erfolgt in dem gesamten Bereich des Eisen-II-aktiven Buckels bis zum Minimum. Im Bereich des absteigenden Kurventeiles beobachtet man aber bereits eine leichtere Rauigkeit des Angriffes. Die lochfraßartige Auflösung setzt erst bei Potentialen oberhalb des Minimums ein und erfolgt dann auf dem gesamten Eisen-II-teilpassiven Kurventeil.

Die Auflösung chemisch beständiger Stähle, die keinen Eisen-II-teilpassiven Buckel haben, erfolgt grundsätzlich nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten. Mit steigender Neigung der Stähle zur Passivität steigt aber das Verhältnis $F_g : F_a$, und in den einzelnen Aktivzentren herrscht bei höherem Potential eine höhere Stromdichte. Die Zahl der Aktivstellen ist bei stärker passiven Stählen stark vermindert.

d) Beeinflussung der elektrochemischen Bedingungen bei der Auflösung chemisch beständiger Stähle

Bei der Auflösung passiver Stähle beobachtet man oft, daß der Angriff anfänglich von einigen aktiven Zentren ausgeht, die sich am oberen Rand der Probe bilden, und daß nun eine Aktivierung längs der herabsinkenden Schlieren des eisenhaltigen Elektrolyten erfolgt, Abb. 7, links. Das Eisen geht in dem Citrat zweiwertig in Lösung und bildet den schon erwähnten stark reduzierenden Komplex. Dieser Komplex reduziert so sehr, daß er durch Schütteln mit Luft unter einem charakteristischen Farbumschlag sehr schnell in den dreiwertigen braunen Komplex überführt wird. Auch unter Luftabschluß vollzieht sich langsam eine Oxydation. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Aktivierung dadurch entsteht, daß bei andauernder Einwirkung, z. B. in der absinkenden Schliere, das stark reduzierende Mittel in der Lage ist, die sauerstoffreiche Deckschicht örtlich abzutragen. Wenn diese Vorstellung richtig ist, müßte sich eine wesentlich stärkere Aktivierung von vornherein erreichen lassen, wenn man dem Elektrolyten zweiwertiges Eisencitrat in größerer Konzentration zugibt. In Abb. 7, rechts, ist gezeigt, daß der Eisen-II-Citrat-Zusatz tatsächlich eine wesentliche Vergrößerung der Angriffsfläche herbeiführt. Der elektrolytische Angriff beginnt in einem derartigen Elektrolyten in vielen über die ganze Oberfläche verteilten Zentren, die sich schnell ausweiten, so daß die verbleibende restliche passive Fläche stark vermindert wird. Eine ähnlich aktivierende Wirkung beobachtet man auch bei anderen Elektrolyten mit stark reduzierenden Eigenschaften, z. B. durch Zusatz von Ascorbinsäure, Titan-II-Salzen u. a. m.

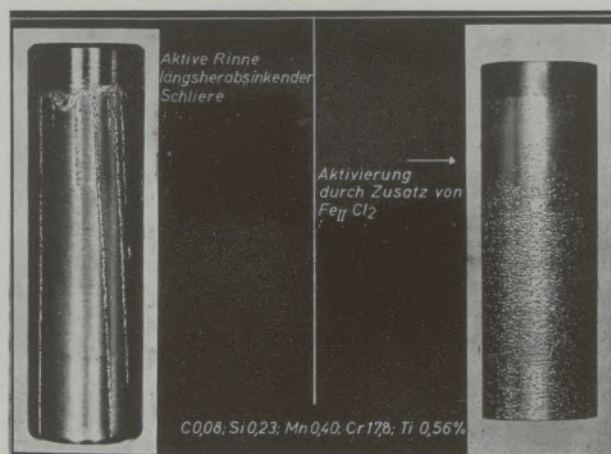


Abb. 7
Aktivierungsversuch

geschliffen — sich die Stromdichte erst langsam auf den Maximalwert I_a bzw. I_{tp} einstellt. Nach dem äußeren Bild erfaßt der Lösungsvorgang auch bei V_a dann zunächst nicht die gesamte Fläche, sondern beginnt an verschiedenen kleinen Flächen, die nach und nach zusammenwachsen. Die Stromdichte nimmt zunächst sehr kleine Werte an, erreicht in etwa 10 min. die Zwischenwerte I_a^* bzw. I_{tp}^* , und erst, wie aus dem I-T-Diagramm hervorgeht, nach mehr als 1 Stunde den Endwert I_a . Beim Potential V_{tp} ist der zeitliche Verlauf ähnlich. Er ist hier aber begleitet von der Bildung neuer Aktivstellen und Erweiterung der früher gebildeten. I_{tp}^* ist wieder ein zeitlicher Zwischenpunkt, der nach etwa 10 min. erreicht wird. Stellt man, wie das bei Isolierungen bislang häufig geschehen ist, unmittelbar die maximal mögliche Stromdichte ein, so beginnt bei Stählen entsprechend Abb. 4 unmittelbar eine Auflösung auf dem Eisen-II-teilpassiven Kurventeil. Um eine Isolierung eines solchen

3. Die elektrochemischen Bedingungen am Isolat

Die bisherigen Untersuchungen beschäftigten sich mit der Auflösung der Stähle, ohne der Frage nach-

zugehen, wie sich dabei die verschiedenen im Grundmetall ausgeschiedenen Gefügebestandteile verhalten. Da es sich bei diesen Bestandteilen um zahlreiche, ihrem Charakter nach sehr unterschiedliche Verbindungen handelt, bedarf diese Frage von Fall zu Fall einer Beantwortung. Neben den α - und γ -Mischkristallen und dem Martensit treten als Gefügebestandteile in erster Linie die Verbindungen der im Stahl vorkommenden Metalloide, also Verbindung des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs, Schwefels und Phosphors auf, die im Eisen nur begrenzt löslich sind. Sie können im Gefüge in sehr unterschiedlicher Verbindung und entsprechend unterschiedlichen Formen auftreten.

Handelt es sich um Nichtleiter, so bleiben diese von den elektrochemischen Vorgängen der Isolierung unberührt. Derartige Körper sind isolierbar, sofern man zum Auflösen der Stähle Lösungen benutzt, in denen diese Körper in den erforderlichen Lösungszeiten hinreichend chemisch beständig sind. Für die elektrisch leitenden Verbindungen ist die chemische Beständigkeit in den verwandten Lösungen nur eine Voraussetzung für die Isolierung. Es tritt die zweite hinzu, daß sie auch elektrolytisch nicht gelöst bzw. zerstört werden dürfen.

Bei der Beurteilung der chemischen Beständigkeit ist zu berücksichtigen, daß die Lösungsmittel im Laufe der Isolierung sich durch Aufnahme von Eisen- und Metall-Ionen verändern und u. a. der pH-Wert in der Umgebung der Elektrode ein anderer ist als im Gesamtelektrolyten, und weiterhin, daß die Teilchen oft in sehr unterschiedlicher Größe im Gefüge auftreten. Die experimentelle Ermittlung erfolgt — wenn möglich — unter Verwendung von isolierten Gefügeteilchen*). Versuche haben häufig gezeigt, daß die Löslichkeitseigenschaften synthetisch hergestellter Verbindungen sich von den in Stählen auftretenden Gefügebestandteilen beträchtlich unterscheiden.

Die Beständigkeit gegenüber elektrochemischen Angriffen läßt sich erst zuverlässig bestimmen, wenn man auch die Stromdichte-Potential-Kurven der verschiedenen Gefügebestandteile, die aus Leitern bzw. Halbleitern bestehen, in den zur Isolierung verwandten Elektrolyten kennt.

Abb. 8 zeigt als wichtiges Beispiel die Stromdichte-Potential-Kurve 1 eines isolierten reinen Eisenkarbids im C-B-Elektrolyten.

Die Aufnahme derartiger Kurven ist mit gewissen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Sie hat zur Voraussetzung, daß man eine genügend große Menge des Gefügebestandteils rein darstellt und daß es weiterhin auch gelingt, aus dem erhaltenen Pulver eine zur Messung geeignete Elektrode zu fertigen. Abb. 8 wurde mit isoliertem Zementit

erhalten, der unter hohem Druck in eine Festelektrode übergeführt wurde. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten liegen zur Zeit zuverlässige Stromdichte-Potential-Kurven nur von einer beschränkten Zahl von Gefügebestandteilen vor. Die Aufnahme derartiger Kurven an den verschiedenen Gefügeteilchen ist noch Gegenstand weiterer Untersuchungen, worüber zu einem späteren Zeitpunkt noch zu berichten sein wird.

Aus der Abb. 8 sieht man, daß das Ruhepotential dieses Zementits bei -170 mV E_h liegt. Bei niedrigen Potentialen fließt anfänglich ein relativ starker Strom, ohne daß man an der Elektrode eine Wasserstoffentwicklung beobachtet. Dieser Strom nimmt mit der Zeit ab. Die Messung kann aber in diesem Bereich mit unserer Elektrode nur kurze Zeit durchgeführt werden, da der Preßling bei längerem Halten auf Potentialen unterhalb des Ruhepotentials zerfällt. Die Autoren vermuten, daß eine Wasserstoffauf-

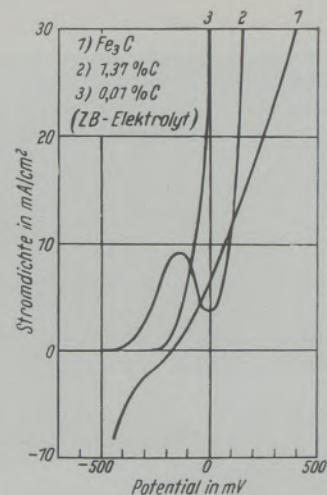
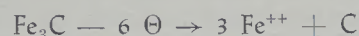


Abb 8

Stromdichte-Potential-Kurven am Zementit und verschiedenen unlegierten Stählen

nahme der Elektrode Anlaß der Zerstörung ist. Beim Überschreiten des Ruhepotentials löst sich das Eisen im Zementit; es verbleibt freier, amorpher Kohlenstoff. Die Elektrode geht aktiv in Lösung. Es entstehen Fe^{++} -Ionen. Der gesamte Vorgang entspricht daher folgender Gleichung:



Der Stromdichte-Potential-Kurve am Zementit sind in Abb. 8 zwei Stromdichte-Potential-Kurven, 1 u. 2 gegenübergestellt, die an ferritisch-perlitischen Stählen aufgenommen wurden, in denen ein Zementit praktisch gleicher Zusammensetzung als Gefügebestandteil auftritt. Die Kurve 1 ist die des Stahles, aus dem der Zementit isoliert wurde, der zur Aufnahme der Kurve gedient hat. Diese Kurve weist

*) Vergleiche dazu Löslichkeiten von Oxydeinschlüssen bei P. Klinger und W. Koch: Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1949.

Löslichkeit von Karbiden bei S. Heiskanen, Jernkontorets Ann. 139 (1955) S. 86.

Löslichkeit von Sulfiden bei W. Koch u. E. Artner, Arch. Eisenhüttenw., demnächst.

entsprechend den früheren Betrachtungen, vergleiche Abb. 3, einen aktiven Buckel und anschließende teilpassive Auflösung auf. Aus dem Vergleich der Kurven am Stahl und Zementit läßt sich nun leicht ablesen, daß man bei diesem Stahl zur Isolierung des Zementits

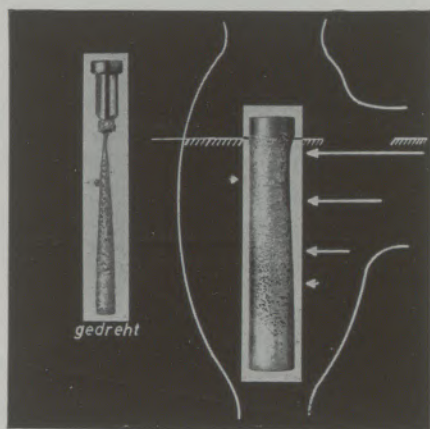


Abb. 9
Geometrischer Einfluß (Klinger-Koch-Apparatur)

im aktiven Bereich nach 5 min. Elektrolysenzeit eine Stromdichte von maximal 9 mA/cm^2 anwenden darf, ohne daß das Ruhepotential des Zementits -170 mV erreicht wird. Erst bei Überschreitung dieses Potentials bzw. dieser Stromdichte beginnt die Karbidzersetzung.

Es drängt sich hier die Frage auf, ob bei einer Isolierung unter Umständen auch eine Unterschreitung des Potentials von $-170 \text{ mV } E_h$ eine Veränderung des Zementits bewirkt. Dazu läßt sich bisher nur feststellen, daß ein Angriff der Karbide unterhalb des Ruhepotentials nicht beobachtet wurde. Manche Beobachtungen weisen aber darauf hin, daß derartige Karbide eine größere Oberflächenaktivität (unter Umständen pyrophore Eigenschaften) besitzen also solche, die beim oder dicht oberhalb des Ruhepotentials isoliert wurde.

Die weiter eingetragene Stromdichte-Potential-Kurve des anderen unlegierten Stahles zeigt an, daß die Isolierungsbedingungen sich von Fall zu Fall stark verändern können. Liegt neben dem Karbid eine Stromdichte-Potential-Kurve eines Weichstahls entsprechend (2) vor, so ist, wenn das Karbid völlig unangegriffen isoliert werden soll, nur eine sehr geringe Stromdichte von maximal 2 mA/cm^2 zulässig.

Da zumeist die an Stählen aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven zu höheren Potentialen hin steiler ansteigen als die an Karbiden aufgenommenen, gelingt auch bei Stromdichten oberhalb des Ruhepotentials des Zementits oft noch eine Isolierung. Der so isolierte Zementit ist aber leicht angeätzt,

was u. a. auch daran erkannt werden kann, daß die isolierten Karbide je nach dem Umfang der Zersetzung mehr Kohlenstoff enthalten, als ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach zu erwarten ist.

4. Der Einfluß der Geometrie des Isolierungsgefäßes

Bei Isolierungen in der verbreitet angewandten Apparatur von P. Klinger und W. Koch (3) beobachtet man bei länger andauernden Elektrolysen, Abb. 9, daß sich die Proben an der dem Strom zugewandten Seite und auch am oberen Ende schneller auflösen. Die Stromdichte ist nicht auf der gesamten Probenoberfläche gleich. Das ist auf die geometrische Anordnung von Anoden- und Kathodenraum und Diaphragma zurückzuführen, die bewirkt, daß der Potentialabfall im Elektrolyten auf der dem Strom zugewandten Seite wesentlich stärker ist als auf der abgewandten, wobei der Unterschied vom Polarisationsgrad abhängt, und außerdem noch von Länge und Durchmesser der Probe beeinflusst ist.

a) Entwicklung einer geometrisch günstigen Apparatur

Es wurde daher nach einem Wege gesucht, unter Beibehaltung der Merkmale der Apparatur nach Klinger und Koch (3) — Luftabschluß, Umspülen des Elektrolyten, Auffangen der Schlieren, gute Be-

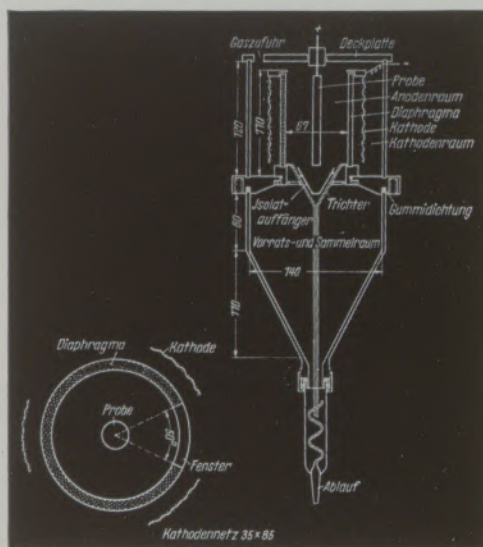


Abb. 10
Neue Isolierungsapparatur

trachtungsmöglichkeit der Proben — die geometrische Anordnung zu verbessern. Bei der Neuentwicklung, Abb. 10, wurde die Apparatur im Hinblick auf die Verwendung von Fluoriden aus einem durchsichtigen Kunststoff angefertigt. Der Kathodenraum umgibt,

wie das in ähnlicher Form bereits von S. Heiskanen (7) durchgeführt wurde, den Anodenraum. Beide Räume sind durch ein zylindrisches Tondiaphragma getrennt, in das zur Beobachtung der Probe ein schmales Sichtfenster aus Plexiglas eingesetzt ist. Die Probe ist zylindrisch und an ihrer runden Bodenfläche mit Paraffin bedeckt, so daß nur die Mantelflächen abgelöst werden. Als Kathode dienen drei Platinnetze, deren räumliche Anordnung eine fast zylindersymmetrische Potentialverteilung gewährleistet. Der Anodenraum, der nach unten durchgehend erweitert ist, faßt 2 l Elektrolyt. Für eine kontinuierliche, sparsame Erneuerung des Elektrolyten wird dadurch gesorgt, daß die spezifisch schwere Schliere des eisenhaltigen, verbrauchten Elektrolyten am unteren Ende der Probe aufgefangen und durch einen Trichter zum Unterschichten des noch unverbrauchten Elektrolyten abgeleitet wird.

Die Unterschichtung erfolgt in scharfer Phasengrenze. Es strömt auf diese Weise, dem gerade notwendigen Verbrauch entsprechend, laufend frischer Elektrolyt der Probe zu. Der Durchmesser des Ableitungsröhrchens richtet sich nach der Gesamtstromstärke. Es wird von Fall zu Fall ein anderer Trichter eingesetzt. Bei richtiger Dimensionierung verbraucht man für 1 g aufgelöstes Eisen etwa 1/2 l Elektrolyt. Das Isolat wird, falls es von der Probe abfällt, in einem Isolatauffänger gesammelt, der sich in dem Trichtereinsatz unterhalb der Probe befindet. Durch die Schliere mitgerissene Isolatteilchen sammeln sich am Boden des Ansatzgefäßes, das die Apparatur nach unten abschließt. Der Elektrolyt kann durch einen

Auslauf im unteren Teil der Apparatur abgelassen werden. Man kann so schon während der Elektrolyse eine Probe des Elektrolyten entnehmen und die Zusammensetzung des gelösten Anteils bestimmen. Die Verwendung von Platin- bzw. Gold-Platin-Netzen gewährleistet, daß auch bei der Verwendung von Wechselstrom nur Metall-Ionen, die aus der Probe stammen, in den Elektrolyten gelangen.

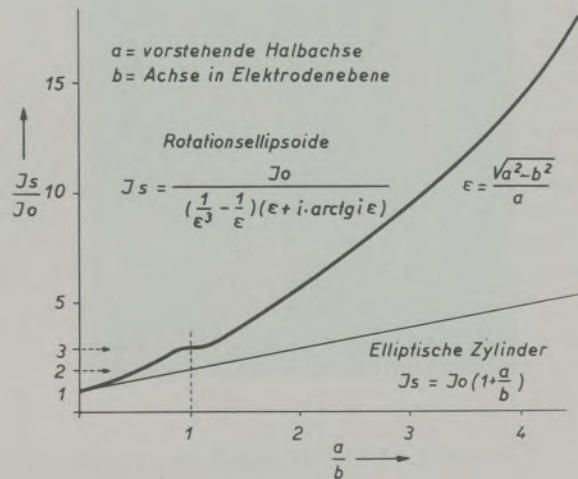


Abb. 12

Überhöhung der Stromdichte an Stirnpunkten bei Rotationsellipsoiden und elliptischen Zylindern auf Elektrodenflächen

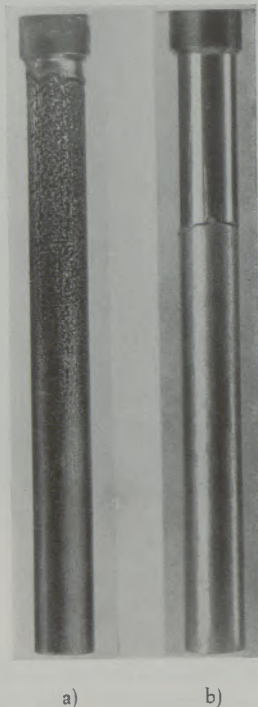


Abb. 11

Baustahl mit 0,46% C und 3,54% Cr im KBr-Elektrolyten isoliert. a) in der alten Apparatur, vgl. Abb. 9, b) in der neuen Apparatur, vgl. Abb. 10

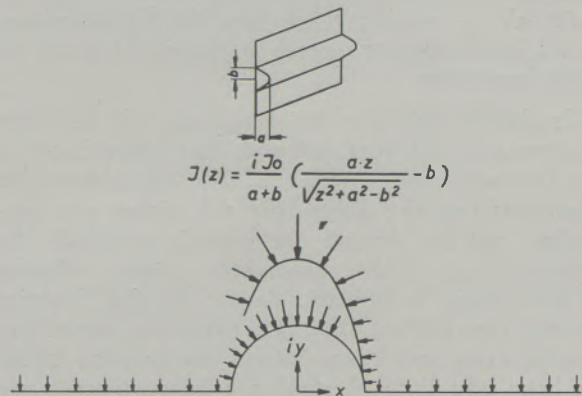


Abb. 13

Stromdichte-Verteilung

Um die Reinigung der Geräte zu erleichtern, ist es zerlegbar in einen Diaphragmateil, Ober- und Unterteil, das einschiebbare Zentrifugenglas und den Deckel, mit dem die Kathode fest verbunden ist.

Mit diesem Gerät erhält man einen statistisch gleichmäßigen Angriff der Oberfläche. In Abb. 11 wurde der gleiche Stahl bei gleicher Stromdichte einmal a) in der alten Apparatur aufgelöst, das andere Mal b) in der neuen. Im Fall a) stellt sich infolge der Unsymmetrie des Elektrolysengefäßes am oberen Teil der Probenfläche (vgl. dazu Abb. 9) eine höhere wahre Stromdichte und damit ein erhöhtes Potential ein, was zu einer teilpassiven Auflösung führt; der

untere Teil der Probe wird bei wesentlich geringerer wahrer Stromdichte aktiv gelöst. Im Fall b), in der neuen Apparatur, entspricht die mittlere Stromdichte der wahren und führt zur gleichmäßigen aktiven Auflösung bei einheitlichem Potential. Da sich bei der früheren Anordnung die Lösungsbedingungen nach der höchstzulässigen wahren Stromdichte bzw. dem höchstzulässigen Potential richteten, dieses sich aber jetzt auf der gesamten Oberfläche gleichmäßig einstellen kann, kann man im Mittel eine etwa dreifach höhere Stromdichte anwenden. Dadurch verkürzen sich die Isolierungszeiten und damit wieder der chemische Angriff des Elektrolyten auf das freigelegte Isolat in gleichem Maße.

b) Der Einfluß der Oberflächenstruktur auf Stromdichte und Potential

Der Einfluß einer ungleichmäßigen geometrischen Anordnung ist bei der Verwendung makroskopisch glatter Zylinderproben in der neuen Apparatur ausgeschaltet. Bei der elektrolytischen Isolierung setzt aber nun der Angriff zunächst in mikroskopisch kleinem Bereich an den unedleren Bestandteilen des Gefüges an, und die Kristalle der freigelegten edleren Bestandteile ragen so allmählich aus der Probenoberfläche heraus. Für die Isolierung ist es wichtig zu wissen, wie sich zunächst einmal rein geometrisch diese Oberflächenrauigkeit auf die Stromdichteverteilung auswirkt. Eine von H. Sundermann (8) durchgeführte theoretische Untersuchung dieser Frage führt u. a. zu Ergebnissen, die aus den Abb. 12 und 13 zu entnehmen sind.

1. Bei unendlich großem Abstand ebener, unpolarisierbarer Elektrodenflächen, von denen eine mit einem rotationselliptischen Buckel versehen ist, ist das Verhältnis J_0/J_s der Stromdichte an der ideal glatten Fläche zu der Stromdichte an der Stirnfläche gegeben durch:

$$J_0/J_s = \left(\frac{1}{\varepsilon^3} - \frac{1}{\varepsilon} \right) (\varepsilon + i \operatorname{arctg} i \varepsilon)$$

wobei $\varepsilon = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}$

i = imaginäre Einheit, a, b = Halbachsen, wobei a die vorstehende Halbachse ist.

In Abb. 12 ist das Verhältnis J_s/J_0 als Funktion des Achsenverhältnisses a/b aufgetragen.

2. Bei zweidimensionalen Problemen geht man zur Lösung des Randwertproblems bequemerweise mit Hilfe konformer Abbildungen in der komplexen Ebene vor, wie es in Abb. 14 für einen die Elektrodenebene durchziehenden Halbzylinder mit elliptischem Querschnitt durchgeführt ist. Für diesen Fall, vgl. Abb. 13, wurde folgender Zusammenhang ermittelt:

$$J_{(z)} = \left(\frac{i J_0}{a - b} \right) \left(\frac{a \cdot z}{\sqrt{z^2 + a^2 - b^2}} \right)$$

Für die Stirnpunkte der Buckel vereinfacht sich diese Gleichung zu $J_s/J_0 = 1 + \frac{a}{b}$ dieser Zusammenhang ist durch die untere Kurve in Abb. 12 wiedergegeben.

3. Beim Übergang von unendlichem auf endlichen Elektrodenabstand gilt für die Stromdichte an rauher Oberfläche zu der an einer ideal glatten Fläche $1 \leq J/J_0 \leq 1 + d/h$, wobei d = Elektrodenabstand und h = Höhe des höchsten Buckels bedeutet. Aus der rechten Seite der Ungleichung resultiert für $h < d$ eine sehr scharfe Näherung für praktische Fälle.

Die in Abb. 13 berechneten beiden Kurven stellen zwei Grenzfälle dar, zwischen denen die Fälle wahrer Oberflächenrauigkeit in der Regel liegen werden. Man kann das insbesondere für streifig perlitisches Gefüge, das durch periodische Buckel angenähert werden kann, leicht abschätzen.

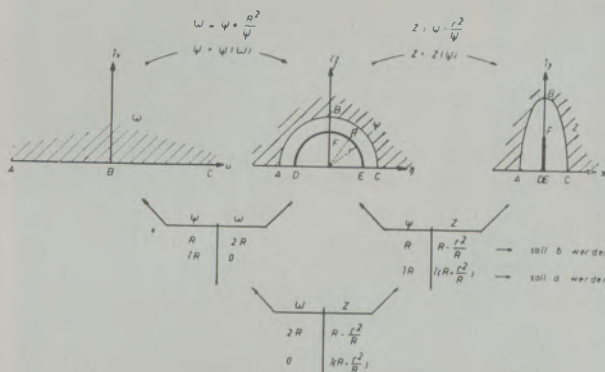


Abb. 14

Zur Transformation in der komplexen Ebene

Für die Isolierungen ergeben sich aus den obigen Untersuchungen einige wichtige Folgerungen. Mit zunehmender Elektrolysenzeit ragen einzelne Kristallite aus der Oberfläche der Proben hervor. An ihrer Stirnfläche tritt eine höhere Feldstärke und damit infolge der Polarisation ein höheres Grenzschichtpotential auf.

Betrachten wir noch einmal die Feldstärkeverteilung in Abb. 13, so ist daraus zu erkennen, daß man auch mit Hilfe eines Potentiostaten nicht in der Lage ist, der Elektrode auf ihrer gesamten Fläche ein gleiches Grenzschichtpotential aufzuzwingen. Was man konstant halten kann, ist stets nur ein mittleres Potential in einem gewissen Abstand von der Fläche. Infolge der Oberflächenrauigkeit bilden sich nun aber stets Gebiete höherer und niedrigerer Feldstärke aus. — (Die Geometrie kann sogar als Bewegungsspeicher und damit als Ursache (8) für auftretende Schwingungen angesehen werden, die auch von anderer Seite untersucht und vorwiegend durch statistische Wechsel von Poren in der Bedeckungsschicht erklärt wurden) — Diese Unterschiede in der Feldstärke

werden durch die Polarisation zwar vermindert, die Unterschiede im Potential dagegen gerade infolge der Polarisation hervorgerufen. Vergleichen wir in Abb. 13 zwei Extrempunkte, den Stirnpunkt und den Fußpunkt ($x = b$; $y = 0$), so herrscht bei ersterem die maximale Feldstärke, während sie bei letzterem auf Null zurückgeht. Sind die beiden betrachteten Körper, Grundfläche und herausragender Bestandteil, nun Stoffe mit unterschiedlichen Stromdichte-Potential-Kurven — Grundfläche unedler, Buckel edler — so bildet sich, wenn der Buckel genügend weit

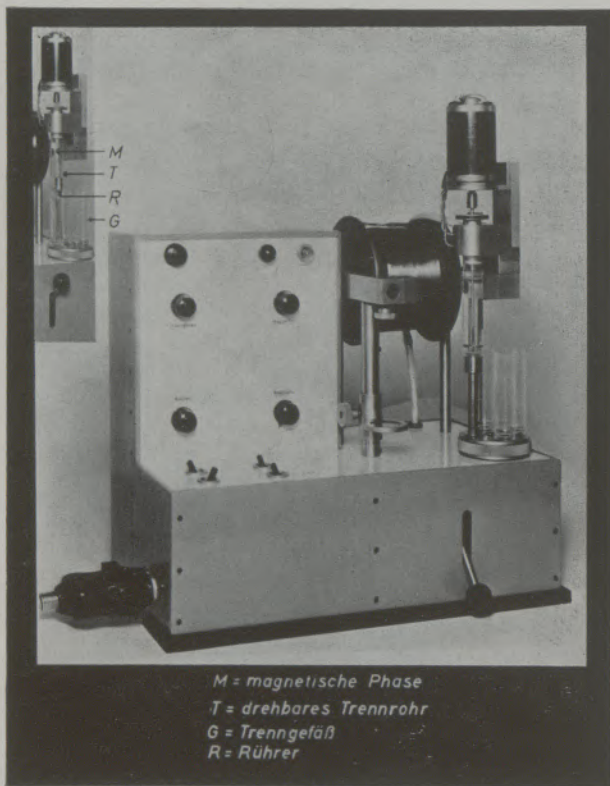


Abb. 15

Gerät zur magnetischen Trennung von Gefügeinschlüssen

herausragt, letztlich ein stationärer Zustand heraus, bei dem die hervorragenden Teile und die tieferliegende Lösungsfront gleichmäßig abgetragen werden. Die Einstellzeit des stationären Zustandes dauert umso länger, je kleiner die Steilheit der Stromspannungskurve des Körpers zu der der Grundmasse ist.

Bei Gefügebestandteilen mit weniger metallischem Charakter, wie z. B. Wüstit, ist die Steilheit der Stromspannungskurven so gering, daß dem Einfluß der Geometrie nur geringe Bedeutung zukommt. Bei intermetallischen Phasen und Karbiden hingegen lassen sich Minderbefunde nur vermeiden, solange der stationäre Zustand nicht erreicht wird. Hier ist die Ablösetiefe abhängig von der unterschiedlichen Lage des Ruhepotentials und von der Polarisation am

Grundmetall und Isolat, beides Größen, die aus den Stromdichte-Potential-Kurven zu entnehmen sind.

In der Praxis läßt sich durch Wahl von Elektrolyten höherer Leitfähigkeit, z. B. KBr und KJ, mit polarisierend wirkenden Zusätzen, wie z. B. Natriumcitrat, die Trennschärfe bei elektrochemischen Isolierungen in recht vielen Fällen wesentlich beeinflussen.

5. Neues magnetisches Trennverfahren

Mit Hilfe des in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Isolierungsverfahrens ist es heute unter Beachtung der Potentialbedingungen in den meisten Fällen möglich, das Grundmetall aufzulösen, ohne die zu untersuchenden Phasen wesentlich anzugreifen. Die isolierten Bestandteile — wir bezeichnen sie kurz als Isolat — sind damit weiteren Untersuchungen zugänglich. Dieses Isolat liegt zunächst in einem Gemisch mehrerer Phasen vor. Um möglichst über Anteil und chemische Zusammensetzung jeder einzelnen Phase weitgehende Aussagen zu erhalten, mußte nach geeigneten wirksamen Trennmethode gesucht werden. Eines der möglichen Verfahren ist die Magnettrennung, die bei der Isolierung schon in verschiedenen Arbeiten angewandt wurde, wobei besonders auf die Untersuchungen von A. Wittmoser und W. D. Gras (9) hinzuweisen ist.

Es wurde nun versucht, die Trennung der in einem Gemisch vorliegenden Phasen des Isolates durch ein besonders trennscharfes magnetisches Verfahren noch zu verbessern, und zwar aus der Vorstellung heraus, daß der lediglich mechanisch festgehaltene unmagnetische Anteil des Isolates aus der Verzahnung der magnetischen Phasen durch Umwälzen in einem Magnetfeld oder gar durch ein pulsierendes Magnetfeld ständig gestört und gelockert wird. Ein auf diesem Prinzip arbeitendes Gerät, vgl. Abb. 15, sollte sogar erlauben, fraktionierte Trennung nach unterschiedlicher Magnetisierbarkeit vorzunehmen. Aus diesen Erwägungen heraus wurde ein Gerät zur magnetischen Trennung entwickelt, dessen Prinzipskizze in Abb. 16 wiedergegeben ist.

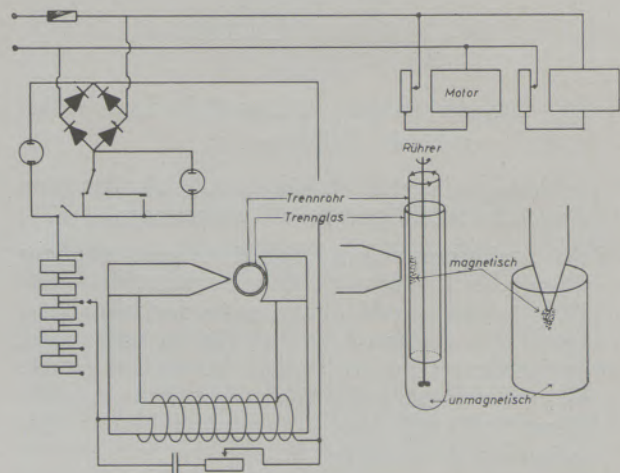


Abb. 16

Prinzipskizze der Magnettrenngeräte

a) Aufbau und Wirkungsweise des Gerätes

Das Verfahren beruht darauf, daß das Isolat periodisch wechselnder selektiver Krafteinwirkung unterliegt. Besonders ausgebildete Polschuhe gewährleisten ein sehr starkes Feld mit starkem Gradienten. Ein regelbarer Unterbrecher sorgt für periodisches Ein- und Ausschalten der Stromzuführung. Während der stromlosen Perioden würden zunächst Remanenz der Polschuhe und Restmagnetisierung des Isolates stören, denn das Isolat unterliegt vor dem spitzen Pohlshuh infolge der Remanenz auch bei ausgeschaltetem Strom noch einer sehr starken Anziehung, so daß es weiter angezogen und haften bleibt. Es wurde daher ein Weg gesucht, die Remanenz zu unterdrücken oder sie als zusätzlich wirksamen Faktor bei der Trennung einzugliedern. Um letzteres zu erreichen, wurde der Magnetspulenkreis zu einem Schwingkreis geschlossen. Seine Aufgabe ist leicht zu übersehen. In den stromlosen Perioden sorgt das logarithmische Amplitudendekrement für eine Verminderung des Restmagnetismus. Eine vollkommene Entmagnetisierung — sie ist nur bei ganz schwachem Dekrement möglich — ist hierbei nicht erforderlich, da auf dem Wege zur Verminderung des Restmagnetismus die angreifende Kraft ihr Vorzeichen ändert. Bei schneller Änderung können sich die in sich verzahnten Isolatteilchen nicht rechtzeitig neu orientieren, sie werden daher abgestoßen. Gleichzeitig kommen beim Abstoßen Drehmomente zur Wirkung, die zu einer Auflockerung und somit zur Freigabe des vorher umschlossenen unmagnetischen Isolates führen. Eigenfrequenz und Dämpfung des Schwingkreises können jeweils auf größte Wirksamkeit einreguliert werden.

Die periodische Wiederholung des hier beschriebenen Vorganges führt im Rhythmus der Strom-

unterbrechung vor dem spitzen Polschuh zu einer tanzenden Bewegung des Isolates, während der unmagnetisch bzw. schwächer magnetische Anteil ausgeschüttelt wird.

Das Ausschütteln der stärker magnetischen Substanz kann durch das besonders ausgebildete Zubehör zur Trennung wesentlich verstärkt werden. Dazu hängt zwischen den beiden Polschuhen — oben drehbar gelagert — ein unten offener „Trennzylinder“, durch dessen Lagerung ein Rührer zur unteren Öffnung geführt ist. Das Isolat wird in ein mit Wasser oder Alkohol aufgefülltes „Trennglas“ gegeben, welches von unten über den Trennzylinder geschoben wird. Das Isolat wird dann zunächst mittels des durch den Trennzylinder durchgreifenden Rührers aufgeschlämmt und hernach bei konstant eingeschaltetem Magnetfeld an der Innenwand des Trennzylinders vor dem spitzen Polschuh gesammelt.

Zur eigentlichen Trennung wird der rhythmische Stromunterbrecher eingeschaltet, wodurch auch der vorher beschriebene Schwingkreis automatisch zur Wirkung kommt. Das Ausschütteln kann nun wesentlich verstärkt werden, wenn man den Trennzylinder sich gegenüber dem Trennglas drehen läßt, das Isolat wird dann an der Innenwand des Zylinders vor dem spitzen Polschuh zusätzlich ständig gewälzt. Die Dipole reiben sich, klappen um und drängen damit schwach oder unmagnetische Teilchen in die Flüssigkeit, in der sie nach unten auf den Boden des Trenngefäßes sinken.

Nach Beendigung der Trennung wird das Magnetfeld wieder auf konstant gestellt, der Umlauf des Trennzylinders abgeschaltet und das Trenngesäß nach unten ausgefahren. Im Trennzylinder bleibt vor dem Polschuh die magnetische Fraktion hängen, während die schwach oder unmagnetische Fraktion im Trennglas verbleibt.

Tabelle 1

Nach der Isolierung magnetisch getrennter Phasen

stark magnetisch	schwach magnetisch	unmagnetisch
α -Fe	Fe 0 Fe ₃ O ₄ Fe ₂₁ Mo ₂ C ₆	Fe ₂ P AIN Sonderkarbide der Legierungsmetalle wie: Me ₆ C; Me ₂₃ C ₆ ; Me ₇ C ₃ ; Me ₂ C; MeC Martensit-Kohle
magnetisch	infolge Verwachsung oder Fe-Anreicherung	Graphit
Fe ₃ C	Oxyde	σ -Phase
Fe ₂ P	Sulfide	Oxyde
	γ -Phase	Sulfide
		γ -Phase

Um höhere Reinheitsgrade zu erzielen, kann der ganze Vorgang mit den vorgereinigten Fraktionen wiederholt werden. Zu diesem Zweck ist das Gerät mit 4 Trenngefäßen ausgestattet, die in einem Revolver jeweils über den Trennzylinder geschoben werden können.

Trennungen zwischen stark von schwach und unmagnetischen Phasen werden zweckmäßig bei drehendem Zylinder vorgenommen. Die schwierigere Trennung, schwach oder unmagnetischen Phasen, gelingt

teile voneinander getrennt. Bei den Phasen mit unterschiedlicher Magnetisierbarkeit gelang es u. a. α -Eisen von Fe_3C und weiterhin Fe_3C von FeO bzw. Fe_3O_4 abzutrennen. Besonders interessant sind die im unteren Teil der mittleren Spalte aufgeführten Stoffe, die nur dadurch in eine schwach magnetische Fraktion gelangen, weil sie noch mit kleinen Mengen ferromagnetischer Stoffe verwachsen sind. Das trifft vor allem für unmagnetische Oxyde und Sulfide zu, die oft mit FeO bzw. Fe_3O_4 verwachsen sind, und

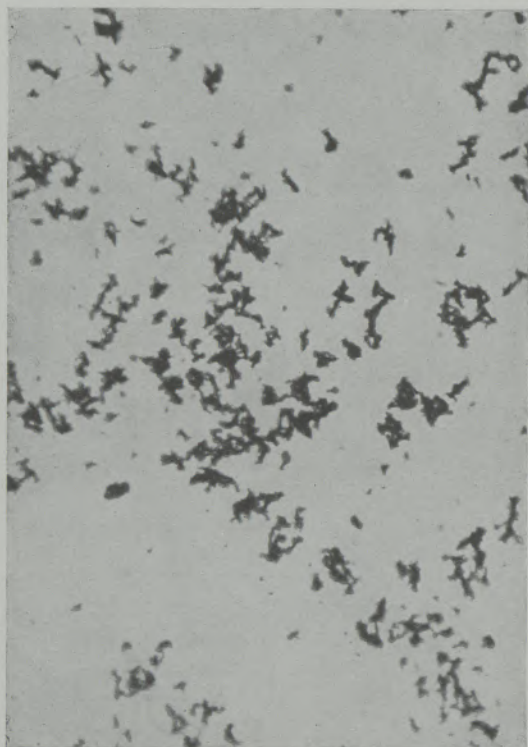


Abb. 17
Magnetische Fraktion



Abb. 18
Unmagnetische Fraktion

am besten bei schneller Unterbrecherfrequenz mit alleiniger Hilfe des Schwingkreises. Der Trennungsgrad richtet sich im allgemeinen nach dem Unterschied der Magnetisierbarkeit der Teilchen und nach ihrem Verwachsungsgrad. Um letzte Reste magnetischer Substanz aus der durch sie verunreinigten unmagnetischen Phase herauszuholen, ist ein Polschuh nach unten ausschwenkbar gelagert, vgl. Abb. 16, rechts. In dieser Anordnung lassen sich mit Hilfe eines Resonanzeffektes zwischen Oberflächenspannung des Flüssigkeitsspiegels und der Schüttelfrequenz letzte Reste magnetischer Substanz aus der unmagnetischen ausbringen.

b) Praktische Trennerfolge

Mit dem Gerät wurden bislang die in der Tabelle 1 aufgeführten elektrolytisch isolierten Gefügebestand-

auch für das γ -Eisen, welches oft in gehärteten Stählen als Restaustenit isoliert wird und dann meistens noch kleine Mengen an α -Eisen enthält.

Zum Schluß sei noch ein Beispiel einer Trennung angeführt. Ein Automatenstahl mit 0,10 % C, 1,04 % Mn und 0,27 % S brachte 2,2 % Gesamtisolat, das nach dem röntgenographischen Befund aus Fe_3C und MnS bestand. Nach der Trennung erhielt man eine magnetische Fraktion, vgl. Abb. 17, die 65,8 % des Isolates ausmachte und folgende Analyse ergab: 7,4 % C, 6,9 % Mn, 2,7 % S, 83 % Fe.

Der unmagnetische Rest, vgl. Abb. 18, besteht weit überwiegend aus Sulfiden und enthielt 52,6 % Mn, 37,8 % S, 7,5 % Fe. Beide Fraktionen erwiesen sich nach der Trennung als rein im Sinne der Röntgenstrukturanalyse. Bezüglich weiterer Trennergebnisse sei auf die ausführlichere Arbeit von W. Koch und H. Sundermann (10) verwiesen.

Zusammenfassung

Bei der elektrolytischen Isolierung von Stählen in neutralen Elektrolyten verschieben sich infolge von Sekundärreaktionen die pH-Werte in der Nachbarschaft der Elektroden. Die Ursachen dieser Verschiebungen werden untersucht.

Die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven in verschiedenen Elektrolyten an unlegierten und legierten Stählen und am Isolat erlaubt weiterhin, die günstigsten elektrochemischen Bedingungen für eine Isolierung zu ermitteln. Die Stähle lösen sich in den verschiedenen Elektrolyten unterschiedlich auf, und es sind drei verschiedene Auflösungsarten — Eisen-II-aktive, Eisen-II-teilpassive und Eisen-III-aktive Auflösung — zu unterscheiden.

Das bei der Isolierung oft erforderliche Einhalten enger Potentialbereiche hat zur Voraussetzung, daß auch die Geometrie des Elektrolysengefäßes und der Elektrodenoberfläche berücksichtigt wird. Das führte

zur Entwicklung einer neuen Elektrolysenapparatur und darüber hinaus zur theoretischen Untersuchung des Einflusses der Geometrie auf die Potentialausbildung. Die Vorgänge, die bei der teilpassiven Auflösung den Lochfraß hervorbringen, wurden besonders eingehend untersucht. Die Potentialabhängigkeit dieser Auflösungsart wurde verfolgt. Die Potentialunterschiede stehen in engem Zusammenhang mit einer mehr oder weniger großen Aktivierung, die durch die Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflusst werden kann.

Das nach der Isolierung vorliegende Isolatgemisch kann mit Hilfe eines neuen Magnettrennverfahrens in den meisten Fällen in mehrere Fraktionen nach unterschiedlicher Magnetisierbarkeit getrennt werden. Es gelang dadurch, eine Reihe von Phasen in reiner Form aus dem Gefüge freizulegen und einzeln zu untersuchen.

Summary

When electrochemically isolating steels in neutral electrolytes, the pH values in the proximity of the electrodes vary due to secondary reaction. The causes of this variation are investigated. Furthermore, the compilation of current-density / potential curves in various electrolytes on non-alloyed and alloyed steel and on the isolate makes it possible to find out the most favourable electrochemical conditions for an isolation. Steel dissolves in a different manner in different types of electrolyte, and the following three kinds of dissolution must be differentiated: Iron-II-active, iron-II-partly passive and iron-III-active dissolution.

During isolation it is frequently necessary to stay within a very narrow limit of potential, which also necessitates paying attention to the geometry of the vessels for the electrolysis, as well as of the shape

of the surface of the electrodes themselves. This leads to the development of a novel apparatus for electrolyses, and beyond that to a theoretical research on the influence of this geometry on the magnitude of the potential. The phenomena which cause formation of holes during partly passive dissolution are subject to particularly minute research. Influence of the potential on this type of dissolution was followed up. Difference in potential are in close connection with a more or less intense activation, which may be influenced by the composition of the electrolyte. By means of a new system of magnetic separation it is possible to separate the mixture of isolates in most of the cases in separate lots according to their distinct magnetizability. By this method it became possible, to nearly lay open a number of phases, and to examine them individually.

Résumé

Pendant l'électrolyse des aciers dans les électrolytes neutres, les valeurs pH varient dans le voisinage des électrodes à cause des réactions secondaires. On examine les causes de ces variations. A l'aide des courbes de densité de courant/potentiel des différents électrolytes pour les aciers alliés et isolé il est possible à déterminer les conditions électrochimiques les plus favorables pour une isolation. Les aciers dissolvent d'une manière différente dans les diverses électrolytes et on distingue trois processus de dissolution à savoir fer-II-actif, fer-II-partiellement passif et fer-III-actif. Il est souvent nécessaire de maintenir les limites étroites de potentiel pendant cette isolation et par conséquent il faut prendre en considération la forme géométrique de l'électrolyseur et la surface

des électrodes. Il en résultait la mise au point d'un nouveau dispositif pour l'électrolyse et en plus l'examen théorique de l'influence de la géométrie sur la forme de répartition du potentiel. Le processus qui provoque la corrosion pendant la dissolution partiellement passive est examiné. La fonction du potentiel de ce type de dissolution est discutée. Les différences de potentiel sont liées étroitement avec une activité plus ou moins importante qui peut être influencée par la composition de l'électrolyte.

Le mélange des isolés présent après l'isolation peut être séparé dans la plupart des cas en plusieurs fractions par une nouvelle méthode de séparation magnétique. Par cette méthode on réussit à séparer un nombre de phases pures de la structure et à l'examiner individuellement.

Literaturverzeichnis

1. Treje, R., u. C. Benedicks. Jernkont. Ann. (1932) S. 165.
2. Koch, W., Stahl u. Eisen 69 (1949) S. 1.
3. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1949.
4. Koch, W., I. Ramsauer u. M. v. Stackelberg, Arch. Eisenhüttenw. 25 (1954) S. 93.
5. Koch, W., u. H. Lüdering, Arch. Eisenhüttenw. 28 (1957) S. 70.
6. Koch, W., u. H. Sundermann, Arch. Eisenhüttenw., demnächst.
7. Heiskanen, S., Jernkont. Ann. 193 (1955) S. 78.
8. Sundermann, H., Arch. Eisenhüttenw., demnächst.
9. Wittmoser, A., u. W. D. Gras, Arch. Eisenhüttenw. 26 (1955) S. 379.
10. Koch, W., u. H. Sundermann, Forschungsber. des Wirtschaftsmin. NRW, demnächst.

Der Aufbau metalloidgehaltiger Phasen in Legierungen

Von H. Nowotny und A. Wittmann, Wien

(Bedeutung der röntgenographischen Methode für die Identifizierung kristallisierter Stoffe in Isolaten; Abgrenzung der Gruppe metalloidgehaltiger Phasen; Bildung metalloidgehaltiger Phasen in Legierungen; allgemeine Fragen der Isolation und Trennung; Problem der Mischphasen; Zusammensetzung und Bauprinzipien von Karbiden und Nitriden; Strukturelemente bei Boriden, Siliziden und Germaniden; Einfluß kleiner Metalloide auf die Stabilität von Siliziden; Phosphide und Arsenide; Aufbau und Bindung bei Oxyden und Sulfiden; Kochsalz- und Spinellstruktur; Hydride und Halogenide.)

(Importance of X-ray-methods for identification of crystalline substances in isolates; limitations of the group of phases containing non-metallic elements; formation of alloys, which contain non-metallic elements; general questions regarding isolation and separation; problem of mixed phases; composition and structural principles of carbides and nitrides; structures of borides, silicides and germanides; influence of small amounts of metalloids on the stability of silicides; phosphides and arsenides; structure and bonding of oxides and sulfides; sodium chloride- and spinel-type; hydrides and halogenides.)

(Importance de la méthode à rayons X pour identifier des substances cristallisées dans les isolés; définition des phases contenant des métalloïdes; la formation des phases contenant des métalloïdes; la formation des phases contenant des métalloïdes dans les alliages; le problème de l'isolation et de la séparation; le problème des phases mélangées; composition et structure des carbures et des nitrures; les éléments de structure des borures, des siliciures et des germaniures; l'influence de petits métalloïdes sur la stabilité des siliciures; les phosphures et les sulfures; le type du sodium chloride et des spinelles; les hydrures et les halogènes.)

Einleitung

Das röntgenographische Identifizieren erweist sich unter gewissen Voraussetzungen als eine ausgezeichnete Methode zur Erfassung kristallisierter Rückstände, benötigt man doch ähnlich wie in der lichtoptischen oder Elektronen-Mikroskopie eine nur sehr geringe Menge von der zu prüfenden Substanz. Wenn auch die hierfür erforderlichen Mengen noch immer größer sind, als dies beispielsweise bei typischen mikrochemischen, spektrochemischen oder mikrophysikalischen Verfahren der Fall ist, so liefert die Röntgenographie auf der anderen Seite häufig eine umfassende und selbstkontrollierende Aussage, indem sich jede kristallisierte Phase in ganz charakteristischer Weise strukturell abbildet.

Vorangestellt seien einige Überlegungen über die Bildung metalloidgehaltiger Phasen in Legierungen sowie im Hinblick auf das Prinzip des Isolierens, um die wesentlichen Gesichtspunkte der kristallchemischen Betrachtungsweise und deren Grenzen für das eigentliche Problem der Rückstandsanalyse aufzuzeigen.

Unter Metalloiden versteht man jene chemischen Elemente, welche unter Normalbedingungen — das ist Normaltemperatur und -druck — im Gegensatz zu der viel größeren Gruppe der Metalle mit über 80 von 102 Elementen (einschließlich der bisher künstlich dargestellten) keine metallischen Eigenschaften besitzen. Lassen wir die extrem reaktionsträgen, daher inert genannten Edelgase — 8b-Gruppe des Periodensystems — von vornherein unberücksichtigt (es gibt wohl Einschlußverbindungen mit diesen), dann sind es die Halogene (7b), vermutlich mit Ausschluß des Astats, die Chalkogene (6b) ohne Polonium, die Stickstoffgruppe einschließlich mancher Modifikationen des Arsens, die 4b-Reihe mit Kohlenstoff (besonders in der Diamantform), Silizium, Germanium und in gewissem Umfang noch das graue Zinn. Das nichtmetallische, halbleitende Verhalten von Ger-

manium geht u. a. aus seinem Absorptionsspektrum klar hervor, das für Wellenlängen oberhalb 1,8 μ Durchlässigkeit anzeigt. Aus der 3b-Gruppe kommt lediglich Bor in Frage, wenn auch die Meinung, daß Bor ein Metalloid sei, nicht unwidersprochen blieb (1).

A) Die Vergesellschaftung metalloidgehaltiger Phasen mit Metallen, deren Mischphasen sowie den sogenannten intermetallischen Phasen hat verschiedene grundsätzliche Ursachen*).

1. Die Metall-Metalloid-Verbindungen sind unter Normalbedingungen mit wenigen Ausnahmen energieärmer als die Metalle, das heißt, die freie Bildungsenthalpie ΔG^0_{298} der Reaktion: $m \text{ Me} + n \text{ X} = \text{Me}_m \text{X}_n^{**}$ ist fast immer negativ. Dies bedeutet: gleichgültig, ob die angenommene Metalloidverbindung, ein Oxyd oder Sulfid, also z. B. das Erz bzw. ein Zwischenprodukt, etwa ein Fluorid oder Chlorid ist, muß nach dem Massenwirkungsgesetz, wie immer auch die Reaktion geleitet wird, ein von Null verschiedener Rest der Metalloidverbindung im Metall verbleiben. Was die topologische Vermengung von „Metall“ und der Metalloid-haltigen-Phase betrifft, ist in diesem Zusammenhang auf das Mischungsverhalten der stark unedlen Alkalimetalle mit ihren salzartigen Halogeniden aufmerksam zu machen. Obwohl sich die beiden Komponenten bzw. Pseudokomponenten in ihrer Eigenschaft ganz wesentlich

*) Obige Unterteilung kennzeichnet die allgemeine Situation, indem naturgemäß bei den Isolaten auch intermetallische Phasen abgetrennt werden können. Ebenso ist keineswegs gesagt, daß die metalloidgehaltige Phase unbedingt einen weniger metallischen Charakter haben muß. So weisen viele Karbide eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die betreffenden Metalle auf. Demnach können die Metalloide in den Metall-Metalloid-Phasen metallisch maskiert werden. Mit anderen Worten, das Metalloid wird vom Normalzustand in einen energetisch höheren übergeführt. Sehr viel öfter, und zwar in Richtung zunehmender Elektronenaffinität, liegt jedoch eine Polarität im Sinne $\text{Me}^{(+)} \text{X}^{(-)}$ vor.

**) $\text{Me} = \text{Metall}$, $\text{X} = \text{Metalloid}$.

unterscheiden, gehen z. B. die Schmelzen von Kalium und Kaliumchlorid oberhalb des kritischen Punktes, von Cäsium und Cäsiumchlorid sogar ohne Mischungslücke homogen ineinander über (Abb. 1). Wenn auch unter Normalbedingungen wieder praktisch vollständige Entmischung eintritt, so weist dies nichtsdestoweniger auf eine gebietsweise innige Verschachtelung von „Metall“ und „Schlacke“ hin.

2. Jeder Reduktionsvorgang (z. B. durch Kohlenstoff oder Wasserstoff) gibt gleichzeitig Anlaß zur Ein-

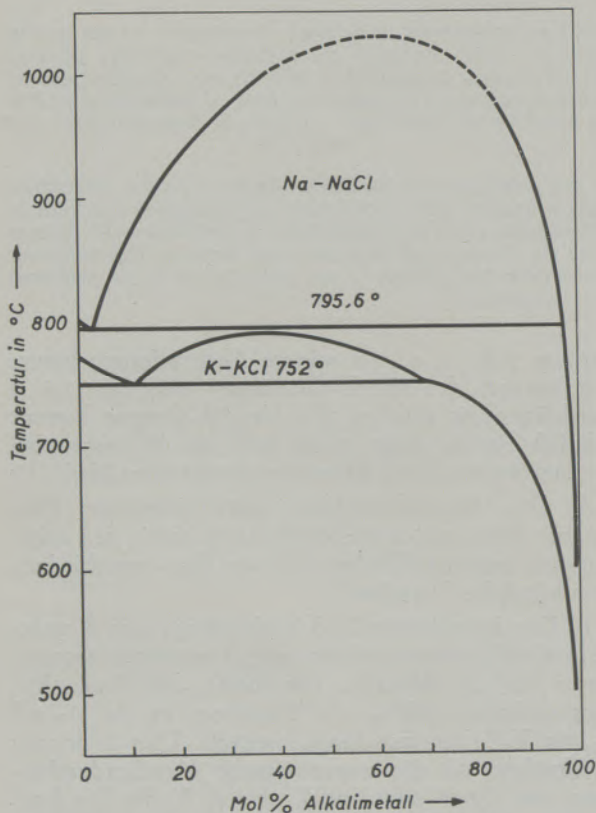


Abb. 1

Zustandsdiagramm der Systeme Na — NaCl, K — KCl
(Nach M. A. Bredig und Mitarbeitern, J. A. C. S. 77, 1955).

schleppung weiterer Metalloide. So ist eine Karbid- oder Hydridbildung die Folge. Die Metalloide des Erzes werden in gewissem Sinne nur durch andere verdrängt. Die Bildungsaffinität ΔG^0_{298} des im Stahl überaus wichtigen Zementits ist interessanterweise positiv; seine Bildung wird wegen der endothermen Reaktion erst bei hoher Temperatur begünstigt. Die Sachlage ändert sich aber sofort in Gegenwart von Mangan. Die isotypen Karbide Fe_3C und Mn_3C bilden nämlich eine Mischphase $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ und ΔG^0_{298} von Mn_3C ist stark negativ. Ähnliches gilt auch für die Bildung von $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ (Abb. 2). Freilich hat man im praktischen Fall mit der Energiebilanz aller an der Reaktion beteiligten Partner zu rechnen, was neben der Berücksichtigung der Verbindungs- und Mischphasenbildung die Kenntnisse der Aktivitäten in $[\text{Me(I)}, \text{Me(II)}]_m \text{X}_n, \text{Me}_m[\text{X(I)}, \text{X(II)}]_n$ usw. voraussetzt. Die Verwendung anderer

Reduktoren, wie Natrium, Magnesium, Kalzium, Aluminium, Silizium oder ihre Verbindungen untereinander, führt zu den entsprechenden Halogeniden oder Oxyden, z. B. NaCl , MgCl_2 und CaO bei der Titangewinnung, zu Silikaten bei der silikothermischen Magnesiumherzeugung, zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei allen aluminothermisch hergestellten Vorlegierungen, z. B. Ferrolegierungen oder bei der Desoxydation von Stählen.

3. Metalloide können auch charakteristische Legierungspartner oder Schutzschichtbildner sein. Denkt man nur an die wichtigsten Metalle, so ist es eigenartig genug, daß für technisches Eisen der Kohlenstoff, für P-Bronzen der Phosphor, für Aluminium der Sauerstoff bei der natürlichen Deckschicht und Silizium in der wichtigsten Aluminium-Gußlegierung von ausschlaggebender Bedeutung sind. Diese Reihe von Kuriositäten kann man beliebig fortsetzen, wie z. B. Stickstoff beim Nitrieren von Stählen, aber auch für die Schutzschichtbildung von Titan. Der Phosphor erweist in den äußerst korro-

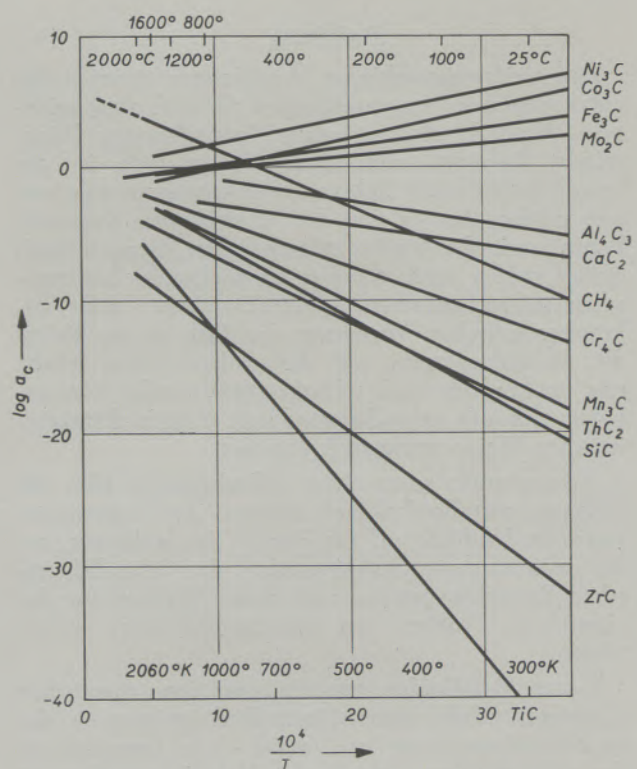


Abb. 2

Kohlenstoffaktivität in Abhängigkeit von der Temperatur als Maß für die Affinität bei der Karbidbildung

(Nach L. S. Darken und R. W. Gurry in Physical Chemistry of Metals, McGraw Hill Book Comp., Inc., N. Y., Toronto, London, 1953).

sionsfesten Nickelphosphiden (z. B. Ni_3P) seine hohe Nützlichkeit — dagegen ist der Schwefel im Nickel umso weniger geschätzt — und das Tellur hat bei Kupferlegierungen wertvolle Anwendung gefunden. Weitere typische Beispiele dieser Art sind die

rekristallisationshemmenden Zusätze von ThO_2 oder Al_2O_3 zu Wolfram, die Entwicklung von S. A. P. bzw. der Cermets (Metall-Keramik-Kombinationen).

4. Einschlüsse in Metall haben ihre Ursache ferner in Umsetzungen bei der praktischen Durchführung metallurgischer Prozesse, die mit der Grundreaktion selbst nichts zu tun haben. Das betrifft die Aufnahme von metalloidhaltigen Teilchen aus den Anlagen (Gefäße, Öfen, Wannen usw.) wobei kennzeichnend ist, daß meist keine Gleichgewichtsreaktionen bestehen, sondern ausgesprochen zeitabhängige Vermengungen. Dazu zählen die Operationen beim Abgießen, Umschmelzen u. ä., die meist mit einer zusätzlichen Luftaufnahme (Oxydation usw.) verbunden sind. Es mag sein, daß künftig durch verstärkten Einsatz der Vakuumtechnik in dieser Hinsicht ein Wandel eintreten wird.

5. Metalloid-haltige Phasen verbleiben schließlich oder bilden sich sogar während der verschiedenen Reinigungsverfahren durch Elektrolyse, Ausseigern, Zentrifugieren, Destillieren, Zonenschmelzen u. a., meist sind es wieder Fremdoxide.

B) Das Prinzip der chemischen Rückstandanalyse läßt sich dahingehend formulieren, daß an dem frei-

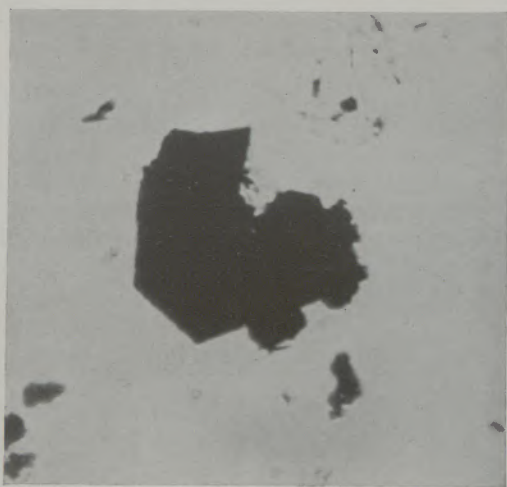


Abb. 3

Isolat aus Bodeneisen bei der Elektrokorund-Erzeugung

zulegenden Konstituenten, der fast immer in einer Metallmatrix feinverteilt vorliegt, erstens keine Änderung gegenüber seinem ursprünglichen Zustand erfolgen soll und daß zweitens keine stabilen Verbindungen gebildet werden dürfen, die Einschlüsse vortäuschen. Diese Forderungen sind leicht aufzustellen, aber nicht immer einfach zu erfüllen. Das Problem wurde bereits von G. Tammann genau formuliert und am Beispiel der Korngrenzsubstanz von reinstem Kadmium demonstriert. Löst man das Metall in HCl , so verbleiben feine, durchsichtige Oxydhäute, die aus Silikaten bestehen (2). Das Isolat aus einem Si-Ti-Al- und C-haltigen Bodeneisen von technischen Korundschmelzen, in 40prozentiger HF gelöst und mit verdünntem HCl gewaschen, stellt ein anderes

charakteristisches Beispiel dar (Abb. 3). Der im Mikroskop in Form hexagonaler Platten sichtbare, unmagnetische Rückstand erweist sich als Titankarbid, genauer als $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})_{1-x}$; die gut ausgebildeten Oktaederflächen deuten auf eine epitaxiale Verwachsung mit der Eisen-Legierung hin. Manche Residuen sind aus Eisen und seinen Legierungen verhältnismäßig einfach zu isolieren; dagegen bereitet z. B. die Erfassung des Oxydes in Aluminium sehr viel mehr Schwierigkeiten. Wohl liegt im Brom-Methanol ein für das Metall gut selektiv wirkendes Agens vor, doch zeigt sich, daß die Al-Ionen nachträglich wieder aufoxydiert werden können (3). Bei Anwendung der HCl -Methode konnte im Oxyd eingeschlossenes Metall gefunden werden. Zu wenig ist bekannt, wie weit bei den verschiedenen Lösungsmitteln das Oxyd gelöst oder was noch unangenehmer ist, z. B. mineralisiert — von einer sogenannten „röntgenamorphen“ Form in eine kristallisierte transformiert — werden kann. Die in Aluminium gefundenen Oxyde sind: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. dazu verwandte Al-Oxyde, amorphe Anteile, Quarz; in Mg-haltigen Legierungen MgAl_2O_4 (Spinell) (4).

Eine Systematik der Rückstandsgewinnung verlangt die Kenntnis der elektrochemischen Potentiale von Matrixelementen und Rückstandskonstituenten. Mit wäßrigen Elektrolyten besteht z. B. bei Mischphasen von vornherein kein Gleichgewichtszustand; partielles Lösen oder Resistenzgrenzen können die Folge sein. Die Auflösung ist nicht zuletzt vom Verteilungsgrad sowie von der Bildung schützender Komplexverbindungen maßgebend beeinflusst. Vielfach kann deshalb der heterogene Reaktionsablauf gar nicht vorausgesehen werden. Von Interesse scheint ferner die Frage zu sein, ob nicht bereits das Ablösen einer Kristallart, welche mit ihrer Umgebung epitaxial verwachsen ist, eine Veränderung des ursprünglichen Bestandteils bedeutet. So ist bekannt, daß die partielle Oberflächenenergie kleiner Teilchen (bei Ausscheidung) den Zustand der Legierung mitbestimmt. Die Tatsache, daß aus Legierungen gewonnene Isolate gelegentlich stark pyrophoren Charakter besitzen, kann als ein Hinweis dafür angesehen werden. Es sei hier auf das Beispiel von Raney-Nickel aufmerksam gemacht, bei dem das Aluminium quasi atomar aus dem sonst intakt bleibenden Ni-Gerüst herausgelöst wird. Auch aus Ti-Al-Phasen haben J. Cueilleon und C. Pascaud Aluminium mit Natronlauge herausgelöst (5).

Damit soll lediglich klargestellt werden, daß der mikroskopisch, z. B. im Schliff erkannte Konstituent nach Befreiung von der Matrix mitunter eine Wandlung mitmacht. Dies gilt noch mehr, wenn das Isolieren der Rückstände bei hohen Temperaturen, durch Waschen mit Metallschmelzen oder Destillation der Metallmatrix vorgenommen wird. Ein vorzügliches Beispiel der Rückstandsisolierung bei hochreinem Zink durch Destillation (thermisches Ätzen) gab kürzlich S. German (6). Die Methode des Isolierens hat auch für das präparative Arbeiten, wie z. B. beim Lebeau-Verfahren Bedeutung. So lassen sich Cr-Silikate bequem in einer Kupfermatrix nach aluminoo- oder silikothermischer Umsetzung darstellen. Durch

wechselweises Lösen mit HNO_3 und NaOH gelingt es dann, Cr-Silizid-Kristalle genügender Größe zu isolieren.

Physikalische Rückstandsanalysen bieten sich bei magnetischen oder spezifisch schweren oder harten Konstituenten an und führen vielfach in Kombination mit der chemischen Isoliermethodik zum Ziele.

Zur Struktur metalloidgehaltiger Phasen

Die Bildungsaffinität bzw. Stabilität der hier zu behandelnden Phasen spiegelt sich in ihrem struk-

turellen Aufbau und dem darin bestehenden Kräfte-spiel wider. Es soll nur auf charakteristische Züge eingegangen werden, zumal eine große Zahl der zu besprechenden Vertreter, nämlich Boride, Karbide, Nitride und Silizide der Übergangsmetalle sowie einige Oxyde zu den hochschmelzenden, harten Stoffen gehören, über deren Gesetzmäßigkeiten mehrfach berichtet wurde (7) (8) (9).

Bezüglich der oben genannten ersten Gruppe folgen wir der Darstellung von R. Kiessling über die Zwei- und Dreistoffe: Me-X bzw. Me(I)-Me(II)-X bzw.

Tabelle 1
Metallkarbide

1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	1b	2b	3b
KC ₈ KC ₁₆	CaC ₂	ScC(?)	TiC	V ₂ C VC	Cr ₂₃ C ₈ Cr ₇ C ₃ Cr ₃ C ₂ CrC ^{**})	Mn ₄ C Mn ₂₃ C ₆ Mn ₃ C Mn ₅ C ₂ Mn ₇ C ₃	Fe ₃ C Co ₃ C [*]) Ni ₃ C [*]) ε-Fe ₃ C Co ₂ C) Fe ₂₀ C ₉	—	—	—
			ZrC	Nb ₂ C NbC	Mo ₂ C MoC					
		MeC ₂ (La-Cp)	HfC	Ta ₂ C TaC	W ₂ C WC					

*) instabil; Cr₃C stabilisiert Co₃C durch Mischphasenbildung, Mn₃C bewirkt eine Stabilisierung bei Ni₃C.

***) Ein CrC wird gelegentlich in der Literatur erwähnt, jedoch ist es z. B. D. S. Bloom und N. J. Grant nicht gelungen, das Monokarbid herzustellen (12).

Tabelle 2
Metallnitride

Li ₃ N										
	Mg ₃ N ₂									
	Ca ₃ N ₂	ScN	TiN	V ₃₋₂ N(β) VN	Cr ₂ N(β) CrN	Mn-N(δ) Mn ₄ N(ε) Mn ₂ N(ζ) Mn ₃ N ₂ (η)	Fe ₁₆ N(α') Fe ₄ N(γ') Fe ₂ N(ε) Fe ₂ N(ζ)	Co ₃ N Co ₂ N	Ni ₃ N	Cu ₃ N
			ZrN	Nb ₂ N NbN	Mo-N(β) Mo ₂ N(γ) MoN(δ)					Ag ₃ N [*])
		MeN (La-Cp)	HfN	Ta ₃₋₂ N TaN(δ) TaN	W ₂ N					

*) explosibel, stark endotherm.

Me-X(I)-X(II). Die Frage der Identifizierung von Metallisolaten ist wohl in erster Linie mit den metallreichsten Phasen, aber nicht ausschließlich damit verknüpft, denn abgesehen von dem Umstand, daß die Metalloide meist sehr leichte Atome sind und daher gewichtsmäßig wenig, chemisch aber viel ausmachen, sind die metallreichsten Phasen nicht unbedingt die stabilsten. Die Tabellen 1 bis 4 offenbaren insofern eine Regelmäßigkeit, als die Anzahl der Karbidphasen vom Scandium bis Mangan zu- und dann wieder abnimmt. E. Parthé (10) konnte zeigen, daß die Karbide der ersten langen Periode noch andere interessante Regelmäßigkeiten beinhalten, wie z. B. die systematische Zunahme des Metallgehaltes, beginnend von KC_3 bis Mn_4C , während dann eine leichte Abnahme nach den instabilen Karbiden Co_3C und Ni_3C zu erfolgt. Kupfer hat keine Fähigkeit mehr, Karbide zu bilden.

Bei den meisten Karbiden, Nitriden und Hydriden trifft man, das gilt übrigens auch für viele Phosphide und Arsenide, einfache, aber keineswegs valenzmäßige Zusammensetzungen der Me-X-Phasen an, was sich auf Grund des Bauprinzipes (Einlagerungsstrukturen) erklären läßt.

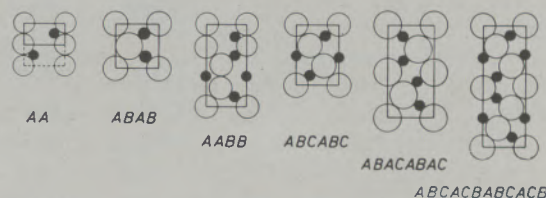
Besonders zahlreich sind die Borid- und Silizid-Phasen.

Karbide und Nitride

Die mit Abstand stabilsten Verbindungen sind die kubischen Monokarbide der 4a- und 5a-Gruppe mit der einfachen und außerordentlich weitverbreiteten Kochsalzstruktur. Bei der 6a-Gruppe beobachtet man bei Molybdän und Wolfram eine Verlagerung gegen Me_2C ; andererseits bevorzugen die Lanthaniden die MeC_2 -Phase*). Bei den Aktiniden, z. B. Uran, drückt sich dieser Sachverhalt in der Bildung einer Kohlenstoffauffüllung des Monokarbid UC_{1+x} aus, während beim Titan- und Vanadin-Monokarbid die Defektstrukturen gemäß TiC_{1-x} , VC_{1-x} geläufig sind. Das Leitprinzip im Aufbau einer großen Klasse der Me-X-Phasen mit relativ kleinem Radienverhältnis $r_X : r_M$ wurde bereits früher erläutert (7); es sei hier ergänzt durch die Abb. 4, welche eine noch umfassendere, einheitliche Darstellung des vorliegenden Strukturmaterials gestattet. Diese Typen sind ferner charakteristisch für eine Anzahl weiterer Vertreter, bei welchen nicht alle Metalloidpositionen besetzt werden, z. B. der ABAB-Typ für V_2C , Nb_2C , Ta_2C , Mo_2C , W_2C , ϵ - Fe_3C , Co_3N , Ni_3N usw. Ebenso gehört beispielsweise Mn_4N in die Gruppe ABCABC usw. Wie man aus Tab. 5 sieht, beschränken sich die Vertreter keineswegs auf die ausgesprochen kleinen Metalloide allein. Es besteht vielmehr ein Übergang vom metallischen Trägergitter zur dichtgepackten Anionenstruktur.

Von entscheidender Bedeutung für das Problem der Rückstandsidentifizierung ist aber neben der Kenntnis der strukturellen Daten der Me-X-

Phasen das gegenseitige Verhalten derselben untereinander, weil mit einer Mischphasenbildung eine quasi beliebige Mannigfaltigkeit der charakteristischen Abstände im Linienmuster einhergeht. Diese gegenseitige Mischbarkeit wurde im Falle der kubischen Monokarbide und ähnlich gebauter Phasen (s. w. u.) der 4a- bis 6a-Gruppe ausführlich studiert (11). Vollkommene Mischreihen ergeben sich bei Isotypie, wenn die Volumbedingung nach Hume-Rothery erfüllt ist. Derartige Untersuchungen dehnte man



B 8	NbN(II)	NbN(IV)	TiC	NbN _{0.9} O _{0.1}	MoC
WC, γ -MoC		γ' -MoC	s. Tab. 5		
NbN, WN					
TaN(δ), MoN					
(Ti _{0.7} Co _{0.3})N					

Abb. 4

Lagerung der Bausteine im charakteristischen Schnitt von verwandten Einlagerungsgittern. Leere Kreise — Metalle, volle Kreise — Metalloid

neuerdings auch auf die Karbid-Zweistoffe der 4a- bis 6a-Gruppe mit UC aus und fanden einen lückenlosen Übergang bei UC — ZrC, UC — TaC und UC — NbC; ferner stellt man eine merkliche Löslichkeit von VC, eine geringe von TiC, WC, Mo_2C und Cr_3C_2 (12) im Uranmonokarbid fest (13). Die lückenlose Mischreihe mit ZrC — NbC überrascht weniger, sind doch γ -U — Zr bzw. — Nb in jedem Verhältnis mischbar und Kohlenstoff bildet die gleiche vermittelnde Komponente. Dagegen ist γ -U — Ta nicht lückenlos mischbar. Das Verhalten der Reinkomponenten z. B. Me(I)-Me(II) läßt jedoch nicht immer einen Schluß für jenes der entsprechenden Verbindungen Me(I)-Me(II)-X zu, wie bei den Phosphiden gezeigt werden soll. Bezogen auf das jeweils kleine isotype Gitter genügen bei den Kombinationen mit UC die Monokarbide ZrC, HfC (nicht geprüft), NbC und TaC der Volumbedingung, TiC und VC jedoch nicht. Weitere Einzelheiten sind einer vor kurzem erschienenen Arbeit zu entnehmen (13).

Mit größer werdendem Radienverhältnis $r_X : r_M$ werden die Strukturen nicht nur mannigfaltiger, sondern auch komplizierter, wie es das bekannte Beispiel des Zementits beweist. Der Kohlenstoff ist dann kein so typischer Lückenbaustein mehr. Nichtsdestoweniger ist bei geringen Mengen Kohlenstoff, etwa im Austenit, die Besetzung der oktaedrischen Lücken noch möglich, wie überhaupt der Übergang von der einfachen zur komplexen Architektur sich allmählich und vermittelnd vollzieht, denn Cr_3C_2 beispielsweise, in dem bereits C-C-Ketten als charakteristisches Bauelement auftreten, ist noch

*) Der Unterschied zwischen der Kochsalzstruktur und dem CaC_2 -Typ ist geringfügig. In der MeC_2 -Phase tritt an die Stelle eines Kohlenstoffatoms eine C_2 -Partikel.

Tabelle 3
Boride der Übergangsmetalle*)

	Ti ₂ B	V ₂ B(?)	Cr ₅ B ₃	("Mn ₂ B")	Fe ₂ B	Co ₂ B	(Ni ₃ B)
	TiB	VB	(Cr ₃ B ₂)	Mn ₂ B	FeB	CoB	Ni ₂ B
	TiB ₂	V ₃ B ₄	CrB	MnB			Ni ₃ B ₂
	Ti ₂ B ₅	VB ₂	Cr ₃ B ₄	Mn ₃ B ₄			NiB
			CrB ₂				
YB ₆	ZrB	Nb-B (β, β')	Mo ₂ B		Ru ₂ B	Rh ₂ B	Pd ₃ B ₂
	ZrB ₂		Mo ₃ B ₂		RuB	RhB	
	ZrB ₁₂	NbB	MoB		Ru ₂ B ₃	RhB ₂	
		Nb ₃ B ₄	MoB ₂		RuB ₂		
		NbB ₂	Mo ₂ B ₅				
MeB ₄ MeB ₆ (La-Cp)	HfB	Ta _m B _n	W ₂ B		OsB	Ir ₃ B ₂	PtB
	HfB ₂	Ta ₂ B	WB		OsB ₂	IrB	
		TaB	W ₂ B ₅			IrB ₂	
		Ta ₃ B ₄					
		TaB ₂					

*) Im wesentlichen nach R. Kiessling.

merklich in TiC löslich. Mn₄C, im übrigen auch Fe₄N bzw. Mn₄N, die gleich gebaut sind, können sogar wieder durch das Einlagerungsprinzip erfaßt werden. Auch besteht eine kubische Einlagerungsphase (Fe, Cr)₂C, sowie das metastabile ε-Fe₃C mit einer hexagonal dichten Me-Packung. Ausführliche Arbeiten darüber, besonders über das „Hägg-Karbid“, Fe₂₀C₉, wurden von K. H. Jack (14) veröffentlicht.

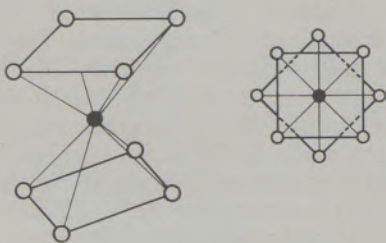


Abb. 5

Koordinationsfigur des Kohlenstoffs in Karbiden für K.Z. = 8.

Die Koordinationsfigur des Kohlenstoffs ist nicht mehr so symmetrisch wie bei den Einlagerungstypen, doch ist bei der Zementit- und auch bei der Cr₇C₃-Struktur die Umgebung eines Oktaeders oder dreiseitigen Prismas noch immer erhalten. Interessant vom Standpunkt der Rückstände in Stählen sind die Mischphasen (Fe, Cr)₇C₃ und (Cr, Mn)₇C₃. Eine Erhöhung der K. Z. auf 8 tritt bei Cr₂₃C₆ auf, ein Typus, der seinerseits zu den Doppelkarbiden (Cr, Fe, Mn, Co)_{23-x}(Mo, W)_xC₆ (x max. 2) führt. Die Koordinationsfigur des Kohlenstoffs geht aus Abb. 5

hervor. Daneben sind die Karbide Cr₂₃C₆ und Cr₇C₃ mit den entsprechenden Mangan- und Eisenkarbiden isotyp, während Mn₃C lückenlos zum Zementit überleitet.

Die Bindungsstärke Metall-Kohlenstoff nimmt in der Folge Fe, Co und Ni ab, so daß wenige oder gar keine C-reichen Phasen bestehen. Neben der möglichen Mischphasenbildung tritt aber auch die Umsetzung zum jeweils stabileren Karbid in Konkurrenz, was ebenfalls eine Funktion der Bindungsstärke ist. So liefert eine Untersuchung über die Verteilung der Legierungselemente Cr, Mo und W zwischen Zementit und Ferrit die Werte 28:8 und 2, d. h. mit steigender Atomnummer fällt hier die Bindung Me-C ab. Demnach reagiert auch Cr + WC zu Chromkarbid und Wolfram, wie man unmittelbar aus der Affinität erkennt. Auch mit zunehmender Ordnungszahl in derselben Periode nimmt z. B. von Chrom zu Kupfer die Bindung Me-C ab. Selbstredend sind derartige Aussagen in den auf Grund der klassischen thermischen oder thermodynamischen Analyse ermittelten Ergebnissen enthalten. Vielfach fehlen aber solche vollständigen Angaben besonders dann, wenn es sich um Vielstoffe handelt. Auch ist häufig die Existenz metastabiler Phasen nicht genügend berücksichtigt.

Die typischen Doppelkarbide, wie etwa Fe₃W₃C, isoliert aus der Metallmatrix W-legierter Stähle, zählen zu den ersten Beispielen einer chemischen Rückstandsanalyse überhaupt. Nach den sehr eingehenden Untersuchungen von K. Kuo (15) über diese η-Karbide, für die zwei ungleich große, auf kristallographisch nicht gleichwertigen Plätzen sitzende Metallatome kennzeichnend sind, gibt es nur die in

Abb. 6 gezeigten Kombinationen. Sie werden durch Mischphasenbildung beträchtlich erweitert. Das System der Verbindungslinien verrät zweifellos wieder eine Regelmäßigkeit. Das Bindungssystem Me(I)-C bzw. Me(II)-C muß verschieden, aber nicht allzu ungleich sein, damit ein Doppelkarbid stabilisiert wird. Die Kohlenstoffumgebung entspricht wiederum einer oktaedrischen. Ein genaues Studium der η -Karbide $Fe_{4-3}W_{2-3}C$, allgemein Me_6C ergab eine Aufschlüsselung in die η_1 -, η_2 - usw. Karbide.

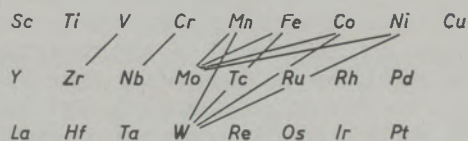


Abb. 6

Metallkombinationen in η -Karbiden (nach K. Kuo, loc. cit.)

K. Kuo fand, daß sich das η_1 -Karbonid $[Me(I)_3Me(II)_3C]$ von der η_2 -Phase $[Me(I)_2Me(II)_4C]$ strukturell etwas unterscheidet. In Mischphasen vom η_2 -Typ entsteht z. B. $Ni_2(Ti, Ta)_4C$ aber nicht $(Ti, Ni)_2Ta_4C$. In Vitallium-Legierungen fand W. Epprecht (9) Misch-Doppelkarbide von der Form $(Cr, Co, Ni)_3W_3C$, in Cr-Co-Ni-Mo-Legierungen solche gemäß $(Cr, Co, Ni)_3Mo_3C$. Größenfaktor sowie die Bindungsstärke Me-C

führen zu einer sehr feinen Differenzierung der Doppel- und Mehrfach-Karbide. Die sogenannten ternären η -Karbide wie $(V, Fe)_3Ta_3C$, $(Cr, Fe)_3Ta_3C$ oder $(V, Ni)_3Ta_3C$ vermitteln gewissermaßen zwischen den einzelnen Bausteinen der Doppelkarbide.

P. Rautala und J. Norton (16) konnten schließlich noch andere Doppelkarbide ($Co_3W_6C_2$ und $Co_3W_{10}C_4$) beobachten. Interessant ist die Isotypie von Fe_3W_3C mit Doppeloxyden der Idealformel $Me_3Ti_3O_3$, bei welchen Me entweder Mn, Ni oder Cu sein kann.

Ebenso wie die Mischsysteme Me(I)-Me(II)-C (z. B. $(Nb, Ta)_2C$) bestehen auch sehr viele von der Art Me-X(I)-X(II), wie z. B. bei den isotypen Karbonitriden. Bei Kombinationen zweier nicht isotyper, homöotekter metalloidhaltiger Phasen kann man erwarten, daß auf der Seite der kubischen Phase eine ungleich größere Löslichkeit besteht als in der niedriger symmetrischen. Die weitgehende Ähnlichkeit des Aufbaues und Bindungstyps von Karbiden und Nitriden, ja selbst von Oxyden dokumentiert sich im gegenseitigen Verhalten, nämlich in der Existenz von Mischphasen wie z. B. bei $Ti(C, N, O)$, $Co_2(C, N)$ oder $(Mn, Fe)_4(C, N)$. Die kubischen Monokarbide und Mononitride sind bei Einhaltung der Volumbedingung stets lückenlos mischbar (17). Ein weiteres, neues Beispiel wurde von G. Brauer und R. Lesser (18) beim lückenlosen Übergang von $Nb_2C - Nb_2N$ gefunden.

Wie bei den Karbiden ist auch bei den Nitriden das formale Bauprinzip der Einlagerung in das

Tabelle 4
Silizide der Übergangsmetalle

	Ti_5Si_3 ($TiSi$)	V_3Si V_5Si_3 VSi_2	Cr_3Si Cr_5Si_3 $CrSi$ $CrSi_2$	Mn_3Si Mn_5Si_3 $MnSi$ $MnSi_2$	Fe_3Si Fe_5Si_3 $FeSi$ $FeSi_2$	Co_2Si $CoSi$	Ni_3Si Ni_5Si_2 Ni_2Si Ni_3Si_2 $NiSi$ $NiSi_2$
	Zr_2Si $Zr_4Si_3^*)$ $Zr_6Si_5^*)$ $ZrSi$ $ZrSi_2$	(Nb_4Si) $NbSi_2$	Mo_3Si Mo_5Si_3 $MoSi_2$		Ru_3Si_2 $RuSi$ Ru_2Si_3	Rh_3Si_2 $RhSi$ $Rh_2Si_3(?)$	$PdSi$
$MeSi_2$ (La-Cp)		$Ta_{4,5}Si$ Ta_2Si Ta_5Si_3 $TaSi_2$	W_3Si_3 WSi_2	$ReSi_2$	Os_2Si_3 $OsSi_2$	Ir_3Si_2 $IrSi$ Ir_2Si_3 $IrSi_3$	$Pt_2Si(?)$ $PtSi$

*) Nach H. Nowotny, B. Lux u. H. Kudielka, T 1-Phase

metallische Trägergitter vorherrschend, wobei lediglich verschiedene Folgen für das ebene Bauelement der dichten Metallschicht auftreten (Abb. 4). Das N-Atom ist wohl kleiner als das C-Atom, doch macht sich hier die stärkere Elektronenaffinität und damit Elektronegativität bemerkbar, was sich wiederum in einer Tendenz auf eine Vergrößerung des Metalloidsbausteins infolge Anionenbildung des Stickstoffes äußert. Mit zunehmender Atomnummer wird innerhalb einer Periode die Stabilität der Nitride von Mangan oder Nickel wieder geringer. Wie die meisten Karbide der Übergangselemente, mit welchen die isotypen Nitride bei Vorliegen der Volumbedingung in jedem Verhältnis mischbar sind, haben sie metallischen Charakter; nicht hingegen die Nitride der Alkali-, Erdalkali- bzw. der 2b- und 3b- Gruppe. Eine Verknüpfung dieser mit den metallischen erkennt man aber noch in der partiellen Löslichkeit von Li_3N und Cu_3N in Ni_3N .

In den Nitriden des Fe, Co und Ni zeigt sich weitgehend die dichte Metallpackung erhalten, doch fand K. H. Jack (19), daß der Stickstoff bereits mehr als der Kohlenstoff dazu neigt, geordnete Plätze einzunehmen als statistische Verteilung anzustreben. Bemerkenswert ist auch die Stabilisierung der Kochsalzstruktur von NbN und TaN durch geringe Mengen von Sauerstoff, z. B. gemäß $\text{NbN}_{0,9}\text{O}_{0,1}$ (20). Im Gegensatz zu den Karbiden existieren auch Cu_3N und Ag_3N , wobei letzteres wieder als kubisch dicht gepacktes Metallträgergitter mit Stickstoff in der Oktaederlücke aufgefaßt werden kann (21). Von den Nitriden der 2a- und 2b-Gruppe sind die strukturellen Daten meist längst bekannt. So besitzt — um nur zu erinnern — Mg_3N_2 bereits eine typisch ionogene Struktur (N^{3-} -Ionen), die eng mit dem Flußspattyp in Relation steht oder das aus Stahl oft isolierte AlN die einfache Wurtzitstruktur mit der K. Z. 4. Es bestehen bei diesem schon wegen der ausgeprägten homöopolaren Bindung weniger Brücken zu den anderen Nitriden oder Karbiden, weshalb auch die Mischphasenbildung seltener in Erscheinung tritt. Bei den typisch oder vorwiegend homöopolar gebundenen Gittern wie AlN verlangt der Austausch auch die Erfüllung der jeweils gerichteten Elektronenpaarbindung. An die Nitride der Metalle der 1a-, 2a-, 2b-, 3b-Gruppe schließen sich strukturell auch die Phosphide und Arsenide an, z. B. das zu Mg_3N_2 isotype Mg_3P_2 .

Isotype Nitride, z. B. alle kubischen MeN mit entsprechender Volumsbedingung, sind wieder weitgehend mischbar; V_2N — Nb_2N — Ta_2N bilden lückenlose Mischreihen. Aber auch in Fe_4N kann Nickel in erheblichen Mengen eingebaut werden; (Fe, Ni) $_4\text{N}$ (22). N. Schönberg hat ferner den Austausch von Ta mit (Ti-Ni) in TaN-Phasen studiert (23).

Boride, Silizide und Germanide

Die Boride gehorchen schon viel seltener dem Einlagerungsprinzip, das aber noch in $\text{TiB}^*)$ und ZrB besteht. Bauelemente sind, wie schon früher ausge-

führt, im wesentlichen B-Ketten, -Doppelketten, -Netze und bei B-reichen Boriden dreidimensionale Netzwerke. Die Höchstzahl der Bindigkeit scheint bei 5 zu liegen, gemäß der Hume-Rothery 8-N-Regel (8).

Die Silizide nehmen insofern eine Schlüsselstellung ein, als sie eine Verbindung zu den kleinen Metalloiden B, C, N und O herstellen, aber auch zu den große Metalloide enthaltenden Phasen, den Germaniden, Phosphiden, Arseniden, Sulfiden, Seleniden usw. strukturell vermitteln. In manchen Belangen schließen sie sich an die echten Metallphasen an, die vorzugsweise durch die Elektronenkonzentration — Valenzelektronenkonzentration bzw. durch eine Ortskorrelation der Elektronen — regiert werden. Da eine zusammenfassende Darstellung über den Silizidaufbau vor kurzem gegeben wurde (24), beschränken sich die folgenden Überlegungen in erster Linie wieder auf neuere Ergebnisse. Die bezüglich der Stabilität mit den Monokarbiden vergleichbaren Phasen sind vor allem die Disilizide mit einem ziemlich einheitlichen Strukturprinzip sowie die Me_5Si_3 -Phasen. Sowohl das Mischungsverhalten von

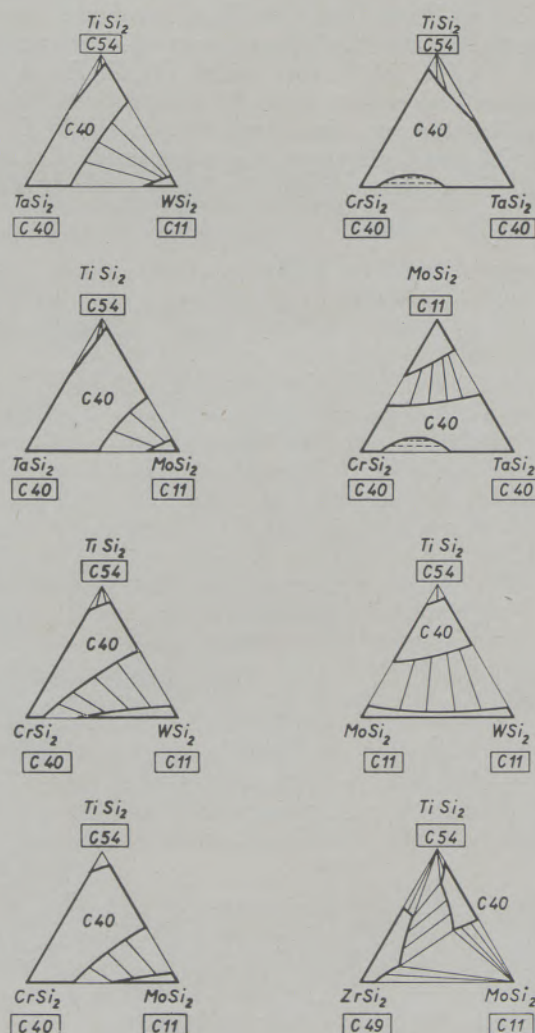


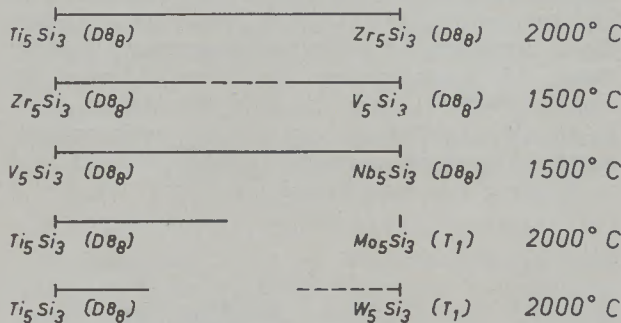
Abb. 7

Pseudo-Dreistoffsysteme von Disiliziden (Temperaturschnitt)

*) Für TiB wird allerdings auch der Zinkblende-Typ vorgeschlagen

Disiliziden wie das der Me_5Si_3 -Phasen wurde eingehend geprüft (Abb. 7 und 8).

Interessant ist nun die Bildung verschiedener Strukturen bei Me_5Si_3 , deren Auftreten in mehr oder weniger systematischer Weise von der Gegenwart geringster Mengen von Metalloiden abhängt, wie die Abb. 9 für Zr-Si-C veranschaulicht. Die durch B, C, N und O stabilisierte ternäre Struktur (DB_8) leitet sich vom Haupttyp aller $Me_{1+x}X_{1-x}$ -Phasen, der NiAs-Struktur, her, die mit ihren Varianten in weit über 100 Zweistoffverbindungen vorkommt



T 1 Reinsilizid
 DB_8 durch B, C, N, O stabilisierte Me_5Si_3 -Phase.

Abb. 8

Mischungsverhalten der Me_5Si_3 -Phasen

(Abb. 10). Dagegen lehnen sich die beiden mit T 1 und T 2 benannten Phasen etwas an die Gruppe der Polyflußspate an, von welchen z. B. Zr_2Si und Ta_2Si die einfachen Typen ($CuAl_2$ -Struktur) darstellen. Die Stabilisierung der ternären $Me_5Si_3(X)$ -Phase erfolgt leicht in der 4b-, am schwersten in der 6b-Gruppe, ferner in der Reihenfolge C, B, N und O. In diesen ternären Phasen tauscht das Metall mit Silizium, Silizium seinerseits mit Kohlenstoff aus. Ähnlich dürften auch die Verhältnisse bei Me-Si-N und Me-Si-O sein, die bisher noch nicht daraufhin durchgerechnet wurden. Besonders interessant ist der Austausch von Silizium und Bor, der sich in manchen

Isotypien zu erkennen gibt. Bei Nb- und Ta-Siliziden tauschen Si und B im T 1- und T 2-Typ aus. Wir fanden entsprechende ternäre Phasen T 2 bei Mo-Si-B und W-Si-B gemäß $Mo_5(Si_{1/3}, B_{2/3})_3$ und $Mo_5(Si_{1/2}, B_{1/2})_3$ (25) sowie auch bei V-Si-B. Beim Chrom besteht offensichtlich nur das reine Cr_5B_3 . Eine geschlossene Gruppe mit einer systematischen Verschiebung des Verhältnisses B : Si zeichnet sich ab. Tabelle 6 zeigt eine Zusammenstellung der Me_5Si_3 -Phasen, worin auch Germanide mit aufgenommen wurden. Der Lavesquotient

$$\frac{2 d_{MeSi}}{d_{MeMe} + d_{SiSi}}$$

liegt vergleichsweise zu T 1 und T 2 bei den DB_8 -Phasen durchwegs tiefer und deutet auf einen stärker von der metallischen Natur abweichenden Bindungstyp. Der leichte Einbau von N und O in der DB_8 -Struktur wird so verständlich. Der stabilisierende Einfluß von unter Umständen außerordentlich geringen Mengen an Metalloiden wirft die Frage auf, ob nicht für viele sogenannte intermetallische Phasen ähnliches gilt. Tatsächlich fand N. Schönberg Suboxyde (s. w. u.), die früher metallischen Phasen zugeschrieben waren, z. B. „ W_3O'' “, $(Mo, Zr)_3O$, früher β -Wolfram bzw. Mo_3Zr .

Über Doppelboride von der Form $Mo_2(Fe-Ni)B_2$ und $Mo_2(Fe-Ni)B_4$ berichten R. Steinitz und I. Binder (26).

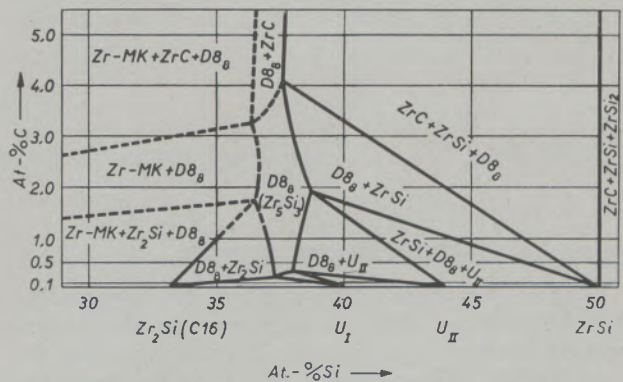


Abb. 9

Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm: Zr - Si - C

Tabelle 5

Metalloiddphasen mit B 1-Typ

Mg, Ca, Sr, Ba — O, S, Se, Te					
ScN	Ti, Zr — O, N, C, B	V, Nb — O, N, C	CrN	Mn — O, S, Se	Fe, Co, Ni — O
La, Ce, Pr, Nd — N, P, As, S, Se, Te	Ta — O, C				
Eu — S, Se, Te	Yb — Se				
Th — O, N, C, S, P, Ge	U — O, N, C, S, P, As	Np, Am — O			
		Pu — O, N, C, S			

Tabelle 6
Metalloid-stabilisierte Me_5X_3 -Phasen

Metall	Reine Silizide		D8 _s -Phasen			
	T 1	T 2	B	C	N	O
Ti					+	?
Zr			+	+	+	+
Hf						
V	+	+	+	+	+	-
Nb	+	+	+	+	+	-
Ta	+	+	+	+	+	-
Cr	+		+	+	-	-
Mo	+	+	-	+	-	-
W	+	+	-	+	-	-

Metall	Reine Germanide		D8 _s -Phasen			
	T 1	T 2	B	C	N	O
Ti					+	?
Zr					+	?
Hf						
V						
Nb	+				+	
Ta	+	+			+	
Cr	+					
Mo	+					
W						

*) Mit Bor.

Phosphide und Arsenide

Von H. Nowotny (27) wurde auf die Regelmäßigkeit hingewiesen, daß in Legierungen der Übergangsmetalle mit der 5b-Gruppe die Zusammensetzung der metallreichsten Phase Me_4N , Me_3P , Me_2As , $MeSb$ ist, während seltener eine Verbindungsbildung mit Bi besteht. Auch auf die mögliche Deutung des Aufbaues im Sinne von Einlagerungsphasen bei den größeren Metalloiden wurde früh aufmerksam gemacht (28). Tabelle 7 zeigt die metallreichen Phosphide, unter welchen die vielen Me_3P -Vertreter auffallen, während die meist stabilere Me_2P -Phase seltener ist. Die erst kürzlich von B. Aronsson (29) ermittelte Me_3P -Struktur hat manche Ähnlichkeit mit dem oben angeführten T 1-Silizidgitter. Diese Me_3P -Phase vermittelt über einen weiten Bereich und die Mischphasenbildung ist sehr ausgedehnt (Abb. 11). Selbst die an sich nicht isotype Cu_3P -Phase mischt sich weitgehend mit Ni_3P . Allerdings kommt der metallische Charakter viel stärker zum Vorschein als bei den analogen Nitriden. Die Me_2P -Phasen sind ebenfalls isotyp bis auf Co_2P , das jedoch nur eine gegenüber Fe_2P leicht verwackelte Struktur besitzt. Dies drückt sich in der weiten Mischbarkeit von

Ni_2P — Co_2P aus, die bis 80 Mol % Co_2P reicht, wie S. S. Hsu, P. N. Yocom und T. C. C. Cheng fanden (30). Ein gewisser Anschluß an die Einlagerung von Phosphor in eine ziemlich dichte Metallpackung ist noch gegeben, obwohl die Koordinationszahl des Metalloidatoms auf 9 anwächst. Der Phosphor hat noch stärker als Stickstoff die Neigung, sich auf bestimmten Gitterplätzen festzusetzen.

Interessant ist das System Mn-Fe-P. Die Metalle gehen bei hoher Temperatur lückenlos über, ebenso Mn_2P - Fe_2P , doch zeigen die dazwischenliegenden, ebenfalls isotypen Mn_3P - und Fe_3P -Phasen trotzdem eine Mischungslücke. Der Befund (31), der später von R. Vogel und J. Berak (32) auf Grund einer vollständigen Ermittlung des Zustandsdiagramms bestätigt wurde, ist bemerkenswert. Im Mittelfeld wird die $(Fe, Mn)_3P$ -Phase durch das Feld $(Fe, Mn)_2P + \gamma$ -Fe-Mn-MK abgelöst. Es zeigt sich bei zweiparametrischen Strukturen das anomale Verhalten dadurch, daß z. B. die Achsenverhältnisse c/a von $(Fe, Mn)_3P$

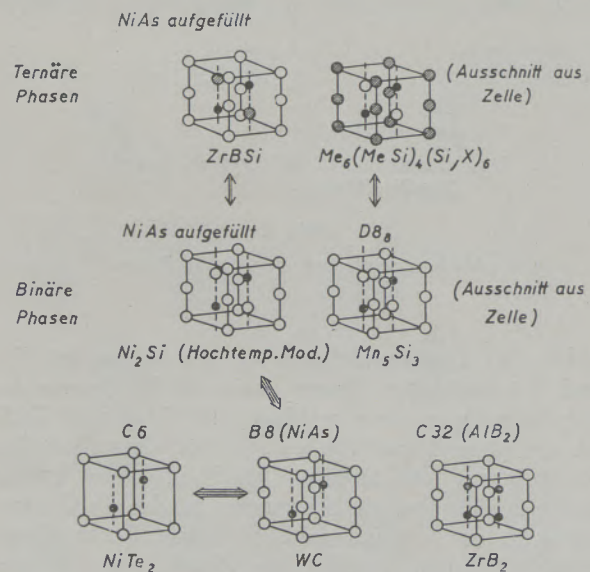


Abb. 10

Der NiAs-Typ und die daraus abgeleiteten Strukturen
(nach E. Parthé, priv. Mitt.)

einerseits und $(Mn, Fe)_3P$ andererseits nicht zueinander, sondern auseinander streben. Der chemisch sehr resistente Charakter der Me_2P -Phasen ist auch den Me_2As -Phasen eigen. Die Monophosphide und -arsenide der Übergangsmetalle gehören zur NiAs-Klasse (Abb. 10). Die Phosphide der stark unedlen Metalle und der sogenannten Metamalle (2b-, 3b-, 4b- und 5b-Gruppe) sind valenzmäßig aufgebaut, die ersteren mehr salzartig, wie LaP und $LaAs$ mit Kochsalzstruktur, oder sie schließen an die homöopolar gebundenen Strukturen wie AlP , $AlAs$, heute als (III, V)-Verbindungen bezeichnet, mit Zinkblendetyp (K.Z. 4) an. Typische Doppelphosphide scheinen bis jetzt nicht gefunden worden zu sein. Über Phosphid-Metalloid-Phasen wurden erst vor kurzem neue Ergebnisse bekannt. So gibt es metallreiche Phosphor

und Sauerstoff enthaltende Phasen vom Typ Ti_3PO_2 (Zr_3PO_2), die sich wieder von der Kochsalzstruktur herleiten (Austausch von P- und O-Anionen) (33). Interessant sind die von R. Juza und W. Uphoff (34) gefundenen lückenlosen Mischreihen in den valenzmäßigen Flußspat-Phasen: $Li_5SiP_3 - Li_2S$ oder $Li_5SiAs_3 - Li_2Se$, $Li_7VP_4 - Li_2S$, $Li_7VAs_4 - Li_2Se$ und ähnliche. Allerdings besitzen diese Phasen bereits starken Salzcharakter.

Oxyde und Sulfide

Das Gebiet der Chalkogenide ist so groß, daß nur ganz wenige Beispiele auf ihren strukturellen Gehalt erörtert werden können. Längst bekannt sind die vielen MeO-Phasen mit Kochsalzstruktur, die für eine bedeutende Gruppe (vgl. etwa Tab. 5) charakteristisch ist. Man sieht zunächst, daß gewissermaßen die kubisch dichte Packung der Sauerstoffanionen ein (allerdings geladenes) Trägergitter bildet, in dessen oktaedrischen Lücken die Metallionen liegen. Tatsächlich sind die Defektstrukturen $Me_{1-x}O^+$ ganz analog denjenigen bei den Einlagerungsgittern; indes dürfte das Bindungssystem sehr viel differenzierter sein und einen vollkommenen Übergang von der rein polaren Struktur mit nichtmetallischem Charakter zu solchen mit merklich metallischen Eigenschaften gestatten wie schon früher gezeigt wurde (7). Mit dem Valenzprinzip rückt gleichzeitig die stärker heteropolare Bindung und deren Gesetzmäßigkeit in den Vordergrund, d. h. das Anziehungspotential folgt dem Faktor: Z^2e^2/r .

$\alpha-Al_2O_3(Ti_2O_3, V_2O_3)$ kann als rhomboedrisch verzerrte Abart des B1-Typs aufgefaßt werden. ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 und UO_2 haben Flußspat- oder eine dazu nahe verwandte Struktur. Das Gitter von La_2O_3 hängt ebenfalls eng damit zusammen, was durch anomale Mischreihen, wie $CeO_2 - La_2O_3$ bewiesen wird. TiO_2 und SnO_2 gehören zum Rutiltyp, wo die K. Z. bereits auf (6,3) gegenüber (8,4) beim Flußspatgitter abfällt. SiO_2 ist durch die meist räumliche Vernetzung tetraedrischer SiO_4^{4-} -Gruppen ausgezeichnet K. Z. (4,2). Eine theoretische Behandlung der Oxyde vom Standpunkt des elektrostatischen Feldes wurde von A. Dietzel (35) gegeben.

Das gegenseitige Verhalten solcher Oxydsysteme läßt sich wiederum zwanglos vom kristallchemischen Standpunkt aus deuten. Isotype Strukturen mit nicht zu verschiedenen Gitterkonstanten bilden lückenlose Mischreihen wie etwa: $MgO - NiO$ oder $MgO - CoO$. Die Volumsbedingung ist hier gut erfüllt, so daß die „zweiwertigen“ Ionen einander vollkommen ersetzen. Die Gleichwertigkeit ist auch beim statistischen Austausch ungleicher Ladungen wie von Li^+ und Fe^{3+} in $LiFeO_2$ gewährleistet. Im übrigen liegt beim MgO schon kein reiner heteropolarer Typ mehr vor und dasselbe dürfte auch von NiO und CoO gelten. Nicht lückenlos mischbar sind isotype Monoxydpaare, wie $MgO-CaO$, $MgO-SrO$, $MgO-BaO$, bei denen die Volumsbedingung gerade erfüllt oder überschritten wird: sie liefern deshalb eutektische Systeme, weil der Lösungszustand von MgO beispielsweise in der SrO -Schmelze ähnlich sein wird

Tabelle 7

Einige metallreiche Phosphide mit bekannten Strukturen

Li_3P	Be_3P_2											
Na_3P	Mg_3P_2											
			Ti_3P	V_3P	Cr_3P	Mn_3P	Fe_3P		Ni_3P	Cu_3P	Zn_3P_2	GaP
			TiP	VP	(Cr_2P) CrP	Mn_2P MnP	Fe_2P FeP	Co_2P CoP	Ni_2P			
			$Zr_{2-3}P$		Mo_3P				Rh_2P		Cd_3P_2	InP
			ZrP	αNbP	MoP							
		*		βTaP	W_3P				Ir_2P			
					WP							

*)

LaP	CeP	PrP	NdP
	Th_4P_3		U_3P_4 UP

wie der von SrO in der MgO-Schmelze und außerdem wegen der Isotypie im festen Zustand eine ähnliche Aktivität bestehen wird. Schließlich sei noch der lückenlose Übergang von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 bzw. Ti_2O_3 erwähnt. Lückenlos mischbar sind vermutlich $\beta\text{-ZrO}_2$ — $\beta\text{-HfO}_2$. ZrO_2 wird nur durch MgO bzw. CeO_2 im Flußspat-Typ stabilisiert. Ebenso dürften die Systeme mit CeO_2 und UO_2 bzw. ThO_2 ausgedehnte homogene Mischkristallbereiche ergeben. Bei sehr vielen Oxydkombinationen treten intermediäre Phasen Me(I)-Me(II)-O auf. Sehr stabile singuläre Phasen liegen bei SrZrO_3 , SrHfO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 u. a. vor, die im Perowskit-Typ kristallisieren. Dieser vermittelt zwischen Kochsalz- und Flußspat-Typ sowohl im Aufbau wie auch in der Koordination.

Wie bekannt, unterscheidet man normale und Austauschspinelle: maßgebend ist dafür weniger die Lagerung als die Ladung der Kationen, da es — wie schon erwähnt — auf die elektrostatische Gitterenergie ankommt. Höher geladene Kationen setzen sich in die Umgebung mit größerer K. Z. Neu ist eine Reihe von Thiospinellen, welche in der Hauptsache von H. Hahn (36) gefunden wurden. Die Zahl der Spinelle ist ähnlich wie die der Perowskite außerordentlich hoch. Besonders bekannt sind der Magnetit als Austauschtyp und der in Mineralsäuren unlösliche Hercynit als Normaltyp. Es bestehen jedoch Mischtypen wie z. B. bei der Kombination dieser beiden. In der sich ausbildenden Mischreihe ergibt sich eine komplizierte Besetzung der Art:

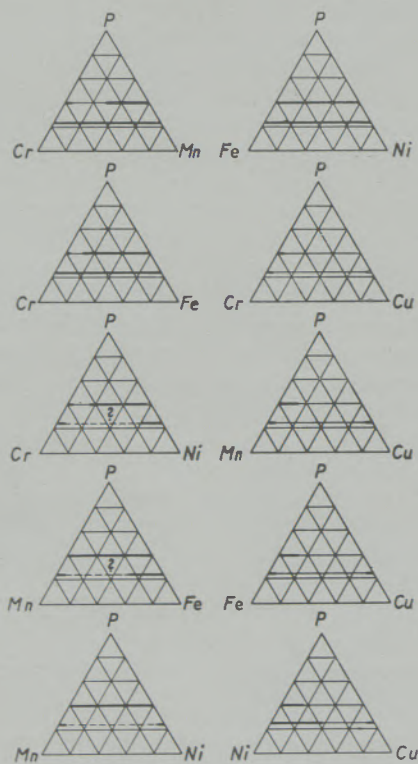
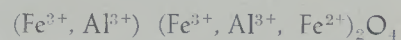


Abb. 11

Mischungsverhalten von Phosphiden

Demnach werden auch die Coulomb-Kräfte mit den dort wirkenden vergleichbar und die Gitterenergie nimmt eine Mittelstellung zwischen $\text{A}^{++}\text{X}^{--}$ und $\text{A}^{++}\text{X}_2^{2-}$ ein.

Die dichte Packung der Anionen des Kochsalz-Gitters bleibt auch bei dem sehr wichtigen Spinell-Typus vollkommen erhalten. Es treten lediglich gegenüber jenem zwei Sorten von Lückenplätzen auf: Tetraeder- und Oktaeder-Lücken. Die charakteristische Spinell-Phase Al_2MgO_4 ist etwas stabiler als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Beide mischen sich aber in weitem Bereich. Die Bildung der Spinelle, die in erster Linie entropisch begünstigt ist, geschieht auf mannigfache Art. Bevorzugt allerdings sind $2\text{MeO}\cdot\text{MeO}_2$ - und $\text{MeO}\cdot\text{Me}_2\text{O}_3$ -Typen.

Völlig geklärt ist das Spinellproblem noch nicht, obwohl man der Größe der Ionenpolarisation einige Bedeutung beimißt. Die Kombination der Oxydspinelle oder Sulfidspinelle führt jedenfalls auf eine fast unübersehbare Anzahl von Mischphasen, die sich schon in den natürlichen Spinellmineralien zu erkennen gibt (Tab. 8).

Eine große Mannigfaltigkeit entsteht bei den Silikaten infolge des Auftretens der Baugruppe der $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Tetraeder. Durch F. Machatschki sowie W. L. Bragg ist das Bauprinzip der Silikate klar erkannt worden. Die Variabilität der verschiedenen Silikatstrukturen hängt unmittelbar mit der Verkettungsmöglichkeit der tetraedrischen Baugruppe zusammen. Demnach treffen wir zahlreiche intermediäre Silikatphasen an. Während die $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Gruppen oder die daraus entstehenden Komplexe endlicher Größe wie etwa $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ oder unendlicher wie z. B. $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ einen sehr starken inneren Zusammenhalt besitzen — man nennt das Si-Ion „Kation erster Art“ oder aktives Kation — wird die Bindung dieser Anionen untereinander nur durch Kationen zweiter Art oder inaktive Kationen bewerkstelligt. Andererseits drückt sich die Neigung der $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Polymerisation in der Glasbildung aus, die noch durch die starke Flüchtigkeit von SiO und dessen erneute Oxydation verstärkt wird. Hier liefert dann die röntgenographische Methode nur beschränkt Auskunft.

Damit wird auch verständlich, warum die Silikate durchschnittlich weniger stabil, also auch weniger hochschmelzend sind als die anderen Oxyde; im Falle des technischen Eisens treten besonders bei der Fayalitbildung $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ganz tiefe Temperaturen auf. Dabei beziehen sich diese Überlegungen wieder auf möglichst isotype, regulär gebaute Strukturen, solche, bei welchen in verschiedenen Richtungen etwa gleiche Kräfte wirksam sind. Kleine Kationen zweiter Art bzw. größere Ladungen geben zu stärker gebundenen Silikaten Anlaß; vgl. den Olivin $\text{Mg}_2^{++}(\text{SiO}_4)^{4-}$, Sr_2SiO_4 oder den Zirkon $\text{Zr}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-}$. Dagegen fügt sich Ca_2SiO_4 in diese Reihe nicht ohne weiteres ein. Eine Mittelstellung zwischen dichten Sauerstoffpackungen und den Silikaten nehmen die Titanate ein. Vielfach neigen die Titanate zur Ausbildung Perowskit-artiger Strukturen, CaTiO_3 usw. Eine

Tabelle 8

Mögliche Kationen im Spinelltyp mit Ionenradien in Å

Wertigkeit				
1	2	3	4	6
Li ⁺ 0,78	Mg ²⁺ 0,78	V ³⁺ ~0,8	Ti ⁴⁺ 0,69	Mo ⁶⁺ 0,62?
Na ⁺ 0,98	Ca ²⁺ 1,06	Cr ³⁺ 0,64	V ⁴⁺ ~0,6	
Ag ⁺ 1,13	Mn ²⁺ 0,91	Mn ³⁺ 0,70	Mn ⁴⁺ 0,52	
	Fe ²⁺ 0,83	Fe ³⁺ 0,67	Rh ⁴⁺ ~0,6	
	Co ²⁺ 0,82	Co ³⁺ ~0,7	Ge ⁴⁺ 0,44	
	Ni ²⁺ 0,78	Al ³⁺ 0,57	Sn ⁴⁺ 0,74	
	Cu ²⁺ 0,85	Ga ³⁺ 0,62	Pb ⁴⁺ 0,84	
	Zn ²⁺ 0,82	In ³⁺ 0,92		
	Cd ²⁺ 1,03			
	Hg ²⁺ 1,12			

Besonderheit liegt beim sehr stabilen BeO vor, das im Gegensatz zu den anderen, ebenfalls einfachen Oxyden wegen des kleinen Be-Radius nur eine mittlere 4er-Koordination besitzt. Als Folge dieser Verschiedenheit sind die Mischungen mit anderen Oxyden dann auch meist weniger stabil, wie z. B. die singuläre Verbindung Be₂SiO₄ welche trotz des kleinen Be-Kations nicht außergewöhnlich hoch schmilzt. Allerdings ist die Struktur nicht regulär. Von einiger Bedeutung für die Frage der Rückstandsanalyse sind ferner — wie schon oben erwähnt — die sogenannten Suboxyde (Me-reiche Oxyde) wie z. B. V₃₋₄O, Ta₄O, Cr₃O, Mo₃O (37). Bei den binären Sulfiden der ersten Periode konkurrieren bei den MeX-Phasen der Kochsalz-, NiAs-, Wurtzit-, und Zinkblende-Typ. Der in Abb. 10 dargestellte NiAs-Typ wurde neuerdings auch für TiS und NbS nachgewiesen (38). Der Typ vermittelt zwischen Karbiden (z. B. WC), Nitriden (Mo_{0,8}Co_{0,8}N_{0,9}), Siliziden (Ni₂Si), Phosphiden, Arseniden, Sulfiden, Seleniden, Telluriden. Er leitet, wie das Bild erkennen läßt, zu vielen anderen metalloiddhaltigen Phasen über, z. B. kontinuierlich von NiTe zu NiTe₂ (CdJ₂-Typ). Bemerkenswert ist die hohe Stabilität mancher Sulfide, z. B. CeS. Die Sulfide spielen in den technischen Metallen und Legierungen keine geringe Rolle. Eine Mischphasenbildung Me(I)-Me(II)-S wird häufig beobachtet. Auch bei fehlender Isotypie, aber homöotekter Struktur löst das kubische Mn-S im allgemeinen mehr von den nichtkubischen als umgekehrt. Bei den ternären Sulfiden findet man neben dem schon erwähnten Spinelltyp, zum Wurtzit- und Zinkblende-

Typ verwandte Strukturen. Selenide weisen vielfach analoge Bauprinzipien wie die Sulfide auf. Über den sicherlich interessanten gegenseitigen Austausch von Schwefel mit anderen Metalloiden liegen nur wenige Untersuchungen vor.

Hydride und Halogenide

Diese seien nur am Rande erwähnt, weil die Hydride der Übergangsmetalle, die sich in ihrem Bau weitgehend an die typischen Einlagerungsstrukturen anschließen, wie auch die salzartigen Hydride den Wasserstoff leicht abgeben. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die Lage der Wasserstoffatome(-Ionen) in Hydriden mittels Neutronenbeugung nunmehr genau im Gitter festgelegt werden kann. Dabei hat sich herausgestellt, daß zum Beispiel ThH₂ Flußspatstruktur besitzt, d. h., daß der Wasserstoff durchaus auf festen Plätzen sitzt. Der Aufbau der Halogenide unedler Metalle ist längst bekannt; sie zählen meist zu den durch reine heteropolare Kräfte geregelten Strukturen. Die K. Z. ist hauptsächlich wieder 6. Die Existenz von Mischreihen isotyper Halogenide wird weitgehend durch die Volumbeziehung geregelt. Gut bekannt sind ferner die meisten stabilen Doppelhalogenide. Obwohl für die Identifizierung von Isolaten in Legierungen weniger interessant, sei noch auf die von P. Ehrlich (39) jüngst gefundenen, ganz neuartigen Hydridhalogenide, wie etwa CaHCl, aufmerksam gemacht, welche ursprünglich als Subhalogenide angesehen wurden. In diesen tritt der Wasserstoff ähnlich wie in den Alkalihydriden als Anionenbildner in Erscheinung.

Zusammenfassung

Zur Thematik der Rückstandsanalysen in Legierungen wird der Versuch gemacht, den strukturellen Aufbau der meisten dabei auftretenden kristallisier-

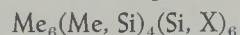
ten, intermediären Metall-Metalloid-Phasen von einem möglichst einheitlichen Gesichtspunkt aus darzustellen. Nach einer Erörterung über die Ursachen

der Vergesellschaftung von echten metallischen Phasen mit metalloiddhaltigen in technischen Legierungen sowie über das allgemeine Prinzip der Isolierung und Trennung metalloiddhaltiger Phasen werden die wesentlichen strukturchemischen Überlegungen dargestellt, die für die röntgenographische Identifizierung maßgebend sind. Für eine rationelle Anwendung der Strukturmethode gehört sowohl die Kenntnis über den Aufbau der Binär-, Ternär-Phasen usw. wie auch über das Verhalten dieser untereinander, da bei der Bildung von Mischphasen das ihrer Struktur zugrunde liegende Muster, im Typus unverändert, im Parameter eine kontinuierliche Folge ergibt. Das Streuvermögen oder die Achsenverhältnisse bei 2- und mehrparametrischen Strukturen können zur halbquantitativen Analyse dienlich sein. Ein weiteres Augenmerk ist auf die Tatsache zu lenken, daß oft sehr geringe Metalloid-Mengen imstande sind, eine von der „Rein“-Phase verschiedene Kristallart zu stabilisieren. Mischreihen, ausgedehnt oder lückenlos, können in der Form $[Me(I), Me(II)]_m X_n, Me_m [X(I), X(II)]_n$

oder $[Me(I), Me(II)...]_m [X(I), X(II)...]_n$ existieren. Isotype Strukturen sind meist bei Zutreffen der Volumsbedingungen lückenlos mischbar, bei nicht-isotypen, homöotekten, ist die Löslichkeit in der kubischen Kristallart in der Regel größer als in der nichtkubischen. Doppel- oder Mehrfach-Metalloid-Phasen können untereinander oder mit einfachen Metalloid-Phasen mischbar sein.

Im besonderen wird die neu aufgefundene lückenlose Mischbarkeit: UC — ZrC, UC — TaC, UC — NbC sowie das gegenseitige Verhalten von UC zu anderen Übergangsmetall-Karbiden beschrieben.

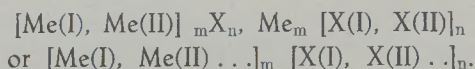
Ausführlich behandelt ist der Einfluß von C, B, N und O auf die Me_5Si_3 -Phasen. Es zeigt sich, daß sehr geringe Mengen dieser kleinen Metalloide in systematischer Weise die Bildung der stabilen ternären Phase beeinflussen. Die Menge an X in



nimmt von der 4a- zur 6a-Gruppe zu.

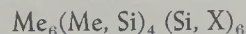
Summary

In connection with the analysis of residues in alloys an attempt is made, to present the structure of the majority of the encountered crystalline intermediate metal/metalloid phases from an uniform point of view as far as this is possible. After discussing the causes of association of real metallic phases with those containing metalloids in technical alloys, the essential structural-chemical considerations are discussed, which are decisive for X-ray identification. For a rational application of this method it is necessary to be familiar with the structure of the binary and ternary phases etc., and their effect against one another, since their structural pattern when mixed phases are formed remains unchanged as far as the type is concerned. The ratio of lattice parameters may prove useful for a semi-quantitative analysis. Small amounts of metalloids are often able to stabilize a certain type of crystals, which is different from the pure phase. Series of mixed crystals may exist according to the formula:



Isotype structure providing volume conditions are observed. On the other hand for non isotype structures the solubility of the non cubic form is usually higher in the cubic crystals than vice versa. Multi-component phases containing metalloids may be miscible with each other or with single metalloid phases.

The continuous miscibility in the systems: UC — ZrC, UC — NbC and UC — TaC is described. The influence of C, B, N and O on the Me_5Si_3 -phases is treated in detail. It was found, that small amounts of metalloids influence the formation of a ternary phase in a systematic manner. The percentage of X in

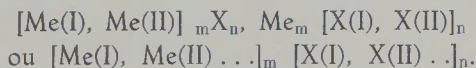


increases from group 4a to 6a.

Résumé

En se basant sur l'analyse des résidus dans les alliages, on a fait l'essai de représenter d'un point de vue uniforme, la structure de la plupart des phases intermédiaires et cristallisées de métal/métalloïde. Après avoir discuté l'association des phases métalliques avec celles contenant des métalloïdes dans les alliages techniques et le principe général de l'isolation et de la séparation, les auteurs exposent les caractéristiques particulières de la chimie structurale, qui permettent à les identifier. L'application rationnelle de cette analyse exige la connaissance non seulement de la structure des phases binaires, des phases ternaires etc. mais aussi de leur comportement réciproque, car, bien que le type de la structure reste inchangé à la formation des phases mélangées, il se

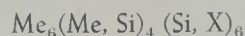
peut que l'on trouve une série continue au paramètre. Pour une analyse semi-quantitative, le pouvoir de diffusion et les relations entre les axes peuvent être utilisées s'il s'agit des structures à deux ou plusieurs paramètres. Il faut attirer l'attention sur le fait que de très petites quantités de métalloïdes peuvent souvent stabiliser les cristaux différents de la phase „pure“. Il se forment des cristaux mixtes:



En général les structures isotopes seront complètement miscibles lorsque la condition de volume est valable. En général, en ce qui concerne les structures

non-isotypes, la solubilité des cristaux cubiques est supérieure à celle des cristaux non cubiques. Les phases à double et multiple métalloïdes sont miscibles entre elles ou avec des phases simples de métalloïdes. La miscibilité complète, trouvée récemment dans les systèmes: UC — ZrC, UC — NbC et UC — TaC, ainsi que le comportement réciproque de UC vis-à-vis des carbures de transition sont décrits.

L'influence de C, B, N et O sur les phases de Me_5Si_3 est traitée en détail. Il paraît que très petites quantités de ces métalloïdes influencent d'une manière systématique la formation d'une phase ternaire. La quantité de X en



augmente du groupe 4a au groupe 6a.

Literaturverzeichnis

- Sachse, H., in W. Klemm FIAT anorgan. Chem. XXVI, 144.
- Tamman, G., Lehrbuch der Metallkunde, 4. Auflage, 1932.
- Fischer, J., u. H. Bechtel, Z. Metallkde 45, 612 (1954).
- Nowotny, H., u. H. Ponahlo, Aluminium Ranshofen, Mitteilungen Sonderheft 3, Juni 1955.
- Cueilleron, J., u. C. Pascaud, Compt. rend. 235, 1220 (1952).
- German, S., Z. Metallkde 48, 79 (1957).
- Nowotny, H., Radex-Rundschau 1953, Heft 2, 42.
- Kiessling, R., Fortschritte d. chem. Forschung, 3. Band (1954) 41.
- Epprecht, W., Chimia 5, 49 (1951).
- Parthé, E., Powder Metallurgy Bull. 7, 138 (1956).
- Vgl. Kieffer, R., u. P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle, Wien 1953, Springer-Verlag.
- Bloom, D. S., u. N. J. Grant, Trans. AIME 188, 41 (1950).
- Kieffer, R., F. Benesovsky u. H. Nowotny, Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 5, 33 (1957).
H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, E. Laube, Mh. Chem. 88, 336 (1957).
- Jack, K. H., Proc. Roy. Soc. (London) A 195, 56 (1948).
J. Clarke u. K. H. Jack, Chemistry and Industry 1951, 1004.
- Kuo, K., Acta Met. 1, 301 (1953).
- Rautala, P., u. J. Norton, J. Metals 5, 411 (1953).
- Duwez, P., u. F. Odell, J. Electrochem. Soc. 97, 299 (1950).
- Brauer, G., u. R. Lesser, Angew. Chem. 69, 136 (1957).
- Vgl. K. H. Jack, Acta cryst. 3, 392 (1950).
- Schönberg, N., Acta. chem. scand. 8, 208 (1954).
- Hahn, H., u. E. Gilbert, Z. anorg. allg. Chem. 258, 77 (1949).
- Hahn, H., u. Mühlberg, Z. anorg. allg. Chem. 259, 121 (1949).
- Schönberg, N., Acta chem. scand. 8, 213 (1954).
- Nowotny, H., u. E. Parthé, Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 2, 34 (1954).
- Nowotny, H., E. Dimakopoulou, H. Kudielka, Mh. Chem., 88, 180 (1957).
- Steinitz, R., u. I. Binder, Powder Metallurgy Bull. 6, 123 (1953).
- Nowotny, H., Z. El. Chem. 49, 254 (1943).
- Årstad, O., u. H. Nowotny, Z. phys. Chem. B 38, 356 (1938).
- Aronsson, B., Acta chem. scand. 9, 137 (1955).
- Hsu, S. S., P. N. Yocom u. T. C. C. Cheng, freundliche Mitteilung von Herrn Prof. Swann.
- Nowotny, H., u. E. Henglein, Mh. Chem. 79, 385 (1948).
- Vogel, R., u. J. Berak, Arch. Eisenhüttenw. 23, 217 (1952).
- Schönberg, N., Acta chem. scand. 8, 1460 (1954).
- Juza, R., u. W. Uphoff, Angew. Chem. 69, 96 (1957).
- Dietzel, A., Vgl. Referat auf der Generalversammlung VÖCh in Klagenfurt 1954.
- Hahn, H., u. Mitarbeiter, Z. anorg. Chem. 263, 177 (1950); 264, 184 (1951), 269, 135 (1952) u. 288, 257 (1956).
- Schönberg, N., Acta chem. scand. 8, 221, 240, 617 (1954).
- Schönberg, N., Acta Met. 2, 427 (1954).
- Ehrlich, P., Vgl. Referat auf dem Salzburger Chemikertreffen, April 1956.

Zur Entstehung und Abscheidung von Einschlüssen in Metallschmelzen

Von E. Schwarz-Bergkampff, Leoben

(Theoretische Betrachtung der Desoxydationsvorgänge in flüssigem Eisen bezüglich der Abscheidung sehr geringer Oxydmengen und der gleichzeitigen Einwirkung zweier Desoxydationsmittel.)

(Theoretical consideration of the deoxygenation process in liquid iron, concerning the separation of very small quantities of oxides and simultaneous influence of two oxidizing agents.)

(Considérations théoriques du processus de désoxydation dans le fer liquide par rapport à la séparation de faibles quantités d'oxyde et l'influence simultanée de deux désoxydants.)

Die Entstehung und Abscheidung von Einschlüssen in Metallschmelzen soll hier auf die bei der Desoxydation entstehenden Produkte beschränkt werden, wodurch aber trotzdem eine bedeutsame Menge der Einschlüsse im Stahl und anderen Metallen erfaßt wird. Für die Entstehung von Einschlüssen ist nach allgemeinen chemischen Prinzipien das Konzentrations-(Aktivitäts)-Produkt der Stoffe, die die neue Phase aufbauen, maßgebend, wobei mit ansteigender Temperatur eine höhere Löslichkeit auftritt. Sehr genau ist das für die Bildung der einfachen Oxyde im Eisen bekannt und aus den mehrfach entworfenen Schaubildern für die verschiedenen Desoxydationsmittel zu ersehen (1). Aber schon aus diesem Bild (Abb. 1)

erkennt man, daß besonders bei höheren Legierungszusätzen die Sauerstoffgehalte nicht den idealen Annahmen der Rechnung folgend sehr stark erniedrigt werden. Dies kann in manchen Fällen durch eine Verbindungsbildung des Zusatzes mit dem Eisen erklärt werden, aber in den meisten Fällen scheinen sich die geringen Sauerstoffmengen schließlich in so feiner Form abzuscheiden, daß sie gar keine merkbare Abscheidungs- und Aufstiegstendenz mehr besitzen (2). Somit verbleiben sie im Metall und werden bei chemischen Analysen miterfaßt.

Chipmans Erklärung durch eine Aktivitätsverminderung des Sauerstoffes wird schon durch die Geraden in der logarithmischen Darstellung bei größeren Sauerstoffgehalten in Form der Gleichgewichtsprodukte weitgehend berücksichtigt, während es wahrscheinlich richtiger ist, gerade die chemischen Untersuchungsmethoden in ihrer Wirksamkeit genauer zu diskutieren. Auf jeden Fall ist die Ausscheidung der Oxyde, wenn diese eine sehr geringe Löslichkeit im Grundmetall haben, ganz analog wie in der analytischen Chemie, wo es eine feststehende Tatsache ist, daß sehr wenig lösliche Niederschläge stets feinkörnig und langsam aus geringer Konzentration entstehen. Diese wohl als Kolloide anzusprechenden Ausscheidungen sondern sich nicht nur langsam ab, sondern sie verbleiben bei kleineren Gehalten in immer größeren Anteilen im Grundmetall in feinsten Form verteilt und können wegen ihrer großen Oberfläche bei den chemischen Reaktionen, die bei der Bestimmung des Sauerstoffes eintreten, stets miterfaßt werden.

Hier bietet die Rückstandsanalyse zusammen mit einer statistischen Ermittlung der Korngrößenverteilung eine Möglichkeit, die Menge dieser feinen Ausscheidungen mitzubetrachten und damit die Übereinstimmung zwischen den theoretischen Berechnungen und den Analysenergebnissen zu verbessern und es ist zu erwarten, daß man diesem Ziel schon in dem jetzt hier stattfindenden Kolloquium nahekommen wird.

Die Einflüsse, welche nun durch die gemeinsame Anwesenheit verschiedener desoxydierend wirkender Bestandteile ausgeübt werden, sind von ebensolcher allgemeiner Bedeutung. Hier sind manchmal schon gut bekannte chemische Vorgänge von Einfluß, die durch die Veränderung der Aktivitäten der wirksamen Bestandteile erfaßt werden können. Diese Aktivitäten

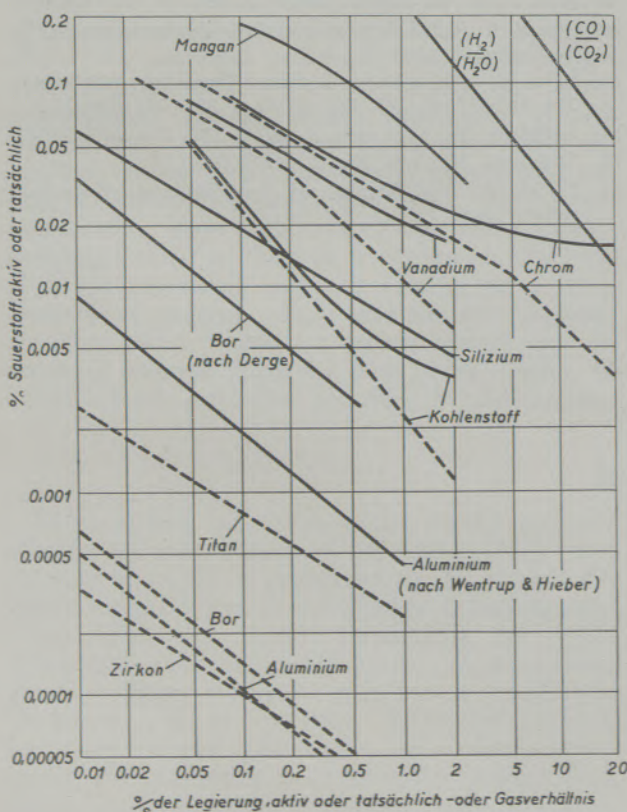


Abb. 1

Desoxydations-Gleichgewichte in flüssigem Eisen

— Sauerstoffrückstand

- - - - berechnete Sauerstoffaktivitäten

sind für einige wichtige Fälle bei bestimmten Temperaturen gemessen worden, entweder direkt durch die Wirksamkeitsänderung des Sauerstoffes oder des Kohlenstoffes bei Gasreaktionen in verschieden zusammengesetzten Gemischen.

Als Beispiel für Zusätze, die mit dem Eisen Mischkristalle bilden, sollen die Ergebnisse von russischen Messungen (3) am System Eisen-Nickel-Chrom gezeigt werden, wobei sich der Autor bemüht hat, die etwas streuenden Werte auszugleichen (Abb. 2). Man

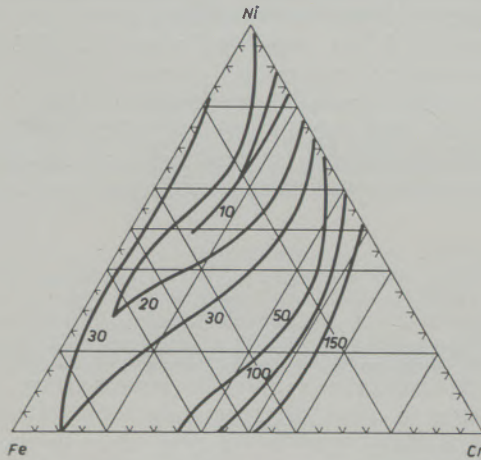


Abb. 2

Sauerstoffgehalte in geschmolzenen Fe-Ni-Cr-Legierungen

erkennt eine auffällige nicht gleichmäßig verlaufende Löslichkeit deren Minima vielleicht eine Begründung für besonders zunderbeständige Legierungen darstellen könnten.

Viel aufschlußreicher sind die Sauerstoffgehalte, die im Eisen, das zwei stark desoxydierende Zusätze enthält, auftreten können. So im System Eisen-Chrom-Kohlenstoff, bei welchem die besonders hohe chemische Reaktionsfähigkeit zwischen Chrom und Kohlenstoff zum Ausdruck kommt, durch die erhöhte Sauerstoff-Löslichkeit in Gemischen, in denen Chrom und Kohlenstoff chemisch aneinander gebunden sind. Diese Verminderung der Kohlenstoff-Aktivität nach englischen Messungen (4) wird so bedeutend, daß bei Vorherrschen des Chromkarbides sogar noch eine Erhöhung der Sauerstoff-Löslichkeit auftritt. Man erhält also entsprechend dem gezeigten Bild (3), einen dachförmigen Verlauf der Höhe der Sauerstoffwerte, die mit dem zunehmenden Legierungsgehalt absinken und an der gegenseitigen Absättigung entlang einer abfallenden Kante verlaufen, die sich aber bei höheren Gehalten (die zweckmäßig auch hier logarithmisch aufgetragen werden) nach vor schiebt und letzten Endes in eine wieder ansteigende Kante ausmündet; wobei vorher eine sattelförmige Vertiefung gebildet wird (Pagodendach). Diese Auswirkung einer gegenseitigen Aktivitätsverminderung durch die chemische Verbindungsbildung ist der eine mögliche Grenzfall bei dem Zusammenwirken von desoxydierenden Mitteln im Eisen.

Die entgegengesetzte Wirkung von zwei Zusätzen kann in einer gegenseitigen Verdrängung, besonders des Kohlenstoffes, aus der Bindung an das Eisen beruhen (5). Dadurch erhöhen sich gegenseitig die Aktivitäten, die für den interessanten Fall Eisen-Kohlenstoff-Silizium in Amerika gemessen und mehr-

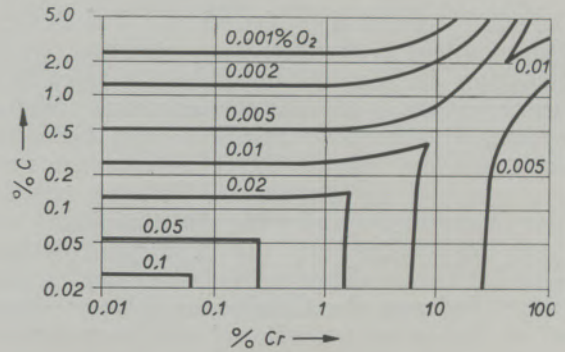


Abb. 3

Desoxydationswirkung von Chrom und Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen

fach angegeben wurden (6). Daraus lassen sich auch die Desoxydationswirkungen dieser Mischung angeben, wobei bei einer bestimmten Temperatur besonders die gemeinsamen Sättigungsgehalte an Kohlenstoff und Silizium eine konstante kleinste Sauerstoff-Löslichkeit bedingen. Dadurch wird, wie die entsprechende Abbildung zeigt, die abfallende Kante der Dachflächen der Sauerstoffgehalte immer stärker abgerundet, bis man zu der in der logarithmischen Darstellung voll ausgerundeten Linie für die Kohlen-

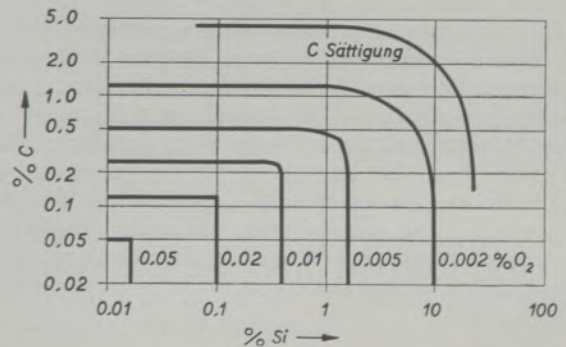


Abb. 4

Desoxydationswirkung von Silizium und Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen

stoff-Sättigung kommt, die eben dem hierbei erreichten, tiefsten Sauerstoffgehaltswert entspricht (Abb. 4). Auch für diese Fälle gilt nun, daß beim Abkühlen die geringen Gehalte sich nur mehr unter schwierigen Sammelbedingungen, also sehr feinkörnig ausscheiden können, was ihre chemische Wider-

standsfähigkeit und mechanische Festigkeitsstörung sehr vermindert.

Mit diesen Betrachtungen soll die gleichzeitige Wirkung von zwei Desoxydationsmitteln aufgezeigt

werden, die aber nur bei Anwesenheit von größeren, chemisch etwa gleichwertigen Mengen von der Wirkung des stärkeren Einzelbestandteiles merkbar abweicht.

Zusammenfassung

In einer theoretischen Betrachtung der Desoxydationsvorgänge in flüssigem Eisen wird kurz auf die Abweichung der kleinen chemisch bestimmbar Restsauerstoffgehalte von den berechenbaren Werten eingegangen, wobei die Möglichkeit eines chemischen Aufschlusses der feinsten Oxyde angenommen wird. Dann wird auf die gemeinsame Wirkung verschiedener Sauerstoff bindender Metalle eingegangen und gezeigt, daß selbst bei sehr ähnlichen Metallen (Fe-Ni-Cr) kein additives Verhalten mit gleichmäßiger Änderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff zu beobachten ist, während die Desoxydations-

wirkung des Kohlenstoffes durch andere Zusätze nur durch eine die Wirkung des Kohlenstoffes übertreffende Menge erhöht wird, ebenso wie dies umgekehrt der Fall ist. Nur bei etwa gleichen, chemisch äquivalenten Mengen treten kleine gegenseitige Beeinflussungen auf, die entweder, wenn sich die Desoxydationsmittel gegenseitig chemisch binden (wie C + Cr), eine etwas höhere Sauerstoffmenge hinterlassen oder eine sich in geringem Maße ergänzende Desoxydationswirkung zeigen, wenn sie sich gegenseitig aus der Eisenbindung verdrängen (wie C + Si).

Summary

In a theoretical consideration of the deoxidation process in liquid iron, the discrepancy between the small quantities of residual oxygen, which may be determined by analysis and the values which are obtained by calculation is pointed out, it being assumed, that a means of attack of the finest particles of oxides is available. Subsequently the joint effect of various metals with coalesc oxygen is treated and it is demonstrated, that even metals of very kindred nature (Fe-Ni-Cr) are not simply uniformly enriched in oxygen contents, if a uniform raise of

dissolved oxygen takes place, whereas the deoxidizing effect of carbon can only be increased by other admixtures in quantities surpassing those of carbon, as well as the reverse is the case. Only in the case of approximately equal and chemically equivalent quantities, slight mutual influence takes place, which in case of a chemical combine of the deoxidizing agents (like e. g. + Cr) leaves a somewhat larger quantity of oxygen, or show a slighter deoxidizing effect, if they displace each other from the iron compound (like C + Si).

Résumé

En considérant le processus de désoxydation dans le fer liquide les divergences entre les petites quantités résiduaire d'oxygène déterminable par l'analyse chimique et les résultats d'un calcul sont discutées en admettant qu'il sera possible de désagréger les oxydes les plus fins. Le comportement en commun de différents métaux combinant l'oxygène est détaillé. Même s'il s'agit des métaux analogues (Fe-Ni-Cr) la teneur en oxygène dissous n'augmente pas uniformément. L'action désoxydante du carbone ne sera

surpassée que par une quantité supérieure d'autres admissions, mais le contraire peut également avoir lieu. Seulement s'il s'agit des quantités presque égales et chimiquement équivalentes il y aura des influences réciproques lorsque les désoxydants se combinent (comme p. e. C et Cr) laissant des quantités un peu plus élevées d'oxygène ou créant un effet supplémentaire de faible désoxydation lorsqu'ils se déplacent réciproquement du composé de fer (comme C + Si).

Literaturverzeichnis

1. Chipman, J., Metal Progress 1949 Aug. 211, und im Referat in Stahl u. Eisen 75 (1955) 1584.
2. Mitsche, R., The Flotation of non metallic Inclusions in molten Metals. Carnegie Memoirs, Iron Steel Inst. 23 (1934) 65.
3. Besobrasow, Ss. W., A. M. Ssamarin, Referat in Stahl und Eisen 75 (1955) 1269.
4. Richardson, F. D., W. E. Dennis, Effect of Chrom on the Activity of Carbon in liquid Iron. Journ. Iron Steel Inst. 175 (1953) 257.
5. Volkert, G., Stahl u. Eisen 61 (1941) 938.
E. Schwarz-Bergkampff, Stahl u. Eisen 64 (1944) 200.
J. Chipman u. a. Trans. Amer. Soc. Metals 44 (1952) 1215.
6. Chipman, J., Activities in liquid metallic Solutions. Faraday Trans. 1948.
Turk dogan E. T., Journ. Iron Steel Inst. 182 (1956) 66.
Referat in Stahl u. Eisen 76 (1956) 756.

Karbidforschung an unlegierten Stählen nach einem neuen Elektrolysenverfahren

Von Th. Heczko, Linz

(Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Vereinigten Österreichischen Eisen- und Stahlwerke, Linz)

(Arbeitsweise: Elektrolyse, Rückstandsverarbeitung, Analyse, insbesondere Cl-Verfahren; Karbide aus Stählen mit über 0,4% Kohlenstoff: Eigenschaften, Magneteffekt, Passivierbarkeit, Folgerungen aus Analysen, Anoden nach dem Versuch, S-Gehalt der Rückstände, Ergebnis mit legiertem Stahl; Karbide aus Stählen mit unter 0,1% Kohlenstoff: Allgemeines, Analysenkontrolle, Chrom im Karbid, Rückstand, Chloraufschluß, Karbide in zwei fast gleichen Stählen nach verschiedener Wärmebehandlung, Ermittlung des gelösten C in 20 Stählen, Anoden nach dem Versuch, Bindung des Schwefels.)

(Procedure: Electrolysis, working up the residues, analysis, especially chlorination; carbides from steels with more than 0,4% carbon: properties, magnetic effect passibility, conclusions drawn from analysis, anodes after the experiments, sulphur contents of the residues, carbides of steels with less than 0,1% carbon contents: generalities, check of analyses, chromium in carbides, residues of chlorination, carbides of two almost identical brands of steel after different thermal treatment, determination of dissolved carbon in 20 types of steel, anodes after tests, bonding of sulphur.)

(Procédé: électrolyse, traitement des résidus, analyse, surtout le chlorage, carbures des aciers avec teneur en carbone au-dessus de 0,4%; caractéristiques, effet magnétique, passivibilité, conclusions tirées des analyses, anodes après l'essai, teneur en soufre des résidus, résultat avec l'acier allié, carbures des aciers avec teneur en carbone au-dessous de 0,1%; considérations générales, le contrôle des analyses, chrome dans les carbures, résidu du chlorage, carbures dans deux aciers presque identiques après des différents traitements thermiques; déterminations du carbone dissous dans 20 espèces d'aciers; anodes après l'essai; combinaison du soufre.)

Arbeitsweise

Bisher konnten Karbide aus unlegierten Stählen nur zentigrammweise und nur mit großem Aufwand gewonnen werden.

Das neue Verfahren gibt, mit einfachsten Hilfsmitteln, eine Steigerung der Ausbeute um 1 bis 2 Zehnerpotenzen, je nach dem Kohlenstoffgehalt des Versuchsstahls.

Elektrolysengefäß ist ein 150 ccm Becherglas, in Eiswasser eingestellt. Die Versuchsanode ist mit Hilfe eines Kunststoffsteiges zentrisch eingehängt. Die Kathode, im Bild schematisch, besteht aus einem 1-mm-Weicheisendraht von etwa 18 m Länge, etwa 120mal um einen Zylinder von 40 mm Durchmesser gewickelt, nachher abgestreift, mit einem freien Drahtende zu einem Zylinder von etwa 80 mm Höhe zusammengeflochten und in das Becherglas hineingeklemmt (Abb. 1).

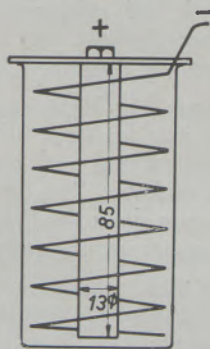


Abb. 1

Elektrolysenapparatur

Elektrolyt ist eine konzentrierte Fe(II)-Jodidlösung. Fe(III)-Ion ist darin nicht existenzfähig.

Das anodisch gelöste Eisen scheidet sich an der Kathode ab, ebenso wird dort Jod reduziert, das sich an der Anode oder durch Luftsauerstoff gebildet hat.

Die Stromstärke darf 2 Ampère betragen. Die Spannung liegt dann bei 1,07 bis 1,09 Volt (Zeigerinstrumente). Man kommt also mit einer der gebräuchlichen Anlagen für Elektroanalyse aus. Als Gleichrichter diente eine Selenzelle.

Die Stromausbeute, auf anodisch gelösten Ferrit bezogen, liegt bei 70 bis 85 %, entsprechend 1,46 bis 1,77 Gramm je Stunde.

Eisen(II)-Jodidlösung ist nicht luftbeständig: zunächst bildet sich Jod, dann, bei dadurch steigendem pH-Wert, undissoziiertes Fe(OH)₃, welches schließlich ausfällt. Daher wird die Lösung vor dem Versuch hergestellt:

65 Gramm Jod in 85 ccm Wasser werden mit etwa 40 Gramm Spänen eines siliziumfreien und kohlenstoffarmen Stahls geschüttelt, unter Kühlung während der Hauptreaktion, bis die Flüssigkeit hellgrün geworden ist. Dann gießt man sie durch ein Faltenfilter ab, gibt 2 Gramm Natriumzitrat in Form einer konzentrierten Lösung dazu und füllt auf 120 ccm auf.

Nach Beschickung des Becherglases mit Kathode, Elektrolyt und Anode, stellt man dieses in das Eiswasser und wartet einige Minuten bis zum Einschalten des Stromes. Die Flüssigkeit wird dann noch, um den Zutritt von Luft zu erschweren, mit einigen ccm Petroläther überschichtet. Auch ohne diese Maßnahme entsteht an der Eintauchstelle von Anode und Kathode kein Rost.

An der Kathode scheidet sich auch Wasserstoff ab. Die so verursachte Erhöhung des pH-Wertes bedingt

zunächst Vertiefung der Grünfärbung, und nach einigen Stunden Elektrolyse scheidet sich etwas grünlichgefärbte feste Substanz ab. Deren Menge wird durch den angegebenen Zitratzusatz vermindert, ist übrigens später bei der Aufarbeitung leicht in mehr Zitrat zu lösen.

Das Eisen scheidet sich an der Kathode außen gleichmäßig, innen warzig ab. Es ist spröde, läßt sich nach Verbiegen des Drahtes zwischen zwei Fingern abstreifen und kann gepulvert werden. Trotz alledem hält es fest genug. Gelegentlich abgefallene Stückchen lassen sich vom Karbid leicht durch Schlämmen trennen.

Das Elektrolyteisen enthält einige hundertstel Prozent Mangan. Die Kathode ist nach dem Versuch um 1 bis 3 % schwerer, als dem aufgelösten Ferrit entspricht und enthält nur 96 bis 99 % Fe. Hauptursache dafür sind Flüssigkeitseinschlüsse: bei Verreiben von Elektrolyteisen mit Wasser färbt sich dieses gelb und gibt mit Silbernitrat eine Jodidreaktion. Bei Stählen mit Kohlenstoffgehalten über 0,4 % haften, besonders bei perlitischem Gefüge, noch Karbidmengen von über 1 Gramm so fest an der Anode, daß nach Herausheben aus dem Elektrolyten keine Formänderung wahrnehmbar ist und sich die Aufarbeitung des Elektrolyten erübrigt hätte. Bei geringeren Kohlenstoffgehalten wird die Haftfestigkeit im allgemeinen geringer, und bei unter 0,1 % Kohlenstoff im Versuchsstahl ist meist ein Teil des Rückstandes in den Elektrolyten hinein abgefallen.

Nach Abschalten des Stromes wird der Inhalt des Becherglases in ein größeres Gefäß ausgeleert und wird mit im ganzen 150 ccm einer 10 %igen Natriumzitratlösung nachgeschwemmt. Hierbei tritt Klärung ein. Die Anode wird mit Wasser abgespritzt. Zur Spülflüssigkeit gibt man einige ccm der Zitratlösung.

Dann wird die Anode mit Methylalkohol abgespritzt und das noch haftende Karbid mit einem Platinspatel soweit als möglich in den Spülalkohol hinein abgekratzt.

Noch haftende Karbidreste werden von der Anode mit einem quantitativen Filter abgewischt — es pflegt sich um bis zu 20 Milligramm zu handeln. Aus dem Gewicht der Asche und der Karbidanalyse ergibt sich später die Korrektur.

Kleine, an sich zu vernachlässigende Karbidmengen, die trotzdem an der Anode geblieben sind, bewirken starke Rostneigung. Sie sind zu entfernen, durch gründliches Abreiben unter der Wasserleitung, weil die Oberflächenbeschaffenheit der Anode nach dem Versuch metallkundlich interessant ist. Nachher wird mit Alkohol abgespritzt und zum Wägen getrocknet.

Das Becherglas mit der Kathode wird mit Wasser und Alkohol ausgespült und ebenfalls in den Trockenschrank gestellt.

Möglichst bald nach Abschalten des Stromes werden Elektrolyt, Spülwasser und Spülalkohol vom Karbid durch ein 9 cm Cellafilter (grob) getrennt, dann wird mit Natriumzitratlösung, Wasser und Methylalkohol gewaschen, schließlich das Karbid mit Methylalkohol in einen Platintiegel überführt.

Bei Si-haltigen Stählen ist der Elektrolyt mit amorpher Kieselsäure verunreinigt. In solchen Fällen ist die Filtration zu beschleunigen, durch fortlaufendes Zerstören der schwer durchlässigen Schicht am Cellafilter mit Hilfe des Platinspatels.

Aus dem Platintiegel wird der Methylalkohol mit Hilfe eines „Föhns“ soweit verdampft, daß der Rückstand noch feucht ist, dann trocknet man eine Viertelstunde bei 110 °C. Hierbei verbrennen die Karbide um so leichter, je feiner sie sind und je weniger sie durch amorphen Kohlenstoff verunreinigt sind (Karbide aus niedriggekohlten Stählen, bei denen der im Alpha-Eisen gelöst gebliebene Kohlenstoff einen größeren Anteil ausmacht).

Das Trocknen erfolgt daher unter Kohlendioxyd: der Tiegel wird mit dem Deckel eines Rosetiegels bedeckt, durch diesen wird das Schutzgas eingeleitet,

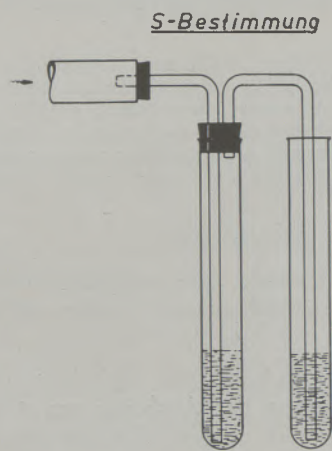


Abb. 2

Analysenlösung links, Vergleichslösung rechts

durch ein Glasrohr an Stelle des Trockenschrankthermometers. Nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Trockenschrank beläßt man zunächst den Deckel auf dem Tiegel, leitet weiter Kohlendioxyd bis zum völligen Erkalten ein und lockert, ebenfalls noch unter Schutzgas, mit einem Spatel den Karbidkuchen auf.

Das Verfahren ist primitiv, doch gerechtfertigt durch den Umstand, daß sich aus der Karbidmenge und deren Kohlenstoffgehalt der des Stahles mit guter Übereinstimmung berechnen läßt.

Karbid, besonders bei Vermengung mit freiem Kohlenstoff, zieht aus der Luft bis zu einigen Prozenten Wasserdampf an und muß bis zur endgültigen Wägung, bis zum nächsten Tag, im Waagengehäuse stehen. Überführt man dann ins Wägegläschen, bleibt Gewicht und Zusammensetzung monatelang gleich.

Alle Karbidanalysen erfolgten mikroanalytisch: Kohlenstoff mit 10 bis 12 Milligramm nach dem Baryt-Schüttelverfahren (1), Eisen in schwefelsaurer Lösung mit 5 bis 6 Milligramm manganometrisch, nach Reduktion mit amalgamiertem Zink, mit 0,01 n Maßlösung. Wegen des schlechten Endpunktes wurde

übertitriert, dann, nach Zusatz von Natriumpyrophosphat, jodometrisch zurücktitriert.

Mangan mit 8 bis 10 Milligramm nach einem „verkleinerten“ Proktor-Smith-Verfahren, wobei schließlich auf 25 ccm aufgefüllt und photometriert wird.

Das Karbid ist mit dem größten Teil des Schwefels aus dem gelösten Stahl verunreinigt. Die Größenordnung seiner Mengen in Karbid aus höhergeköhlten Stählen beträgt 0,1 %, in Karbid aus niedrig-



Abb. 3

Magnetvorrichtung zum Einschieben (C- und S-Bestimmung)

gekohlten 1 %. Zur Bestimmung wurden 10 bis 1 Milligramm verbrannt, die Verbrennungsgase in eine 0,0001-n-Jodlösung mit Stärke eingeleitet und die Farbschwächung gemessen. (Verfahren von Zepf & Vetter zur Bestimmung von SO_2 in Industrieluft (2), Abb. 2.)

Wegen der leichten Verbrennlichkeit der Karbide wurde bei der Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung zum Einschieben des Schiffchens in die heiße Rohrzone eine bereits beschriebene magnetische Vorrichtung verwendet (3), (Abb. 3).

Bei Karbiden aus niedriggeköhlten Stählen darf deren Gehalt an Oxyden aus dem Versuchsstahl nicht vernachlässigt werden. Ihre Isolierung erfolgte nach einem wesentlich vereinfachten Chlorverfahren (Abb. 4): Die Luft wird, statt durch Auspumpen, durch Einleiten von Argongas entfernt.

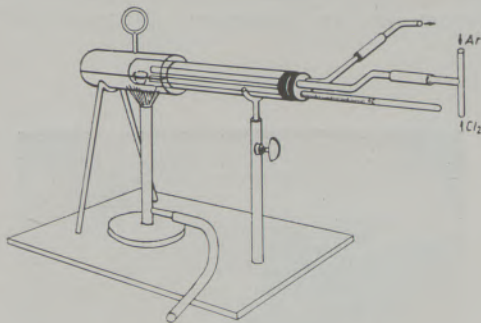


Abb. 4

Chlorbehandlung der Elektrolysenrückstände

Zum Erhitzen dient ein gasbeheizter, mittendurchgeschnittener Kupferblock, mit Hohlraum zur Aufnahme der weithalsigen Epruvette, die den Reaktionsraum darstellt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Quecksilberthermometer.

Das verwendete Chlorgas wird direkt aus der Flasche, ohne Reinigung entnommen, nur läßt man aus Flaschen mit frischer Füllung zweckmäßig vor dem Versuch einen Teil davon ausströmen: Chlor in

Flaschen ist flüssig, und beim Öffnen des Ventils sieden etwa darin gelöste, leichter flüchtige Gase ab. Die Brauchbarkeit des Chlorgases ersieht man daraus, daß sich Eisenchlorid, wie es sich bei Chlorierung eines Karbides in der Epruvette absetzt, ohne Rückstand sublimieren läßt. Zur Sicherheit macht man von Zeit zu Zeit mit einem „Normalkarbid“ aus einem höhergeköhlten Stahl eine Kontrollanalyse. Das im Versuchstiegel zurückgebliebene Chlorid wird nicht bei hoher Temperatur vakuumsublimiert, sondern einfach mit Wasser gewaschen, wie es seinerzeit bei der Kohlenstoffbestimmung in Stahl nach Chloraufschluß geschehen ist (4).

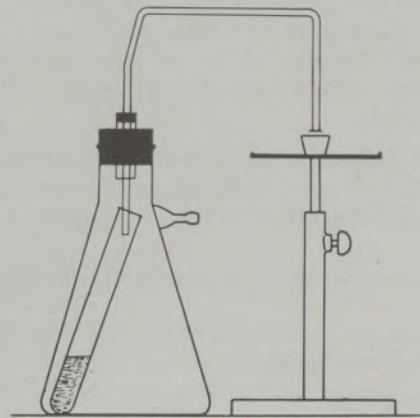


Abb. 5

Mikrofiltrier-Einrichtung

Die Einwaage beträgt 50 bis 100 Milligramm. Zunächst wird im Argonstrom im Laufe von 20 Minuten auf 360°C aufgeheizt, dann leitet man zunächst wenig, dann mehr Chlor zu, bei entsprechender Abdrosselung des Argons. So erfolgt die Einwirkung auf das Karbid genügend langsam, ohne Aufglühen, wovon man sich durch Abheben der oberen Kupferblockhälfte überzeugen kann. Fünf Minuten nach Aufdrehen des Chlorventils leitet man nur noch Chlor ein, zehn Minuten lang, schiebt den Kupferblock weg und läßt erkalten.

Dann bringt man in den Tiegel 10 Milligramm Natriumzitat und füllt ihn mit Wasser. Dessen Absaugen erfolgt mit der Vorrichtung nach Abb. 5. An das Ende des Glasröhrchens wird ein 5-mm-Weißbandfilterscheibchen angesaugt. Dann saugt man kurze Zeit Wasser mit Filterschleim durch und beginnt mit dem Filtrieren. Ist der Boden des Tiegels trocken, stellt man die Saugpumpe auf schwach und streift das Filterchen in den Tiegel hinein ab. Die ganze Operation wird mit reinem Wasser und neuem Filterscheibchen dreimal wiederholt. Stammt der Rückstand aus einem siliziumhaltigen Stahl, so wird nach dem Auswaschen der Tiegel mit heißer verdünnter Natronlauge gefüllt, diese abgesaugt und dann wäscht man wieder mit Wasser.

Schließlich verbrennt man den Kohlenstoff und die Filter bei etwa 650°C und überführt den Rückstand zur Analyse in einen kleinen Platintiegel.

In den Rückständen vom Chloraufschluß können in einer Einwaage SiO_2 , Mn, Fe und Al_2O_3 bestimmt werden:

SiO_2 durch Abrauchen mit H_2SO_4 -HF; Mn im Pyrosulfataufschluß des Rückstandes photometrisch; Fe durch Ammoniakfällung der photometrierten Lösung, Filtrieren und Lösen des Niederschlages, Abtrennung des Eisens mit Ammonsulfid nach Zusatz von Weinsäure, schließlich manganometrische Bestimmung, wie oben beschrieben; Al_2O_3 im Filtrat der Sulfidfällung nach Zusatz von Kaliumcyanid mit Oxychinolin.

Als „Normalkarbid“ zur Kontrolle der Chlorverfahrens wurden Präparate aus Stählen mit 0,60 und 1,07 % C verwendet. Das darin enthaltene Eisen ließ sich bis auf 0,3 bis 0,4 % der Einwaage wegsublimentieren bzw. -lösen, unabhängig vom Gefüge der Versuchsstähle.

Bei der Mikroanalyse der oxydischen Rückstände ist der Einfluß etwa vorhandenen Chroms auf die Eisen- und Tonerdebestimmung ausgeschaltet.

Karbid aus Stählen mit über 0,4 % Kohlenstoff

Sie sind in einer Operation in Mengen von mehreren Zehntelgrammen bis ganzen Grammen zu gewinnen. Das gestattet, bequem Eigenschaften zu studieren, die bisher nicht beschrieben sind: Karbid aus lamellarem Perlit hat infolge seiner Sperrigkeit ein viel kleineres Schüttgewicht als Karbid aus körnigem Gefüge (Abb. 6). Karbid aus lamellarem Perlit, in Wasser geschüttelt, zeigt den eigentümlichen Seidenglanz feiner Nadeln oder Blättchen unter solchen Umständen, ähnlich etwa dem, der bei der Reinhart'schen Eisenbestimmung zu beobachten ist, wenn man zur Reduktion des Fe(III) etwas reichlich Zinnchlorür zugesetzt hat.

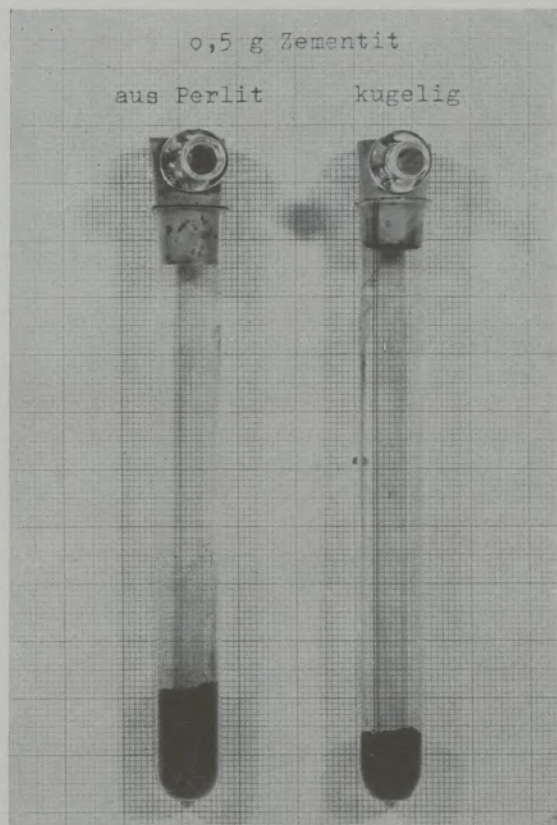


Abb. 6

Schüttgewichte von Eisenkarbid

Der Metallglanz, wenigstens von Karbid aus Perlit, läßt sich eindrucksvoll demonstrieren, durch Gleichrichtung der einzelnen Teilchen in wässriger Suspension durch ein Magnetfeld. Das Auftreten dieser Erscheinung ist im folgenden „Magneteffekt“ ge-



Abb. 7

Stahl c, d, Tabelle 1 (Vergr. 5100fach)



Abb. 8

Stahl c, d, Tabelle 1 (Vergr. 4300fach)

Tabelle 1

Bezeichnung Stahlanalyse	Gefüge	Rückstand Menge	im Rückstand	Summe	% C im Stahl ber.	% C im Karbid ber. für Fe-Mn = 93%
a) C Si Mn 1,07 0,21 0,31 P S 0,017 0,007	Korn- Karbid grob Abb. 13	15,65% 2,7 g	C Fe 7,03 89,0 Mn S 0,97 0 050	97,1	1,10	7,27
b) wie oben	ebenso	15,90% 2,4 g	C Fe 6,65 87,8 Mn S 0,81 0,038	95,3	1,06	6,99
c) C Si Mn 0,60 0,30 0,63 P S 0,009 0,012	Perlit Abb. 14	8,35% 0,9 g	C Fe 7,19 84,7 Mn S 3,43 0,129	95,4	0,60	7,61
d) wie oben	ebenso	8,65% 0,7 g	C Fe 7,12 84,8 Mn S 3,46 0,120	95,5	0,61	7,52
e) wie oben	Korn- Karbid fein Pendel- glühung Abb. 15	8,75% 0,8 g	C Fe 6,70 86,6 Mn S 2 21 0,104	95,6	0,59	7,04
f) wie oben	wie e)	9,15% 1,47 g	C Fe 6,80 82,0 Mn S 2,26 0 098	91,2	0,62	7,52
g) C Si Mn 0,44 0,27 0,60 P S 0,018 0,014	Perlit grob (geglüht) Abb. 16	6,76% 0,8 g	C Fe 6,70 83,6 Mn S 2,15 0 178	92,7	0,45	7,28
h) wie g)	Perlit fein Anliefe- rungs- zustand Abb. 17	7,24% 0,8 g	C Fe 6,52 78,9 Mn S 1,54 0,182	87,1	0,47	7,60

nannt. Er tritt schon bei sehr schwachen magnetischen Feldern auf, ist z. B. beim Annähern einer magnetisierten Nähnadel deutlich zu sehen. Auch der remanente Magnetismus von Eisen mit unter 0,1% C

läßt sich so nachweisen, mit Hilfe eines Stückes von Form und Größe der Versuchsanode.

Bisher nicht bekannt war, daß isoliertes Karbid, im Gegensatz zu Karbid im Stahlgefüge, durch

manche Lösungen neutraler Angriffsmittel passiviert wird: Kupferlösungen greifen auffallend langsam an, in Bromwasser bleibt der Magnetismus lange erhalten, und in einer 0,1 n Jodlösung ist der Magneteffekt noch nach Monaten ebenso auffallend, wie bei einer eben hergestellten Aufschwemmung.

Von zwei Karbidpräparaten, den Schliffbildern 13 und 14, Stahl a b, c d, Tabelle 1, entsprechend, wurden an der Technischen Hochschule Graz unter Unterstützung von Frau Blaha elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Die Schärfe der Umrisse bzw. das Fehlen von leichter durchlässigen Kohlenstoff-

mänteln läßt auf einen Grad von Unzersetztheit schließen, der bei solchen Karbiden bisher kaum erreicht wurde. Bei nadeligem bzw. lamellarem Zementit ist ein überraschender Formenreichtum festzustellen (Stahl c d, Abb. 7 bis 11). Lamellen, die bis zum Durchscheinen dünn sind, weisen Stellen verschiedener Helligkeit auf. Nicht alle diese sind Ausdruck der Oberflächenbeschaffenheit, sondern insbesondere die Linien, sind auf Reflexionen an Netzebenen der betreffenden Einkristalle zurückzuführen. Die Unterscheidung ergibt sich beim Betrachten der Stereobilder (Abb. 7, 8).

Quantitativ wurden drei Stähle mit 0,44, 0,60 und 1,07 % C untersucht, zum Teil nach Wärmebehandlungen, die verschiedene Gefüge verursachten (Abb. 13 bis 17). Die Analysenbefunde sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Aus den Rückstandsmengen in Gramm (abgerundet) und früheren Angaben über die Stromausbeute ist die ungefähre Elektrolysendauer ersichtlich.

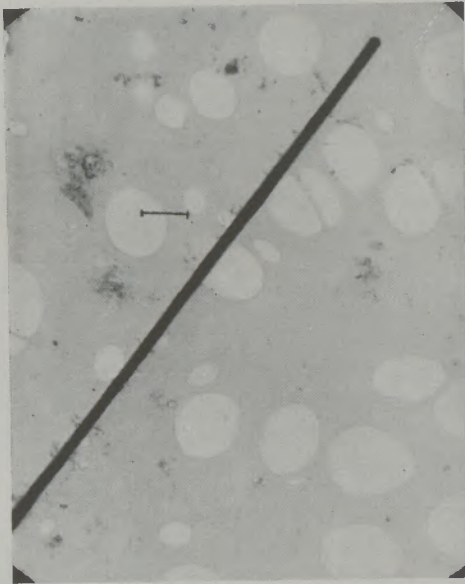


Abb. 9

Karbid aus Stahl c, d, Tabelle 1 (Vergr. 4700fach)

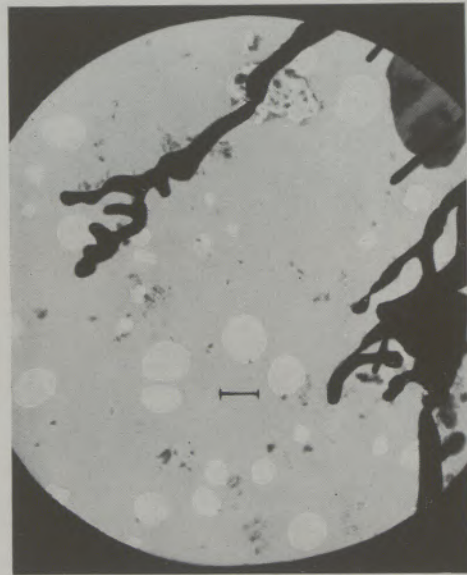


Abb. 11

Karbid aus Stahl c, d, Tabelle 1 (Vergr. 6000fach)

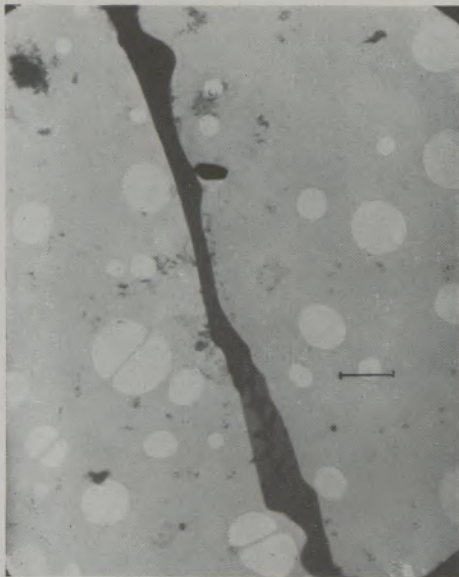


Abb. 10

Karbid aus Stahl c, d, Tabelle 1 (Vergr. 4300fach)

Die Analysensumme der Rückstände liegt durchwegs unter 100 %. Auf Analysenfehler ist dies nicht zurückzuführen: Karbid oder auch Sulfidmetall geht beim Abbrauchen mit Salpetersäure und Glühen in Fe_2O_3 bzw. Mn_4O_3 über. Die so verursachten Gewichtszunahmen von Karbideinwaagen betragen bei

a	b	c	d	e	f	g	h
29,4	27,0	26,1	24,9	26,4	20,6	22,5	14,9 %
ber.							
28,7	26,6	25,9	26,1	26,8	20,6	22,5	14,9 %

Somit sind die Verunreinigungen flüchtig. Um adsorbiert gebliebenen Methylalkohol oder Petroläther kann es sich nicht handeln, da die Kohlenstoffwerte der Versuchsstähle, aus der Menge des zugehörigen Karbids und dessen Kohlenstoffgehalt ermittelt, mit

den durch Stahlanalyse gefundenen Werten zusammenpassen. Auch ändert eine Karbidprobe durch 20 Minuten langes Erhitzen in Argon auf 200 °C ihren Kohlenstoffwert nicht. Ganze Prozente von adsorbierten Gasen müßten beim Einwerfen einer Probe in Wasser Bildung von Gasblasen bedingen. Somit bleibt als Erklärung für die Differenzen auf 100 % als einfachste Annahme über, daß sie durch adsorbiert gebliebenes Wasser verursacht ist.

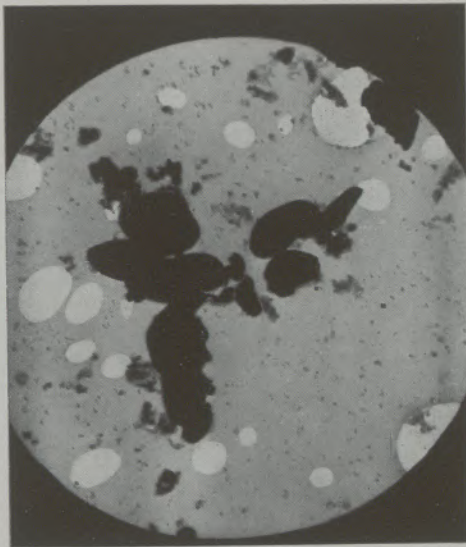


Abb. 12

Karbid aus Stahl a, b, Tabelle 1 (Vergr. 4000fach)

Jedenfalls ist der Kohlenstoffgehalt eines Karbides nicht so kennzeichnend, als das Verhältnis von Kohlenstoff zu karbidgebundenem Metall. In diesem Sinne ist der Kohlenstoffgehalt durchwegs höher, als dem theoretischen Wert für Fe_3C mit wenig Mn_3C von 6,67 % C entspricht.

In einer früheren Arbeit (5) wurde für Eisen-Chromkarbid-Mischkristalle die empirische Formel $(\text{FeCr})_{2,86}\text{C}$ aufgestellt. Danach hat reines Eisenkarbid 7,00 % C. Dementsprechend ist die Menge karbidgebundenen Metalls mit $7 : 93 = 0,07526$ zu multiplizieren, um den zugehörigen Kohlenstoff zu erhalten.

Auf 93 % Fe plus Mn umgerechnet, müßte der Kohlenstoffgehalt für ein reines Karbid 7,00 % betragen, und höhere Kohlenstoffgehalte zeigen dann eine Verunreinigung mit elementarem Kohlenstoff an, sei es infolge einer teilweisen Karbidzerersetzung, sei es, weil im Alpha-Eisen etwas Kohlenstoff gelöst ist.

Der ungebundene Kohlenstoff in einem Karbid läßt sich hier nach dem Baryt-Schüttelverfahren nicht genügend genau ermitteln, weil sich unvermeidliche Analysenfehler von etwa $\pm 0,1$ % stark auf das Ergebnis auswirken.

Aus den Ergebnissen berechnet sich:

Stahl mit 1,07 % C

a	b
4	0 % freier C v. Ges.-C im Karb. Mittel 2 %
	freier C im Stahl 0,02 %

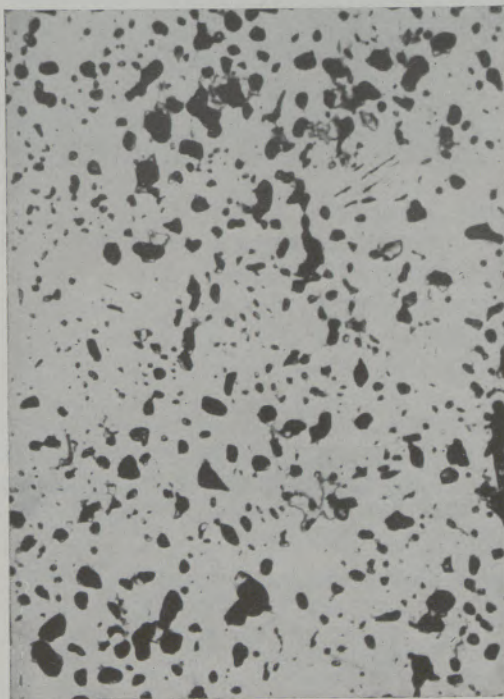


Abb. 13

Stahl a, b, Pikratätzung (Vergr. 600fach)

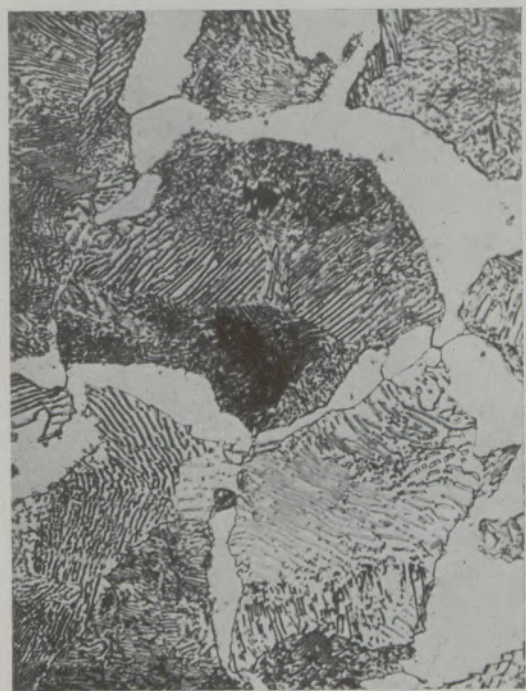


Abb. 14

Stahl c, d (Vergr. 600fach)

Stahl mit 0,60 % C

c	d	e	f
8	7	1	7 % freier C vom Gesamt-C im Karbid
0,05	0,04	0,01	0,04 % freier C im Stahl

Stahl mit 0,44 % C

g	h
4	8 % freier C vom Gesamt-C im Karbid
0,02	0,04 % freier C im Stahl

Beim Stahl mit 0,60 % C

c	d	e	f
0,009	0,010	0,009	0,009 statt 0,012 %

Beim Stahl mit 0,44 % C

g	h
0,012	0,013 statt 0,014 %

Die Sulfide sind somit größtenteils nicht zersetzt worden. Das Mangan ist in allen Karbiden wesentlich angereichert, wodurch früher gezogene Schlüsse

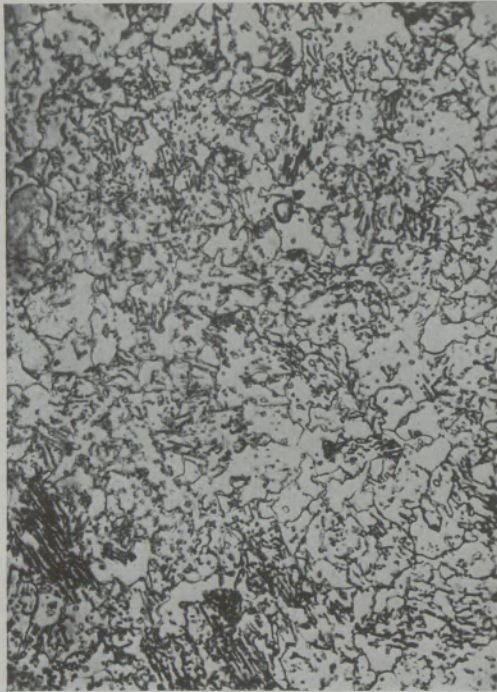


Abb. 15

Stahl e, f (Vergr. 550fach)



Abb. 16

Stahl g (Vergr. 550fach)

Bei a, b, e, g, stehen die Ergebnisse nicht in Widerspruch zur später begründeten Annahme, daß rund 0,02 % Kohlenstoff im Alpha-Eisen gelöst sind.

Bei f war infolge der Kornfeinheit des Karbides die gelöste Menge des Stahles zu groß gewesen und hatte daher Karbidersetzung stattgefunden.

Den Überwerten von c, d, h liegt wahrscheinlich eine Gefügeeigenschaft zugrunde: Die Versuchsstücke waren nach der Elektrolyse rau, die von a, b, e, g, hingegen glatt (Abb. 18). Dieser Unterschied ließ sich gut reproduzieren.

Die aus den Rückstandsmengen und dem darin enthaltenen Schwefel berechneten Schwefelgehalte in den Stählen ergeben sich zu:

Beim Stahl mit 1,07 % C

a	b
0,008	0,006 statt 0,007 %

bestätigt werden (6). Auffallend ist die starke Beeinflussung der Manganwerte durch Wärmebehandlung (c d gegen e f).

Interessenhalber wurde noch ein legierter Stahl untersucht:

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
0,89	0,27	0,36	0,015	0,008	2,04	0,21	0,17 %

Das Karbid war grobkörnig. Es wurden 2 Gramm Karbid mit einer Stromausbeute von 85 % gewonnen. Im Elektrolyteisen fand sich kein Chrom. Die Aufarbeitung verlief störungsfrei.

In der Karbidmenge von 12,38 % fand sich:

C	Fe	Mn	S	Cr	Mo	V
7,11	72,3	1,29	0,04	12,73	1,04	0,37
Summe 94,9 %						
7,49	76,2	1,36	0,04	13,42	1,10	0,39 %
auf Summe = 100 % umgerechnet.						

Für einen Stahl mit C 0,90 und Cr 2,04 % ist als Karbidzusammensetzung zu erwarten: C 7,06, Fe 80,1, Cr 12,8 % (7).

Die Abweichung ist auf Grund der sonstigen Legierungselemente verständlich. Deren Anteil am Aufbau der Karbide ist durch Elektrolyse vielleicht besser zu erfassen, als nach dem Bromverfahren bei reinen Chromstählen.

Karbide aus Stählen mit unter 0,1 % Kohlenstoff

Die Elektrolysenrückstände sind dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoff darin zum großen Teil elementar vorhanden ist, weil der im Alpha-Eisen

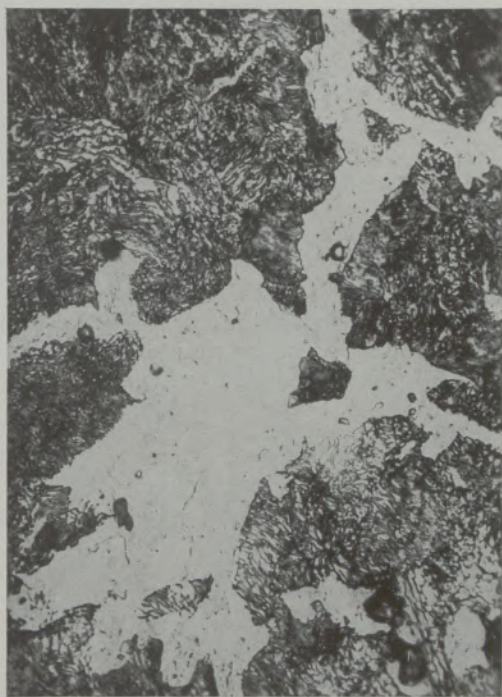


Abb. 17

Stahl h (Vergr. 550fach)

gelöste Kohlenstoff einen viel größeren Prozentsatz ausmacht, als dies bei höheren Kohlenstoffgehalten im Stahl der Fall ist. Zum Teil haftet der elementare Kohlenstoff in feiner Verteilung auf den Karbiden, so daß trotz perlitischen Gefüges der Magneteffekt viel weniger ausgeprägt ist, bei aluminiumhaltigen Stählen noch gut bemerkbar, sonst undeutlich. Dies stimmt mit der Erfahrung zusammen, daß in aluminiumlegierten Stählen der Kohlenstoffgehalt auf Grund des Schliffbildes leicht überschätzt wird.

Die Analysensummen bei allen Elektrolysenrückständen von niedriggekohlten Stählen lagen zwischen 70 und 86 %.

Auch hiebei wurde in einigen Fällen die Richtigkeit der Analyse kontrolliert, durch Abrauchen mit

Salpetersäure und nachfolgendem Glühen. In 2 Stählen wurde ermittelt bzw. berechnet:

	Nr. 9		Nr. 10 der Tab. 3	
	i. Rückst.	n. Gl.	i. Rückst.	n. Gl.
C	6,59	0,00	6,62	0,00
S	0,61	0,00	1,25	0,00
Fe	56,7	81,1	57,4	82,1
Fe ₂ O ₃	3,76	3,76	6,63	6,63
Mn	2,42	3,36	2,44	3,39
Mn ₃ O ₄	0,10	0,10	0,08	0,08
SiO ₂	5,3	5,3	5,0	5,0
Al ₂ O ₃	0,09	0,09	0,33	0,33
	75,6	93,7	79,7	97,5
Gefunden:		94,3		97,3

Ein Teil der gefundenen SiO₂-Mengen hatte sich aus den Elektrolyten abgeschieden (Vgl. Seite 712).

Einfachheitshalber wurde mit den Oxydformeln Fe₂O₃ und Mn₃O₄ gerechnet. Annahme von Fe₃O₄ statt dessen hätte das Ergebnis nur innerhalb der Versuchsfehler geändert. Die Manganoxymengen sind für die Summenbildung belanglos.

Von den meisten durch Chloraufschluß erhaltenen Oxyden wurden, auch wie in den obigen Fällen außer Fe und Mn noch SiO₂ und Al₂O₃ bestimmt, um die Brauchbarkeit der vereinfachten Chlormethode



C

E

Abb. 18

Versuchsanoden (Vgl. Tabelle 1)

bewerten zu können. Vielfach war auch Chrom nachweisbar.

Es konnte mindestens zum Teil an Karbid gebunden sein:

Durch Extrapolation mit Hilfe einer seinerzeit aufgestellten mathematischen Formel (8) ergibt sich für

% Cr im Stahl b. 0,10 % C % Cr des Fe im Karbid

0,01	0,006
0,02	0,030
0,03	0,064
0,04	0,110
0,05	0,164
0,06	0,224
0,07	0,300
0,08	0,410
0,09	0,505
0,100	0,600

Beim Chloraufschluß bleibt das Chrom im Oxydrückstand, und seine Menge darin liegt um über eine Zehnerpotenz höher, als es den Zahlen rechts in der Tabelle entspricht.

Es ist also verständlich, daß auch in „unlegierten“ Stählen Chrom im Rückstand vom Chloraufschluß gefunden werden kann.

Die Versuchsstähle enthielten, nach dem Überchlorsäureverfahren bestimmt, 0,02 bis 0,03 % Cr.

Die Summe in den Rückständen des Chloraufschlusses von $(FeMn)_3O_4$, SiO_2 und Al_2O_3 lag zwischen 80 und 90 %. Außer Cr wurden CaO , MgO , P_2O_5 nicht bestimmt.

Die Ergebnisse, auf 100 % umgerechnet, sind im Diagramm (Abb. 13) abzulesen. Die Zahlen bei jedem Punkt entsprechen den Stahlnummern in Tabelle 3.

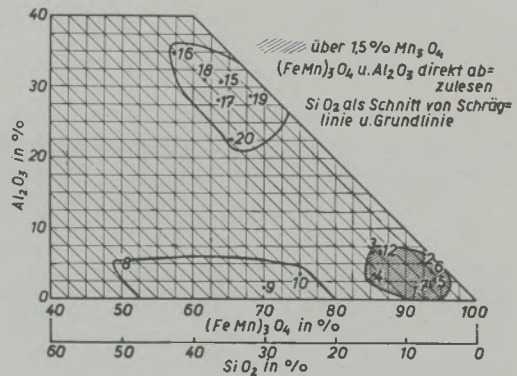


Abb. 19

Analyse von Rückständen des Chloraufschlusses

Die Menge der Oxyde betrug bis zu 0,15 % der Stahleinwaage. Meist lag sie unter 0,1 %.

Der Karbidmetallanteil in den Elektrolysenrückständen ist in der Weise zu ermitteln, daß man vom Gesamtanteil Eisen plus Mangan, außer dem Oxyd-

Tabelle 2

Stahlanalyse I		C	Si	Mn	P	S	Al
		0,087	0,0	0,30	0,018	0,015	0,078
II		0,088	0,0	0,30	0,012	0,010	0,070

Stahl I		% C	% C ber.	% Karbid-Metall	% C gebunden	% C frei	% C frei im Stahl
a	0,087	0,1020	0,868	0,0653	0,0367 = 36 %	0,031 0,037	
b		0,0830	0,833	0,0627	0,0206 = 25 %	0,022 0,021	
c		0,0853	0,864	0,0650	0,0203 = 24 %	0,021 0,020	

Stahl II		% C	% C ber.	% Karbid-Metall	% C gebunden	% C frei	% C frei im Stahl
a	0,088	0,1096	1,015	0,0764	0,0332 = 30 %	0,026 0,033	
b		0,0864	0,814	0,0613	0,0251 = 29 %	0,025 0,025	
c		0,0908	0,894	0,0673	0,0235 = 26 %	0,023 0,024	

Tabelle 3

Stahl Nr.	Stahlanalyse						% C frei im Stahl	Anode
	C	Si	Mn	P	S	Al		
1	0,085 0,094	0,00	0,37	0,017	0,022 0,015	0,000	0,026 0,029	rauh
2	0,060 0,073	0,00	0,45	0,021	0,016 0,017	0,000	0,022 0,026	glatt
3	0,050 0,050	0,00	0,44	0,021	0,016 0,008	0,002	0,010 0,010	rauh
4	0,090 0,104	0,00	0,43	0,020	0,024 0,023	0,003	0,025 0,029	rauh
5	0,082 0,102	0,00	0,44	0,029	0,019 0,019	0,002	0,020 0,025	glatt
6	0,052 0,069	0,00	0,35	0,029	0,023 0,022	0,002	0,017 0,023	rauh
7	0,060 0,069	0,00	0,38	0,014	0,019 0,015	0,003	0,018 0,021	rauh
8	0,086 0,118	0,30	0,48	0,028	0,024 0,026	0,004	0,028 0,039	rauh
9	0,075 0,087	0,27	0,54	0,015	0,018 0,008	0,043	0,023 0,027	glatt
10	0,079 0,092	0,26	0,50	0,026	0,020 0,017	0,013	0,026 0,028	glatt
11	0,084 0,085	0,22	0,43	0,016	0,022 0,015	0,018	0,018 0,018	glatt
12	0,068 0,074	0,06	0,33	0,018	0,017 0,010	0,029	0,026 0,028	glatt
13	0,068 0,072	0,05	0,35	0,015	0,020 0,016	0,024	0,024 0,026	glatt
14	0,083 0,070	0,06	0,38	0,008	0,018 0,011	0,055	0,019 0,016	glatt
15	0,056 0,066	0,00	0,26	0,019	0,019 0,008	0,082	0,024 0,028	glatt
16	0,052 0,050	0,00	0,30	0,014	0,013 0,008	0,042	0,019 0,019	glatt
17	0,083 0,098	0,00	0,35	0,020	0,014 0,009	0,067	0,026 0,030	glatt
18	0,076 0,091	0,00	0,29	0,016	0,017 0,013	0,103	0,021 0,025	glatt
19	0,086 0,101	0,00	0,30	0,013	0,016 0,011	0,021	0,027 0,031	glatt
20	0,082 0,098	0,00	0,41	0,021	0,019 0,018	0,098	0,023 0,027	glatt

anteil dieser Metalle, noch das an Schwefel gebundene Metall abzieht. Die betreffende Zahl ergibt sich durch Multiplikation des Schwefelgehaltes mit $56:32 = 1,75$. Die Gesamtkorrektur beträgt 3 bis 7 %.

Die Elektrolysendauer betrug durchwegs 7 bis 9 Stunden, die Menge der erhaltenen Rückstände lag bei 0,1 bis 0,2 Gramm.

Zunächst ein Ergebnis, welches auch ein Bild von der Reproduzierbarkeit der Werte gibt!

Es handelt sich um zwei Al-legierte Stähle fast gleicher Zusammensetzung. Die Proben waren im

Walzwerk aus Vorbrammen entnommen worden, nach folgender Vorbehandlung:

- Block im Tiefofen heiß gefahren, Vorbramme in Wasser abgekühlt, Walztemperatur (Brammenstraße) 1180/1060 °C
- Block im Tiefofen heiß gefahren, Vorbramme an Luft abgekühlt, Walztemperatur (Brammenstraße) 1180/1060 °C.
- Block im Tiefofen normal gefahren, Vorbramme an Luft abgekühlt, Walztemperatur (Brammenstraße) 1150/1040 °C.

Analysen und Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Abweichungen der mit Hilfe von Stahlspänen gefundenen und der mit Hilfe der Rückstände berechneten Kohlenstoffwerte sind entschieden größer, als es in dem zulässigen Fehler der Kohlenstoffbestimmung nach dem Baryt-Schüttelverfahren entspricht. Die Differenzen sind wohl auf tatsächliche Verschiedenheiten des Kohlenstoffgehaltes einzelner Stellen im Stahl zurückzuführen. Dementsprechend sind in der letzten Spalte, rechts, zwei Werte angegeben: jeweils der obere entspricht dem C-Wert aus der Stahlanalyse, der untere dem C-Wert der zugehörigen Rückstandsanalyse.

Die Berechnung des freien (im Alpha-Eisen gelösten) Kohlenstoffes ergibt sich aus:

Freier Kohlenstoff geteilt durch Gesamtkohlenstoff mal Kohlenstoffgehalt des Stahles.

Das Ablöschen mit Wasser hat sich besonders bei Stahl I chemisch bemerkbar ausgewirkt. Übrigens traten auch bei der Elektrolyse Verschiedenheiten auf: Im Gegensatz zu allen anderen bisherigen Versuchen mit Stählen niederen Kohlenstoffgehaltes bildete der Rückstand auf der Anode eine gut haftende Kruste, die so dicht war, daß die Stromausbeute nur 50 % betrug, und die bei der Aufarbeitung zunächst erhaltene Suspension in Methylalkohol und Wasser zeigte den Magneteffekt ebenso deutlich, wie ein Karbid aus perlitischem, hochgeköhltem und daher von freiem Kohlenstoff beinahe freier Stahl.

Trotz dieser abweichenden Eigenschaften zeigte der Rückstand ebenso wie alle anderen, soweit sie untersucht wurden, nur die Debye-Linien des Karbides Fe_3C .

Die Rückstände enthielten:

Stahl	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	IIc
% Fe	64,4	73,2	74,0	70,5	72,2	74,6
% Mn	1,17	1,69	1,58	0,97	1,34	1,65

Das Ablöschen mit Wasser hat sich also auf den Mangangehalt vermindern ausgewirkt.

Auf ihren Gehalt auf freien Kohlenstoff wurden 20 weitere Stähle untersucht: Zum Teil aus unbehüteten Schmelzen, zum Teil mit Si und Al legiert. Zusammensetzung der Stähle und Ergebnisse sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Die aus Rückstandsanalysen berechneten C- und S-Werte sind jeweils unten angeführt.

Alle Proben wurden aus Werkstücken entnommen, die an Luft abgekühlt waren.

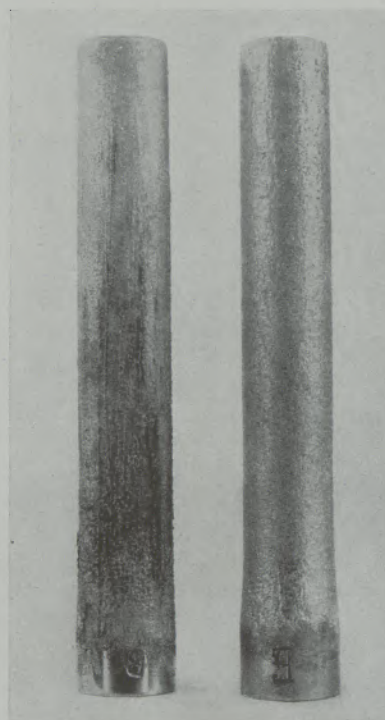
Die Prozente freien Kohlenstoffes in Stahl liegen, von wenigen Ausreißern abgesehen, zwischen 0,02 und 0,03. Mit Rücksicht auf mögliche Teilzersetzung der Karbide dürfte den niedrigeren Werten das größere Gewicht zukommen.

Ein Unterschied zwischen Al-legierten und Al-freien Stählen ist nicht festzustellen, ebensowenig wie ein Einfluß des Al-Gehaltes.

Es wurde aber, abgesehen vom deutlicheren Magnet-

effekt bei den Al-Stählen, noch eine weitere Verschiedenheit festgestellt:

Bei allen Stählen mit über 0,004 % Al war die Anode nach dem Versuch glatt, abgesehen von gelegentlichen feinen Nadelstichlöchern und manchmal ungleichmäßigem Angriff an der Eintauchstelle. Bei der Mehrzahl der als Al-arm- oder Al-frei befundenen



3 13

Abb. 20

Versuchsanoden (Vgl. Tabelle 3)

Stählen zogen sich, meist von der Eintauchstelle aus, Grate nach unten (Abb. 20). Sie waren gelegentlich so scharf, daß das Filtrierpapier beim Abwischen faserte, und es lösten sich sogar Splitter oder Lamellen ab, deren Abschlämmlung von den Karbiden übrigens keine Schwierigkeiten bot. Gefundene Ausnahmen von diesem Befund beruhen wahrscheinlich auf Analysefehlern innerhalb des Zulässigen. Die Al-Bestimmungen waren nach der Eriochromcyanin-Methode durchgeführt worden.

Bemerkenswert ist, daß der Al-Gehalt in einigen Fällen sich nicht aus der Oxydanalyse nach Chloraufschluß erschließen ließ. Vgl. Nr. 9 und 10 im Diagramm (Abb. 19); das Al war nach dem Si in die Schmelze gebracht worden.

Der Anteil des in den Rückstand gegangenen Stahlschwefels ist bei allen Stählen etwa der gleiche. Mithin ist der Schwefel bei den Al-Stählen in der Hauptsache nicht als Aluminiumsulfid gebunden, denn diese Verbindung zersetzt sich mit Wasser.

Die Frage, ob der Schwefel hauptsächlich an Mangan gebunden, oder hauptsächlich aliquot an Eisen und Mangan verteilt ist, läßt sich aus dem Mangan-

gehalt der Rückstände durch eine physikalisch-chemische Überlegung beantworten:

In einem Stahl muß der Gehalt des Mangans im Karbid abhängig sein vom Gehalt des Mangans im zugehörigen Ferrit (9).

Setzt man: $Fe = \% Fe$ im Stahl

$fe = \%$ des Stahls im Karbid an Eisen

$Mn = \% Mn$ im Stahl

$mn = \%$ des Stahls im Karbid an Mangan

So gilt die Beziehung:

$$\frac{Mn - mn}{Fe - fe} = (f) \frac{mn}{fe}$$

Bei wenig Kohlenstoff und Mangan im Stahl kann gesetzt werden:

$$\frac{Mn - mn}{Fe - fe} = \frac{Mn - mn}{100}$$

Die Rückstände aus den untersuchten kohlenstoffreichen Stählen enthalten so wenig Schwefel, daß der Gehalt daran zu vernachlässigen ist. So ergibt sich:

$$\left(\frac{Mn - mn}{Fe - fe} : \frac{mn}{fe} = f \right)$$

	100 (Mn — mn)		f
	Fe	— fe	
Bei a	0,19		0,17
b	0,21		0,23
c	0,37		0,09
d	0,36		0,09
e	0,48		0,19
f	0,46		0,16
g	0,47		0,18
h	0,51		0,26

(Vgl. Tab. 1)

Der Faktor f ist offenbar stark durch Wärmebehandlung beeinflussbar. Mangan im Ferrit sowie das Gefüge sind bei c, d am nächsten den Versuchsstählen mit wenig Kohlenstoff angeglichen.

In Tabelle 4 sind mn und fe aus Gesamtmetall in den Rückständen minus Oxydmetall in den Rückständen berechnet. Die Faktoren f stimmen recht gut untereinander und mit c, d überein.

Bei der Annahme vollständiger Bindung des Schwefels an Mangan würde (vgl. rechte Spalte mit $\% mn$) dieses in vielen Fällen gerade knapp oder überhaupt nicht ausreichen, und in den sonstigen Fällen würde die obige Funktion völlig verschiedene Werte annehmen.

Somit ist der Schwefel in den untersuchten Stählen zum größten Teil an Eisen gebunden.

Tabelle 4

(Stahl Nr. vgl. Tabelle 3)

Stahl Nr.	% Mn im Ferrit	% mn	% fe	Faktor	% S ber.	% S mal 1,72 = Mn als MnS
1	0,33	0,039	0,84	0,07	0,015	0,026
2	0,43	0,022	0,62	0,12	0,016	0,027
3	0,42	0,021	0,53	0,10	0,008	0,014
4	0,37	0,057	0,98	0,10	0,023	0,040
5	0,41	0,033	1,03	0,12	0,019	0,033
6	0,35	0,014	0,65	0,15	0,022	0,038
7	0,34	0,036	0,78	0,07	0,015	0,026
8	0,42	0,065	1,08	0,07	0,026	0,045
9	0,51	0,032	0,75	0,12	0,008	0,014
10	0,47	0,034	0,80	0,12	0,017	0,029
11	0,40	0,029	0,86	0,12	0,015	0,026
12	0,31	0,018	0,61	0,10	0,010	0,017
13	0,32	0,030	0,95	0,06	0,016	0,027
14	0,35	0,027	0,73	0,09	0,011	0,019
15	0,25	0,011	0,51	0,11	0,008	0,014
16	0,29	0,012	0,42	0,10	0,008	0,014
17	0,33	0,018	0,90	0,16	0,009	0,015
18	0,27	0,021	0,88	0,11	0,013	0,022
19	0,28	0,018	0,93	0,15	0,011	0,019
20	0,39	0,023	1,24	0,16	0,018	0,031

Zusammenfassung

Bei anodischer Auflösung von Stahl in konzentrierter Eisen(II)-Jodidlösung unter Eiskühlung bleiben die Karbide unzersetzt und können in verhältnismäßig großen Mengen gewonnen werden.

Der Metallglanz von lamellarem Karbid läßt sich mit Hilfe eines Magnetfeldes demonstrieren.

Isoliertes Karbid ist durch Kupfersalze, durch Brom, und besonders stark durch Jod passivierbar.

Zur chemischen Untersuchung wurden teils erprobte Mikromethoden verwendet, zum Teil bisher im Stahl-labor nicht angewendete Verfahren eingeführt. Dies gilt insbesondere für die Schwefelbestimmung in den Elektrolysenrückständen. Die Oxydbestimmung darin durch Chloraufschluß wurde wesentlich vereinfacht und beschleunigt. Bei 100 °C getrocknete Karbide enthalten flüchtige Verunreinigungen. Maßgeblich für ein Karbid ist somit nicht sein Kohlenstoffgehalt, sondern dessen Verhältnis zum karbidgebundenen Metall. Für Fe_3C wurde der Gehalt von 7,0 % C angenommen, statt des theoretischen Wertes von 6,67 %. Mangan ist im Karbid, im Vergleich zum zugehörigen Stahl, stark angereichert. Mit Stählen niedriger Kohlenstoffgehalte wurde der im Alpha-Eisen gelöste Kohlenstoff zu etwa 0,02 % bestimmt. Aluminium in Stahl bis zu 0,1 % hat keinen Einfluß auf diese Zahl. Es sind aber qualitative Verschiedenheiten zwischen Karbid aus Al-freiem und Al-haltigem Stahl festzustellen. Auch erfolgt der Angriff der Versuchsanode, wenn sie auch nur Spuren von Al enthält, auf den ersten Blick erkennbar viel gleichmäßiger. Bei der anodischen Auflösung bleibt das Sulfid des Versuchsstahls zum größten Teil ungelöst.

Bei geringem Schwefelgehalt eines Stahles ist dieser nur zum kleinen Teil an im Stahl vorhandenes Mangan gebunden.

Summary

When electrolytically dissolving steel in concentrate solution of iron (II) iodide, cooling at the same time with ice, carbides remain unsolved and may be obtained in comparatively large quantities.

The metallic lustre of lamellar carbide may be demonstrated by means of a magnetic field. Isolated carbide can be passivated by copper halogenides, by bromine and particularly so by iodine.

Chemical analysis is made partly by well tested micro methods, partly by proceedings hitherto not applied in the steel laboratory. This applies in particular to the determination of sulphur in the residues of electrolysis. The determination of oxygen in same was considerably simplified and speeded up by attack with chlorine. Carbides dried at 100 °C contain volatilizable impurities. Therefore the criterion of a carbide is not the carbon content, but its proportion to the metal in form of carbides. The contents of C in Fe_3C was assumed to be 7,0 % instead of the theoretical value of 6,67 %. Manganese is greatly enriched in carbides compared to the pertinent steel. In steel of lower carbon contents,

the carbon dissolved in alpha-iron was determined to be about 0,02 %. Aluminium in steel up to 0,1 % does not influence this figure. However qualitative differences may be found between the carbides in steel free of Al and steel containing Al. Moreover the attack of the testing anode at first sight appears more uniform, if it even contains only traces of aluminium. In the case of anodic dissolution the major part of the sulfide of the tested steel remains undissolved. In case of a steel of low sulphur contents, sulphur is chemically combined only in a smaller proportion with the manganese contained in the steel.

Résumé

L'électrolyse anodique de l'acier en solution concentrée d'iodure de fer à l'aide d'un refroidissement par glace n'attaque pas les carbures et l'on peut en obtenir des quantités relativement considérables.

L'éclat métallique des carbures lamelleux peut être obtenu à l'aide d'un champ magnétique. Les carbures peuvent être rendus passifs par des sels de cuivre, par le brome et surtout par l'iode.

L'analyse chimique fut effectuée partiellement par des examens microscopiques habituelles partiellement par des nouvelles méthodes pas encore utilisées jusqu'à présent dans les laboratoires des aciéries. Cela se réfère surtout à la détermination du soufre dans les résidus de l'analyse. La détermination des oxydes des résidus fut sensiblement facilitée et accélérée par l'attaque avec le chlore. Les carbures séchés à 100 °C contiennent des impuretés volatiles.

La teneur en carbone d'un carbure n'est pas déterminant mais son rapport du métal chimiquement combiné au carbure. La teneur en carbone de Fe_3C fut évaluée à 7,0 % au lieu de 6,67 %. Le manganèse en comparaison avec l'acier y appartenant est fortement enrichi. Dans les aciers à basse teneur en carbone le carbone dissous au fer alpha fut déterminé à 0,02 % environ. L'aluminium à une teneur jusqu'à 0,1 % dans l'acier n'influence pas ce chiffre. On peut toutefois constater des différences qualitatives entre les carbures d'un acier sans aluminium et un acier contenant d'aluminium. Lorsqu'une anode d'essai contient seulement des traces d'aluminium, l'attaque se présente plus uniforme au premier coup l'oeil. La plus grande partie du soufre est indissoluble par la désagrégation anodique. Lorsque la teneur en soufre de l'acier est basse ce n'est qu'une petite partie du soufre qui se combine au manganèse.

Literaturverzeichnis

1. Heczko, Th., Arch. Eisenh. 25 (1954), Heft 9/10, S. 413/16.
2. Zepf & Vetter, Mikrochemie, Emich-Festschrift 1930, 280.
3. Heczko, Th., Z. ang. Chem. 44 (1931) S. 85/86.
4. Wöhler, L., 1869, vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, 11. Auflage, Wien 1941, S. 349.
5. Heczko, Th., Berg- u. hüttenmännische Monatshefte 92; Heft 7/9 (1946) 125—139, Seite 133.
6. Vgl. 5. Seite 135.
7. Vgl. 5. Seite 138.
8. Vgl. 5. Seite 136.
9. Vgl. 5. Seite 132.

Beiträge zur Isolierung der Sulfide*)

Von E. Artner, Düsseldorf

Die Isolierung der Sulfide in Stählen stößt auf die Schwierigkeit, daß im Isolat stets ein Gemenge von Karbiden, Sulfiden und Oxyden vorliegt und es nur schwer gelingt, aus diesem Gemenge die Sulfide in reiner Form zu gewinnen.

Es wurde nun versucht, die Sulfide mit Hilfe von Flotationsverfahren, Dichtentrennung und Magnet-trennung nach dem von W. Koch und H. Sundermann (1) entwickelten Verfahren rein zu isolieren. Mit allen drei Verfahren gelingt unter gewissen Bedingun-

auch noch im Z-B-Elektrolyten bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Alle Versuche führten zu einer vollständigen Isolierung des FeS. Abb. 2b gibt die Zusammensetzung der so isolierten Eisensulfide an.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Versuchsstähle*)

Stahl Nr.	Analyse					Anmerkung
	C %	Si %	Mn %	S %	Ti %	
1	0,025	0,04	0,83	0,005		Technische Stähle
2	0,150	0,22	0,75	0,012		
3	0,150	0,18	0,58	0,018		
4	0,040	2,38	4,78	0,023		
5	0,100	0,18	0,66	0,031		
6	0,030	0,40	<0,01	0,053		Mn-freie Stähle
7	0,030	0,32	<0,01	0,100		
8	0,020	0,39	<0,01	0,203		
9	0,035	0,43	<0,01	0,054	0,14	Ti-Stähle
10	0,050	0,42	<0,01	0,100	0,32	
11	0,010	0,59	<0,01	0,204	0,58	

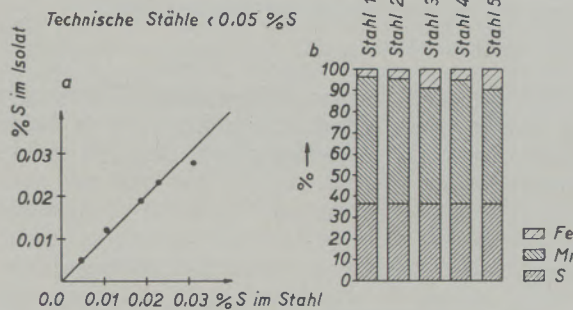


Abb. 1

Technische Stähle mit Schwefelgehalten < 0,05%

- a) Schwefelmenge im Isolat in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des Stahles,
- b) mittlere Zusammensetzung der isolierten Stähle

*) Die Tabelle gibt nur einen Teil der untersuchten Stähle wieder

gen eine starke Anreicherung. Das letztgenannte Verfahren führt praktisch zu einer reinen Darstellung eines Teiles der im Isolat auftretenden Sulfide.

Abb. 1a zeigt das Ergebnis von Versuchen an Stählen 1 bis 5 nach Tabelle 1, bei denen die Sulfide aus technischen Stählen mit Hilfe der elektrolytischen Isolierung in einem Z-B-Elektrolyten — 5 % Natriumzitat, 1,2 % Kaliumbromid, 0,6 % Kaliumjodid — bei pH 8 unter Zusatz von NaOH freigelegt wurden. Der Schwefel ist praktisch vollständig im Isolat. In Abb. 1b sind die Zusammensetzungen der isolierten Sulfide — es handelt sich um Mangansulfidmischkristalle (Mn, Fe) S — zusammengestellt.

Aus manganfreien Stählen läßt sich auch das Eisensulfid — FeS — auf diese Weise isolieren, Tabelle 1, Stähle 6 bis 8. Abb. 2a vergleicht die im Isolat gefundenen Schwefelmengen jeweils in fünf verschiedenen Versuchen mit dem im Stahl ermittelten Schwefelgehalt. Bei dem Stahl 8 wurden die gleichen Versuche

Neben Mangan- und Eisensulfiden konnten bei den obigen Untersuchungen auch Titansulfide, Tab. 1, Stähle 9 bis 11, und Zirkonsulfide aus Stählen isoliert werden. Abb. 3 zeigt als Beispiel das Ergebnis —

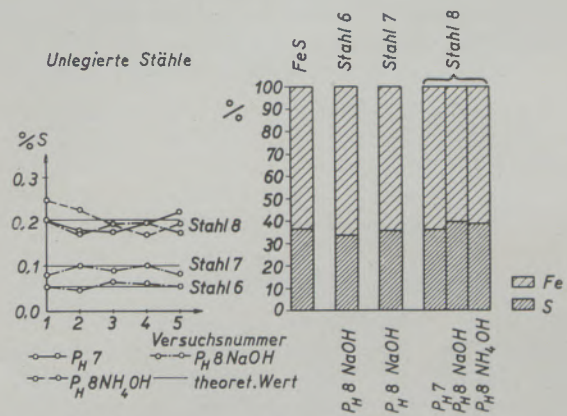


Abb. 2

Unlegierte Stähle

- a) Schwefelmenge im Isolat in Abhängigkeit von den Isolierungsbedingungen
- b) mittlere Zusammensetzung der isolierten Sulfide

*) Kurzreferat des von E. Artner beim Kolloquium über die Isolierung von Gefügebestandteilen in metallischen Werkstoffen in Leoben gehaltenen Vortrages. Die vollständige Arbeit wird zu einem späteren Zeitpunkt im Archiv für das Eisenhüttenwesen veröffentlicht.

in ähnlicher Darstellung wie für die Eisensulfide in Abb. 2 — für die Titansulfide.

Die in Stählen auftretenden Titan- und Zirkonsulfide lassen sich ebenfalls vollständig isolieren und aus den Isolaten rein abtrennen.

Die Struktur der auf diese Weise isolierten Titan- und Zirkonsulfide stimmt nicht mit jener der im Stahl vermuteten Sulfide überein. Anstatt des im Nickelarsenidgitter kristallisierenden TiS (2) wurde ein TiS mit einer Struktur gefunden, wie es bereits von Biltz und Mitarbeitern (3) beschrieben ist.

Das aus den Stählen isolierte Zirkonsulfid entspricht — ebenfalls entgegen den bisherigen Angaben (4) — nicht dem hexagonalen ZrS_2 . Die Analyse der isolierten Sulfide weist eher auf eine Verbindung Zr_2S_3 hin, deren Struktur jedoch noch einer näheren Untersuchung bedarf.

Neben den reinen Titan- und Zirkonstählen wurden auch Mangan-Titan- und Mangan-Zirkon-Stähle untersucht. Dabei wurde beobachtet, daß sowohl die Affinität des Titans, als auch die des Zirkons zum Schwefel größer ist, als die des Mangans.

In den mangan-titanhaltigen Stählen treten MnS und TiS nebeneinander auf. In den manganzirkonhaltigen Stählen wurde entweder nur das Zirkon-

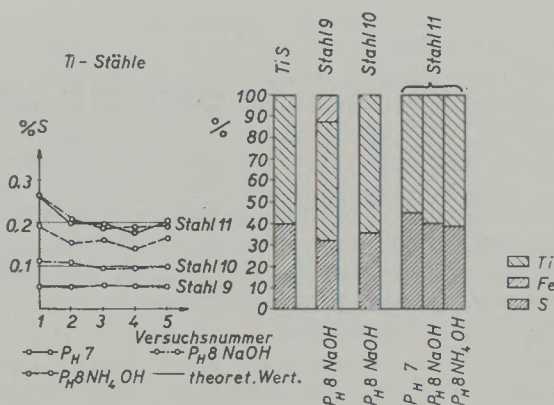


Abb. 3

Ti-Stähle

- a) Schwefelmenge im Isolat in Abhängigkeit von den Isolierungsbedingungen
b) mittlere Zusammensetzung der isolierten Sulfide

sulfid oder das Mangansulfid gefunden. Die Analyse der Sulfide weist jedoch darauf hin, daß in beiden Fällen das Sulfid eine Löslichkeit für den anderen Partner besitzt.

Literaturverzeichnis

1. Koch, W., und H. Sundermann, Archiv Eisenhüttenwesen, demnächst.
2. Hägg, G., und N. Schönberg, Ark. Kemi 7 (1954) Nr. 40, S. 371.
3. Biltz, W., P. Ehrlich und K. Meisel, Z. anorg. allgem. Chemie 234 (1937) S. 97.
4. Hansen, M., Zweistofflegierungen 1936, S. 1040.
F. Rapatz, Die Edelmetalle 1951, S. 276.
R. Vogel und G. Hartung, Arch. Eisenhüttenw. 15 (1941/42) S. 413.

Die Erfassung der oxydischen Einschlüsse in beruhigten und teilberuhigten, unlegierten und niedriglegierten Stählen

Von E. Piper, H. Hagedorn, H. Kern und J. Ingeln, Völklingen

(Unterschied zwischen den Eigenschaften der oxydischen Einschlüsse in unberuhigten und beruhigten Stählen; Erläuterungen zu den beiden Arbeitsvorgängen des Rückstandsverfahrens, 1.: dem elektrolytischen Lösungsprozeß und 2.: der Abtrennung der Oxyde von den übrigen Bestandteilen des Isolats; Abhängigkeit des Verhaltens der Isolate bei der Trocknung und Chlorierung von der Zusammensetzung der Stähle; genaue Arbeitsvorschriften für Isolate fünf verschiedener Stahlsorten; Bestimmung der einzelnen Bestandteile in den oxydischen Einschlüssen; Genauigkeit des Verfahrens; Aufbau und Leistungsfähigkeit der Chlorierungsapparatur.)

(Difference between the properties of oxide inclusions in rimming steel and killed steel; elucidations regarding the two proceedings of the method of residue namely: first, method of electrolytical dissolution and second, separation of the oxides from the other residues of the isolate; dependence of the performance of the isolates upon the composition of the steels, while drying and chlorinating them; precise instructions of proceedings for five different kinds of steel; determination of the individual components of the oxide inclusions; accuracy of the method; description and capacity of the chlorinating apparatus.)

(Différence entre les caractéristiques des inclusions d'oxydes dans les aciers calmés et demi-calmés; explications des deux procédés d'examen suivant la méthode des résidus 1°: la solution électrolytique et 2°: la séparation des oxydes du reste des composants de l'isole; le comportement des isolés au séchage et au chlorage en fonction de la composition des aciers; indications précises d'examen pour les isolés de cinq différents aciers; détermination des composants des inclusions d'oxydes; précision du procédé; construction et capacité du dispositif de chlorage.)

Wie aus den Veröffentlichungen der neueren Zeit über die Art und Menge und die Bildungsart der nichtmetallischen Einschlüsse entnommen werden kann, haben die Rückstandsverfahren nicht zuletzt durch die grundlegenden Arbeiten von Klinger und Koch (1) eine große, durchaus berechtigte Beachtung erfahren. War doch die Freilegung der Einschlüsse die Voraussetzung dafür,

1. die chemische Zusammensetzung durch Anwendung von mikroanalytischen Methoden festzustellen, und
2. mikroskopische, mineralogische und röntgenologische Verfahren anzuwenden, um mit deren Hilfe erkennen zu können, ob die Oxyde als solche oder in gegenseitiger chemischer Bindung vorliegen, ob sie kristallin oder amorph, langgestreckt oder kugelig sind oder ob sie fein verteilt oder in größeren Zusammenballungen im Stahl vorkommen.

Denn nur dann, wenn alle diese Kenngrößen bekannt sind — seien sie nach Möglichkeit quantitativer Art, oder lassen sie sich noch nicht in konkrete Werte fassen — ist es möglich, zu einer Vorstellung zu gelangen, wie sich die Einschlüsse gebildet haben und warum sie nicht aufgestiegen sind, und in Verbindung mit den gesammelten Erfahrungen auf metallurgischem Gebiet eine Entscheidung darüber zu treffen, welches Desoxydationsverfahren in jedem Fall als das beste und zweckentsprechendste und damit als das wirtschaftlichste anzusehen ist.

Es darf nicht verschwiegen werden, daß die Rückstandsverfahren in der heutigen Form noch nicht allen Anforderungen gewachsen sind. Aber schon jetzt konnten mit ihrer Hilfe viele Fragen geklärt und Aufgaben in Angriff genommen werden, die noch vor einigen Jahren für unlösbar galten.

Wie aus der Formulierung des Themas zu erkennen ist, soll sich dieser Bericht nur mit der Bestimmung der oxydischen Einschlüsse in voll- und auch in teilberuhigten Stählen beschäftigen, arbeiten doch die Untersuchungsverfahren in unberuhigten Stählen, deren oxydische Einschlüsse zum allergrößten Teil aus Eisen- oder Eisenmanganoxiden bestehen, noch nicht zufriedenstellend, da immer wieder festgestellt wurde, daß bei der Freilegung der oxydischen Einschlüsse nicht beruhigter Stähle ein großer Teil des Sauerstoffes verloren geht. Für den weiteren Gang der Versuchsführung war es nun von Wichtigkeit, festzustellen, bei welchem der beiden Arbeitsgänge, bei der Elektrolyse oder bei der Behandlung mit Chlor die Verluste an Sauerstoff entstehen. Um von ganz günstigen Verhältnissen ausgehen zu können, d. h., um Isolate zu erhalten ohne Karbide, Sulfide, Phosphide und Nitride, müßte man Stähle untersuchen ohne Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Stickstoff. Da aber diese Stähle noch nicht zur Verfügung stehen, griff man auf sogenannte schwedische Rohschienen mit etwa folgender Zusammensetzung zurück:

C %	Si %	Mn %	P %	S %
0,010	Sp.	Sp.	0,006	0,018
	O %		N %	
	0,120 — 0,170		0,008	

Der Untersuchungsgang war nun folgender:

Nach dem Lösen der metallischen Anteile durch Elektrolyse in neutralen oder sogar in alkalischen Natriumzitraterkolyten wurde der erhaltene Rückstand ohne „weitere Behandlung mit Chlor“ an der Luft geblüht, gewogen und mikrochemisch untersucht. Die Menge des als Oxyd in den Rückständen vorhandenen Sauerstoffes wurde errechnet unter der Annahme, daß die Karbide, Sulfide usw. sich in Oxyde beim Glühen umsetzen und daß dieser Sauer-

stoff deshalb in Abzug gebracht werden muß. (Damit dieser Abzug nicht so hoch wird, wurde die oben erwähnte Forderung gestellt, Stähle mit wenig C, S, P und N zu verwenden.) Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse lagen zum größeren Teil unter den Heißextraktionswerten, es wurden aber auch Werte gefunden, die über den Heißextraktionswerten lagen. Der Mehrbefund kann nach unseren Beobachtungen auf folgende Fehlermöglichkeiten zurückgeführt werden:

1. Das erhaltene Isolat schließt metallische Bestandteile ein, die sich beim nachfolgenden Glühen in Oxyde umwandeln.
2. In neutralen und noch mehr in alkalischen Elektrolyten fallen geringe Mengen der durch die Elektrolyse gelösten Gefügeanteile wieder aus.

Mit normalen unberuhigten Stählen mit etwa 0,06 % C und 0,20 % Mn wurden außerdem noch folgende Versuche durchgeführt: Nach dem elektrolytischen Lösungsvorgang wurden die Isolate sorgfältig von den anhaftenden Natrium- und Eisenzitratsalzen befreit und dann in die Heißextraktionsapparatur eingeführt, wo sie vor dem Einwerfen in den Grafitiegel „im Vakuum bei Zimmertemperatur“ und durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 900 °C getrocknet wurden. Es zeigte sich, daß nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur dreimal so hohe O-Werte wie nach dem Heißextraktionsverfahren gefunden wurden, daß aber mit steigenden Trocknungstemperaturen der Sauerstoff allmählich abfiel, bis bei einer Trocknungstemperatur von 900 °C der Heißextraktionswert gefunden wird. Wenn auch in dem abgesaugten Gas in der Trocknungsperiode kein CO nachgewiesen werden konnte, so liefern doch diese Versuche leider keinen sicheren und daher unanfechtbaren Beweis dafür, daß beim elektrolytischen Lösungsvorgang keine Verluste an Sauerstoff auftreten. Ist doch trotz der gegenteiligen Feststellung eine Bildung von CO aus dem Kohlenstoff des Eisenkarbides und den oxydischen Einschlüssen beim Erhitzen auf 900 °C möglich, und kann dieser Fehlbetrag nach dem Einwerfen in den Tiegel durch Reduktion von nicht ausgetriebenem Wasser wieder ausgeglichen werden.

Infolge der angedeuteten Schwierigkeiten sind die Arbeiten noch nicht zum Abschluß gekommen. Doch darf angenommen werden, daß in unberuhigten Stählen sehr oft schon ein Teil des Sauerstoffes der oxydischen Einschlüsse bei der Elektrolyse entweicht, obwohl es nicht gelungen ist, diesen Sauerstoff als Gas oder mit Hilfe von Verfahren, die es ermöglichen sollten, neben zweiwertigem Eisen auch dreiwertiges Eisen zu bestimmen, zu erfassen. Dennoch liegt die Vermutung nahe, daß die Oxyde in lösliches Eisenzitat übergehen und sich so der Erfassung entziehen. Daß bei der Chlorierung noch weitere Verluste an Sauerstoff entstehen, konnte mit Sicherheit festgestellt werden. Diese letzteren Verluste können stark reduziert bzw. fast ganz unterdrückt werden, wenn die Chlorierungstemperatur niedrig genug eingestellt werden kann. Die Höhe der Chlorierungstemperatur hängt aber von der Art und

Menge der vorhandenen Karbide ab. Deshalb läßt sich die Temperatur bei Stählen mit höheren C-Gehalten nicht so stark senken, daß die Oxyde nicht angegriffen werden.

In beruhigten und in gewissen oben angedeuteten Fällen in teilweise beruhigten Stählen liefert jedoch das von Klinger und Koch in der von den Vortragenden modifizierten und genau festgelegten Form grundsätzlich richtige Werte, denn der nach dem Heißextraktionsverfahren gefundene Sauerstoff stimmt mit dem aus den Oxyden berechneten Sauerstoff gut überein. Es bedurfte aber wie wohl kaum bei einem anderen Verfahren einer längeren, liebevollen Einarbeit und eines besonders feinen Fingerspitzengefühls, um den Anforderungen gerecht zu werden. Bevor nun die genauen Arbeitsvorschriften zur Abtrennung der Oxyde von den übrigen Bestandteilen der Isolate durch die Behandlung mit Chlor mitgeteilt werden, ist es zum besseren Verständnis notwendig, auf die Grundzüge des Rückstandsverfahrens kurz einzugehen.

Das Rückstandsverfahren zum Freilegen der Oxydeinschlüsse setzt sich im wesentlichen zusammen aus den beiden Arbeitsvorgängen,

1. der elektrolytischen Auflösung des metallischen Eisens, dann aber auch anderer Bestandteile — hier sollen nur die beiden Metalle Chrom und Mangan genannt werden — und
2. der Behandlung der erhaltenen Isolate mit Chlor bei mehr oder weniger hohen Temperaturen und bei Abwesenheit von Sauerstoff, um eine Oxydation der Karbide, Sulfide usw. zu vermeiden. Die oxydischen Einschlüsse werden nur dann quantitativ abgetrennt, wenn sie durch das Chlor nicht angegriffen, die übrigen Bestandteile der Isolate aber zu sublimierbaren Chloriden umgesetzt werden. Leider ist es aber in der Praxis so, daß zwischen dem Verhalten der Oxyde und der Karbide usw. kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht, mit anderen Worten, bei höheren Temperaturen wandeln sich auch die Oxyde in sublimierbare Chloride um.

Aus diesen Gründen ist es zu verstehen, daß die Wahl der richtigen Chlorierungstemperatur und dann auch der geeigneten Sublimationstemperatur sehr wichtig ist und daß deshalb an die Meßeinrichtungen zur Überwachung der Temperaturen die höchsten Ansprüche gestellt werden müssen.

Das elektrolytische Lösungsverfahren

Die elektrolytischen Verfahren erreichen die Auflösung der metallischen Gefügebestandteile durch Gleichstrom oder durch mäanderförmigen Wechselstrom und können saure, neutrale oder alkalische Elektrolyten verwenden, eine Eigenschaft, die als ein unumstrittener Vorteil gegenüber solchen Verfahren anzusehen ist, die mit mehr oder weniger stark sauren Lösungen arbeiten. Werden doch die Eisen- und Manganoxyde, soweit sie als solche vorhanden, also

nicht an SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 und an andere oxydische Bestandteile gebunden sind, von den Säuren angegriffen. Trotzdem werden auch in neuerer Zeit immer noch Verfahren, die mit freien Säuren die metallischen Anteile auflösen sollen, empfohlen (2).

Bei hohen Anteilen an empfindlichen Oxyden müssen diese Stähle nicht einmal in neutralen, sondern nur in ganz schwach alkalischen Elektrolyten aufgelöst werden. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß abgelöste metallische Gefügebestandteile sich nicht wieder ausscheiden und so höhere Anteile an Oxyden vortäuschen.

Bei Verwendung des Natriumzitratelytrolyten entsteht an der Kathode Wasserstoff, und die Lösung wird durch Bildung von OH-Gruppen nach und nach stärker alkalisch, so daß je nach der Dauer der Elektrolyse und der angewandten Stromstärke pH-Werte zwischen 8 und 12 gemessen werden. Damit sich die Lösung des Kathodenraumes nicht mit der des Anodenraumes vermischen kann und so die genaue Einstellung eines bestimmten pH-Wertes erschwert oder unmöglich wird, müssen die beiden Räume durch eine poröse Tonplatte, ein sogenanntes Diaphragma, getrennt werden.

Als Stromart hat sich Gleichstrom am besten bewährt. Die Stromdichte soll 10 mA/cm^2 nicht übersteigen, da die Anwendung höherer Stromdichten leicht zu einer Zersetzung der Karbide führen kann, bei der mit einer Bildung von Oxyden zu rechnen ist, die als Endergebnis zu hohe Einschlußwerte zur Folge hat. Außerdem wird bei höherer Stromdichte die Lösung erwärmt und dadurch eine Ausscheidung von Eisenhydroxyd herbeigeführt, wodurch ebenfalls zu hohe Einschlußmengen vorgetäuscht werden.

Damit eine genügende Menge an Oxyden und auch von der zu untersuchenden Probe ein einigermaßen richtiger Durchschnitt erhalten wird, sollte die abzulösende Stahlmenge nicht unter 5 g betragen. Bei den üblichen Abmessungen der Probe mit einem Durchmesser von 15 mm, einer Länge von 80 mm und einer Mantelfläche von etwa 38 cm^2 ist bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 mit einer Elektrolysendauer von etwa 13 h zu rechnen^{*)}. Doch braucht die Analyse des Nachts keine besondere Wartung. In Thomasstählen können wegen der geringeren Gießtemperatur usw. Stellen mit größeren Einschlußmengen auftreten, die bei der Untersuchung von kleinen Proben, die aus Blöcken herausgeschnitten sind, nicht erfaßt werden. Aus diesem Grunde ist auch die Untersuchung von 10-kg-Proben in das Versuchsprogramm aufgenommen worden.

Die korrosionsbeständigen Stähle auf Chrom- und Chrom-Nickelbasis stellen einen Sonderfall dar, denn bei diesen Stählen kommt es nach ganz kurzer Elektrolysendauer zu Störungen des Lösungsprozesses. P. Klinger und W. Koch (3) empfehlen in diesem Falle mit trapezförmigem Wechselstrom zu arbeiten, der aus Gleichstrom durch einen umlaufenden Schalter mechanisch erzeugt wird. Zufriedenstellend wurden aber erst die Ergebnisse, als man auf die eigentümliche Beeinflussung des elektrolytischen Lösungsvor-

ganges durch Sparbeizen und Antioxygene aufmerksam wurde. In dem Bericht über die Erfassung der oxydischen Einschlüsse in chromhaltigen Stählen wird über Versuche mit diesen Stoffen berichtet.

Das von W. Koch empfohlene Elektrolysegerät (4) aus Plexiglas, das sich vor allem durch die zentrisch angeordnete Anode auszeichnet, außerdem aber noch weitere Vorteile aufweist, hat sich sehr gut bewährt vor allem deshalb, weil der Angriff jetzt nach allen Seiten gleichmäßig verläuft, ohne daß die Probe gedreht werden muß. Da diese Geräte sich für das Auflösen von unlegierten und niedriglegierten wie auch von hochlegierten Stählen eignen, werden nach und nach alle Glasgefäße durch Geräte aus Plexiglas ersetzt.

Das Verhalten der Isolate bei der Trocknung und Chlorierung

Nach Beendigung der Elektrolyse werden die nichtmetallischen Anteile möglichst quantitativ von der Probenoberfläche entfernt. Man zentrifugiert zuerst mit einer verdünnten, frischen Elektrolytlösung, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol. Schwierigkeiten treten auf, wenn die Karbide in sehr fein verteiltem Zustand vorliegen und deshalb dazu neigen, sich mit Sauerstoff zu den entsprechenden Oxyden umzusetzen. Auch beim Zentrifugieren mit Wasser kann sich aus noch vorhandener Eisenzitratlösung Eisenoxyd bilden, wenn die Wandung des Zentrifugengläschens infolge zu hoher Umlaufgeschwindigkeit durch die Reibung an der Luft zu stark erwärmt wird. Gerade in verdünnter Lösung ist die Bildung von Eisenoxyd sehr leicht möglich, kann aber immer vermieden werden, wenn die Lösungen sich nicht erwärmen.

Der erhaltene Rückstand, das sogenannte Isolat, kann nun grundsätzlich alkoholfleucht oder getrocknet in die „Apparatur zur Abtrennung der Oxyde von den anderen Bestandteilen des Isolats mit Chlor“ eingesetzt werden. Abhängig ist die Behandlung von der Eigenschaft der Karbide, beim Trocknen nicht oder mehr oder weniger merkbar zu oxydieren. Da die Isolate je nach der Art und der Menge der Legierungsbestandteile sehr verschiedene Eigenschaften besitzen, muß sich die Behandlungsvorschrift bei der Trocknung und Chlorierung diesem Verhalten anpassen. Es hat sich nun zweckmäßig erwiesen, die Stähle in fünf Gruppen einzuordnen und für jede Gruppe eine besondere Behandlungsvorschrift auszuarbeiten. Alle Gruppen werden mit gasförmigem, reinem und trockenem Chlor behandelt. Damit aber die empfindlichen Oxyde nicht angegriffen werden, ist die Chlorierungstemperatur so tief wie gerade noch zulässig zu wählen und daran zu denken, daß zu Beginn des Chlorierungsprozesses, je nach Art und Menge der Karbide, schlagartige Temperaturerhöhungen bis zu 80°C auftreten können. Um daher die jeweilige Grenztemperatur nicht zu überschreiten, ist es in einigen Fällen notwendig, das Chlor erst dann einzuführen, wenn die Isolate sich nach dem Trocknen durch Erhitzen auf $200 - 275^\circ\text{C}$ wieder bis auf $80 - 120^\circ\text{C}$ abgekühlt haben. Die Karbide usw. setzen sich nur dann quantitativ in sublimierbare

^{*)} Bei Annahme der Gleichung: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$.

Chloride um, wenn die Gasphase frei ist von Sauerstoff. Deshalb soll das Chlor nicht früher auf die Isolate einwirken, ehe nicht ein Druck von 10^{-3} — 10^{-4} Torr vorhanden ist. Die Strömungsgeschwindigkeit des Chlors bei Eintritt in die luftleergepumpten Quarzrohre darf nicht zu hoch gewählt werden, da sonst ebenfalls unerwünschte Temperatursteigerungen auftreten. Nach den Beobachtungen darf die Gasmenge „fünf Blasen je Sekunde“ nicht überschritten werden.

Zum Trocknen des Chlors eignet sich am besten Magnesiumperchlorat, denn die ursprünglich vorgeschlagene Vorlage mit Phosphor(V)-oxyd hat sich nicht bewährt, weil in den Rückständen zuweilen Phosphor ermittelt wurde, ein Befund, der auf das Mitreißen von Phosphor(V)-oxyd zurückzuführen war. Das Magnesiumperchlorat ist indessen häufig zu ersetzen.

Besonders bei der Sublimation besteht die Möglichkeit, daß die verdampfenden Chloride Oxyde mitreißen. Die Gefahr ist am größten bei Isolaten von Stählen mit höheren C-Gehalten, weil die auf dem Boden liegenden Chloride früher die Sublimationstemperatur erreichen als die darüberliegenden Chloride und Oxyde mitreißen, wenn die Chloride zu heftig verdampfen. Es ist deshalb bei diesen Isolaten zu

empfehlen, die Temperatur vorerst nur bis auf 450°C zu steigern und sie erst nach einer Wartezeit von 15 Min. weiter zu erhöhen. Die Sublimation ist beendet, wenn das anfängliche Vakuum von 10^{-3} — 10^{-4} Torr sich wieder eingestellt hat.

In die Gruppe 1 gehören Stähle von 0 — 0,09 % C. Als Beispiel wird ein Thomasstahl mit 0,07 % C besprochen (Abb. 1). Der elektrolytische Lösungsvorgang läßt sich störungsfrei durchführen, und der Stahl löst sich gleichmäßig ab. Die Karbide und Oxyde dieser Stähle sind aber sehr reaktionsfähig. Eigenschaften, die sich so auswirken, daß die Karbide an der Luft leicht oxydiert werden und sich mit Chlor so heftig umsetzen, daß kurzzeitige Temperaturspitzen auftreten, bei denen die empfindlichen Oxyde vom Chlor angegriffen werden. Nach den Beobachtungen sind die Isolate an der Luft vor Oxydation geschützt, solange sie von Alkohol bedeckt sind, und die Trocknung und Chlorierung gelingt ohne besondere Schwierigkeiten nach folgender Behandlungsvorschrift, die vor allem gekennzeichnet ist durch die niedrige Chlorierungstemperatur von 80°C .

Nach dem Einsetzen der Schiffchen mit den von Alkohol bedeckten Isolaten in die Chlorierungsapparatur vermindert man den Druck bei Zimmertemperatur bis auf 10^{-4} Torr. Bleibt dieser Druck

Stahlmarke: Th. St. 3712

Behandlungsvorschrift des Isolates zur Abtrennung der Oxyde in der Chlorierungsapparatur

Stahlzusammensetzung:								
C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	V %
0.07	Sp.	0.35	0.050	0.030	—	—	—	—

Rückstandsanalyse

Menge der oxydischen Einschlüsse
0.019 %

Chemische Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse							
SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	Cr ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	V ₂ O ₅ %
18	80	1	0	1	Sp.	0	0

Sauerstoffmenge in %

Errechnet aus der Menge und der Zusammensetzung der Einschlüsse	Ermittelt nach dem Heißextraktionsverfahren
0.009	0.009

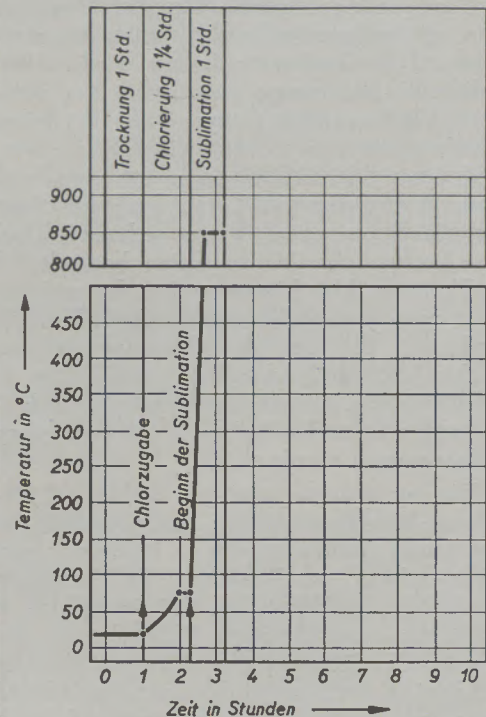


Abb. 1

Chlorierungsbedingungen für Isolate unlegierter Stähle der Gruppe 1 (Stahl mit 0 bis 0.10 % C)

Stahlmarke: Th. St. 5011

Stahlzusammensetzung

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	V %
0.25	0.18	0.55	0.050	0.030	—	—	—	—

Rückstandsanalyse

Menge der oxydischen Einschlüsse
0.021 %

Chemische Zusammensetzung
der oxydischen Einschlüsse

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	Cr ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	V ₂ O ₅ %
22	65	4	1	8	0	0	0

Sauerstoffmenge in %

Errechnet aus der Menge und der Zusammensetzung der Einschlüsse	Ermittelt nach dem Heißextraktionsverfahren
0.010	0.008

Behandlungsvorschrift des Isolates
zur Abtrennung der Oxyde
in der Chlorierungsapparatur

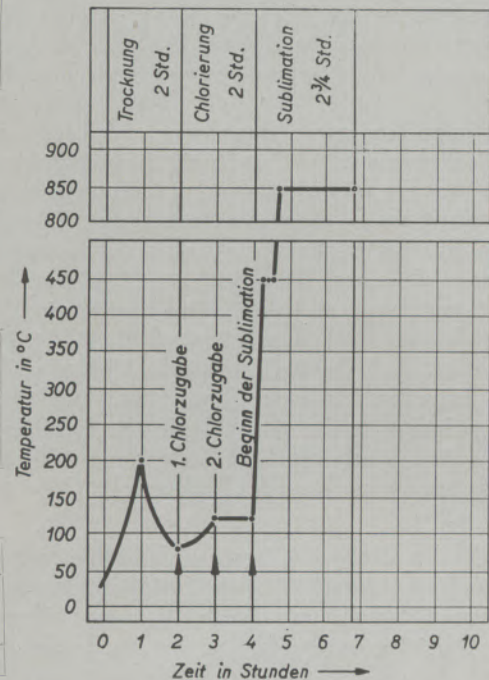


Abb. 2

Chlorierungsbedingungen für Isolate unlegierter Stähle der Gruppe 2 (Stähle von 0.11 bis 0.30 % C)

etwa 1 h bestehen, so verdunstet der Alkohol vollkommen, und das so gefährliche Spritzen tritt nicht auf, offenbar deshalb, weil die Karbide nur in einer dünnen Schicht im Schiffchen verteilt sind und deshalb der Alkohol verdampft, ohne Teile mitzureißen. Das Chlor wird bei Zimmertemperatur eingeführt und die Temperatur gleichmäßig innerhalb einer Stunde auf 80 °C gesteigert. Die Chlorierung ist beendet, wenn das Chlor bei dieser Temperatur $\frac{1}{4}$ h eingewirkt hat, so daß mit der Sublimation begonnen werden kann, die sich von den anderen Stahlgruppen besonders darin unterscheidet, daß man wegen der geringen Karbidmengen und der dadurch bedingten geringen Chloridmengen die Temperatur innerhalb einer halben Stunde auf 850 °C erhöhen kann, ohne bei 450 °C $\frac{1}{4}$ h stehen zu bleiben. Nach einem Zeitraum von $\frac{1}{2}$ h ist der Prozeß der Sublimation beendet, der insgesamt 1 h dauert. Um die Bildung von Wirbeln zu vermeiden, durch die der sehr leichte Chlorierungsrückstand aus dem Schiffchen geschleudert werden kann, darf die Temperatur nur allmählich absinken, und deshalb hat ein Abziehen der Öfen von den Quarzrohren unter allen Umständen zu unterbleiben. Aus dem gleichen Grunde dürfen die Quarzrohre erst nach vollkommener Abkühlung mit der Außenluft verbunden und mit Luft angefüllt werden. Diese beiden Vorschriften gelten grundsätzlich für alle Stahlgruppen. Wird der aus den Karbiden

stammende Kohlenstoff bei 650 °C verbrannt, dann besteht der Rückstand aus den freigelegten Oxyden.

Der Gruppe 2 gehören Stähle mit 0,11 — 0,30 % C an. Aus dieser Gruppe wählte man ebenfalls einen Thomasstahl aus (Abb. 2). Das Isolat ließ sich infolge der ziemlich grobkörnigen Karbide gut abschleudern, auch das Trocknen war im Vakuumtrockenschrank ohne Schwierigkeiten durchführbar, jedoch entzündeten sich die Karbide sofort, wenn sie mit Luft in Berührung kamen. Das Isolat muß deshalb alkoholfeucht in die Chlorierungsapparatur eingesetzt werden. Dabei ist aber sorgfältig darauf zu achten, daß nicht zu viel Alkohol vorhanden ist, weil der verdampfende Alkohol beim Erreichen eines bestimmten Druckes so heftig aus dem Schiffchen entweicht, daß Oxyde mitgerissen werden und deshalb beträchtliche Verluste entstehen. Um Verspritzungsverluste ganz sicher zu vermeiden, behandelt man die Rückstände folgendermaßen:

Der über dem Rückstand stehende klare Alkohol wird vorsichtig abgeschüttet, der Rückstand mit einem Platinspatel in das Schiffchen gebracht und der noch an den Wänden des Zentrifugengläschens haftende Rest mit Alkohol so in das Schiffchen gespült, daß die Rückstände vollkommen von Alkohol bedeckt sind. Der Alkohol kann nun nach etwa $\frac{1}{2}$ h mit einer Kapillare abgesaugt werden, denn in dieser Zeit haben sich die Isolate vollkommen abgesetzt. Nach

einer weiteren halben Stunde ist es möglich, auch die restliche Menge Alkohol aus dem schräggestellten Schiffchen abzusaugen. Das Isolat ist nach dieser Behandlung noch genügend feucht, um nicht oxydieren zu können, aber auch nicht mehr zu feucht, daß beim Verdampfen des Alkohols Verspritzungsverluste auftreten. Es wird in diesem Zustand in die Chlorierungsapparatur eingesetzt, und nach Erreichen eines Druckes von 10^{-3} bis 10^{-4} Torr werden die Chlorierungsöfen zur Vertreibung des noch restlichen Alkohols auf 200°C aufgeheizt und dann wieder auf 80°C abgekühlt. Nach der Chlorzugabe wird die Temperatur in einem Zeitraum von 1 h auf 120°C erhöht, das verbrauchte Chlor durch neues ersetzt und nach einer Wartezeit von 1 h mit der Sublimierung begonnen. Zu diesem Zweck wird bei einem Druck von 10^{-3} Torr langsam bis auf 450°C aufgeheizt. Auf dieser Temperatur hält man die Probe 15 Minuten und heizt dann schnell auf 850°C auf. Der Endpunkt der nun ablaufenden Sublimation, der nach $2\frac{3}{4}$ h erreicht wird, ist daran zu erkennen, daß sich wieder der Anfangsdruck von 10^{-3} — 10^{-4} Torr einstellt.

In die Gruppe 3 lassen sich Stähle von 0,31 bis 0,60 % C einreihen. Aus dieser Gruppe wählte man einen SM-Stahl aus (Abb. 3). Der höhere Anfall an Karbiden wirkt sich bei der Trocknung nicht aus, doch die Chlorierungs- und Sublimierungsvorschriften

erfordern folgende Abänderungen: Die Isolate werden auf eine um 20°C höhere Temperatur, also auf 100°C erhitzt, bevor das Chlor in die Quarzrohre eingeführt wird, die eigentliche Chlorierungstemperatur erhöht sich auf 140°C , und die Dauer der Sublimation verlängert sich um eine $\frac{1}{2}$ h und beträgt insgesamt $3\frac{1}{4}$ Stunden.

In die Gruppe 4 gehören Stähle mit etwa 0,20 % C, 1,30 % Cr, ohne Vanadin. Als Beispiel wurde die Behandlung des Isolates eines Martinstahls beschrieben (Abb. 4). Um bei der Elektrolyse eine Bildung von Chromhydroxyd zu vermeiden, darf die Stromdichte von 10 mA/cm^2 nicht überschritten werden. Das Isolat wird im Vakuumtrockenschrank etwa 12 h getrocknet, dabei wird nach Erreichen des Vakuums die Temperatur gleichmäßig auf 40°C gesteigert und die Dauer der Aufheiz- und Abkühlzeit mit je 6 h festgelegt. Dann wird der auf Zimmertemperatur abgekühlte Schrank geöffnet. Die tiefschwarzen und sehr feinen Karbide entzünden sich an der Luft nicht, eine Eigenschaft, die wohl darauf zurückzuführen ist, daß das Isolat Chromkarbide enthält. Nach der Trocknung werden die Isolate mit einem Platinspatel gut aufgelockert, dabei sind auch geringste Zusammenballungen grundsätzlich zu vermeiden, da sonst die Chlorierung wegen des Chromgehaltes nicht vollständig abläuft. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn die Behandlung mit Chlor auf folgende Weise durchgeführt wird. Nach Einsetzen des trocken-

Stahlmarke: SAE 1137

Stahlzusammensetzung

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	V %
0.36	0.30	1.15	0.030	0.160	—	—	—	—

Rückstandsanalyse

Menge der oxydischen Einschlüsse
0.011 %

Chemische Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	Cr ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	V ₂ O ₃ %
37	44	11	1	7	0	0	0

Sauerstoffmenge in %

Errechnet aus der Menge und der Zusammensetzung der Einschlüsse	Ermittelt nach dem Heißextraktionsverfahren
0.005	0.005

Behandlungsvorschrift des Isolates zur Abtrennung der Oxyde in der Chlorierungsapparatur

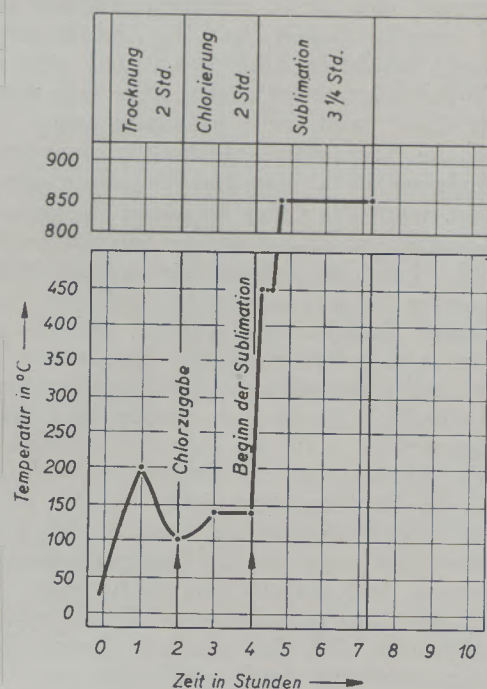


Abb. 3

Chlorierungsbedingungen für Isolate unlegierter Stähle der Gruppe 3 (0,31 bis 0,60 % C)

Stahlmarke: 20 Mn Cr 5

Behandlungsvorschrift des Isolates zur Abtrennung der Oxyde in der Chlorierungsapparatur

Stahlzusammensetzung								
C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	V %
0.20	0.20	1.25	0.025	0.025	1.20	—	—	—

Rückstandsanalyse

Menge der oxydischen Einschlüsse
0.010 %

Chemische Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse							
SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	Cr ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	V ₂ O ₃ %
45	42	5	1	5	Sp.	0	2

Sauerstoffmenge in %	
Errechnet aus der Menge und der Zusammensetzung der Einschlüsse	Ermittelt nach dem Heißextraktionsverfahren
0.005	0.004

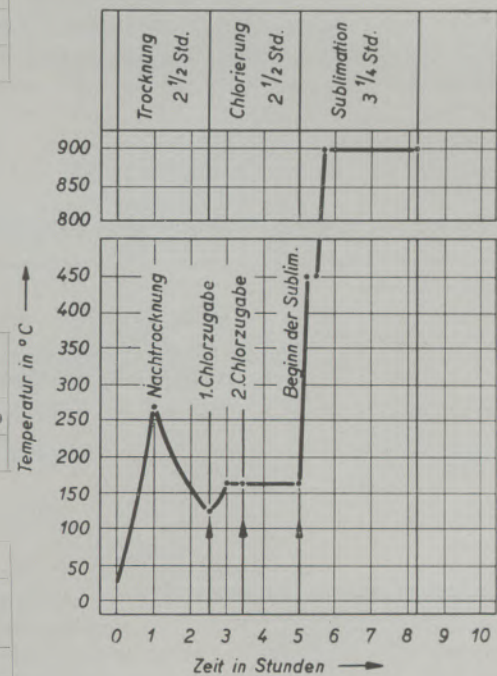


Abb. 4

Chlorierungsbedingungen für Isolate leichtlegierter Stähle der Gruppe 4 (mit etwa 0.20 % C, 1.30 % Cr, ohne Vanadin)

Isolates in das Quarzrohr wird beim Erreichen eines Druckes von 10^{-3} Torr während 1 h auf 275 °C aufgeheizt. Sobald der Druck auf 10^{-4} Torr gefallen ist, wird bis auf 120 °C abgekühlt und dann Chlor zugegeben. Nach langsamem Aufheizen auf 160 °C läßt man das Chlor $\frac{1}{2}$ h einwirken, saugt das unverbrauchte Chlor ab und gibt bei dieser Temperatur nochmals Chlor zu. Nach $1\frac{1}{2}$ h kann sublimiert werden. Die Sublimationsdauer beträgt $3\frac{1}{4}$ h, wobei ein kurzes Verweilen bei der Temperatur 450 °C zu empfehlen ist und die Endtemperatur nicht unter 900 °C liegen soll.

Zum Schluß dieses Abschnittes soll über einen leichtlegierten Stahl gesprochen werden, dessen Isolat wegen seines höheren Chromgehaltes bei höherer Temperatur chloriert und dessen Oxydruckstand wegen seines höheren Vanadinegehaltes bei niedriger Temperatur geglüht werden muß. Es handelt sich dabei um einen Elektrostahl (Abb. 5). Dieser Stahl läßt sich nach einer normalisierenden Wärmebehandlung durch Gleichstrom mit einer Stromdichte von nicht mehr als 10 mA/cm² in Lösung bringen, auch das Zentrifugieren verläuft ohne Schwierigkeiten. Das Isolat wird im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C vorgetrocknet, vor dem Einsetzen in die Chlorierungsapparatur gut verrieben, leicht aufgelockert ins Schiffchen gebracht und in die Chlorierungsapparatur eingesetzt. Dort wird die Probe durch Erhitzen auf 220 °C während einer Zeitdauer von $1\frac{1}{2}$ h nach-

getrocknet. Bei dieser Temperatur gibt man zum erstenmal Chlor zu und läßt es $\frac{1}{2}$ h einwirken. Dann wird die Temperatur innerhalb 1 h auf 250 °C gesteigert, und bei dieser Temperatur erfolgt die zweite Chlorzugabe. Die Temperatur von 250 °C ist die höchste Chlorierungstemperatur für leichtlegierte Stähle. Nach 1 h kann mit der Sublimation begonnen werden, wobei die Temperatur ebenfalls auf 900 °C erhöht wird. Die gesamte Sublimationsdauer beträgt $3\frac{1}{4}$ h. Der Chlorierungsrückstand der vier erwähnten Stahlgruppen wird bei 650 °C geglüht, um den Kohlenstoff zu verbrennen. Da aber die Rückstände der Stahlgruppe 5 größere Mengen Vanadinoxyde enthalten, die oberhalb 530 °C schmelzen und deshalb an der Schiffchenwandung kleben, so daß die Oxydruckstände nicht quantitativ erfaßt werden können, soll in diesem Falle die Glühtemperatur von 500 °C nicht überschritten werden.

In der Tabelle 1 sind die Behandlungsvorschriften der 5 Gruppen übersichtlich zusammengestellt. Man erkennt den großen Unterschied in der Gesamtdauer, die zwischen $3\frac{1}{4}$ und $20\frac{1}{4}$ h beträgt.

Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der freigelegten Oxyde

Auf Grund der Vielzahl der durchgeführten Rückstandsbestimmungen läßt sich sagen, daß die Gesamtmenge an oxydischen Einschlüssen mit genügend

Stahlmarke: 85 Cr 7

Stahlzusammensetzung

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	V %
0.85	0.40	0.70	0.010	0.008	1.90	—	—	0.25

Rückstandsanalyse

Menge der oxydischen Einschlüsse
0.014 %Chemische Zusammensetzung
der oxydischen Einschlüsse

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	Cr ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	V ₂ O ₅ %
84	3	1	0	3	0	0	9

Sauerstoffmenge in %

Errechnet aus der Menge und der Zusammensetzung der Einschlüsse	Ermittelt nach dem Heißextraktionsverfahren
0.007	0.006

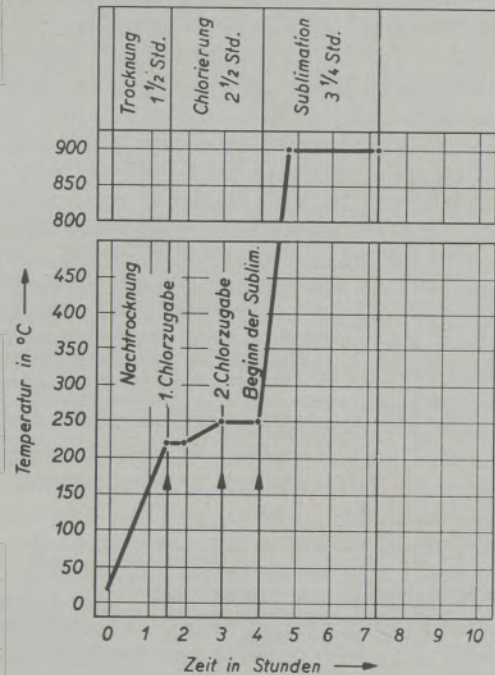
Behandlungsvorschrift des Isolates
zur Abrennung der Oxyde
in der Chlorierungsapparatur

Abb. 5

Chlorierungsbedingungen für Isolate höherlegierter Stähle der Gruppe 5 (mit etwa 0.80% C, 2.00% Cr, mit Vanadin)

großer Genauigkeit ermittelt werden können, wenn nach den angegebenen Richtlinien verfahren wird. Da aber nicht nur die Gesamtmenge an Oxyden sondern auch die qualitative und quantitative Zusammensetzung von Wichtigkeit ist, werden die erhaltenen Rückstände, die in Mengen von 0,3 bis 3 mg anfallen, auf ihre Bestandteile untersucht. Man hatte anfangs naßchemische Mikroverfahren angewandt, mußte aber dann erkennen, daß die spektrographischen Verfahren hier besonders große Vorteile bringen, denn

1. erfordern sie einen weitaus geringeren Arbeitsaufwand, der noch dazu mit einer kurzen Bestimmungsdauer verbunden ist, und
2. zeigen vergleichende Untersuchungen, daß auch die Genauigkeit der spektrographischen Verfahren größer ist als die der anfangs angewandten naßchemischen Verfahren. Die quantometrischen Verfahren müßten noch genauere Werte ergeben, zeigte doch Hasler (5), daß in normalen und in Sonder-Schlacken mit dem Quantometer der A. R. L. die gleiche Genauigkeit als mit den makronaanalytischen Methoden zu erreichen ist.

Die isolierten Rückstände werden in Serien von 12 bis 16 Proben in neuerdings kegelförmige, d. h. unten in eine Spitze auslaufende Platintiegel von 1 cm² Fassungsvermögen gebracht und dann spektro-

graphisch untersucht. Es ist aber daran zu denken, daß nach den Untersuchungen Oxydrückstände Wasser aufnehmen können. Deshalb soll nur unmittelbar nach dem Erkalten des Glührückstandes eingewogen werden.

Das hier gebräuchliche Untersuchungsverfahren weicht in einigen Punkten von der Methode ab, wie sie Koch und Eckhard (6) beschrieben haben, doch wird die Vorbereitung der Proben durch Aufschluß

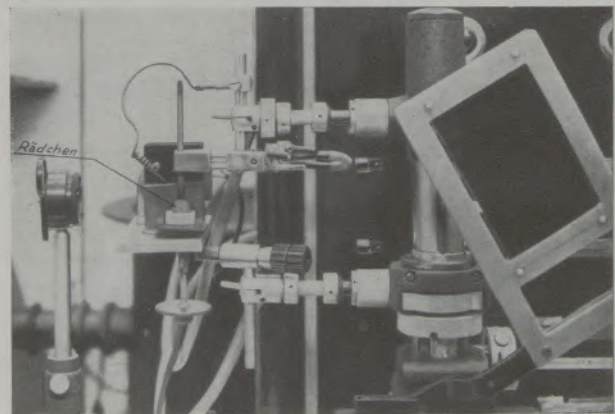


Abb. 6

Radförmige Grafitelektrode zur spektrographischen
Lösungsanalyse

mit Borax und das Lösen in zitronensaurer Kobaltchloridlösung genau so ausgeführt. Chromoxydhaltige Einschlüsse lassen sich mit Borax allein nicht immer aufschließen, in diesem Fall führen Mischungen aus 70 % Borax und 30 % Kaliumnitrat besser zum Ziel. Für die Spektralaufnahme aber wird eine rotierende radförmige Elektrode aus spektralreinem Grafit verwendet. Diese Art der Spektralanalyse, über die Hasler (5) 1952 bereits berichtete, ist mit einigen nennenswerten Vorteilen verbunden. Hier soll nur die gute Reproduzierbarkeit und die relativ große Helligkeit der damit erzeugten Spektren erwähnt werden, außerdem ist auch eine Verkürzung der Vorfunkzeit zu erreichen. Ein Nachteil besteht in der relativ großen Menge der notwendigen Lösung, die entweder eine größere Probemenge oder eine stärkere Verdünnung erfordert. Immerhin beträgt die geringste noch mit normaler Genauigkeit zu untersuchende Substanzmenge 0,3 mg. Die Zeitersparnis ist beträchtlich, denn für eine einzelne Spektralaufnahme werden $2\frac{1}{2}$ Minuten benötigt, und eine Serie von 12 Proben kann in $\frac{1}{2}$ h auf eine Photoplatte aufgenommen werden. Da Probenvorbereitung, Photoplattenentwicklung und Auswertung $4\frac{1}{2}$ h in An-

spruch nehmen, beträgt die gesamte Analysendauer für 12 Proben etwa 5 h, wobei der Einsatz eines zweiten Laboranten zur Auswertung der Spektrallatte nur für etwa 1 h notwendig ist.

Der mittlere relative Fehler für die gesamte Lösungsspektralanalyse beträgt etwa $\pm 8\%$, ein relativer Fehlerwert, der unter Berücksichtigung der Genauigkeit, die bei der Freilegung des Gesamttrückstandes zu erhalten ist, als durchaus tragbar anzusehen ist. Um aus den oxydischen Einschlüssen den Sauerstoff ermitteln zu können, werden die erhaltenen Werte auf eine Gesamtsumme von 100 % umgerechnet. Dabei muß man sich aber durch eine qualitative Spektralanalyse davon überzeugen, ob alle Elemente erfaßt sind oder ob nicht, wie das durch Mitreißen des Trocknungsmittels P_2O_5 möglich war, fremde Stoffe eingeschleppt wurden. Die in der Abb. 1 bis 5 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen.

Beschreibung des Gerätes und der Aufnahmetechnik

Die radförmige Grafit Elektrode (RW 1) hat einen Durchmesser von 15 mm, eine Dicke von 3 mm und

Tabelle 1

Gegenüberstellung der Behandlungsvorschriften der Isolate zur Freilegung der oxydischen Bestandteile nach dem Auswaschen des Elektrolyten

Gruppe	Stahlsorte	Chemische Zusammensetzung des Stahls, der als Beispiel für diese Gruppe untersucht wurde	Vortrocknung im Vakuumtrockenschrank in Stunden	Trocknung in der Chlorierungsapp. in Stunden	Gesamt-Trocknung in Stunden	Chlorierung in Stunden	Sublimation in Stunden	Gesamtdauer: (Trocknung + Chlorierung + Sublimation)
I	Unlegierte Stähle mit: 0 — 0,10 % C	C % Si % Mn % P % S % 0,07 Sp. 0,35 0,050 0,030	keine Trocknung	1	1	1 $\frac{1}{4}$	1	3 $\frac{1}{4}$
II	Unlegierte Stähle mit: 0,11 — 0,30 % C	C % Si % Mn % P % S % 0,25 0,18 0,55 0,050 0,035	keine Trocknung	2	2	2	2 $\frac{1}{4}$	6 $\frac{1}{4}$
III	Unlegierte Stähle mit: 0,31 — 0,60 % C	C % Si % Mn % P % S % 0,36 0,30 1,15 0,030 0,160	keine Trocknung	2	2	2	3 $\frac{1}{4}$	7 $\frac{1}{4}$
IV	Leichtlegierte Stähle mit etwa: 0,20 % C 1,30 % Cr ohne Vanadin	C % Si % Mn % P % S % 0,20 0,20 1,25 0,025 0,025 Cr % 1,20	12	2 $\frac{1}{2}$	14 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{4}$	20 $\frac{1}{4}$
V	Höherlegierte Stähle mit etwa: 0,80 % C 2,00 % Cr mit Vanadin	C % Si % Mn % P % S % 0,85 0,40 0,70 0,010 0,008 Cr % 1,90 V % 0,25	12	1 $\frac{1}{2}$	13 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{4}$	19 $\frac{1}{4}$

eine zentrische Bohrung zum Aufstecken auf die Achse von 1 mm. Sie wird von einem Synchronmotor angetrieben, dessen Drehzahl durch ein Getriebe auf 4 U/min vermindert wird. Das Getriebe ist gegen den Motor isoliert, da die Achse des Rädchens zur Stromzuführung dient. Als obere Gegenelektrode wird eine Grafitelektrode (RW 1) von 5 mm Durch-

Belichtung: Vorfunkzeit ohne Lösung zum Anwärmen und Reinigen der Radelektrode 20 s.

Vorfunkzeit mit Lösung 50 s.

Eigentliche Belichtungszeit 60 s.

Stufenfilter: 100, 50 und 25 %.

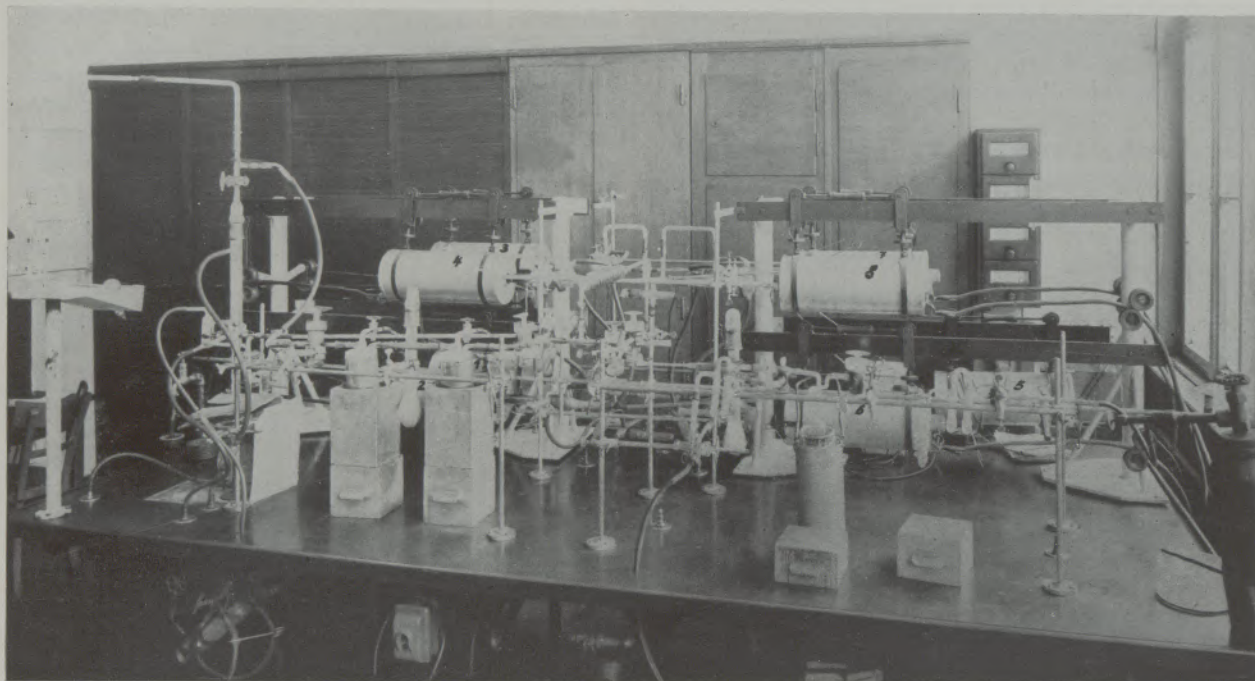


Abb. 7

Apparatur zur Abtrennung der Oxyde von den anderen Bestandteilen des Isolates durch Behandlung mit Chlor
(1 — 8 Chlorierungsöfen)

messer mit einer Spitze von 60 Grad verwandt. Der Elektrodenabstand beträgt 2 mm, und unterhalb der sich drehenden Elektrode ist ein verstellbares Probetischchen vorhanden, auf dem ein Schälchen von Kunststoff mit einem Fassungsvermögen von 0,8 cm³ zur Aufnahme der Probelösung steht. Nach dem Vorfunkeln wird das Probetischchen soweit hochgehoben, daß das Grafiträdchen 5 mm tief in die Lösung eintaucht. Für den benutzten Zwei-Prismen-Quarzspektrographen mit 1600 mm Kamerabrennweite von Steinheil sind folgende Arbeitsbedingungen zu empfehlen:

Anregung: Feußner Funkenerzeuger,

$U = 12.000 \text{ V}$, $C = 12.500 \text{ pF}$, $L = 0,8 \text{ mH}$.

Fotomaterial: Perutz Spektralblau.

Entwicklungsdauer: 3 min. in Rodinal
(1 + 20) bei 19 °C.

Die Abb. 6 zeigt das zur Durchführung der oben beschriebenen Methode entwickelte Gerät.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß in den letzten Jahren so viele Rückstandsuntersuchungen in Völklingen durchzuführen waren, daß anfangs 8, jetzt sogar 10 Elektrolysiergeräte eingesetzt werden und zur Behandlung mit Chlor 2 Gruppen von je 4 Öfen mit dem notwendigen Zubehör zur Verfügung stehen (Abb. 7). In der Rückstandsabteilung allein (also ohne die spektrographische Abteilung) arbeiten vier Analytiker, die etwa 40 — 48 Stahlproben in der Woche untersuchen können.

Zusammenfassung.

In der Einleitung des vorliegenden Berichtes wird besonders darauf aufmerksam gemacht, daß nur in beruhigten oder auch in einigen Fällen in teilberuhig-

ten Stählen eine Übereinstimmung der aus der Rückstandsanalyse errechneten und den nach dem Heißextraktionsverfahren gefundenen Werten zu erwarten

ist. Es wurde in diesem Zusammenhang auch über Versuche berichtet, die angestellt wurden, um zu ermitteln, bei welchem der beiden Arbeitsgänge des Rückstandsverfahrens, dem elektrolytischen Lösungsvorgang oder der Behandlung der Isolate mit Chlor, die Verluste entstehen.

Im Hauptteil wurden nach kurzem Hinweis auf die Grundzüge des Rückstandsverfahrens genaue Richtlinien „über die Behandlung der Isolate nach der elektrolytischen Lösung der metallischen Gefügebestandteile bis zu der fertigen Rückstandsanalyse

der oxydischen Einschlüsse“ mitgeteilt. Dabei wurden die unlegierten und schwachlegierten Stähle in fünf Gruppen aufgeteilt und für jede Gruppe besondere Arbeitsvorschriften angegeben.

Im Schlußteil wurden Angaben über die Genauigkeit und die Bestimmungsdauer der spektrographischen Verfahren gemacht, über den Aufwand an Fachkräften zur Erledigung von 40—48 Rückstandsanalysen je Woche gesprochen, und zuletzt wurde der Aufbau der Chlorierungsapparatur aus 8 Öfen gezeigt, die in zwei Etagen zu je 4 Öfen angeordnet sind.

Summary

The introduction to this report emphasizes, that only in killed, or in some instances of partly killed steel a conformity of the values determined by calculation based on the analysis of the residue and those found by hot-extraction method may be anticipated. In connection with the above a report on experiments was presented, which were made in order to determine, during which of the two working processes of the method of the analysis of the residue the losses occur: During the electrolytic solution, or while treating the isolates with chlorine.

In the main chapter a brief outline of the principle of the analysis of the residue is given, followed by precise instructions regarding the "Treatment of

the isolates after the electrolytic solution of the metallic components, up to the complete analysis of the oxide inclusions in the residue". Non-alloyed and low alloyed steels were subdivided in 5 classes and special instructions of proceedings for each class were given.

The final chapter contains data regarding the amount of time consumed by the spectrographic method, regarding the necessary staff of chemists for making between 40 and 48 residual analyses per week and finally the arrangement of the chlorinating apparatus of 8 furnaces was shown, which are arranged on two floors at 4 furnaces each.

Résumé

Dans l'introduction de cette étude les auteurs attirent l'attention sur le fait qu'une conformité des valeurs calculées suivant l'analyse des inclusions et les valeurs atteintes par la méthode d'extraction à chaud ne peut être obtenue qu'avec l'examen des aciers calmés. Dans quelques cas cette conformité s'obtient également à l'examen des aciers partiellement calmés. On indique des essais pour déterminer dans lequel de deux procédés de la méthode des résidus des pertes se présentent ou pendant l'électrolyse ou pendant le chlorage de l'isolé.

Après avoir résumé le principe de la méthode des résidus dans la partie principale de l'étude, des „instructions générales sur le traitement des isolés

après l'électrolyse des composants métalliques jusqu'à l'analyse complète des résidus des inclusions d'oxydes" sont données. Les aciers non-alliés et les aciers faiblement alliés sont classés en cinq groupes et le procédé d'opération pour chaque groupe est indiqué.

A la fin de cette étude on donne des informations relatives à la précision de la méthode et à la méthode spectrométrique et au personnel nécessaire pour mettre au point 40 à 48 analyses résiduelles par semaine. On décrit également la construction des dispositifs de chlorage; il s'agit de huit fours disposés à deux étages à quatre fours chacun.

Literaturverzeichnis

1. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Verlag Stahl u. Eisen, Düsseldorf, 1949.
2. Lukashewitsch-Duwanowa, Ju. T., Schlackeneinschlüsse in Eisen und Stahl, Verlag Technik, Berlin, 1955.
3. Klinger, P., u. W. Koch, Fortschritte in der Isolierung von Einschlüssen und Gefügebestandteilen, Stahl u. Eisen 68 (1948) S. 321/33.
4. Koch, W., Der Stand der Entwicklung in der metallkundlichen Analyse. „Kolloquium über Isolierung von Gefügebestandteilen in metallischen Werkstoffen“, 7. u. 8. März 1957, Montanistische Hochschule Leoben.
5. Hasler, M. F., USA. Die Analyse von niedrig- und hochlegierten Stählen sowie Schlacken mit Hilfe des Quantometers im Jahre 1952 auf der spektrographischen Tagung in Neuenahr vorgetragen.
6. Koch, W., u. S. Eckhard. Die spektrochemische Untersuchung isolierter Gefügebestandteile in Stählen. Archiv. f. Eisenhüttenw., Bd 27, 1956, H. 3, S. 165/70

Untersuchung metallurgischer Vorgänge durch Rückstandsisolierung

Von C. A. Müller und E. Plöckinger, Völklingen

(Die Schlackenisolierverfahren als Hilfsmittel zur Untersuchung der Desoxydations- und Abscheidungsvorgänge oxydischer Verunreinigungen des Stahles; die Oxydations- und Desoxydationsreaktionen im Ofen und in der Gießpfanne; die entstehenden Oxydphasen und ihre Abscheidbarkeit aus dem flüssigen Stahl; Veränderung der Einschlußmenge und ihrer chemischen Zusammensetzung beim Gießvorgang; Einschlußgehalt und Strahlungsvermögen flüssiger Stähle; Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse im Gußblock; Verformungsverhalten der Desoxydationsprodukte; Zusammenhänge zwischen Einschlußmenge und Reinheitsgrad des Stahles.)

(The method of isolating slag, an expedient for studying deoxidation and separation phenomenae of oxidic impurities in steel; reaction of oxidation and deoxidation in the furnace and the ladle; phases of oxides formed and possibility of separating them from liquid steel; modification of the amount of inclusions and of their chemical composition during pouring; contents of inclusions and irradiative power of liquid steel; distribution of non-metallic inclusions in an ingot; deformation of non-metallic inclusions in an ingot; relation between quantity of inclusions and degree of pureness of steel.)

(La méthode d'isolation des scories permet à examiner les phénomènes de désoxydation et à séparer des impuretés d'oxydes de l'acier; les réactions pendant l'oxydation et la désoxydation dans le four et dans la poche; les phases des oxydes et la possibilité de les séparer de l'acier en fusion; les variations de quantité des inclusions et leur composition chimique pendant le coulage; teneur en inclusions et le pouvoir de radiation des aciers en fusion; la répartition des inclusions non-métalliques dans le lingot; la déformation des produits de désoxydation; la relation entre la quantité des inclusions et le degré de pureté de l'acier.)

Die Bemühungen um die Entwicklung geeigneter Verfahren zur Isolierung der im Stahl als eigene metallische oder nichtmetallische Phase enthaltenen Bestandteile haben in den letzten Jahren zu beachtlichen Erfolgen geführt. So gelingt es heute unter bestimmten Voraussetzungen, die im Stahl suspendierten Oxyde, Sulfide, Nitride, Karbide und sogar metallische Phasen unzerstört zu isolieren und damit einer chemischen und mikroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen. Mit Hilfe optischer Methoden, durch Elektronenbeugung oder Röntgenfeinstrukturanalyse, läßt sich der Aufbau und die Zusammensetzung einzelner isolierter Bestandteile feststellen.

Mit der Möglichkeit, die oxydischen Verunreinigungen des Stahles zu isolieren, ist für die Untersuchung der *schmelzmetallurgischen* Vorgänge bei der Stahlherstellung ein wertvolles Hilfsmittel gegeben. Die wichtigsten Reaktionen der Stahlherstellungsprozesse sind Oxydations- und Desoxydationsvorgänge, die mit Ausnahme der Umsetzung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff immer zur Bildung von festen oder flüssigen Oxydphasen führen. Von den Oxyden besitzt nur das Eisenoxydul im flüssigen Stahl eine meßbare Löslichkeit, während im festen Stahl alle Oxyde praktisch vollständig ausgeschieden sind. Die Beeinflussung der Güteeigenschaften des Stahles durch oxydische Verunreinigungen stellt den Stahlwerker und Metallurgen vor die Aufgabe, die einschlußbildenden Reaktionen und die Abscheidungsbedingungen der Oxyde so zu beherrschen, daß mit allen Stahlherstellungsverfahren ein einwandfreies Endprodukt erhalten wird. Ohne auf die Arbeitsmethoden zur Isolierung oxydischer Bestandteile näher einzugehen, soll im folgenden ein kurzer Überblick über die wichtigsten Ergebnisse von Untersuchungen bei den Röchling'schen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen gegeben werden. Diese Untersuchungen an Stählen aus der Thomasbirne (1), dem basischen Siemens-Martin-Ofen (2)

und dem basischen Lichtbogenofen (3) lassen bereits allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten erkennen, auch wenn die Einzelergebnisse nur im Zusammenhang mit den jeweils untersuchten Herstellungsbedingungen betrachtet werden dürfen.

Für das Isolieren oxydischer Bestandteile aus Stählen sind heute im wesentlichen zwei Verfahren in Anwendung, und zwar: das Schlackenisolierverfahren nach P. Klinger und W. Koch (4) und das Isolierverfahren nach J. Kuschmann und G. von der Dunk (5). Das erstgenannte Verfahren liefert für die Untersuchung *vollberuhigter*, unlegierter und niedriglegierter Stähle einwandfreie und wiederholbare Ergebnisse. Teilberuhigte und unberuhigte Stähle enthalten immer größere Mengen an FeO und Fe-MnO-Einschlüssen, die beim Isolierungsvorgang nach Klinger und Koch und auch bei der nachfolgenden Chlorkvakuumentrennung teilweise zerstört werden. Chemisch widerstandsfähige Oxyde, vornehmlich SiO₂ und Al₂O₃, aber auch Cr₂O₃, sind dagegen praktisch immer isolierbar. Die relativ kleinen Probemengen, die bei diesem Isolierverfahren aufgelöst werden, setzen ein homogenes Ausgangsprodukt voraus. Ist diese Bedingung, z. B. bei Betriebsversuchen, nicht streng einhaltbar, so führt nur eine statistische Auswertung einer größeren Zahl von Isolierproben zu eindeutigen Ergebnissen. Die in *unberuhigten* Stählen enthaltenen Eisenoxydul- und Manganoxydul-Einschlüsse lassen sich zum größten Teil nach dem Verfahren von J. Kuschmann und G. von der Dunk erfassen, wie aus einer neueren Untersuchung über Art und Verteilung von nichtmetallischen Einschlüssen in Rohblöcken aus unberuhigtem, weichem Siemens-Martin-Stahl von H. Hoff, H. Lessing und G. Masing (5) hervorgeht. Die Auflösung großer Probemengen nach diesem Verfahren (bis zu 10 kg Stahl) läßt gute Durchschnittswerte auch bei stärkeren Entmischungserscheinungen, wie sie vor allem in unberuhigten Blöcken auftreten, erreichen.

Bei der Untersuchung der Desoxydationsvorgänge und der Abscheidung oxydischer Reaktionsprodukte bei der Herstellung vollberuhigter Stähle unter Anwendung des Isolierverfahrens nach P. Klinger und W. Koch werden zusätzlich folgende Meßgrößen erhalten:

1. Die im Stahl enthaltene Gesamteinschlußmenge.
2. Die chemische Durchschnittszusammensetzung der isolierten Oxyde.
3. Die Teilchengröße und Teilchenform der Einschlüsse.
4. Anzahl und Zusammensetzung der vorhandenen nichtmetallischen Phasen.

Zur Kritik der Ergebnisse des Isolierverfahrens steht in der Gesamtsauerstoffbestimmung mit dem Heißextraktionsverfahren (6) ein zuverlässiges Hilfsmittel zur Verfügung, weil die aus Menge und chemischer Zusammensetzung des Isolates errechnete Sauerstoffmenge bei vollkommener und zerstörungsfreier Isolierung der Gesamtsauerstoffmenge der Stahlprobe gleich sein muß. Die Löslichkeit des Eisens für Sauerstoff im festen Zustand kann nach den heutigen Erkenntnissen als so gering angenommen werden, daß sie in die Fehlergrenze dieser Analysenverfahren fällt.

Bei Rückschlüssen aus den Ergebnissen der Schlackenisolierverfahren auf den Zustand des flüssigen Stahles ist zu beachten, daß in den Stahlproben nur der Zustand erfaßt wird, in den der flüssige Stahl zum Zeitpunkt der Probenahme übergegangen ist. Wenn keine Unterkühlung der temperaturabhängigen Reaktionen bei der Probenahme erfolgt, ist die in den erstarrten Stahlproben gefundene Einschlußmenge immer um die Oxydmenge größer, die sich erst bei der Abkühlung von der Reaktionstemperatur bis auf die Solidustemperatur bildet. Sie kann mit hinreichender Genauigkeit aus der bekannten Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsreaktionen berechnet werden. Für die praktische Bewertung des Stahles ist dieser Umstand ohne Bedeutung, da eine Unterkühlung der Ausscheidungsvorgänge bei der betriebsmäßigen Stahlherstellung niemals eintritt, und weil für die Gebrauchseigenschaften nur der Endzustand des festen Stahles maßgebend ist.

Der Ablauf der Oxydations- und Desoxydationsvorgänge

Untersuchungen an Stahlproben, die nach beendetem Frischvorgang dem basischen Siemens-Martin-Ofen oder nach beendetem Blasprozeß der Thomasbirne entnommen wurden, bestätigen die Auffassung, daß der flüssige Stahl nach einem guten Kochvorgang nur mehr unwesentliche Mengen an nichtmetallischen Verunreinigungen enthält. Die in den Isolaten gefundenen Einschlüsse aus Al_2O_3 , SiO_2 , FeO und MnO sind im flüssigen Stahl nur zum Teil als eigene Oxydphasen enthalten. Bei dem relativ hohen Sauerstoffgehalt, der zum überwiegenden Teil als gelöstes FeO vorliegt, ist nur das Oxydationsgleich-

gewicht des Aluminiums praktisch vollständig in Richtung des Oxydes verschoben (7). Die gefundene Kieselsäure dagegen kann zum Teil erst bei der Abkühlung der Stahlprobe ausgeschieden worden sein. Auf jeden Fall ist dieser Vorgang für das im Rückstand gefundene Manganoxydul (sofern der Mangan-gehalt des Stahles die üblichen Gehalte nicht überschreitet) anzunehmen.

Die für den flüssigen Stahl im basischen Siemens-Martin-Ofen errechneten Einschlußgehalte liegen in der Größenordnung von 0,01 %. Bemerkenswert ist, daß in den Stahlproben selbst bei Anwesenheit nur geringer Chromgehalte (weniger als 0,1 % Cr im Stahl) immer Chromoxyde im Isolat gefunden werden. Nach dem Oxydationsgleichgewicht des Chroms in Eisen-schmelzen muß angenommen werden, daß auch das Chrom im Stahlbad nicht als Oxyd, sondern in gelöster Form vorliegt. Die Einschlüsse die vielfach als Chrom-Eisen-Spinelle im Isolat enthalten sind, müssen sich daher auch erst bei der Abkühlung und Erstarrung der Proben ausgeschieden haben.

Auch der flüssige Stahl in der Thomasbirne ist nach beendetem Blasvorgang relativ einschlußarm. Bleibt der Sauerstoffgehalt unter der Konzentrationsgrenze der Mischungslücke im System Fe—FeO, so enthält der flüssige Stahl kein suspendiertes FeO. An anderen Einschlüssen enthält er kaum mehr als 0,02 % $Al_2O_3 + SiO_2$. Auch hier ist bei Anwesenheit geringer Chromgehalte, z. B. aus dem Roheisen, das Isolat chromoxydhaltig, wobei der Anteil an Cr_2O_3 ohne Berücksichtigung des FeO-Gehaltes bis zu 70 % der Rückstandsmenge betragen kann.

Außer Oxyden enthält der flüssige Stahl vor dem Fertigmachen weder Sulfide noch Nitride in ausgeschiedener Form. Die Ausbildung einer eigenen Sulfidphase unterbleibt solange, bis die Grenze der Mischungslücke im System Fe—Mn—S überschritten wird, was jedoch selbst bei höher manganhaltigen Automatenstählen nicht der Fall ist. Über die Frage der Bildung und Abscheidung der Sulfide wird im Rahmen dieser Tagung noch berichtet (8).

Diesem flüssigen Siemens-Martin- und Thomas-Stahl muß der zum Entfernen des Kohlenstoffes und der unerwünschten Begleitelemente notwendig gewesene Sauerstoffüberschuß möglichst vollständig entzogen werden. Dies geschieht bei der Herstellung beruhigter Stähle nach einer Vordesoxydation mit Spiegeleisen, Ferromangan oder Siliziumeisen durch die Fällung desoxydation mit Ferrosilizium, Aluminium, Calciumsilizium und anderen Desoxydationsmitteln in der Gießpfanne. Im Lichtbogenofen wird dagegen eine Vordesoxydation durch eine reduzierende Feinungsschlacke erreicht, und im Anschluß daran der Restsauerstoffgehalt durch die gleichen Desoxydationsmittel wie bei Siemens-Martin und Thomas-Stahl im Ofen oder in der Pfanne entfernt. Beim Zusatz der Desoxydationsmittel in das Stahlbad entstehen nach Maßgabe der Sauerstoffgehalte und der zugesetzten Menge an Desoxydationsmitteln größere Mengen an Oxyden bis die Umsetzung das der Stahltemperatur entsprechende Gleichgewicht erreicht hat. Oxydische Reaktionspro-

dukte entstehen natürlich auch beim Zusatz von Legierungsmetallen mit höherer Sauerstoffaffinität, wenn das Stahlbad zu diesem Zeitpunkt noch größere Mengen an Sauerstoff enthält.

Die Veränderung der Sauerstoff- und Einschlusmengen im flüssigen Stahl beim Fertigmachen einer Schmelze aus dem basischen 60-t-Siemens-Martin-Ofen zeigt Abb. 1 am Beispiel eines Chrom-Mangan-Einsatzstahles 16 MnCr 5, der mit 3 kg Si + 1 kg Al/t desoxydiert wurde (2). Die gestrichelte Kurve gibt die Veränderung des Sauerstoff-

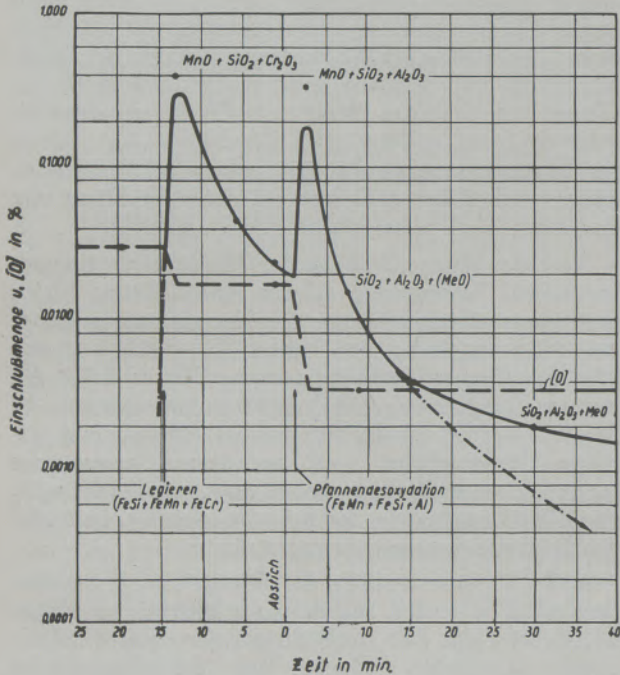


Abb. 1

Änderung des Sauerstoff- und Einschlusgehaltes im flüssigen Stahl vom Fertigmachen im basischen SM-Ofen bis zum beendeten Abguß einer Cr-Mn-Einsatzstahl-Schmelze 16 MnCr 5 (Nach E. Plöckinger)

gehaltes wieder. Am Ende der Frischperiode enthält der Stahl etwa 0,03 % gelösten Sauerstoff, der durch den Zusatz an Siliziumeisen, Ferromangan und Ferrochrom auf 0,015 % erniedrigt wird. Erst die Fällungs-desoxydation in der Gießpfanne bei etwa 1650 °C bewirkt, daß der Sauerstoffgehalt im flüssigen Stahl bis auf 0,0035 % absinkt. Diese Sauerstoffmenge steht noch mit den Desoxydationselementen im Gleichgewicht. Aus ihr entstehen bei der Abkühlung und Erstarrung des Stahles noch etwa 0,006 bis 0,008 Gewichtsprozent Einschlüsse.

Die voll ausgezogene Kurve gibt die zu verschiedenen Zeiten im flüssigen Stahl enthaltenen Einschlusmengen wieder. Aus dem Abbrand der im Ofen zugesetzten Legierungen läßt sich die Entstehung einer Gesamt-Oxydmenge von rund 0,4 % errechnen. Wie die beiden Versuchspunkte bei 7 bzw. 2 Minuten vor dem Abstich erkennen lassen, wird die beim Legieren gebildete Oxymenge sehr rasch abgeschie-

den. Der in die Gießpfanne einfließende Stahl enthält nur mehr 0,02 % an suspendierten Oxyden. Die aus dem Abbrand in der Gießpfanne errechnete Schlackenmenge, die bei der Desoxydation entsteht, beträgt im vorliegenden Fall etwa 0,35 % und nimmt bereits nach 10 Minuten auf Werte unter 0,01 % ab. Diese Restschlackenmengen müßten bei konstanter Temperatur rasch bis auf Null abnehmen, wie dies die strichpunktierte Linie andeutet. Tatsächlich kommt jedoch die Abscheidung langsam zum Stillstand und außerdem werden durch Temperaturabnahme entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen neue Oxyde gebildet. Ebenso können weitere Einschlüsse durch Umsetzungen des Stahles mit der Pfannenschlacke und der feuerfesten Zustellung der Gießpfanne entstehen. Die tatsächlich gefundenen Werte folgen der ausgezogenen Kurve und liegen bei ausreichend hoher Stahltemperatur (Abstichtemperatur 1660 — 1680 °C) für die hier vorliegenden Bedingungen bei etwa 0,002 Prozent im flüssigen Stahl.

Bei der Herstellung von Elektro-Stählen mit Feinungsperiode unter reduzierenden Schlacken verläuft die Desoxydation und die Abscheidung der Desoxydationsprodukte bereits im Ofen. Abb. 2 gibt einen Überblick über die aus Ofenproben isolierten Einschlusmengen, die zu verschiedenen Zeiten während der Feinungsperiode aus dem Ofen sowie aus der Gießpfanne entnommen sind (2). Bei Einsatz- und Vergütungsstählen, die auf relativ niedrige Kohlenstoffgehalte gefrischt werden, bilden sich nach dem Legieren und bei frühzeitigem Zusatz der Desoxydationsmittel im Ofen größere Einschlusmengen, die aber bis zum Abstechen der Schmelze bis auf geringe Restgehalte abgeschieden werden. Die im flüssigen Stahl vor der Schlußoxydation mit Aluminium suspendierten Oxydmengen können nur

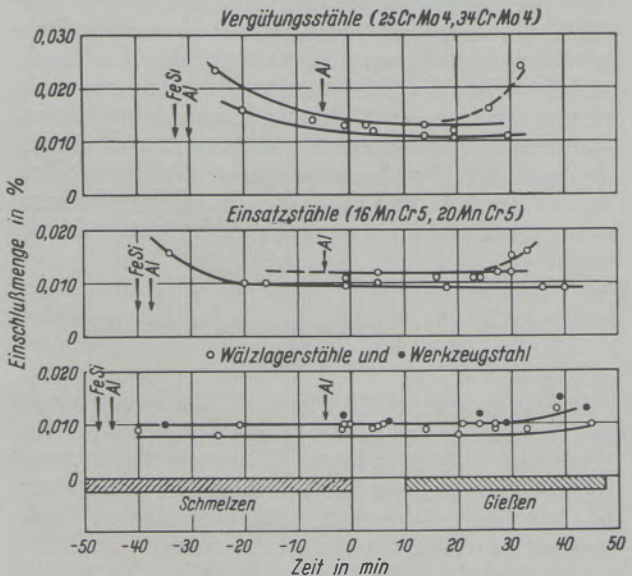


Abb. 2

Einschlusgehalte in Proben aus dem basischen 25-t-Lichtbogenofen und der Gießpfanne bei der Herstellung verschiedener Stahlqualitäten (Nach E. Plöckinger)

mehr wenige Tausendstel-Prozent betragen haben, wie sich aus den bekannten Gleichgewichtsreaktionen des Siliziums und Aluminiums und den geringen Einschlußmengen ergibt. Bei hochgekohten Stählen ist zum Zeitpunkt der Zugabe der Desoxydationsmittel der Sauerstoffgehalt im Stahlbad soweit erniedrigt, daß keine nennenswerten Einschlußmengen mehr entstehen können. Die weitgehende Desoxydation geht auch daraus hervor, daß eine Schlußzugabe von Aluminium unmittelbar vor dem Abstich im Ofen zu keiner Erhöhung des Einschlußgehaltes führt. Die niedrigen Schlackengehalte bleiben auch in der Gießpfanne erhalten. Nur gegen Ende des Abgusses konnte in einigen Fällen eine Zunahme der Einschlußmenge beobachtet werden. Die sich aus dem Verlauf des Einschlußgehaltes in Elektrostählen üblicher Herstellungsart ergebenden Schlußfolgerungen sind:

Ein Abhängenlassen in der Gießpfanne vor dem Abguß bringt bei richtiger Schmelzföhrung und Desoxydationsbehandlung keine Verminderung des Schlackengehaltes. Die Feinungsperiode kann, besonders bei höhergekohten Stählen wesentlich abgekürzt werden, sofern dies die Entschwefelungsreaktion zuläßt, oder wenn diese durch ein Schlackenreaktionsverfahren beim Abstich ersetzt wird. Letztere Maßnahme wurde bei den hier untersuchten Stählen angewendet und zeigt zusätzlich, daß nach der Durchwirbelung des Stahles mit der Schlacke keine Erhöhung im Schlackengehalt eintritt.

Der Reaktionsablauf der Fällungsdesoxydation ist grundsätzlich immer gleich. Die im flüssigen Stahl

enthaltenen Restgehalte an Sauerstoff und suspendierten Oxyden sind von der Art und Menge der zugesetzten Desoxydationsmittel, von ihrer Affinität zum Sauerstoff und von den Abscheidungsbedingungen der entstandenen Reaktionsprodukte abhängig. Die Desoxydationswirkung und damit die Höhe des Sauerstoffgehaltes, der im flüssigen Stahl gelöst bleibt, kann aus den Gleichgewichtsreaktionen errechnet werden. Die im flüssigen Stahl verbleibenden Einschlußmengen werden dagegen von physikalischen Vorgängen bestimmt, über deren Größe und Einfluß bis zur Einführung der Schlackenisolierverfahren nur wenig bekannt war.

Die Abscheidung der Desoxydationsprodukte

Nach dem Stoke'schen Gesetz dürfte die Aufstiegs- und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit von suspendierten und emulgierten Schlackenteilchen in Stahlbädern außer von der Viskosität des Stahlbades und dem Unterschied der spezifischen Gewichte von Stahl und Schlacke maßgeblich nur von der Teilchengröße und Teilchenform beeinflußt werden (9). Untersuchungen an Thomasstählen üblicher Herstellungsart boten für vergleichende Beobachtungen der Abscheidungsgeschwindigkeit besonders gute Voraussetzungen, weil die Abscheidungsvorgänge bei der relativ niedrigen Stahltemperatur (zwischen 1550—1600 °C) genügend langsam erfolgen und somit Änderungen im Einschlußgehalt durch fortlaufende Probenahme aus der Gießpfanne gut beobachtet werden können. So wurden in einer umfang-

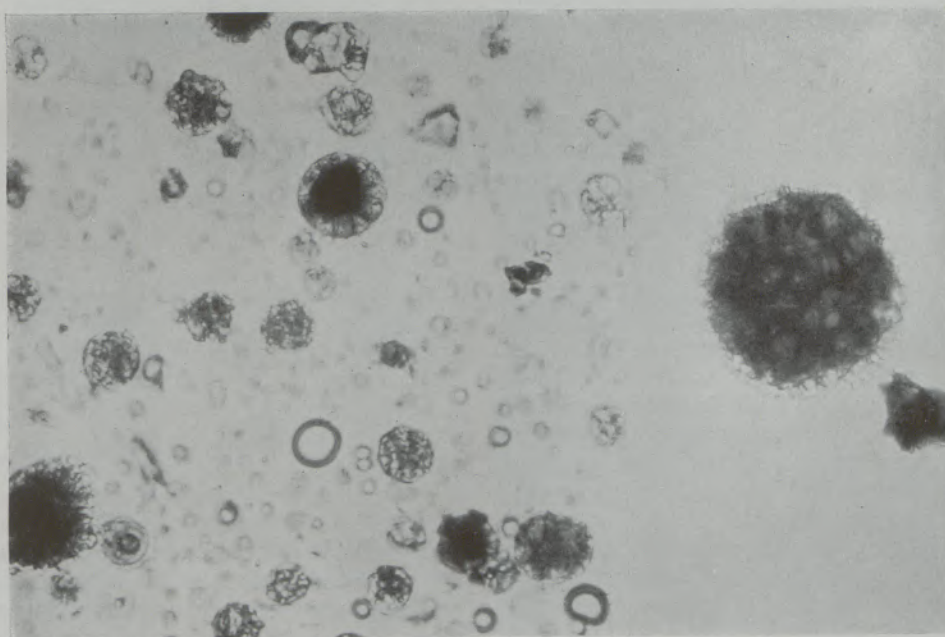


Abb. 3

7 mm = 0.01 mm

Isolierte, unverformte Oxydeinschlüsse nach der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne mit 2,2 kg Si/t Stahl.
Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 64 % SiO₂,
11 % Al₂O₃, 5 % FeO, 20 % MnO

reichen Untersuchung (1) die Abscheidungs Vorgänge nach der Fällungsdesoxydation mit Silizium, Silizium und Aluminium und Aluminium allein untersucht.

Wie zu erwarten war, entstehen bei der Desoxydation mit Silizium allein überwiegend glasige Silikate, die sich bei der Temperatur des flüssigen Stahles im flüssigen Zustand befinden. Abb. 3 zeigt kennzeichnende Einschlusarten, die aus einer der Gießpfanne entnommenen Stahlprobe isoliert wurden. Die Desoxydation erfolgte mit 2,2 kg Si/t Stahl. Die größeren, teilweise durch Metalloxyde dunkel gefärbten Einschlüsse sind von durchsichtigem Kiesel-

1650 °C) entstehen nach einer Desoxydation mit 3 kg Si und 1 kg Al/t Stahl nach längerem Verweilen des Stahles in der Gießpfanne auch flächenförmige, kristallisierte Einschlüsse, wie sie Abb. 5 zeigt.

Nach der Desoxydation mit einer gleich großen Menge Silizium und Aluminium (etwa je 2 kg/t) verbleiben Einschlüsse im Stahl wie sie Abb. 6 zeigt. Es sind überwiegend durchsichtige, nur selten durch Metalloxyde rot bis schwarzbraun gefärbte glasige Tonerdesilikate. Ihr mittlerer Durchmesser beträgt 0,005 mm. Selten werden Teilchen bis zu einer Größe von 0,02 mm beobachtet.

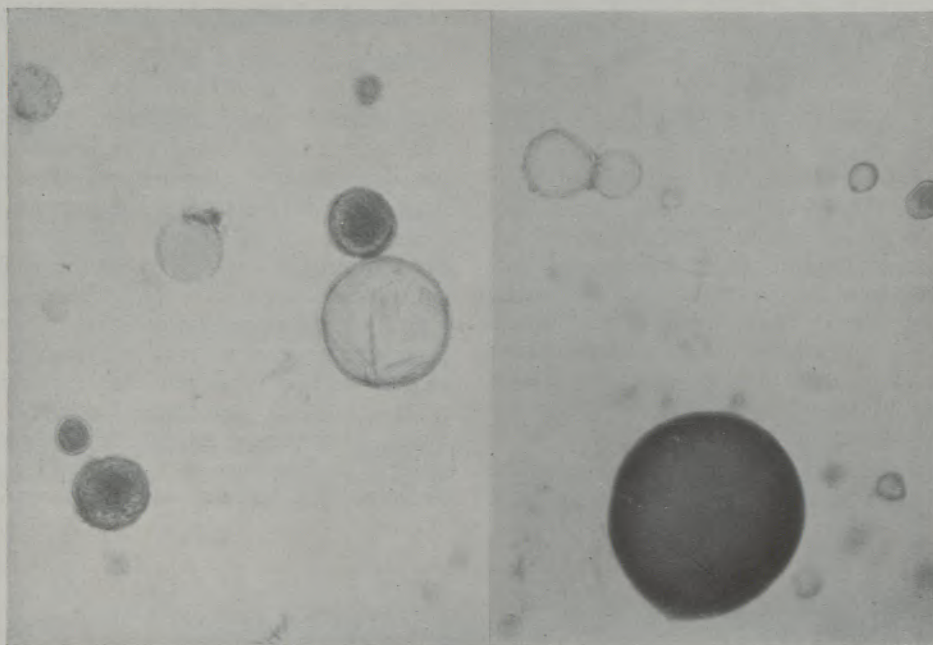


Abb. 4

7 mm = 0.01 mm

Isolierte, unverformte Oxydeinschlüsse nach der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne mit 2,2 kg Si + 0,2 kg Al/t Stahl. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 44 % SiO₂, 26 % Al₂O₃, 6 % FeO, 16 % MnO, 8 % Cr₂O₃

glas umgeben. Die maximale Teilchengröße, die in diesen Proben gefunden wurde, beträgt etwa 1 mm. Ein Zusatz bis zu 0,3 kg Al/t Stahl verändert den Charakter dieser Einschlüsse nur unwesentlich. Abb. 4 zeigt glasige, farblose, bis dunkel-rotbraun gefärbte, in der Regel homogene Einschlüsse, die aus Stahlproben, die der Gießpfanne nach einer Desoxydation mit 2,2 kg Si und zusätzlich 0,2 Al/t entnommen wurden, isoliert werden konnten. Auch hier beträgt die maximale Teilchengröße bis zu 1 mm. Aus diesen Bildern ist weiter zu erkennen, daß sich beim Desoxydationsvorgang verschieden zusammengesetzte Oxydphasen bilden. Bei etwas höheren Aluminiumzusätzen kann das Entstehen von kristallisierten Ausscheidungen in den Silikattröpfchen beobachtet werden.

In Stählen mit wesentlich höherer Temperatur (Siemens-Martin-Stähle mit Abstichttemperaturen über

Die Desoxydation mit Aluminium allein läßt Einschlüsse entstehen, wie sie Abb. 7 für die Desoxydation einer niedriggekohten Schmelze mit 4,5 kg Al/t wiedergibt. Es sind glasige, meist metalloxydfreie, hochtonerdehaltige Silikate in Tröpfchenform mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 0,005 mm. Die maximal beobachtete Teilchengröße liegt auch hier bei etwa 0,02 mm. Bemerkenswert ist, daß diese tonerereichen Einschlüsse, deren Schmelzpunkt weit über der Temperatur des flüssigen Stahles liegt, offenbar auch über eine flüssige Phase entstanden sind. Die Bildung fester Korundkristalle bei der Desoxydation mit Aluminium konnte bei den üblichen Aluminium-Zusätzen nur vereinzelt beobachtet werden. Wenn in den Rückständen, besonders bei aluminiumdesoxydierten Thomasstählen, kristallisierte Anteile auftreten, so handelt es sich meist um Aluminiumnitrid (AlN), wie durch Röntgenfeinstruktur-

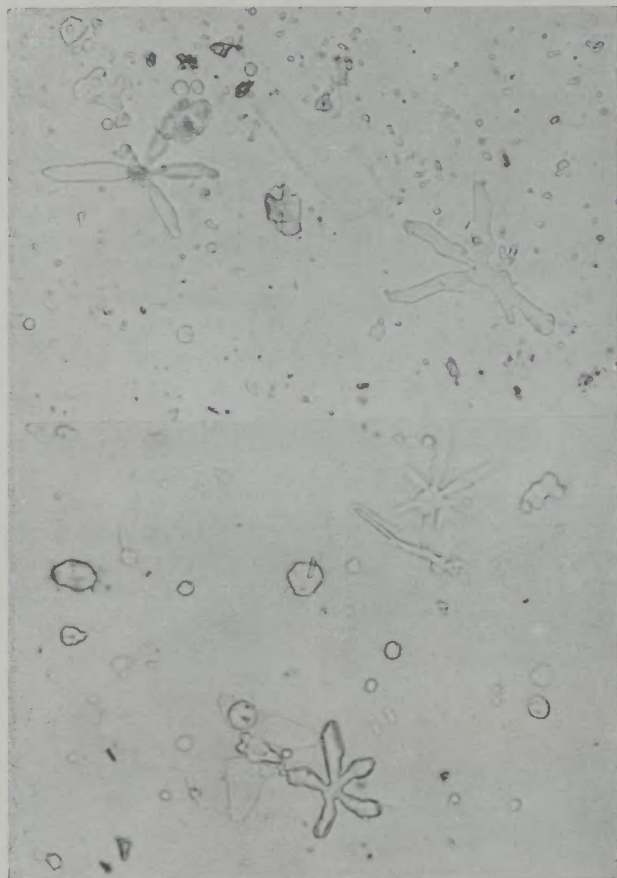


Abb. 5 7 mm = 0.01 mm

Kristallisierte Einschlüsse, isoliert aus Stahlproben, die nach längerem Verweilen des Stahles in der Gießpfanne genommen wurden. Cr-Mn-Einsatzstahl 16 MnCr 5 aus dem basischen SM-Ofen, desoxydiert mit 3 kg Si + 1 kg Al/t Stahl

aufnahmen nachgewiesen werden konnte. Abb. 8 zeigt das Aussehen derartiger Aluminiumnitride, die erfahrungsgemäß bei der üblichen Chlorierung des isolierten Rückstandes nur unvollständig zerstört werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß selbst stickstoffreiche Thomasstähle nach dem Zusatz größerer Aluminiummengen im flüssigen Zustand keine AlN-Ausscheidungen enthalten. Sie entstehen erst im festen Zustand im Temperaturbereich unter 1250 °C. Dementsprechend kann auch ein hoher Aluminiumzusatz ein Treiben der Blöcke nicht verhindern, wenn die Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs bei der Erstarrung überschritten wird.

Die Untersuchung isolierter Rückstände aus Stahlproben unmittelbar nach der Desoxydation zeigt weiterhin, daß die Einschlüsse in der Gießpfanne zu größeren Tröpfchen zusammenfließen, bevor sie aus der Schmelze aufsteigen. In Abb. 9 sind einige Beispiele wiedergegeben, wie sie bei leichtflüssigen Silikaten immer wieder beobachtet werden. Aber auch bei hohen Aluminiumzusätzen entstehen Reaktionsprodukte, die unmittelbar nach der Entstehung bestrebt sind, zu größeren Teilchen zusammenzufließen. Abb. 10 zeigt ein Isolat aus Tonerdesilikaten

mit 4 % SiO_2 , 92 % Al_2O_3 und 4 % Cr_2O_3 , die während des Zusammenfließens erstarrt sind.

Nach den bisherigen Vorstellungen über die Abscheidungsvorgänge der Desoxydationsprodukte im flüssigen Stahl und in Übereinstimmung mit den Aussagen des Stoke'schen Gesetzes müßten die relativ großen und flüssigen Silikate der Silizium-Desoxydation bei sonst gleicher Stahlzusammensetzung und Temperatur sich leichter abscheiden als die hochtonerdehaltigen, bei der Temperatur des flüssigen Stahles bereits festen Desoxydationsprodukte nach hohem Aluminium-Zusatz oder bei der Desoxydation mit Aluminium allein. Überraschenderweise ist bei allen bisher untersuchten Desoxydationsvorgängen das Gegenteil der Fall.

Abb. 11 zeigt diese Feststellung besonders deutlich an unterschiedlich desoxydiertem Thomasstahl (1). Der Ausgangswert 0 entspricht der reinen Silizium-Desoxydation mit 2 bis 2,5 kg Si/t Stahl. Die gleichen Siliziummengen wurden auch bei der Desoxydation mit Aluminium bis zu 2,5 kg Al/t verwendet. Bei den versuchsweise angewendeten höheren Aluminium-

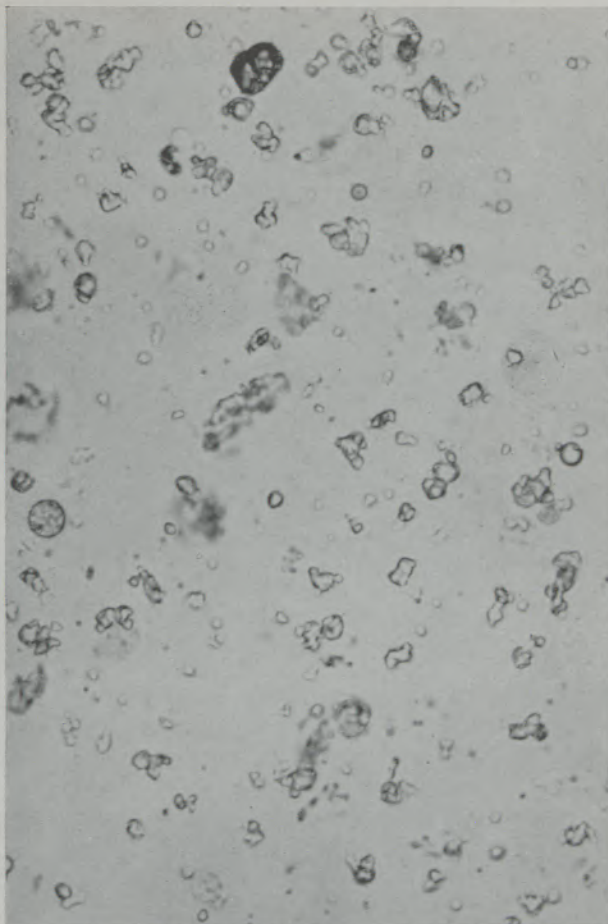


Abb. 6 7 mm = 0.01 mm

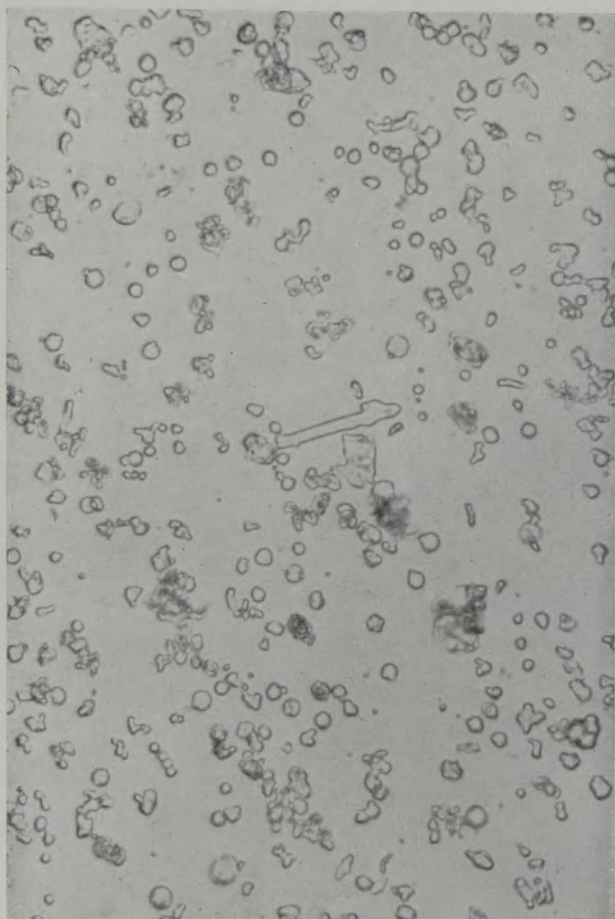
Isolierte, unverformte Einschlüsse nach der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne mit 2,2 kg Si + 2,3 kg Al/t Stahl.

Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 32 % SiO_2 , 67 % Al_2O_3 , 1 % FeO

zusätzen erfolgte die Desoxydation mit Aluminium allein. Nach reiner Silizium-Desoxydation entstehen Einschlusstypen nach Abb. 3, nach einem Al-Zusatz von 0,2 kg/t Einschlüsse, wie sie Abb. 4 zeigt, während bei einem Zusatz von 2 kg Al/t die Tonerdesilikate das Aussehen der Einschlüsse in Abb. 6 haben. Für den Zusatz von 4,5 kg Al/t ohne Silizium gibt die Abb. 7 das Aussehen der in den Stahlproben verbliebenen Einschlüsse wieder.

Ein Vergleich der im Stahl verbliebenen Einschlusshalte zeigt also, daß die glasigen, leicht flüssigen Silikate wesentlich schlechter abseidbar sind als die Tonerdesilikate, die bei hohen Aluminiumzusätzen entstehen. Die unterschiedlichen Einschlusshalten, die bei der Abkühlung des flüssigen Stahles von Desoxydationstemperatur bis auf Solidustemperatur in Abhängigkeit von den Desoxydationsgleichgewichten des Siliziums und Aluminiums ausgeschieden werden, können diese Differenzen nicht aufklären. Die nach Siliziumdesoxydation im Stahl noch ausgeschiedene Einschlusshalte könnte nur 0,020—0,025 Gewichtsprozent betragen.

Die Untersuchungsergebnisse zeigten weiterhin, daß nach der Silizium-Desoxydation durch Abhängenlassen des flüssigen Stahles in der Gießpfanne keine ausreichende Verminderung des Einschlusshaltes erzielt werden kann. Die Desoxydationsprodukte der Aluminium-Desoxydation mit oder ohne Ferrosilizium-Zusatz werden dagegen selbst bei der niedrigen Temperatur des Thomasstahles in wenigen Minuten bis auf geringe Restgehalte ausgeschieden. Aus einer Thomasschmelze von 22 t steigt z. B. eine Schlackenmenge von 20 bis 25 kg in wenigen Minuten auf und geht in die Pfannenschlacke über. Dies entspricht auch den Beobachtungen an basischen Siemens-Martin-Stählen, die mit Ferrosilizium und größeren Aluminiummengen desoxydiert wurden (2). Ein unterschiedliches Ergebnis im Einschlusshalte kann auch in einer Schmelze erhalten werden, wenn z. B. das Ferrosilizium zu Beginn und das Aluminium erst gegen Ende des Abstiches zugesetzt wird, so daß keine homogene Verteilung der Desoxydationsmittel eintritt. Nur der Stahl aus den oberen Pfannenschichten weist dann den erwarteten niedrigen Einschlusshalte auf.



7 mm = 0.01 mm

Abb. 7

Isolierte, unverformte Einschlüsse nach der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne mit 4,5 kg Al/t Stahl. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 5% SiO₂, 92% Al₂O₃, 3% (FeO+Cr₂O₃)



Abb. 8

7 mm = 0.01 mm

Isolierte Aluminiumnitride (AlN) aus aluminiumdesoxydiertem, stickstoffreichem Thomasstahl

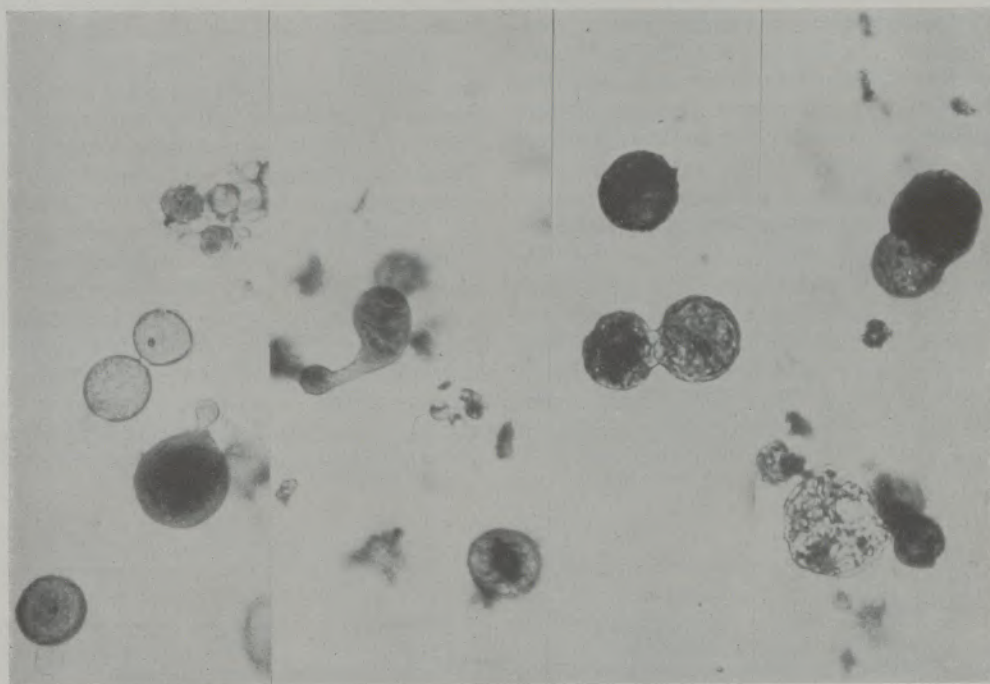


Abb. 9

7 mm = 0.01 mm

Während des Zusammenfließens erstarrte Silikatröpfchen. Isoliert aus Schmelzen, die mit 2,2 kg Si + 0,2 kg Al/t Stahl desoxydiert wurden. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 55 % SiO_2 , 20 % Al_2O_3 , 5 % FeO , 20 % MnO

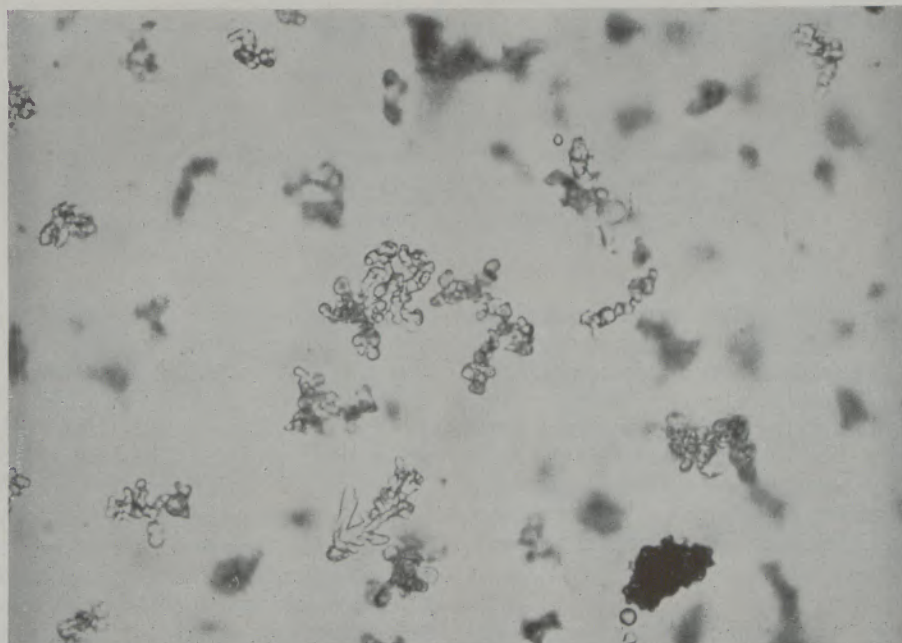


Abb. 10

7 m = 0.01 mm

Während des Zusammenfließens erstarrte Tonerdeinschlüsse. Isoliert aus Schmelzen, die mit 2,2 kg Si + 2,0 kg Al/t Stahl desoxydiert wurden. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 4 % SiO_2 , 92 % Al_2O_3 , 4 % Cr_2O_3

Die außerordentlich unterschiedliche Abscheidungs-geschwindigkeit verschieden zusammengesetzter Desoxydationsprodukte läßt darauf schließen, daß nicht allein die Teilchengröße und die Viskosität nach dem Stoke'schen Gesetz und die relativ geringen Unterschiede im spezifischen Gewicht der Schlackenteilchen für die Abscheidungs-geschwindigkeit maßgebend sind. Offenbar kommt der **O b e r f l ä c h e n s p a n n u n g** und **B e n e t z b a r k e i t** entscheidende Bedeutung zu.

Es ist bekannt, daß silikatische Schlacken, wie sie sich z. B. in der ersten Phase des Thomasprozesses bilden, eine sehr geringe Oberflächenspannung haben (10). Da zu dieser Zeit auch die Oberflächenspannung des Roheisens gering ist, ergeben sich zwischen diesen beiden Phasen nur geringe Grenzflächenspannungen. Die gute Benetzbarkeit eisenoxydulhaltiger Schlacken begünstigt ebenfalls die Bildung von Emulsionen.

Aus den bisherigen Untersuchungen liegen folgende Feststellungen vor:

Enthält der flüssige Stahl nach der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne nur mehr geringe Mengen an Einschlüssen, so werden weder bei Oberguß noch bei Unterguß wesentliche Veränderungen in der Gesamteinschlußmenge und damit auch im Gesamtsauerstoffgehalt nach dem Gießen beobachtet. Sind die Abscheidungsbedingungen in der Gießpfanne ungünstiger, so daß größere Mengen bereits ausgeschiedener Einschlüsse mit dem flüssigen Stahl in die Kokille gelangen, dann tritt in größeren Blöcken eine weitere Abnahme des Einschlußgehaltes bis zum Erstarren ein. So wurde, wie Abb. 12 zeigt, z. B. bei Thomasstählen, die mit Aluminium desoxydiert wurden, eine durchschnittliche Abnahme der Einschlußgehalte beim Abguß von 4,5-t-Blöcken um

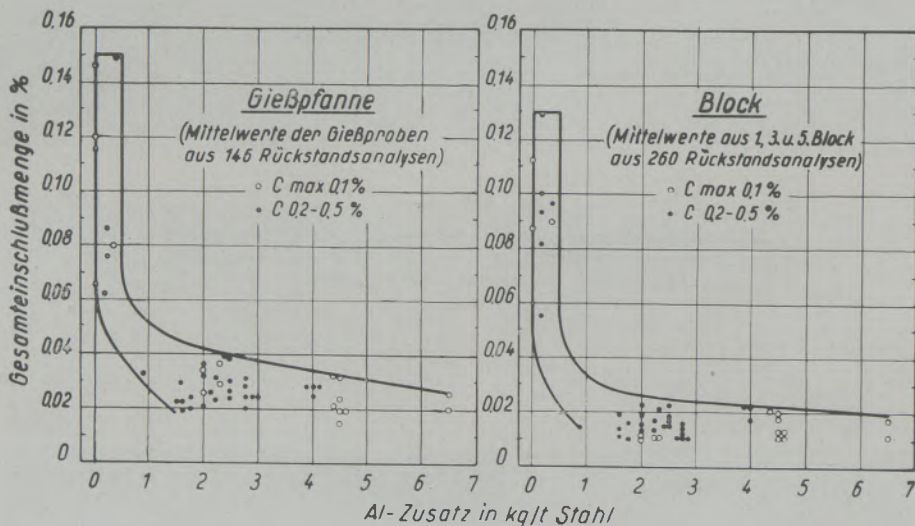


Abb. 11

Gesamteinschlußgehalte in Stahlproben aus der Gießpfanne und dem Gußblock in Abhängigkeit vom Aluminiumzusatz. Die Schmelzen mit 0 bis 2,5 kg Al/t wurden zusätzlich mit 2,0 bis 2,5 kg Si/t desoxydiert (Nach E. Plöckinger u. R. Rosegger)

Dagegen ist die Benetzbarkeit von Korund durch flüssiges Eisen und flüssigen Stahl sehr gering (11). Auch basische, kieselsäure- und eisenoxydularme Schlacken zeigen keine emulgierende Wirkung (10). Das mit Aluminium weitgehend desoxydierte Eisen besitzt eine hohe Oberflächenspannung (12). Auch diese Beobachtungen stehen also in Übereinstimmung mit der festgestellten größeren Abscheidungs-geschwindigkeit tonerdereicher Einschlüsse. Experimentelle Untersuchungen hierüber sind in Arbeit.

Die Veränderung des Einschlußgehaltes durch den Gießvorgang

Aus der Kenntnis des Zustandes des flüssigen Stahles in der Gießpfanne und des Schlackengehaltes des erstarrten Stahles im Gußblock kann die Veränderung beim Gießvorgang selbst abgeleitet werden.

40 % beobachtet (!). Die in der Kokille ausgeschiedenen Einschlüsse gehen in den Blockschaum über. Es ist verständlich, daß dieser Ausscheidungs-vorgang in der Kokille zu einer Verschlechterung der Blockoberfläche führen kann, so daß man bestrebt sein muß, den Einschlußgehalt bereits in der Gießpfanne auf möglichst niedrige Werte zu senken.

Aus der Beobachtung, daß bei niedrigen Schlacken-gehalten des Stahles in der Gießpfanne eine Veränderung des Schlackengehaltes im Gußblock nicht mehr auftritt, darf keineswegs geschlossen werden, daß keine Umsetzungen, z. B. mit dem Luft-sauerstoff beim Gießen, vor sich gehen. Ein Vergleich der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse aus den Pfannenproben und dem Gußblock läßt vielmehr den Ablauf zusätzlicher Reaktionen erkennen. Vergleicht man in Abb. 13 die Einschlußzusammensetzung der Isolate

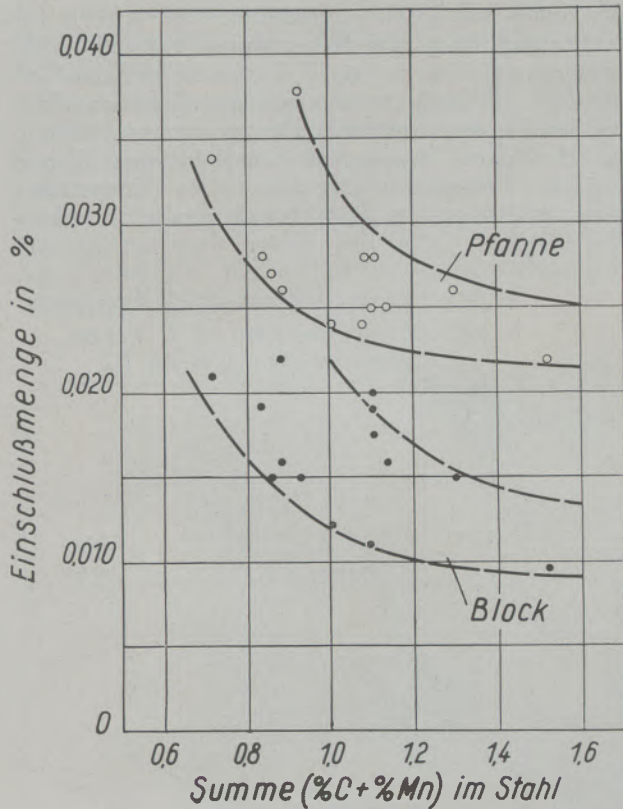


Abb. 12

Abnahme des Einschlußgehaltes beim Gießen von aluminium-desoxydierten Thomasstählen verschiedener chemischer Zusammensetzung (Nach E. Plöckinger u. R. Rosegger)

aus Stahlproben, die während des Gießens entnommen wurden, mit der Zusammensetzung der Isolate aus dem Gußblock, so sieht man, daß bei einer Reihe von Schmelzen eine starke Verschiebung zu höheren Metalloxydgehalten eingetreten ist. Die Untersuchungsergebnisse wurden an Schmelzen der Qualität 16 MnCr 5 und 20 MnCr 5 aus dem basischen 60-t-Siemens-Martin-Ofen erhalten (2). Diese Veränderungen traten sowohl bei Unterguß- als auch bei Obergußblöcken auf und müssen daher, wie der eingezzeichnete Pfeil andeutet, auf einen unterschiedlichen Einfluß der Luftoxydation zurückgeführt werden. In Stählen anderer Zusammensetzung und Desoxydationsart können Verschiebungen in der chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse auch in anderer Richtung erfolgen (13). Eine nähere Untersuchung dieser Vorgänge führte zu folgenden Vorstellungen über die Vorgänge beim Gießen:

Der Gießstrahl nimmt in Berührung mit der Luft Sauerstoff auf. Bei vollberuhigten Stählen wird der in der Gießstrahloberfläche aufgenommene Sauerstoff durch die im Überschuß anwesenden Desoxydations-elemente abgebunden. Auf der Gießstrahloberfläche kommt es dadurch zur Ausbildung einer mehr oder weniger starken Oxydhaut. Sie kann, wie später noch gezeigt wird, an der Veränderung des Strahlungsvermögens gut beobachtet werden. Diese Oxydhäute gelangen beim Oberguß vollständig, beim Unterguß

in der Regel nur teilweise in den Gußblock, wo sie unter günstigen Bedingungen zum großen Teil aufsteigen und in den Blockschaum übergehen, so daß keine Zunahme des Einschlußgehaltes eintreten muß. Je nach der Zusammensetzung des Stahles und seinem Überschuß an Desoxydationsmitteln bewirkt die Luftoxydation aber eine mehr oder weniger starke Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse. Als besonders wirksames Mittel zur Verminderung einer Sauerstoffaufnahme hat sich das Aluminium erwiesen. Die in Abb. 13 in ihrer Zusammensetzung nicht veränderten Einschlüsse entsprechen Schmelzen, die einen Mindestgehalt von 0,04 % metallischen Aluminium nach der Desoxydation aufweisen. Hier konnte offenbar ein Einwandern des Luftsauerstoffes unter Bildung von Metalloxyden praktisch vollständig vermieden werden. Wird jedoch das Aluminium durch Aufnahme von Luftsauerstoff zur Gänze oxydiert, so kommt es zur beobachteten Veränderung der Einschlußzusammensetzung unter Zunahme des Gehaltes an Metalloxyden. Der günstige Aluminiumgehalt im Stahl darf aber nicht über ein bestimmtes Maß erhöht werden, weil sonst eine zu starke Oxydhautbildung eintritt, die zu einer Verschlechterung der Blockoberfläche führen kann.

Mit diesen Beobachtungen ist auch die Erscheinung zwanglos erklärbar, daß beim Unterguß an den Kanalsteinen ein unterschiedlicher Angriff oder sogar eine Ablagerung von Schlackenbestandteilen beobachtet wird (14). Die Ablagerung von sandigen Schlacken am Gießknochen und am Kanalstein tritt nur bei Stählen auf, die bei der Desoxydation wesentliche Mengen an Aluminium erhalten haben. Es kann sich hier nur um Oxydhäute handeln, die am Gießstrahl entstanden sind und an den Kanalsteinen abgelagert wurden. Stähle ohne oder mit nur geringen Al-Zusätzen ergeben glasige

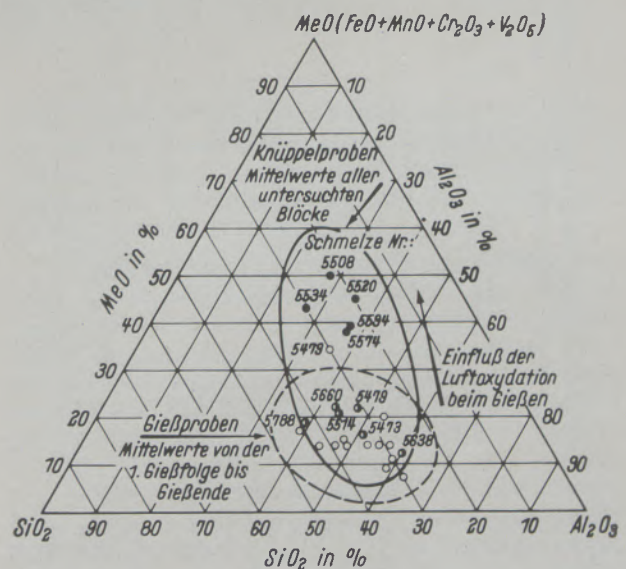


Abb. 13

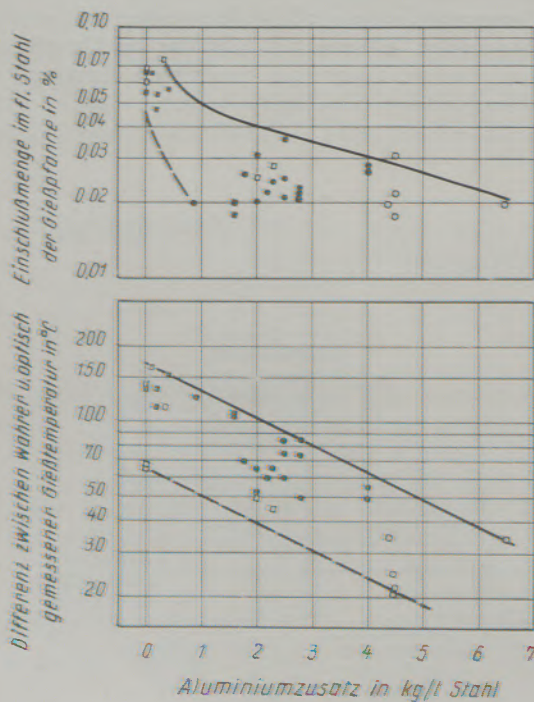
Änderung der chemischen Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse beim Gießen von Si-Al-desoxydierten Cr-Mn-Einsatzstählen aus dem basischen SM-Ofen (Nach E. Plöckinger)

Abscheidungen oder bei ungenügendem Zusatz an Desoxydationsmitteln sogar einen Angriff des feuerfesten Materials durch die auflösende Wirkung der Metalloxyde. Eine Abscheidung bereits im Stahl enthaltener Einschlüsse an den Kanalsteinen ist bei den hohen Durchlaufgeschwindigkeiten unwahrscheinlich. Dagegen kann feuerfestes Material aus Kanalsteinen ungenügender Haltbarkeit mechanisch in die Kokille mitgerissen werden. Diese Einschlüsse sind im Stahl als exogene Einschlüsse leicht von den endogenen Einschlüssen zu unterscheiden.

Einschlußgehalt und Strahlungsvermögen flüssiger Stähle

Mit der Kenntnis des Einschlußgehaltes flüssiger Stähle ist auch die Möglichkeit gegeben, die bisher vermuteten Zusammenhänge zwischen Strahlungsvermögen und Reinheitsgrad des flüssigen Stahles erneut zu überprüfen. Die unterschiedliche Differenz zwischen wahrer Temperatur und optisch gemessener Temperatur des flüssigen Stahles wurde als abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Stahles erkannt. Bei der Aufstellung von Güteschaubildern wurde darauf hingewiesen, daß auch dem Reinheitsgrad des Stahles, d. h. seinem Gehalt an Einschlüssen, ein Einfluß auf die Veränderung des Strahlungsvermögens zukommt (15). Zu einer Nachprüfung der Zusammenhänge war die bereits vorher besprochene Versuchsreihe an Thomasstählen unterschiedlicher Desoxydationsart geeignet (1). Die Einschlußgehalte

der Stähle mit Kohlenstoffgehalten von 0,05 % bis 0,5 % und Mangangehalten zwischen 0,4 und 1,1 % ergaben, wie Abb. 11 zeigte, Werte, die sich zum Teil um eine Zehnerpotenz unterschieden. Alle Schmelzen wurden bei einer mittleren Temperatur von 1600 °C im Konverter fertiggestellt und in eine Pfanne gleicher Temperatur abgekippt. Die Temperaturmessung erfolgte am Ende des Abgusses des ersten



Desoxydation: Si bzw. Si+Al: □ } C < 0,1% ■ } C 0,2-0,5 %
 Al allein: ○ }

Abb. 14

Strahlungsvermögen und Einschlußgehalt im flüssigen Stahl. Abhängigkeit vom Aluminiumzusatz bei Thomasstahl (Nach E. Plöckinger)

a = 0,2% Silizium und max 0,04% Aluminium
 b = 0,2% Silizium und etwa 0,2 % Al bzw. Aluminium allein (0,18-0,65 %)

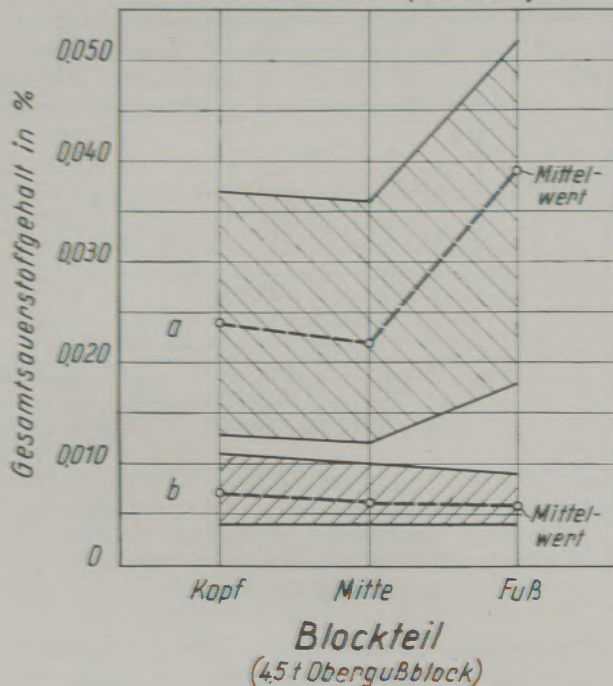


Abb. 15

Sauerstoffgehalte in Proben aus Kopf, Mitte und Fuß von 4,5-t-Obergußblöcken verschieden desoxydierter Thomasstähle (Nach E. Plöckinger u. R. Rosegger)

Blockes mit einem optischen Meßgerät, „Pyropto“, welches das Strahlungsvermögen des Stahles bei einer Wellenlänge von 0,65 µ zur Messung verwendet.

Trägt man, wie das in Abb. 14 geschehen ist, über dem Aluminiumzusatz den Einschlußgehalt des Stahles in der Gießpfanne und die zugehörige Temperaturdifferenz zwischen der wahren und der optisch gemessenen Temperatur auf, so erkennt man, daß ein direkter Zusammenhang zwischen dem Einschlußgehalt und dem Strahlungsvermögen nicht besteht. Für das Strahlungsvermögen, ausgedrückt durch die Temperaturdifferenz zwischen wahrer und optischer Temperatur, ergibt sich dagegen in halblogarithmischer Darstellung eine lineare Abhängigkeit vom Aluminiumzusatz, wobei die Werte der höher gekohlten Stähle an der oberen Grenze, die der Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt in der Regel an der unteren Grenze des Streubereiches liegen. Der siliziumdesoxydierte Stahl mit hohem Einschlußgehalt

hat ein wesentlich geringeres Strahlungsvermögen als aluminiumdesoxydierte Stähle mit niedrigem Einschlußgehalt.

Diese Zusammenhänge deuten darauf hin, daß das Strahlungsvermögen der Stahloberfläche durch den Einschlußgehalt des Stahles kaum meßbar beeinflußt werden kann. Es ist im wesentlichen eine Funktion der chemischen Zusammensetzung des Stahles, im vorliegenden Fall seines Gehaltes an Aluminium, das mit steigender Konzentration zur

Desoxydationsart, der Einschlußzusammensetzung und Einschlußmenge. Ein Stahl mit sehr niedrigem Einschlußgehalt (etwa 0,007—0,012 % in Stahlproben aus der Gießpfanne) läßt beim Abguß von 1 bis 4-t-Blöcken keine wesentlichen Unterschiede im Einschlußgehalt zwischen Blockkopf, Blockmitte und Blockfuß erkennen, sofern nach dem Auswalzen der übliche Kopf- und Fußschrott geschnitten wurde. Bei starker Luftyoxidation des Gießstrahles, vor allem bei Anwesenheit geringer Mengen starker Desoxydations-

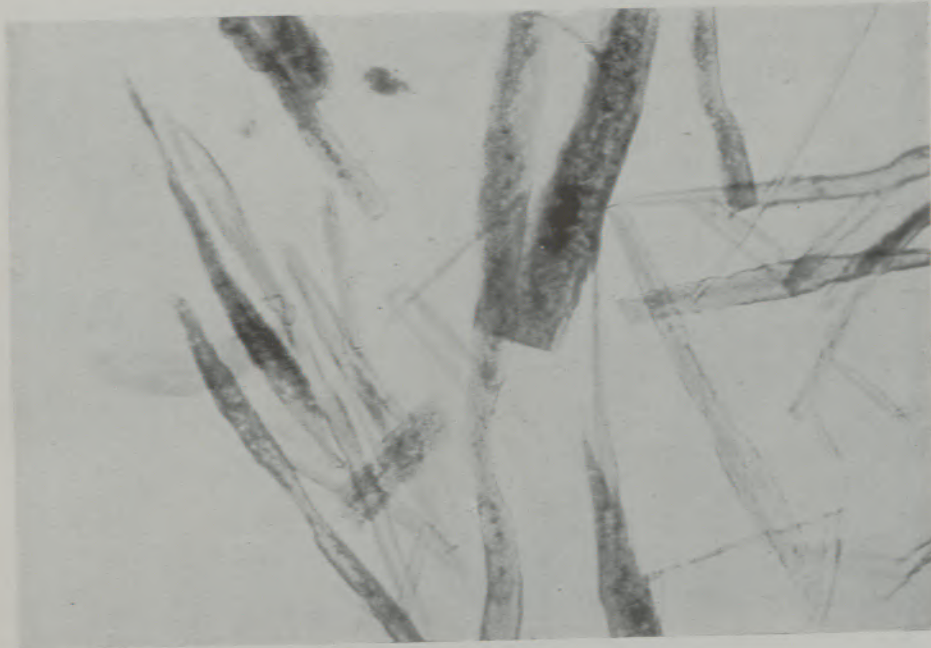


Abb. 16

7 mm = 0·01 mm

Isolierte, plastisch verformte Silicateinschlüsse nach 30-facher Warmverformung durch Walzen. Desoxydation: 2,2 kg Si + 0,2 kg Al/t Stahl. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 42 % SiO₂, 32 % Al₂O₃, 15 % FeO, 10 % MnO, 1 % Cr₂O₃

Ausbildung von Oxydhäuten auf der Oberfläche des Gießstrahles führt. Niedrige Kohlenstoffgehalte scheinen die Ausbildung von Oxydhäuten zu begünstigen. Wie in einer anderen Arbeit (8) gezeigt wird, scheiden auch Sulfide für die Beeinflussung des Strahlungsvermögens des flüssigen Stahles aus. Sie sind bei den üblichen Stahltemperaturen, selbst in Automatenstählen, noch nicht als eigene Phase ausgeschieden.

Obwohl also ein direkter Zusammenhang zwischen dem Strahlungsvermögen und dem Einschlußgehalt des Stahles nicht besteht, kann die Strahlungsanalyse wertvolle Hinweise auf andere Veränderungen des Stahles geben, die indirekt seinen Reinheitsgrad beeinflussen können.

Die Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse im Gußblock

Auch für die Verteilung der Einschlüsse im Gußblock ergeben sich Zusammenhänge zwischen der

mittel, treten Entmischungserscheinungen in der Art ein, daß im Blockfuß tonerdereiche Einschlüsse verbleiben, während im Blockkopf die Einschlüsse im Durchschnitt kieselsäurereicher sind und höhere Anteile an Metalloxyden aufweisen.

Die größten Unterschiede im Einschlußgehalt zwischen Blockfuß und Blockkopf konnten bei siliziumdesoxydierten Schmelzen aus Thomasstahl (1) beobachtet werden, die keinen oder nur geringen Aluminiumzusatz erhalten haben. Als Vergleichsgröße wird in Abb. 15 nicht der Einschlußgehalt, sondern der Gesamtsauerstoffgehalt gewählt, um die Unsicherheit der Rückstandsbestimmungen bei nur schwach mit Silizium desoxydierten Schmelzen auszuschalten. Hier ist im 4,5-t-Obergußblock der Einschlußgehalt in der Blockmitte am geringsten, im Blockkopf etwas größer und beträgt im Blockfuß etwa das Doppelte des Bestwertes. Mit Silizium und Aluminium und Aluminium allein desoxydierte Schmelzen, die schon in der Gießpfanne einen niedrigen Einschlußgehalt

aufweisen, besitzen im 4,5-t-Block eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Einschlusssmengen. Die geringe Anreicherung im Blockkopf steht mit dem Aufsteigen von Einschlüssen vor der Blockerstarrung im Zusammenhang.

Zusammenhänge zwischen Einschlussmenge und Reinheitsgrad des Stahles

Wenn auch die Gesamteinschlussmenge, die der erstarrte Stahl im Gußblock enthält, schon eine gewisse qualitative Beurteilung des Werkstoffes ermöglicht,

formbar und werden zu langen Fäden ausgestreckt, deren kennzeichnendes Aussehen in Abb. 16 wiedergegeben ist. Enthalten die kugelig ausgeschiedenen Einschlüsse harte kristallisierte Phasen, z. B. Al_2O_3 oder Mullit, so erfolgt nur eine teilweise Verformung. Abb. 17 gibt diesen Einschlusstyp nach einer ebenfalls 30-fachen Verformung wieder. Die plastischen Anteile wurden zu Fäden ausgestreckt, die harten kristallisierten nur unwesentlich verformt.

Höher tonerdehaltige Einschlüsse nach der Desoxydation mit Aluminium und Silizium gemeinsam

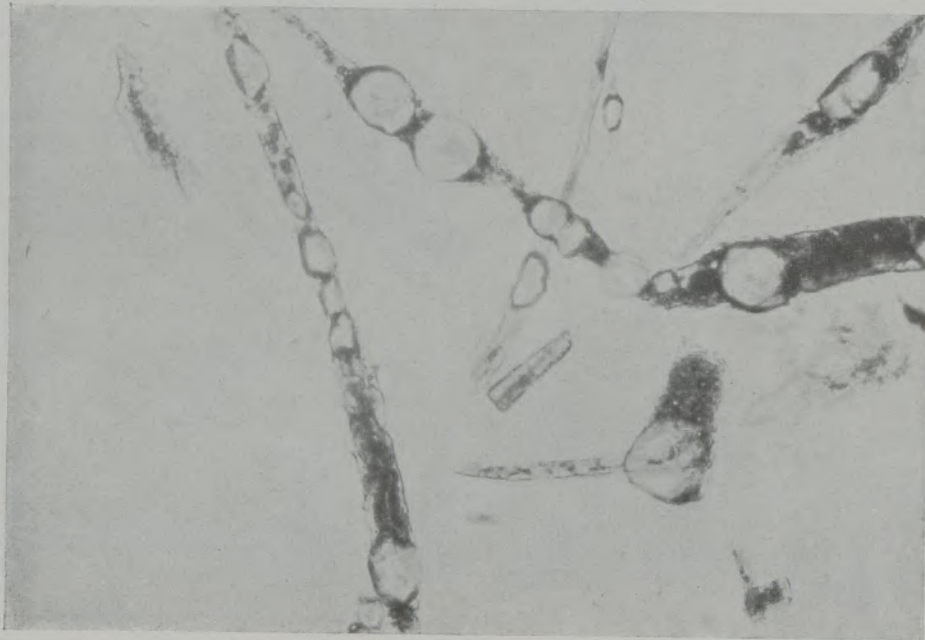


Abb. 17

7 mm = 0.01 mm

Isolierte, teilweise plastisch verformte Silikateinschlüsse nach 30-facher Warmverformung durch Walzen. Desoxydation: 2,2 kg Si + 0,35 kg Al/t Stahl. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 44 % SiO_2 , 44 % Al_2O_3 , 5 % FeO, 6 % MnO , 1 % Cr_2O_3

so können doch gleiche Schlackenmengen je nach ihrer Verteilungsform und ihrem Verhalten bei der Warmformgebung einen unterschiedlichen Einfluß auf die Güteeigenschaften ausüben.

Das Verformungsverhalten verschiedener Einschlusstypen konnte ebenfalls mit Hilfe der Rückstandsisolierung eingehend untersucht werden (1) (13). Die bisherigen Kenntnisse über das Verhalten plastischer und spröder Schlacken wurden dadurch wesentlich erweitert. Geht man von den in Abb. 4, 6 und 7 gezeigten Einschlüssen aus, wie sie in den Gießproben und auch im Gußblock vorliegen, so zeigen die Einschlüsse nach dem Auswalzen des 4,5-t-Blockes auf Knüppel von 80 bis 100 mm Seitenlänge folgendes Aussehen: kieselsäurereiche, tonerdearme und metalloxydreiche Einschlüsse, wie sie in Abb. 4 zu erkennen sind, sind plastisch ver-

oder nach der Desoxydation mit Aluminium allein, die in Form feiner Tröpfchen vorliegen (vergleiche Abb. 6 und 7), werden bei der Warmformgebung in ihrer äußeren Form praktisch nicht verändert. Abb. 18 zeigt ein Isolat aus 30-fach verformten Knüppeln einer mit 4,5 kg Al/t desoxydierten Schmelze. Der Vergleich der aus Proben im Gußzustand und aus den verformten Knüppeln gewonnenen Isolate zeigt, daß keine Zerkümmern größerer spröder Einschlüsse im Laufe der Warmformgebung erfolgt ist. Ihre Anordnung in Zeilenform im verformten Stahl entspricht einer bevorzugten Ablagerung im Primärgefüge, wo sie ebenfalls schon in körniger Form vorliegen. Diese örtlich bevorzugten Abscheidungen der Einschlüsse im Gußblock, die bei der Warmformgebung zu Einschluszeilen gestreckt werden, sind auch die Ursache dafür, daß selbst bei sehr niedrigen

Einschlußgehalten von oft weniger als 0,01 % bei der Reinheitsgraduntersuchung noch auswertbare Einschlußzeilen gefunden werden. Eine bereits veröffentlichte Auswertung (2) in Abb. 19 läßt diese Zusammenhänge erkennen. Die unterschiedliche Ausbildung des Primärgefüges und die dadurch beeinflusste Verteilungsform der Einschlüsse in Kopf, Mitte und Fuß des Blockes ergibt bei gleichen Gesamtschlackenmengen im Stahl Wertzahlen nach

Diergarten, die sich um eine Zehnerpotenz unterscheiden können.

Die Zusammenhänge zwischen dem Einschlußgehalt des Stahles und seinem Reinheitsgrad, gemessen mit einem gebräuchlichen technologischen Prüfverfahren, sind nicht einfach zu erfassen. Bei Erstarrungsbeginn in der Schmelze bereits vorhandene Oxyde werden bevorzugt im Inneren der Primärkristallite ausge-

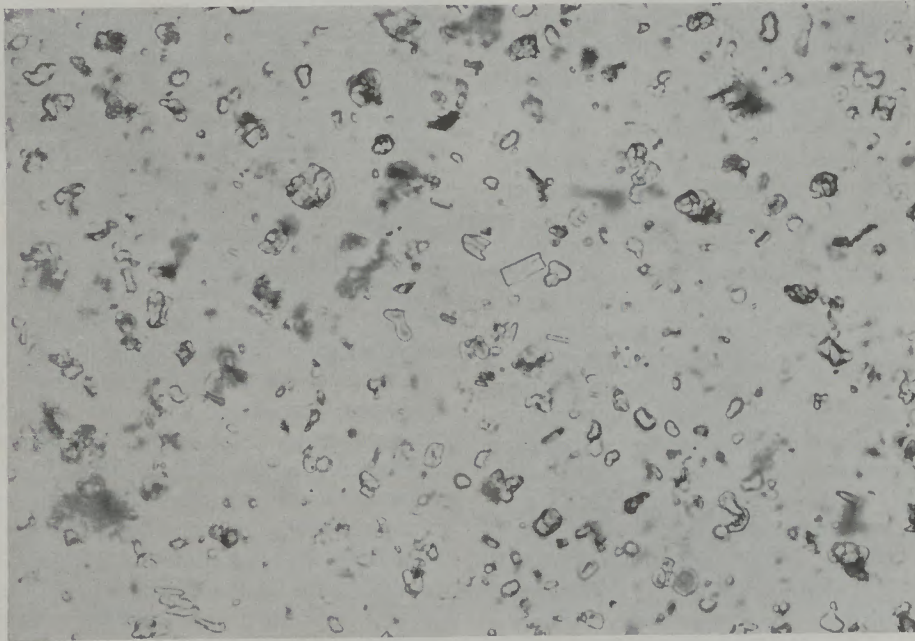


Abb. 18

7 mm = 0,01 mm

Isolierte, tonerdereiche Silikate nach 30-facher Warmverformung durch Walzen, Desoxydation 2,2 kg Si + 2,3 kg Al/t Stahl.
 Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 32 % SiO₂,
 68 % Al₂O₃

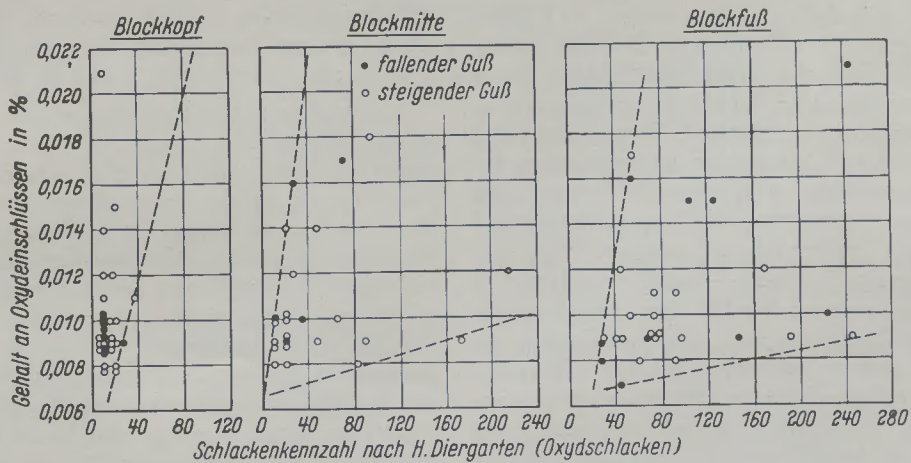


Abb. 19

Zusammenhang zwischen Oxydeinschlußmenge und Reinheitsgrad bei Cr-Mn-Einsatzstählen aus dem basischen SM-Ofen (Nach E. Plöckinger)

schieden, wobei gewisse Einschlüsse als Kristallisationskeime wirken können. Die aus der angereicherten Restschmelze entstandenen Oxyde (und Sulfide) werden in den interdendritischen Seigerungszone abgelagert. Daraus ergibt sich bei gleichem Gesamt-

schlußgehalt ein überragender Einfluß der Primärstruktur auf die Einschlußverteilung im Gußblock und im verformten Stahl. Diese Vorgänge sind Gegenstand weiterer Untersuchungen, über die in Kürze berichtet werden soll (16).

Zusammenfassung

Das Schlackenisolierverfahren nach Klinger und Koch hat sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung der Desoxydationsvorgänge und der Abscheidungsbedingungen der nichtmetallischen Verunreinigungen in beruhigten, unlegierten oder niedriglegierten Stählen erwiesen. Seine Anwendbarkeit bei der Untersuchung von Stählen der laufenden Produktion des Thomas-, Siemens-Martin- und Elektro-Stahlwerkes hat trotz einer Reihe experimenteller Schwierigkeiten den Vorteil, daß der oft entscheidende Einfluß physikalischer Größen auf das Endergebnis der chemischen Umsetzungen und der Abscheidungsbedingungen direkt beobachtet werden kann. Somit kommt den Schlußfolgerungen für die Herstellung schlackenarmer Stähle im Rahmen der untersuchten Herstellungsbedingungen eine hohe Aussagegenauigkeit zu. Die noch offenen Probleme können zum Teil durch weitere Betriebsuntersuchungen, zum Teil aber nur mehr durch Grundlagenforschung im Laboratorium, einer Lösung näher gebracht werden. Letzteres gilt besonders für die Untersuchung derjenigen Desoxydationsprodukte, die in außerordentlich kurzen Zeiten abgeschieden werden und bei Betriebsversuchen kaum zu erfassen sind.

Zu den wesentlichen Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen gehört die Erkenntnis, daß es unter geeigneten Schmelz- und Desoxydationsbedingungen möglich ist, sowohl im basischen Lichtbogen- und Siemens-Martin-Ofen, als auch im Konverter be-

ruhigte Stähle höchsten Reinheitsgrades herzustellen. Dem Sauerstoffgehalt des Stahlbades vor der Desoxydation kommt bei ausreichender Stahltemperatur nur mehr untergeordnete Bedeutung zu. Der Sauerstoffgehalt bestimmt die Menge und Art der notwendigen Desoxydationsmittel, die zu seiner vollständigen Bindung notwendig sind. Für die Abscheidungsbedingungen der Desoxydationsprodukte ist bei gegebener Zusammensetzung und Temperatur des Stahles die chemische Zusammensetzung der entstehenden Oxydphasen maßgebend. Leichtflüssige, tonerdearme Silikate besitzen eine schlechte Abscheidbarkeit und ergeben Stähle relativ hohen Einschluß- und Gesamtsauerstoffgehaltes. Eine wirksame Verminderung durch Abhängenlassen des Stahles in der Gießpfanne ist nicht möglich. Gut abscheidbar sind tonerdereiche Silikate, die in wenigen Minuten bis auf geringe Restmengen aus dem flüssigen Stahl aufsteigen. Die zur Bildung dieser Silikate notwendige Verwendung bestimmter Mindestmengen an Aluminium bei der Desoxydation ergibt sehr niedrige Sauerstoffgehalte bereits im flüssigen Stahl. Die optimale Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte kann durch Verwendung verschiedener Desoxydationsmittel zusammen mit dem Aluminium eingestellt werden, wobei der Kohlenstoff- und Legierungsinhalt der Schmelze berücksichtigt werden muß.

Summary

The method of isolating slag according to Klinger and Koch has proved a valuable expedient for studying deoxidation and the conditions, under which non-metallic impurities in killed, non-alloyed or low-alloyed steel may be separated. Despite a number of experimental difficulties its application for the examination of the current production of steel in the Bessemer converter, the open-hearth and electric furnaces offers the advantages, that the influence of physical values — which frequently is of decisive consequences for the final result of the chemical transformation and the conditions of separation — can be observed directly. Therefore great significance may be attached to the final conclusions, drawn during the production of steel poor in slag, under the manufacturing conditions outlined above. A solution of the problems, hitherto unsolved may be strived for partly by further studies in the steel mill but partly only by fundamental research in the laboratory. The latter refers in particular to

the examination of the products of deoxidation, which are set free within exceptionally short time and for this reason hardly can be determined.

One of the most important results of the research up to now is the cognition that it is possible to produce steel of the highest grade of pureness in the basic electric arc furnace and the open-hearth furnace as well as in the Bessemer converter, providing the appropriate conditions of melting and deoxidation are observed. The contents of oxygen of the molten steel before deoxidation is only of minor importance, providing adequate temperature of the bath. The amount and the character or the necessary deoxidants depends upon the quantity of oxygen which must be completely bonded. Regarding the conditions for separating the deoxidation products: At a given analysis and temperature of the steel, the chemical composition of the oxides which are forming is decisive. Thinly liquid silicates, poor in alumina have small separating power and result in

steel with comparatively high inclusions and total oxygen contents. An efficient reduction by letting the steel stand in the ladle is not possible. Silicates rich in alumina separate readily, because they rise within a few minutes in the liquid steel, with only a very small residue remaining. The use of certain minimum amounts of aluminium for deoxidation,

which is necessary for the formation of these silicates already results in very low oxygen contents in the liquid steel. An optimum of the composition of the products of deoxidation can be obtained by applying several deoxidants together with Al however taking into consideration the contents of carbon and alloys of the metal bath.

Résumé

La méthode d'isolation des scories suivant Klinger et Koch a fait ses preuves dans l'examen du processus de désoxydation et des conditions pour séparer impuretés non - métalliques dans les aciers calmés non - alliés ou à basse teneur d'alliage. Malgré des difficultés expérimentales l'examen des aciers de la fabrication courantes des Acieries Thomas, Martin et des aciéries électriques offre l'avantage que l'influence des valeurs physiques souvent d'une influence décisive sur le résultat des transformations chimiques et les conditions de séparation peut être observée directement. Une importance considérable doit donc être attribuée aux conclusions finales tirées pendant l'élaboration des aciers pauvres en scories dans les conditions de fabrication décrites ci-dessus.

Les problèmes pas encore résolus jusqu'à présent pourront trouver une solution partielle par des recherches ultérieures dans l'usine et dans les laboratoires. Ces recherches se porteront surtout sur les produits de désoxydation qui se séparent en très peu de temps et qui ne seront guère constatés par les essais effectués dans l'usine. La connaissance de pouvoir produire des aciers calmés d'un degré de pureté le plus élevé dans le four à arc basique, dans le four Martin et dans le convertisseur pourvu que les conditions de fusion et de désoxydation soient favorables est le résultat le plus important des recherches effectuées jusqu'à présent.

En admettant une température suffisamment élevée la teneur en oxygène de l'acier en fusion avant la désoxydation ne joue qu'un rôle insignifiant. La teneur en oxygène détermine la quantité des désoxydants nécessaire à une combinaison complète de l'oxygène. Lorsque la température et la composition de l'acier sont déterminées, la constitution chimique des phases d'oxyde est décisive pour les conditions de séparation des produits de désoxydation. Les silicates très fusibles pauvres en oxydes d'aluminium ne se séparent que difficilement, il en résultent des aciers à une teneur relativement élevée d'inclusions et de la teneur totale en oxygène. Une réduction efficace en maintenant l'acier pendant quelque temps dans la poche ne peut pas être réalisée. Les silicates riches en oxydes d'aluminium se séparent facilement; ils montent à la surface de la charge en fusion au cours de quelques minutes exception faite d'un résidu négligeable. L'emploi de certaines petites quantités d'aluminium pour la désoxydation nécessaire pour la formation de ces silicates donne déjà une teneur très basse en oxygène dans l'acier en fusion. En tenant compte de la teneur en carbonate et en alliage de la charge en fusion la composition optimale des produits de désoxydation sera fixée par quelques désoxydants divers ensemble avec l'aluminium.

Literaturverzeichnis

1. Plöckinger, E., u. R. Rosegger, Stahl u. Eisen 77 (1957) S. 701/14 u. S. 798/804.
2. Plöckinger, E., Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 810/24.
3. Plöckinger, E., Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 739/48.
4. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf 1949 (Dortselbst weitere Schrifttumsangaben).
5. Hoff, H., H. Lessing u. G. Masing, Bericht der Arbeitsausschüsse des Chemikerausschusses und des Werkstoffausschusses des VDEh am 2. 11. 1956 in Dortmund, Stahl u. Eisen, demnächst.
6. Thanheiser, G., u. E. Brauns, Arch. Eisenhüttenwesen 9 (1935/36) S. 435/39.
7. Hilty, D. C. u. W. Crafts, J. Metals, Trans., 188 (1950) S. 414/24. — Basic Open Hearth-Steelmaking, New York 1944.
8. Plöckinger, E., u. A. Randak, Erörterungsbeitrag zur Entstehung und Abscheidung von Sulfideinschlüssen in Stahl und Gußeisen. Radex-Rundschau, 5/6, 1957, S. 768.
9. Hartmann, F., Stahl u. Eisen 65 (1945) S. 29/36.
10. Kozakevitch, P., u. P. Leroy, Rev. Métallurg., Mém. 51 (1954) S. 203/09.
11. Becker, G., F. Harders u. H. Kornfeld, Arch. Eisenhüttenw. 20 (1949) S. 363/67.
12. Vor dem Esche, W., u. O. Peter, Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956) S. 355/66 (Dortselbst weitere Schrifttumsangaben).
13. Plöckinger, E., u. A. Randak, Radex-Rundschau 5/6, 1957, S. 754.
14. Plöckinger, E., Erörterungsbeitrag zu K. G. Speith, H. vom Ende u. H.-J. Seelisch, Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 1439 ff.
15. Guthmann, K., Stahl u. Eisen 75 (1955) S. 1317/22 (Dortselbst weitere Schrifttumsangaben).
16. Unveröffentlichte Untersuchungen von E. Plöckinger und A. Randak.

Untersuchungen über die Desoxydation höhergekoelter Siemens-Martin-Stähle mit Ferrosilizium, Aluminium und Kalziumsilizium

Von E. Plöckinger und A. Randak, Völklingen

(Sauerstoffgehalte im flüssigen Siemens-Martin-Stahl und die Desoxydationsgleichgewichte; Herstellung der Schmelzen, Probenahme und Untersuchungsverfahren; Änderung von Sauerstoff- und Einschlußgehalt im Ofen und in der Gießpfanne; Änderung der Einschlüsse und des Sauerstoffgehaltes beim Gießen; Verteilung der Sauerstoffgehalte und Einschlußmengen im Gußblock; Einschlußformen und Verformungsverhalten der Oxyde; Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.)

(Oxygen contents of liquid open-hearth steel and the equilibrium of deoxidation; working the heat; taking of tests and methods of control; modification of contents of oxygen and inclusions in furnace and ladle; modifications of inclusions and contents of oxygen while pouring; distribution of contents of oxygen and inclusions in ingot; shape of inclusions and deformation characteristics of oxides; summary of the results of the tests.)

(Teneur en oxydes de l'acier Martin en fusion et les équilibres de désoxydation, fabrication de la charge, prélèvement d'échantillon; méthodes d'analyse; modification de la teneur en oxygène pendant le coulage; répartition de la teneur en oxygène et des inclusions dans le lingot; formes des inclusions et comportement des oxydes à la déformation; résumé des résultats d'essai.)

Höhergekoelte Siemens-Martin-Stähle werden im allgemeinen mit Silizium und Aluminium oder mit Kalziumsilizium desoxydiert. Die Wahl des Desoxydationsmittels hängt von dem für die Schmelze vorgesehenen Verwendungszweck ab. Die Desoxydation mit Silizium und ausreichendem Aluminiumzusatz ergibt Feinkornstähle mit einer McQuaid-Ehn-Korngröße größer als 5, die Desoxydation mit Kalziumsilizium dagegen ergibt Ehn-Korngrößen kleiner als 5. Hoher Reinheitsgrad wird bei beiden Desoxydationsverfahren verlangt. Die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, sind Teilergebnisse aus einer Versuchsreihe, die bei den Röchling'schen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen zur Klärung der Desoxydationsvorgänge ausgeführt worden ist. Sie sollen mit Hilfe der Schlackenisolierverfahren die Auswirkung der genannten Desoxydationsarten auf den Einschlußgehalt und die Schlackenausbildung im Stahl klären.

Sauerstoffgehalte und Desoxydationsgleichgewichte im flüssigen Siemens-Martin-Stahl.

Die bei der Desoxydation entstehenden Mengen der Reaktionsprodukte werden durch zwei Faktoren bestimmt, nämlich:

1. die Menge des im flüssigen Stahl gelösten Sauerstoffes;
2. die Lage der Reaktionsgleichgewichte zwischen den verwendeten Desoxydationsmitteln und dem im Stahl gelösten Sauerstoff.

Abb. 1 zeigt die Änderung der Sauerstoffkonzentration im flüssigen Siemens-Martin-Stahl vom Ende der Frischperiode bis zur beendeten Fällungsdesoxydation mit Silizium und Aluminium. Im Verlauf des Frischprozesses steigt der Sauerstoffgehalt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt an, wobei die Sauerstoffkonzentrationen im Siemens-Martin-Ofen über den theoretischen Werten des $[C] \cdot [O]$ -Gleichgewichtes liegen (1). Diese Differenz nimmt mit steigendem

Kohlenstoffgehalt infolge geringer werdender Aktivität des Sauerstoffs zu. Die eingezeichneten Kurven entsprechen den im basischen Siemens-Martin-Ofen experimentell festgestellten Werten (2).

Eine Erniedrigung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff erfolgt erstmalig durch die Vordesoxydation im Ofen. In der Darstellung in Abb. 1 wurde nur eine Vordesoxydation mit Kohlenstoff berücksichtigt, wie sie z. B. durch Zusatz von Stahlroheisen, Spiegeleisen oder hochgekoeltem Ferromangan eintritt. Hierbei werden erfahrungsgemäß Sauerstoffgehalte erreicht, die nur mehr unwesentlich über dem theoretischen $[C] \cdot [O]$ -Gleichgewicht liegen (3). Sie sind für vier Kohlenstoff-Konzentrationen von 0,05 bis 0,50 % eingezeichnet. Eine entscheidende Verminderung des Sauerstoffgehaltes erfolgt aber erst durch die Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne. Das Diagramm zeigt, daß ein Gehalt von 0,2 % metallischen Siliziums im flüssigen Stahl die Konzentration an gelöstem Sauerstoff bei 1600 °C auf 0,013 % erniedrigt, während ein zusätzlicher Gehalt von 0,01 % metallischen Aluminiums einen Sauerstoffgehalt von 0,003 % ergibt. Eine Erhöhung des Aluminiumgehaltes auf 0,2 % vermindert den Gehalt an gelöstem Sauerstoff auf 0,0015 % bzw. bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,25 % Silizium auf fast 0,0010 %. Das Diagramm zeigt ferner die Abnahme des gelösten Sauerstoffs im flüssigen Stahl mit fallender Temperatur durch Verschiebung der Desoxydationsgleichgewichte. Über die Lage der Desoxydationsgleichgewichte bei Zusatz von Kalziumsilizium liegen noch keine Untersuchungsergebnisse vor.

Bei hochgekoelten Stählen kann nach einer ausreichenden Vordesoxydation mit Kohlenstoff der Fall eintreten, daß ein Zusatz von Silizium bis 0,2 % im Stahl bei 1600 °C zu keiner Verminderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff führt. Sie tritt unter diesen Bedingungen erst bei der Abkühlung der Schmelze in der Gießpfanne ein. Die angegebenen Sauerstoffwerte gelten für flüssige Stähle mit einem

Mangan-Gehalt von 0,4 bis 0,6 ‰, der die Lage der Desoxydationsgleichgewichte entscheidend beeinflusst. Die Werte sind den Gleichgewichtsuntersuchungen von Körber und Oelsen bzw. Hilty und Crafts entnommen (4).

Mit Hilfe dieses Diagrammes können die bei der Desoxydationsreaktion entstehenden Mengen an Reaktionsprodukten errechnet werden. Eine Aussage über ihre Abscheidung ist jedoch nicht möglich. Sie wird vielmehr von physikalischen Größen, wie Viskosität, spezifisches Gewicht von Stahl und Schlackenteilchen, Teilchengröße und Teilchenform, Oberflächenspannung und Benetzbarkeit beeinflusst (5). Der Gesamtsauerstoffgehalt im flüssigen Stahl ist daher immer um den an die nicht abgeschiedenen Oxyde gebundenen Anteil höher als der dem Desoxydationsgleichgewicht entsprechende Sauerstoffgehalt.

Versuchsdurchführung

Die Reaktions- und Abscheidungsvorgänge wurden nach der von Plöckinger angegebenen Arbeitsweise untersucht (6). Hierzu wurden aus dem Ofen, aus der Gießpfanne und aus dem Halbzeug folgende Proben entnommen:

Zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes wurde kurz vor dem Fertigmachen der Schmelze im Ofen mit einem eingeschlackten Probeföfchel eine Stahlprobe entnommen und unter Beibehalten von Aluminium in eine Probekokille vergossen.

Zur Ermittlung des Einschluß- und Sauerstoffgehaltes wurde nach der Vordesoxydation eine zweite Probe aus dem Ofen unberuhigt ver-

gossen. Zur Erfassung der unmittelbar durch die Fällungsdesoxydation gebildeten Reaktionsprodukte wurden nach beendetem Abstich aus der Gießpfanne von oben Proben entnommen.

Während des Gießens wurde nach jedem Gespann unmittelbar durch den Pfannenausguß ein 5-kg-Probeküchlein abgegossen, um die Änderung von Einschluß- und Sauerstoffgehalt während des Abgusses zu erfassen.

Der Einschluß- und Sauerstoffgehalt im erstarrten Stahl wurde an Knüppelabschnitten aus dem Blockkopf, der Blockmitte und dem Blockfuß bestimmt, nachdem die übliche Menge Kopf- und Fußschrott geschnitten worden war. Bei den mit Silizium und Aluminium desoxydierten Schmelzen wurde jeweils ein Block der 1., 4. und 6. (= letzten) Gießfolge, bei den mit Kalziumsilizium desoxydierten Schmelzen je ein Block der 1., 2., 3. und 4. (= letzten) Gießfolge untersucht.

Die Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes erfolgte nach dem Heißextraktionsverfahren (7), die der oxydischen Verunreinigungen durch Rückstandsisolierung nach Klinger und Koch (8). Außerdem wurden Proben zur mikroskopischen Schlackenuntersuchung entnommen. Die Anordnung der Proben in den Probeküchlein und im Knüppel zeigt Abb. 2.

Zur Untersuchung gelangten 11 mit Silizium und Aluminium und 5 nur mit Kalziumsilizium desoxydierte Schmelzen. Von den 11 Schmelzen, die in der Pfanne mit Silizium und Aluminium desoxydiert wurden, konnten aus betrieblichen Gründen nur bei 6 Schmelzen aus dem Halbzeug Proben genommen werden.

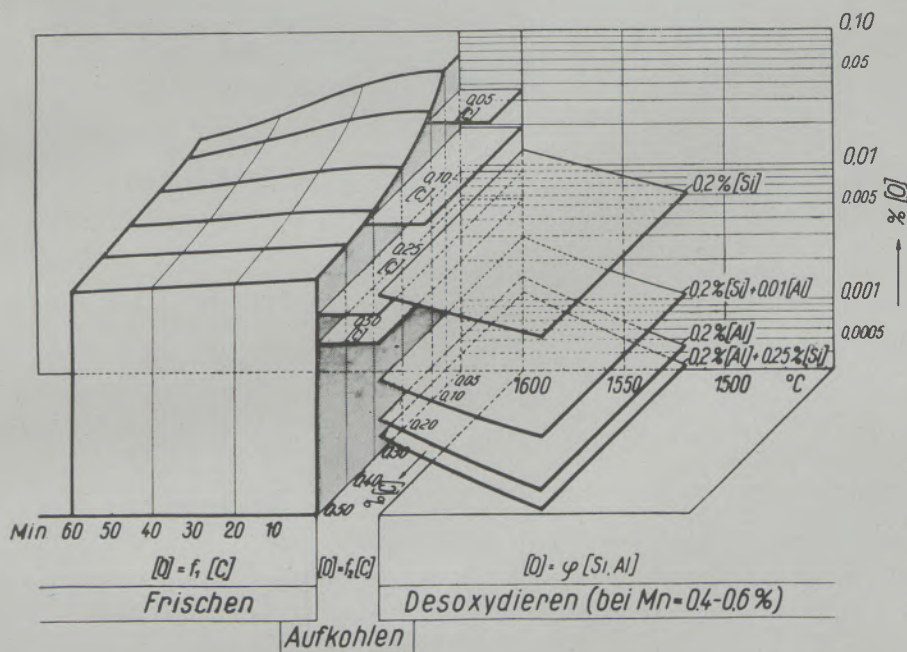


Abb. 1

Die Sauerstoffkonzentrationen im flüssigen Siemens-Martin-Stahl beim Frischen, Aufkohlen und Desoxydieren

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Schmelzen ist aus Tabelle 1 zu ersehen. Sie stammen aus der laufenden Produktion eines basischen 60-t-Siemens-Martin-Ofens. Der Einsatz bestand aus Schrott und etwa 16 % festem Stahlroheisen und 6 % Kokillenbruch. Die Schmelzen wurden von einem Einlaufkohlenstoffgehalt von 0,90 bis 1,10 % bei etwa 0,50 % Mangan in 90 bis 120 Minuten auf einen Kohlenstoffgehalt von 0,52 % bis 0,62 % gefrischt, wobei der Mangangehalt während des Frischverlaufes über 0,25 % gehalten wurde. Die chemische Zusammensetzung der Schmelzen vor dem Fertigmachen, die Legierungs- und Desoxydationszusätze in den Ofen und in die Gießpfanne sowie die Stahltemperaturen sind in Tabelle 2 enthalten.

Die Vordesoxydation im Ofen wurde bei den mit Silizium und Aluminium desoxydierten Schmelzen mit 150 kg Siliziumeisen und bis zu 200 kg Ferromangan vorgenommen. Diese Schmelzen wurden mit Rücksicht auf die größeren Pfannenzusätze nicht unter 1630 °C abgestochen. Zur Desoxydation in der Gießpfanne wurden 160 bis 200 kg Ferrosilizium und 0,4 bis 0,8 kg Aluminium/t zugegeben, außerdem die Restmengen an Mangan als Ferromangan.

Die Vordesoxydation der mit Kalziumsilizium desoxydierten Schmelzen wurde im Ofen mit 200 kg Stahlroheisen und 100 bis 150 kg Ferromangan durchgeführt, wobei die Temperaturen zwischen dem Fertigmachen und dem Abstich bei den einzelnen Schmelzen zwischen 1605 und 1620 °C lagen. Zur Desoxydation in der Gießpfanne wurden 140 bis 170 kg Kalziumsilizium mit 60 % Silizium, 30 % Kalzium und 1,5 % Aluminium zugegeben.

Die mit Silizium und Aluminium desoxydierten Schmelzen wurden in verkehrtkonische, quadratische Walzblöcke von 1,2 t Gewicht steigend vergossen, während der Abguß der mit Kalziumsilizium desoxydierten Schmelzen in verkehrtkonische, 4,5-t-Quadratblöcke ebenfalls steigend erfolgte. Die unterschiedliche Blockgröße ist betriebsbedingt.

Versuchsergebnisse

Änderung des Sauerstoff- und Einschlußgehaltes im Ofen und in der Gießpfanne

a) Desoxydation mit Silizium und Aluminium

Vor dem Fertigmachen wurden im Ofen je nach Kohlenstoffgehalt und Frischgeschwindigkeit Gesamt-

Tabelle 1
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Schmelzen

Schmelze Nr.	Schmelzanalyse in %							Desoxydation
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	
8402	0,60	0,25	1,00	0,028	0,028	0,015	0,08	
8472	0,71	0,21	0,76	0,023	0,030	0,035	0,11	
8481	0,62	0,27	0,76	0,028	0,030	0,020	0,09	
8484	0,82	0,23	0,65	0,024	0,030	0,020	0,09	
8520	0,67	0,24	0,76	0,030	0,032	0,030	0,09	
8700	0,69	0,24	0,57	0,022	0,030	0,025	0,08	Si + Al
8718	0,66	0,19	0,44	0,032	0,032	0,045	0,14	
8738	0,72	0,22	0,31	0,016	0,028	0,045	0,05	
8814	0,68	0,24	0,76	0,022	0,029	0,035	0,12	
8913	0,67	0,24	0,68	0,018	0,025	0,040	0,15	
8943	0,67	0,30	0,70	0,018	0,028	0,050	0,09	
8540	0,66	0,16	0,48	0,025	0,031	Sp.	0,06	
8552	0,70	0,14	0,46	0,020	0,032	Sp.	0,06	
8560	0,66	0,12	0,42	0,018	0,030	Sp.	0,05	CaSi
8581	0,66	0,11	0,47	0,021	0,032	Sp.	0,07	
8587	0,65	0,12	0,44	0,022	0,033	Sp.	0,07	

Tabelle 2
Desoxydationssätze, Schmelz- und Gießtemperaturen der untersuchten Schmelzen

Schmelze Nr.	Schlußprobe aus dem Ofen vor dem Fertigmachen		Schmelztemperatur 1)		Vordesoxydation im Ofen (kg/t)			Pfanndesoxydation (kg/t)				Gießtemperatur 2. Gießfolge (Optik unbeeinträchtigt) °C		
	Min. vor Abstich	% C	% Mn	Min. vor Abstich	°C	2) Stahleisen	3) Si-Eisen	4) FeMn	4) FeMn	C	5) FeSi		Al	6) CaSi
8402	14	0,52	0,25	14	1653	—	2,8	2,8	5,6	1,0	3,1	0,40	—	1465
8472	15	0,57	0,45	17	1653	—	2,5	1,7	3,4	1,1	3,1	0,42	—	1450
8481	20	0,52	0,45	20	1660	—	2,6	1,6	3,3	0,8	3,3	0,41	—	1460
8484	21	0,82	0,49	2	1650	—	2,8	—	1,9	—	3,3	0,46	—	1460
8520	17	0,59	0,36	20	1635	—	2,5	2,5	3,5	0,6	2,8	0,40	—	1420
8700	20	0,57	0,35	2	1675	—	2,4	1,6	1,6	1,1	2,8	0,40	—	1430
8718	20	0,66	0,42	20	1687	—	2,5	—	—	0,4	3,0	0,79	—	1480
8738	20	0,69	0,31	2	1632	—	2,4	—	—	0,5	3,2	0,80	—	1470
8814	23	0,62	0,38	25	1648	—	2,3	3,1	3,1	0,3	3,1	0,75	—	1460
8913	23	0,63	0,32	30	1638	—	2,5	3,3	2,5	0,3	3,3	0,74	—	1455
8943	20	0,54	0,34	20	1633	—	2,5	3,3	2,7	1,3	4,3	0,80	—	1445
8540	18	0,58	0,34	5	1620	3,4	—	2,5	—	1,4	—	—	2,9	1430
8552	20	0,69	0,28	20	1615	3,5	—	2,6	—	—	—	—	2,6	1400
8560	20	0,61	0,28	20	1605	3,5	—	3,5	—	0,7	—	—	2,6	1410
8581	13	0,62	0,38	13	1606	3,4	—	1,7	—	0,4	—	—	2,4	1420
8587	25	0,58	0,38	2	1612	3,5	—	1,7	—	0,7	—	—	2,9	1415

1) Tauchthermoelement

2) 4,2 % C, 0,8 % Si, 3 % Mn

3) 10 — 12 % Si

4) 6 % C, 75 % Mn

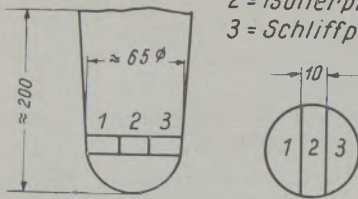
5) 77 — 80 % Si und 1,5 % Al

6) 60 % Si, 30 % Ca, 1,5 % Al.

sauerstoffgehalte zwischen 0,012 und 0,025 % festgestellt. Bei gut geführtem Frischverlauf enthält der flüssige Stahl zu diesem Zeitpunkt nur geringe Mengen oxydischer Einschlüsse, die im wesentlichen aus Tonerde und Kieselsäure bestehen. Durch die Vordesoxydation im Ofen unter Zugabe von Siliziumeisen und Ferromangan wird der Anteil des als FeO im Stahl gelösten Sauerstoffs geringer. Die Abscheidung der gebildeten Reaktionsprodukte erfolgt sehr rasch, so daß einige Minuten nach Zugabe

Aufteilung der 5-kg-Gußblöckchen

- 1 = Gesamtsauerstoffbestimmung
- 2 = Isolierprobe
- 3 = Schlißprobe



Anordnung der Proben im Knüppel

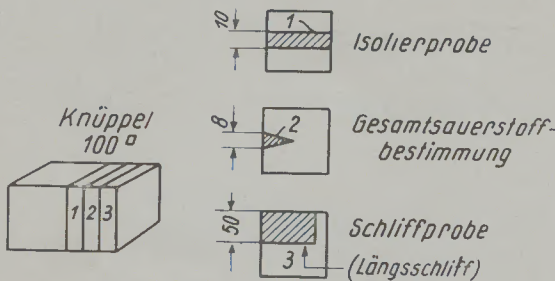


Abb. 2

Anordnung der Proben im Gußblöckchen und im Knüppel (nach E. Plöckinger)

des Ferromangans im Mittel ein Gesamtsauerstoffgehalt von nur 0,12 % vorliegt. Bis zum Abstich steigt jedoch der Sauerstoffgehalt infolge Nachlieferung von FeO aus der Schlacke im Mittel auf 0,015 bis 0,016 % an.

Die Abb. 3 zeigt die Veränderung des Sauerstoffgehaltes, der Einschlubmenge und ihrer chemischen Zusammensetzung vom Abstich bis zum Ende des Abgusses, wobei zur Auswertung die Untersuchungsergebnisse von Proben mit insgesamt 96 Rückstands- und Gesamtsauerstoffbestimmungen herangezogen wurden. Der flüssige Stahl enthält kurz vor dem Abstich durchschnittlich 0,017 % isolierbare oxydische Einschlüsse, mit einem Sauerstoffgehalt von 0,006%. Der Differenzbetrag bis auf 0,015 % Gesamtsauerstoff kann auf FeO bzw. MnO umgerechnet werden, da beim Isolieren von Einschlüssen aus unberuhigten Proben erfahrungsgemäß größere Mengen an FeO und MnO verlorengehen können (5). Die so errechnete Gesamteinschlubmenge beträgt 0,057 % im erstarrten Stahl.

Die Abscheidung der durch die Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne mit Silizium und Aluminium gebildeten Reaktionsprodukte geht außerordentlich rasch vor sich und ist etwa 10 Minuten nach dem Abstich beendet. Zu diesem Zeitpunkt enthalten die Stahlproben nur mehr 0,010 % oxydische Einschlüsse. Bis zum beendeten Abguß erfolgen keine wesentlichen Veränderungen des Einschlubgehaltes und der Einschlubzusammensetzung. Der aus Menge und Zusammensetzung der isolierten Einschlüsse errechnete Sauerstoff entspricht im Rahmen der Analysengenauigkeit dem durch Heißextraktion ermittelten Gesamtsauerstoff. Von dem in den erstarrten Proben enthaltenen 0,004 % Sauerstoff sind im flüssigen Stahl in der Gießpfanne etwa 0,003 % mit den zugesetzten Desoxydationselementen im Gleichgewicht und daher im Stahl als FeO gelöst. Nur die verbleibende Differenz von 0,01 % kann bereits im flüssigen Stahl als suspendierte Oxydphase vorliegen. Unter der Annahme, daß die Einschlubzusammensetzung bei 1600 °C gleich der bei Raumtemperatur ist, ergibt sich eine Einschlubmenge von 0,002 bis maximal 0,003 % im flüssigen Stahl. Der Hauptanteil der isolierten Einschlüsse, nämlich 0,007 bis 0,008 %, das sind 70 bis 80 % der Einschlubmenge, hat sich demnach erst bei der Abkühlung der Proben abgeschieden. Die bei der Desoxydation mit Aluminium und Silizium im angegebenen Ausmaß entstehenden Reaktionsprodukte sind also außerordentlich gut abscheidbar und ergeben einen praktisch einschlubfreien Stahl in der Gießpfanne.

Der Ablauf der Fällungsdesoxydation und die rasche und praktisch vollständige Abscheidung der Desoxydationsprodukte wurde an den Pfannenproben verfolgt. Sie sind bei den einzelnen Schmelzen 4 bis 8 Minuten nach dem Abstichbeginn, d. h. etwa 3 bis 7 Minuten nach dem Zusatz der Desoxydationsmittel, entnommen worden. Die stetige Veränderung des Sauerstoff- und Einschlubgehaltes in der Gießpfanne in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 4 dargestellt. Die strichlierte Kurve zeigt den Verlauf der

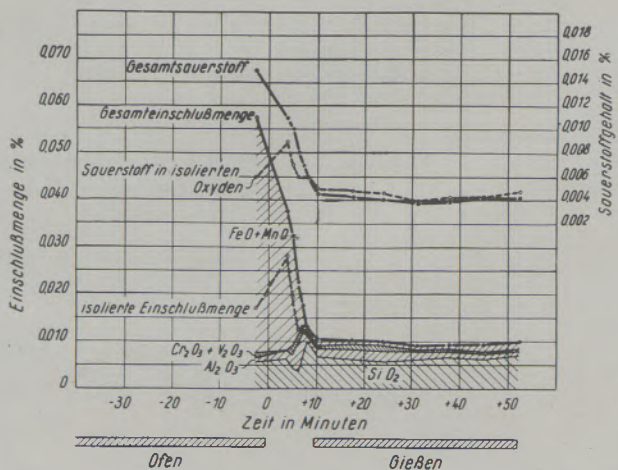


Abb. 3

Änderung von Einschlubmenge und Sauerstoffgehalt bei der Desoxydation mit Silizium und Aluminium

isolierten Einschlußmenge und die vollausgezogene Kurve den des Gesamteinschlußgehaltes, der durch Umrechnung der Differenz zwischen Gesamtsauerstoff und errechnetem Sauerstoff auf FeO bzw. MnO ermittelt wurde. 4 Minuten nach dem Abstichbeginn bestehen die oxydischen Einschlüsse in den Stahlproben noch zu 80 % aus FeO und MnO. Mit dem Fortschreiten der Desoxydationsreaktionen nimmt der Anteil des Eisen- und Manganoxydes ab, bis acht Minuten nach Abstichbeginn die chemische Umsetzung praktisch beendet ist. Infolge der gleichzeitigen Abscheidung der gebildeten Reaktionsprodukte

Abb. 5 zeigt die Veränderung von Sauerstoffgehalt, Einschlußmenge und Einschlußzusammensetzung kurz vor dem Abstich bis zum beendeten Abguss als Durchschnittsergebnis von 5 Schmelzen mit 40 Rückstands- und Sauerstoffbestimmungen. Vor dem Abstich enthält der Stahl im Mittel 0,018 % isolierbare Einschlüsse, während sich unter Berücksichtigung der Differenz zwischen dem Gesamtsauerstoff und dem aus den isolierten Oxyden errechneten Sauerstoff eine Gesamteinschlußmenge von 0,072 % ergibt. Durch die Fällungsdesoxydation mit Kalziumsilizium in der Gießpfanne nimmt der Sauerstoff-

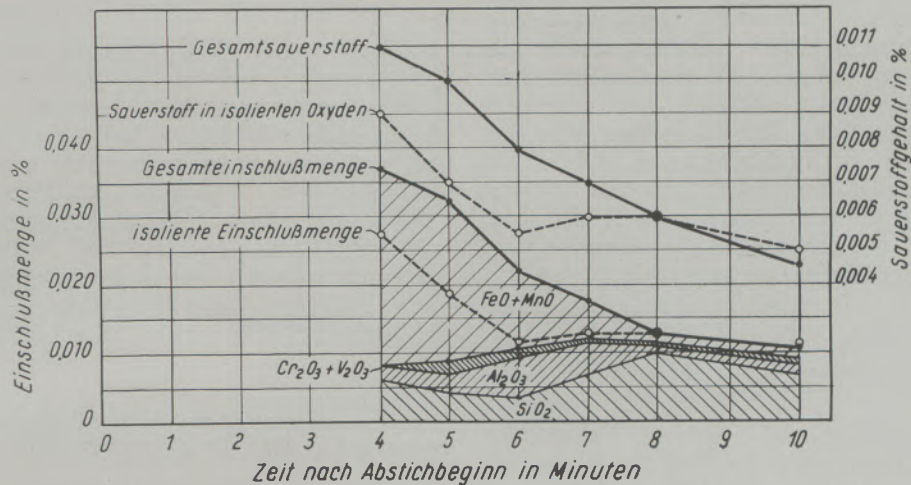


Abb. 4

Ablauf der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne nach Zusatz von Silizium und Aluminium

nimmt die Gesamteinschlußmenge ebenfalls ab, so daß 8 Minuten nach Abstichbeginn nur mehr 0,013 % oxydische Einschlüsse im festen Stahl vorhanden sind. Von diesem Zeitpunkt an stimmen der Gesamtsauerstoffgehalt und der aus den isolierten Oxyden errechnete Sauerstoffgehalt innerhalb der Analysengenauigkeit überein. Die Desoxydationsreaktion ist damit beendet. Durch Abscheidung der Desoxydationsprodukte nimmt die Einschlußmenge bis Gießbeginn noch auf etwa 0,010 % ab.

b) Desoxydation mit Kalziumsilizium

Bei den Schmelzen, die mit Kalziumsilizium desoxydiert wurden, lag am Ende der Frischperiode der gleiche Ausgangszustand vor, wie bei den mit Silizium und Aluminium desoxydierten Schmelzen. Die Vordesoxydation im Ofen wurde mit 200 kg Stahlroh Eisen und 100 — 150 kg Ferromangan durchgeführt, wie Tabelle 2 zeigt. Dadurch wird etwa der gleiche Sauerstoffgehalt erreicht, wie nach der Vordesoxydation mit Siliziumeisen, also im Mittel 0,012 bis 0,015 %. Durch Übergang von FeO aus der Schlacke in das Stahlbad steigt der Sauerstoffgehalt bis zum Abstich auf 0,016 bis 0,018 % an.

gehalt rasch ab, wobei der Abscheidungsprozess der Desoxydationsprodukte ungefähr 10 Minuten nach Abstichbeginn beendet ist. Zu diesem Zeitpunkt be-

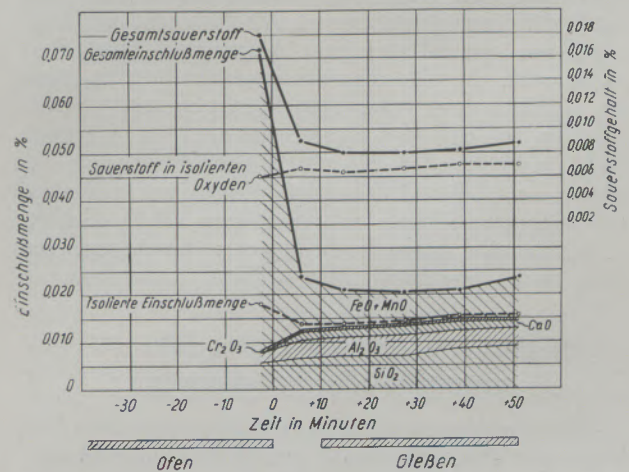


Abb. 5

Änderung von Einschlußmenge und Sauerstoffgehalt bei der Desoxydation mit Kalziumsilizium

trägt die Gesamteinschlusßmenge in den Stahlproben etwa 0,020 ‰, wobei gegen Gießende eine leichte Zunahme der Einschlusßmenge zu verzeichnen ist. Sie kann auf eine Anreicherung an aufgestiegenen Oxyden in den zuletzt zum Abguß gelangenden Stahlschichten zurückgeführt werden. Abweichend von den mit Aluminium und Silizium desoxydierten Schmelzen wird nach einer Desoxydation mit Kalziumsilizium im Ausmaß von 2,4 — 2,9 kg/t keine Übereinstimmung zwischen errechnetem Sauerstoffgehalt und Gesamtsauerstoffgehalt erzielt. Auch nach beendeter Desoxydationsreaktion, also etwa 10 Minuten nach Abstichbeginn, bleibt eine nahezu konstante Differenz von 0,001 bis 0,0015 ‰ Sauerstoff bestehen.

Über die Bindungsform dieses beim Isolieren nicht erfaßten Sauerstoffs, der etwa 15 ‰ der Gesamtmenge beträgt, kann zunächst keine Aussage gemacht werden. Jedoch ist anzunehmen, daß im erstarrten Stahl FeO- bzw. MnO-Phasen enthalten sind, die beim Isolieren zerstört wurden. Diese Annahme stützt sich auf Feststellungen an niedrigsilizierten Stählen, die bei der Desoxydation kein Aluminium erhalten haben (10). Die Sauerstoffdifferenz wurde daher für die Auswertung auf Eisenoxydul umgerechnet und der isolierten Einschlusßmenge zugezählt.

Die Mitwirkung des Kalziums bei der Desoxydation führt zur Bildung CaO-haltiger Oxydphasen. Sie sind bei der Temperatur des Stahles in der Gießpfanne flüssig, haben aber trotzdem eine schlechte Abscheidbarkeit. Da nun die untersuchten Schmelzen nach dem Zusatz des Kalziumsiliziums mit seinem Aluminiumgehalt von 1,5 ‰ noch 0,12 — 0,16 ‰ Si und 0,010 — 0,020 ‰ Al enthalten, bleibt 0,003 ‰ Sauerstoff im Gleichgewicht mit den Desoxydationswirkung des Kalziums nur noch etwa 0,003 ‰ Sauerstoff im Gleichgewicht mit den Desoxydationselementen gelöst. Bei einem Gesamtsauerstoffgehalt in den Gießproben von 0,008 ‰ sind daher 0,005 ‰ Sauerstoff in Form von emulgierten Oxyden enthalten. Der flüssige Stahl in der Gießpfanne enthält somit etwa 0,012 Gewichtsprozent Silikatschlacken nach der Desoxydation mit CaSi gegenüber nur 0,002 bis 0,003 ‰ nach der Desoxydation mit Silizium und Aluminium. Möglicherweise wird der Gleichgewichtssauerstoffgehalt durch das Kalzium noch unter dem Wert von 0,003 ‰ erniedrigt, so daß die Einschlusßmenge im flüssigen Stahl noch mehr als 0,012 Gewichtsprozent betragen kann. Die CaO-haltigen Einschlüsse verhalten sich also wie Silikate mit niedrigem Al_2O_3 -Gehalt, d. h. sie sind auch durch längeres Abhängenlassen nicht unter dem beobachteten Wert abscheidbar.

c) Vergleich der Gesamtsauerstoffgehalte bei den untersuchten Desoxydationsarten

Einen zusammenfassenden Überblick über die Wirkung der Vordesoxydation und der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne bei beiden untersuchten Desoxydationsverfahren gibt Abb. 6. Vor dem Fertigmachen im Ofen liegt je nach Kohlenstoffgehalt und Frischgeschwindigkeit ein Sauerstoffgehalt von 0,012

bis 0,025 ‰ vor. Unmittelbar nach der Vordesoxydation beträgt die Sauerstoffkonzentration 0,012 bis 0,017 ‰, wobei die mit Siliziumeisen und Ferromangan fertiggemachten Schmelzen an der unteren Grenze des eingezeichneten Streubereiches liegen. Durch Eisenoxydulaufnahme des Stahles aus der Schlacke steigt sein Sauerstoffgehalt bis zum Abstich auf 0,014 bis 0,018 ‰ an. Die Fällungsdesoxydation mit Silizium und Aluminium in der Gießpfanne führt nach Beendigung der chemischen Umsetzungen und

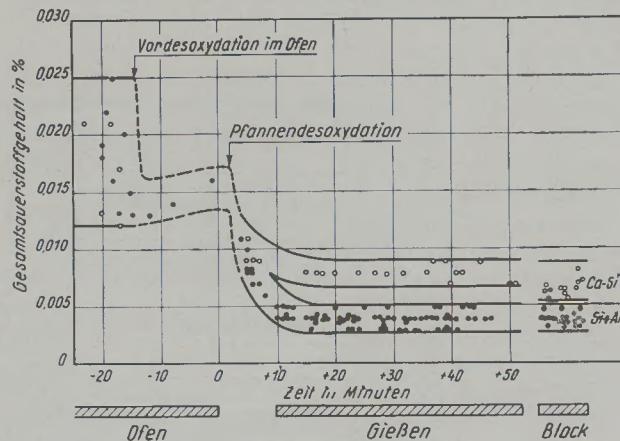


Abb. 6

Die Gesamtsauerstoffgehalte des Stahles im Ofen, in der Gießpfanne und im Block, bei den untersuchten Desoxydationsarten

der Abscheidungsvorgänge zu einem praktisch konstanten Werte von 0,003 bis 0,005 ‰ Gesamtsauerstoff in der Gießpfanne. Durch die Kalziumsilizium-Desoxydation wird nach Beendigung der Reaktion nur eine Verminderung auf 0,007 bis 0,009 ‰ Gesamtsauerstoff erreicht. Aus der Abb. 6 geht weiter hervor, daß die Desoxydationsreaktionen in beiden Fällen nach ungefähr gleichen Zeiten beendet sind.

Änderung der Einschlüsse und des Sauerstoffgehaltes beim Gießen

Beim Gießvorgang findet eine weitere Änderung im Einschlusßgehalt, in der Einschlusßzusammensetzung und zum Teil im Gesamtsauerstoffgehalt statt. Erfahrungsgemäß nimmt der Stahl durch die innige Berührung mit der Luft unterschiedliche Mengen Sauerstoff auf, die durch die im Stahl im Überschuß enthaltenen Desoxydationselemente zu unlöslichen Oxyden abgebunden werden. Diese Zunahme des Einschlusßgehaltes wird durch die Abscheidung oxydischer Einschlüsse an der Oberfläche der Kanalsteine, und vor allem in der Kokille, in der Regel wieder ausgeglichen (9). Die in der Kokille aufgestiegenen Einschlüsse gehen in den Blockschaum über.

Der Gesamtsauerstoff- und Gesamteinschlusßgehalt im Gußblock gibt daher nur den Endzustand nach dem Ablauf dieser gegenläufigen Reaktionen an. Aus Abb. 6 ist für die beiden untersuchten Des-

oxydationsverfahren zu entnehmen, daß die Gesamtsauerstoffgehalte im erstarrten Block bei der Desoxydation mit Silizium und Aluminium gegenüber den Sauerstoffgehalten in der Gießpfanne praktisch unverändert bleiben, während bei der Desoxydation mit Kalziumsilizium eine geringe Abnahme stattgefunden hat.

Die Vorgänge der Neubildung und der teilweisen Abscheidung von Oxydphasen während des Gießvorganges sind aber bei beiden Desoxydationsverfahren mit einer Änderung der chemischen Durchschnittszusammensetzung der oxydischen Einschlüsse verbunden.

a) Desoxydation mit Silizium und Aluminium

Abb. 7 zeigt im Dreistoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO/MnO}$ die Veränderung der Einschluszusammensetzung bis zum erstarrten Block. Alle Werte beziehen sich auf den erstarrten Stahl und sind aus den bereits genannten Gründen unter Berücksichtigung des Gesamtsauerstoffgehaltes berichtigt. Um den Einfluß des unterschiedlichen Chromgehaltes in den Schmelzen auszuschalten, der durch Cr_2O_3 -Bildung die chemische Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte in unterschiedlichem Ausmaß verändert, wurden die Gehalte an SiO_2 , Al_2O_3 , FeO und MnO auf 100 % umgerechnet.

Die Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse in den kurz vor dem Abstich entnommenen Ofenproben liegt erwartungsgemäß in der FeO-MnO-Ecke. Bei der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne wird die Zusammensetzung der Oxyde durch gleichzeitige Bildung und Abscheidung von Desoxydationsprodukten laufend verändert. Diese Änderung geht aus den zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusatz der Desoxydationselemente aus der Pfanne entnommenen Proben hervor. Wie der eingezeichnete Reaktionsweg erkennen läßt, entstehen zunächst ton-

erdreichere Einschlüsse die offenbar rasch aufsteigen. Dadurch verschiebt sich die Durchschnittszusammensetzung der im Stahl verbleibenden Einschlüsse zu höheren Kieselsäuregehalten. Nach Beendigung der chemischen Umsetzungen und nach weitgehender Abscheidung der Desoxydationsprodukte wird bei allen Schmelzen nach etwa 10 Minuten eine durchschnittliche Einschluszusammensetzung erreicht, die in einem engen Bereich in der Nähe der Kieselsäure-Ecke liegt. Dieses Ergebnis bestätigt die in einer früheren Arbeit bereits festgestellte gute Abscheidbarkeit hochtonerdehaltiger Einschlüsse (10).

Durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes beim Gießen findet eine Veränderung der Einschluszusam-

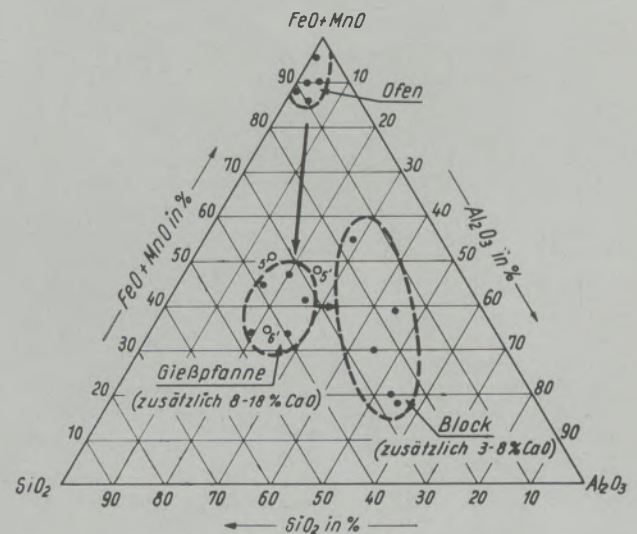


Abb. 8
Änderung der Einschluszusammensetzung bei der Desoxydation mit Kalziumsilizium

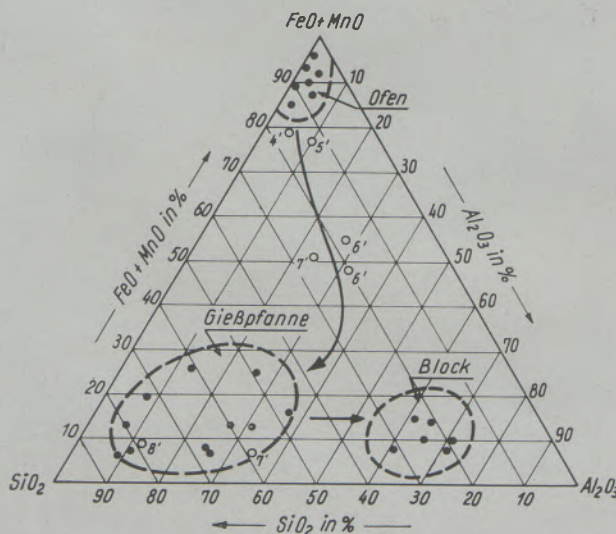


Abb. 7
Änderung der Einschluszusammensetzung bei der Desoxydation mit Silizium und Aluminium

menzung statt, wobei eine starke Verschiebung in Richtung zur Tonerde-Ecke erfolgt. Der bei allen untersuchten Schmelzen erreichte Endzustand liegt wiederum in einem sehr engen Streubereich. Die Tonerdeanreicherung ist auf folgende Vorgänge zurückzuführen:

Der während des Gießens vom flüssigen Stahl aufgenommene Sauerstoff wird bevorzugt zu Tonerde abgebunden, wodurch der Al_2O_3 -Gehalt in der Durchschnittszusammensetzung beträchtlich erhöht wird. Durch diese Reaktion wird der Gehalt an metallischem Aluminium im Stahl um durchschnittlich 0,006 % erniedrigt. Diese Menge entspricht mindestens 0,011 % oxydischer Einschlüsse. Aus der Beobachtung, daß trotz der Neubildung großer Einschlusssmengen der Gesamteinschlusssgehalt im Gußblock gegenüber dem Einschlusssgehalt der Gießproben unverändert bleibt, folgt, daß eine große Einschlusssmenge in den Kanalsteinen bzw. in der Kokille abgeschieden wurde.

Während der Einschlusssgehalt des flüssigen Stahles in der Gießpfanne nur 0,002 bis 0,003 % beträgt, ist der Einschlusssgehalt des flüssigen Stahles in der

Kokille wesentlich höher. Beim Abguß kleiner Blöcke liegt die Temperatur des flüssigen Stahles in der Kokille nach Feststellungen von H. Kosmider und Mitarbeitern (11) nur unwesentlich über der Liquidustemperatur, so daß bei den untersuchten Schmelzen die Stahltemperatur maximal 1500 °C betragen dürfte. Das Desoxydationsgleichgewicht liegt für diese Temperatur ungefähr bei 0,001 % gelöstem Sauerstoff, so daß 0,003 % Sauerstoff als ausgeschiedene Oxide vorliegen. Dies entspricht einer Oxydmenge von etwa 0,008 % mit der in Abb. 7 angegebenen chemischen Durchschnittszusammensetzung.

b) Desoxydation mit Kalziumsilizium

Die Änderung der chemischen Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse in den Ofen-, Pfannen-, Gieß- und Blockproben zeigt Abb. 8. Auch bei diesen

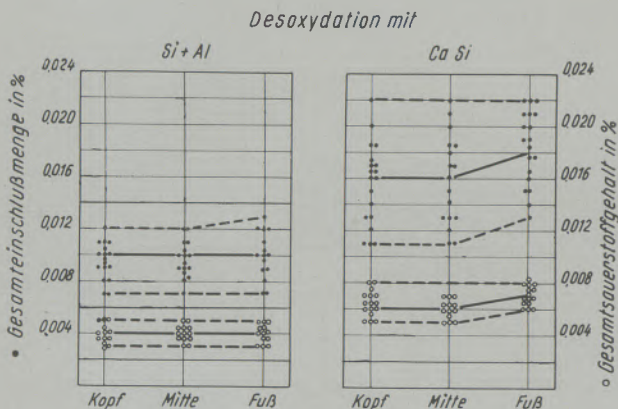


Abb. 9

Gesamteinschlußgehalt und Gesamtsauerstoffgehalt im Block nach Desoxydation mit Silizium und Aluminium oder mit Kalziumsilizium

Schmelzen wurde die Einschlußzusammensetzung zur Eintragung in das Dreistoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO/MnO}$ unter Weglassen des Chromoxyds umgerechnet. Die Sauerstoffdifferenz zwischen dem Gesamtsauerstoffgehalt und dem aus Einschlußmenge und Zusammensetzung errechneten Sauerstoff wurde als FeO in Rechnung gestellt. Da eine Berücksichtigung des CaO-Gehaltes bei graphischer Darstellung nur in einem Vierstoffsystem möglich ist, wurde auch die Kalziumoxydmenge in den Einschlüssen sowohl bei den Gießproben als auch bei den Blockproben unberücksichtigt gelassen. Die Darstellung in Abb. 8 stellt somit die Projektion der Einschlußzusammensetzungen aus dem Raum des Vierstoffsystems mit CaO in der Tetraederspitze auf die Basisebene dar.

Die Einschlußzusammensetzung in den Ofenproben kurz vor dem Abstich ist trotz unterschiedlicher Vordesoxydation praktisch die gleiche wie bei den Schmelzen in Abb. 7. Nach der Fällungsdesoxydation in der Pfanne sind in den Gießproben Einschlüsse vorhanden, die aus nahezu gleichen Teilen SiO_2 und FeO/MnO mit Tonerdegehalten von 15 bis 30% bestehen. Alle Werte für die Gießproben liegen in

einem engen Streubereich. Die isolierten Einschlüsse enthalten 8 bis 18 % CaO.

Die Veränderung der Durchschnittszusammensetzung der Einschlüsse durch die Luftoxydation beim Gießen geht ebenfalls in Richtung der Tonerde-Ecke des Systems vor sich. Die Ursache ist die gleiche wie bei den mit Silizium und Aluminium desoxydierten Schmelzen. Der durchschnittliche Aluminiumgehalt des Stahles in der Gießpfanne von 0,016 % wird bis auf Gehalte von weniger als 0,01 % metallischen Aluminiums zu Al_2O_3 oxydiert. Dies bedeutet zunächst eine Erhöhung des Einschlußgehaltes um etwa 0,020%. Durch die Erhöhung des Tonerdegehaltes in den Desoxydationsprodukten werden die Abscheidungsbedingungen für einen Teil der Oxydphasen soweit verbessert, daß im Endergebnis sogar eine Abnahme des Einschlußgehaltes im Gußblock gegenüber den Gießproben eintritt. Die Abnahme der Einschlußmenge wird bei diesen Schmelzen noch dadurch begünstigt, daß der Stahl im großen 4,5-t-Block eine höhere Temperatur besitzt und länger flüssig bleibt als im 1,2-t-Block. Der CaO-Gehalt der Einschlüsse im Gußblock beträgt nur mehr 3 — 8%.

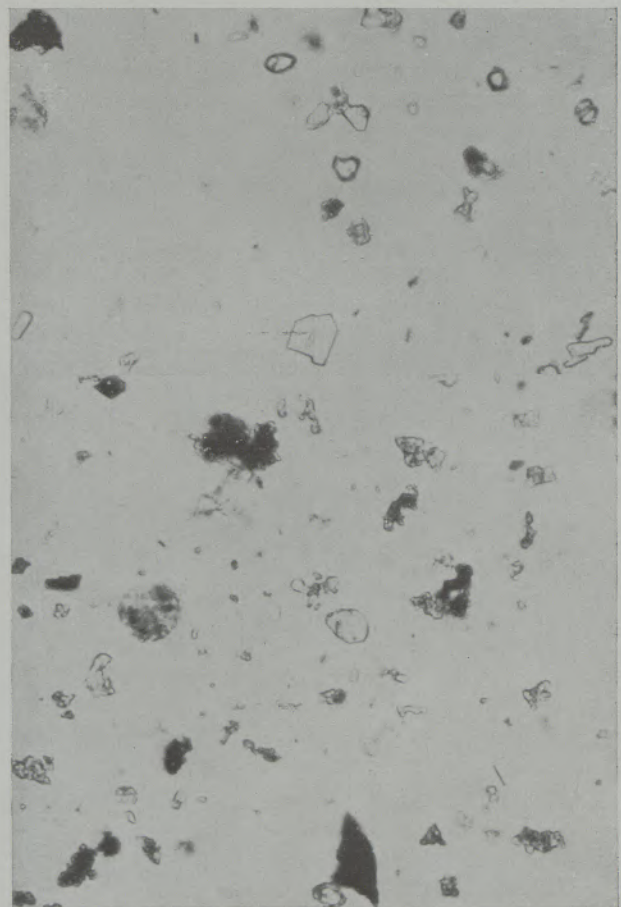


Abb. 10

7 mm = 0,01 mm

Isolierte, unverformte Einschlüsse nach der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne mit Silizium und Aluminium. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 55 % SiO_2 , 22 % Al_2O_3 , 10 % FeO, 3 % MnO, 10 % Cr_2O_3

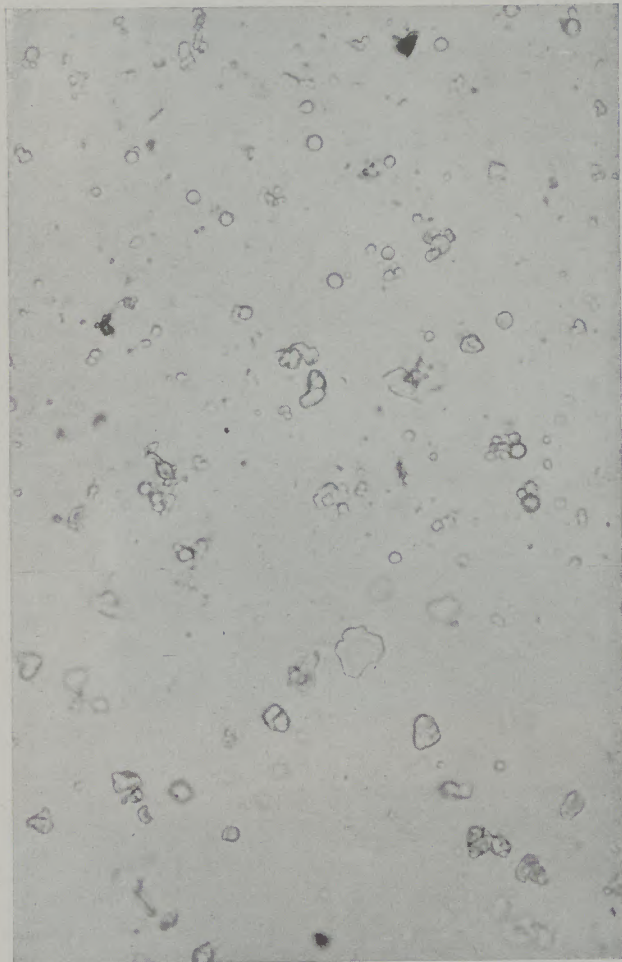


Abb. 11 7 mm = 0,01 mm

Isolierte Einschlüsse nach 15-facher Warmverformung durch Walzen, Desoxydation mit Silizium und Aluminium. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 21 % SiO_2 , 68 % Al_2O_3 , 6 % FeO , 5 % Cr_2O_3

Verteilung der Sauerstoffgehalte und Einschlussmengen im Gußblock

Abb. 9 zeigt die Gesamteinschlussmengen und die Gesamtsauerstoffgehalte in Kopf, Mitte und Fuß aller untersuchten Blöcke. Die Gesamtsauerstoffgehalte der Schmelzen, die mit Silizium und Aluminium desoxydiert und in kleine Blöcke vergossen wurden, liegen in einem engen Streubereich und betragen im Durchschnitt 0,004 % in allen Blockteilen. Die Gesamtsauerstoffgehalte der mit Kalziumsilizium desoxydierten Schmelzen liegen dagegen bei 0,006 bis 0,007 %. Die höheren Werte entsprechen in der Regel dem Blockfuß. Der Einschlusgehalt im Block beträgt bei den mit Silizium und Aluminium desoxydierten Schmelzen im Mittel 0,010 % und ist gleichmäßig auf alle Blockteile verteilt. Die Desoxydation mit Kalziumsilizium führt dagegen zu Einschlusmengen, die im Mittel bei 0,016 % liegen. Die höchsten Einschlusgehalte werden entsprechend der größeren Sauerstoffmenge im Blockfuß gefunden.

Die größere Streuung der Einzelwerte bei den Einschlusmengen ist in erster Linie auf die geringe beim Isolieren aufgelöste Stahlmenge im Vergleich zu den örtlichen Entmischungerscheinungen im Gußblock zurückzuführen. Dieser Umstand fällt bei der Probenahme aus dem Material des 4,5-t-Blockes (CaSi-Desoxydation) stärker ins Gewicht als bei den Proben aus dem 1,2-t-Block (Si-Al-Desoxydation).

Die Unterschiede in der Einschluszusammensetzung der Isolate aus den verschiedenen Blockteilen sind geringer als die Analysengenauigkeit und lassen auch bei statistischer Auswertung keine Gesetzmäßigkeiten erkennen.

Einschlusform und Verformungsverhalten der Oxyde

Die isolierten oxydischen Einschlüsse bestehen bei beiden untersuchten Desoxydationsarten aus Oxydphasen wechselnder Zusammensetzung, Größe und Form. Nach der Desoxydation mit Silizium und Aluminium enthalten die Gießproben Einschlüsse, wie sie Abb. 10 zeigt. Man erkennt helle, durchsichtige Einschlüsse, die im wesentlichen aus Kieselsäure und Tonerde bestehen. Die dunklen, vielfach rotbraun gefärbten Einschlüsse enthalten größere Mengen an

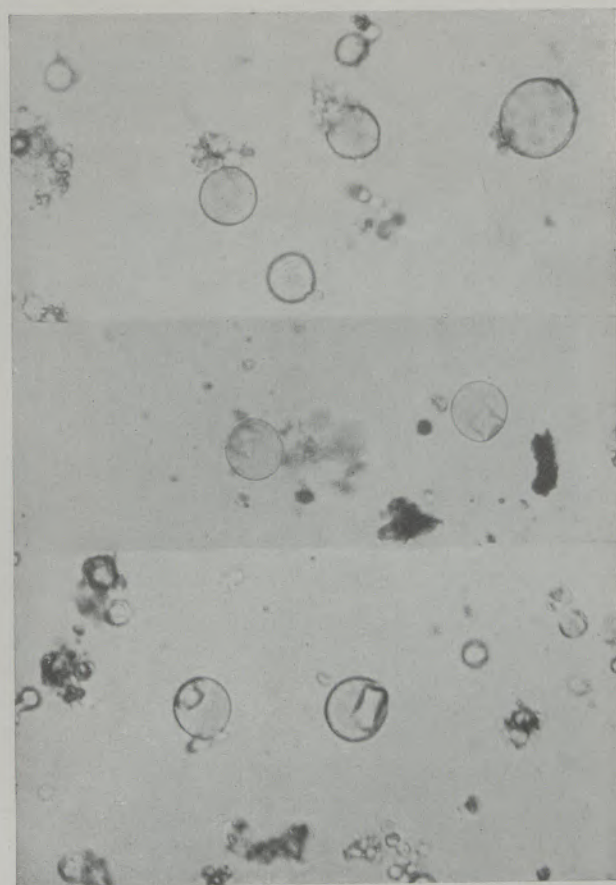


Abb. 12 7 mm = 0,01 mm

Isolierte, unverformte Einschlüsse nach der Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne mit Kalziumsilizium. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 53 % SiO_2 , 28 % Al_2O_3 , 5 % FeO , 2 % MnO , 2 % Cr_2O_3 , 10 % CaO

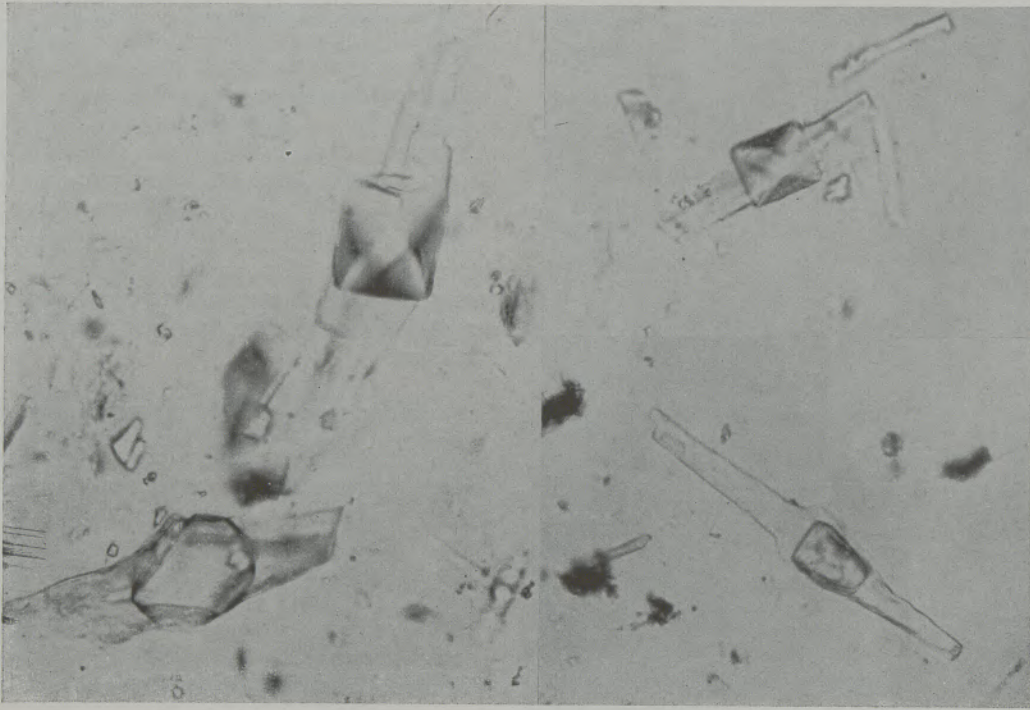


Abb. 13

7 mm = 0.01 mm

Isolierte Einschlüsse nach 30-facher Warmverformung durch Walzen. Desoxydation mit Kalziumsilizium. Durchschnittszusammensetzung des Isolates: 32 % SiO_2 , 54 % Al_2O_3 , 4 % FeO , 1 % MnO , 2 % Cr_2O_3 , 7 % CaO



7 mm = 0.01 mm

a)



7 mm = 0.01 mm

b)

Abb. 14

Verformungsverhalten von Einschlüssen aus der Desoxydation mit Kalziumsilizium: a) unverformt, b) nach 30-facher Warmverformung des Blockes durch Walzen

Metalloxyden, vor allem Cr_2O_3 . Die durchschnittliche Teilchengröße liegt bei 0,005 mm, gelegentlich werden flächenförmige Einschlüsse mit Durchmessern bis zu 0,05 mm gefunden.

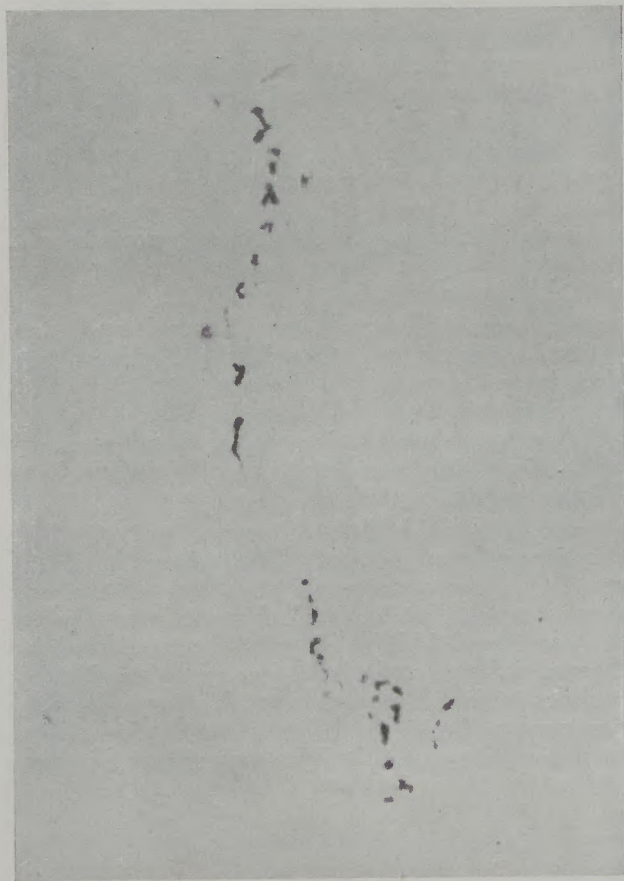
Die Form der Einschlüsse wird durch eine etwa 15-fache Verformung beim Auswalzen des Blockes auf Halbzeug nicht sichtbar verändert. Abb. 11 zeigt die tonerdereichen Silikate, die keinerlei Verformung erkennen lassen. Durch die geänderte chemische Zusammensetzung ist der Anteil dunkler, metalloxydreicher Schlacken wesentlich geringer als in den Proben aus der Gießpfanne. Ihre Größe entspricht den in Abb. 10 wiedergegebenen unverformten Einschlüssen.

Nach der Desoxydation mit Kalziumsilizium entstehen vollkommen anders aussehende Einschlüsse. Abb. 12 gibt kennzeichnende Arten wieder. Der überwiegende Teil besteht aus kugeligen, durchsichtigen Silikaten mit wechselnden Gehalten an Tonerde und CaO. Der Tonerdeanteil ist vielfach in kristallisierter Form im Innern der Schlackenkugeln ausgeschieden. Metalloxydreiche Einschlüsse sind in den Isolaten nur in geringer Anzahl vorhanden. Die Größe der kugeligen Teilchen schwankt zwischen 0,001 und 0,05 mm. Die Tröpfchenform läßt darauf schließen,

daß diese Silikate bei der Temperatur des Stahles in der Gießpfanne noch flüssig sind.

Bei der Warmformgebung werden diese Silikate plastisch verformt. Aus ihnen entstehen nach 30-facher Verformung fadenförmige Gebilde, wie sie Abb. 13 zeigt, deren kristallisierte, tonerdereiche Phasen praktisch unverformt bleiben. Ein besonders schönes Einzelbeispiel gibt Abb. 14, das einen unverformten Kieselglaseinschluß mit zahlreichen im Innern ausgeschiedenen Kristallen zeigt. Nach 30-facher Verformung wurden aus der gleichen Schmelze langgestreckte Einschlüsse isoliert, die den kristallisierten Anteil unverändert enthalten (siehe Abb. 14, rechte Bildhälfte).

Einen Vergleich zwischen dem Aussehen der isolierten Oxyde und den in ungeätzten Schliffen des verformten Materials enthaltenen Schlackeneinschlüssen ermöglichen die Abb. 15, 16 und 17. Die Abb. 15 zeigt die für die Desoxydation mit Silizium und Aluminium kennzeichnende Anordnung der tonerdereichen Einschlüsse. Der Vergleich der Einschlußformen mit dem aus den Gießproben isolierten Oxyden (siehe Abb. 10 und 11) läßt erkennen, daß keine Zertrümmerung primär ausgeschiedener großer Einschlüsse bei der Warmformgebung erfolgt



3 mm = 0.01 mm

Abb. 15

Tonerdereiche Einschlüsse im ungeätzten Schliff aus dem Walzknüppel. Desoxydation mit Silizium und Aluminium

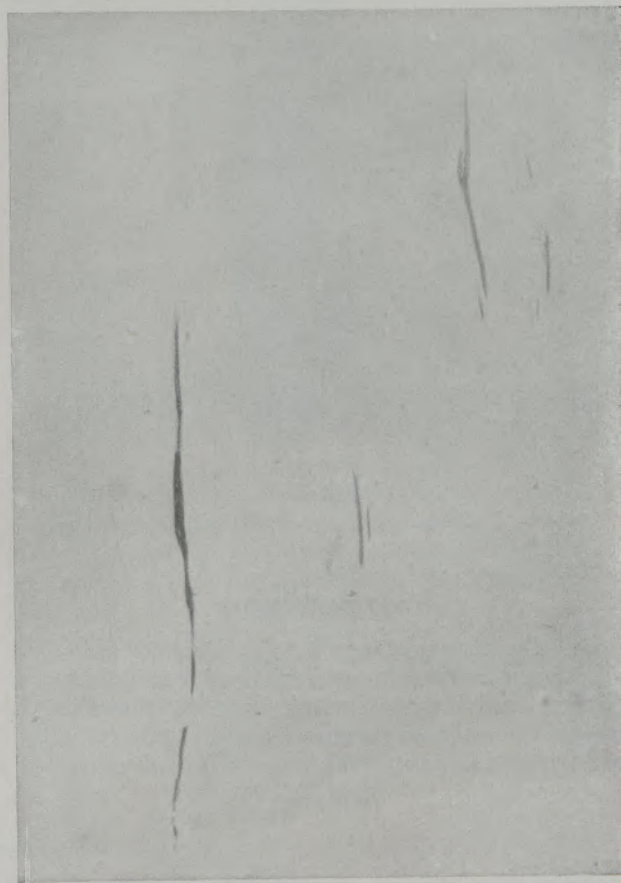


Abb. 16

3 mm = 0.01 mm

Silikateinschluß und Sulfideinschlüsse im ungeätzten Schliff aus dem Walzknüppel. Desoxydation mit Kalziumsilizium

ist. Die Einschlüsse waren bereits im Gußzustand in gleicher Form und Größe im Stahl vorhanden. Die örtliche Anreicherung ist auf eine bevorzugte Abscheidung in bestimmten Bereichen der Primärkristalliten zurückzuführen.

Abb. 16 zeigt die langgestreckten, plastischen Silikate nach der Desoxydation mit Kalziumsilizium, die bei geringer Vergrößerung eine große Ähnlichkeit mit den heller erscheinenden Sulfidschlacken aufweisen. Bei starker Vergrößerung ist in Abb. 17 der gleiche Aufbau wie bei den isolierten Oxyden zu erkennen.



Abb. 17 15 mm = 0,01 mm

Silikateinschluß wie in Abb. 16 bei stärkerer Vergrößerung

Zusammenfassung

Die Reaktionsvorgänge bei der Desoxydation unlegierter, höhergekohlter Siemens-Martin-Stähle mit Silizium und Aluminium oder mit Kalziumsilizium wurden durch Rückstandsisolierung oxydischer Einschlüsse und Sauerstoffbestimmungen an Proben, die

aus dem Ofen, der Gießpfanne und dem Block entnommen wurden, untersucht.

Die Vordesoxydation im Ofen, die mit Siliziumeisen und Ferromangan bzw. Stahlroheisen und Ferromangan vorgenommen wurde, ergab für beide Arbeitsverfahren eine annähernd gleiche Verminderung des Sauerstoffgehaltes. Die Desoxydation mit Silizium und Aluminium oder mit Kalziumsilizium in der Gießpfanne im angegebenen Ausmaß verläuft sehr rasch und ist in allen Fällen ungefähr 10 Minuten nach Zugabe der Desoxydationselemente beendet. Von diesem Zeitpunkt an bleiben Menge und Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse bis zum beendeten Abguß praktisch unverändert, woraus abgeleitet werden kann, daß das chemische Gleichgewicht der Desoxydationsreaktionen und das physikalische Gleichgewicht der Abscheidungsvorgänge bereits zu Gießbeginn erreicht ist.

Obwohl die Reaktionsgleichgewichte der Desoxydation mit Silizium und Aluminium oder mit Kalziumsilizium im flüssigen Stahl bei annähernd gleichen Gehalten an gelöstem Sauerstoff liegen dürften, nämlich für 1600 °C bei 0,003 %, bleiben nach Ablauf der Reaktionsvorgänge in der Gießpfanne bei der Kalziumsilizium-Desoxydation gegenüber der Desoxydation mit Silizium und Aluminium doppelt so hohe Einschluß- und Sauerstoffmengen zurück. Offensichtlich besitzen die bei der Kalziumsilizium-Desoxydation gebildeten Reaktionsprodukte ungünstigere Abscheidungsbedingungen.

Im erstarrten Block wurden bei den mit Silizium und Aluminium desoxydierten Schmelzen die gleichen Einschlußgehalte festgestellt, wie in den Proben aus der Gießpfanne. Bei den mit Kalziumsilizium desoxydierten Schmelzen dagegen wurden im Block um etwa 15 — 20 % geringere Einschlußmengen gefunden als in den Gießproben. Wieweit diese Erscheinung auf die unterschiedliche Blockgröße zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben.

Die durch Vordesoxydation, Fällungsdesoxydation in der Gießpfanne und während des Gießens erfolgten Änderungen der Einschlußmengen sind bei allen Schmelzen mit einer Änderung der Einschlußzusammensetzung verbunden. Die dabei ablaufenden gesetzmäßigen Vorgänge konnten in Reaktionsschaubildern dargestellt werden.

In mehreren Abbildungen wurden die für die beiden Desoxydationsverfahren kennzeichnenden isolierten Einschlußarten aus der Gießpfanne und aus dem Block gezeigt. Durch Vergleich mit Oxydschlacken in ungeätzten Schliffen konnte die grundsätzliche Übereinstimmung zwischen den isolierten Oxyden und den im Schliff beobachteten Schlacken nachgewiesen werden. Dabei wurde das unterschiedliche Verhalten der Oxyde bei der Warmformgebung erläutert.

Summary

Reactions during the deoxidation with silicon, aluminium or with calcium/silicon of non-alloyed open-hearth steel are examined by separating the residues of oxide inclusions and the determination

of oxygen respectively of samples, taken from the furnace, the ladle or the ingot.

The preliminary deoxidation in the furnace, which was performed with ferro-silicon, ferro-manganese

or pig iron and ferro-manganese respectively resulted in an approximately equal reduction of the oxygen contents by both procedures. Deoxidation in the ladle with Si and Al, or with Ca/Si within the indicated range proceeds rapidly and is terminated in all cases about 10 minutes after addition of the deoxidizing elements. From this moment on quantity and composition of the oxide inclusions practically remain constant until pouring is terminated, from which fact may be concluded that the chemical equilibrium of the deoxidation reactions and the physical equilibrium of the elimination process already was reached at the beginning of pouring.

Although the reaction equilibrium of the deoxidation with silicon and aluminium, or with Ca/Si in liquid steel appears to take place at approximately equal contents of dissolved oxygen, namely 0.003 % at 1600 °C, it is found that after termination of the reactions in the ladle there will be about twice the amount of inclusions and oxygen when deoxidizing with calcium/silicon as compared to deoxidation with silicon aluminium. Apparently the products formed by the reaction of the calcium/silicon deoxidation meet less favourable conditions regarding their elimination.

In heats deoxidized with silicon/aluminium the same amount of inclusions were found in the solidified ingot as in the tests taken from the ladle. In heats deoxidized with calcium/silicon however, 15 to 20 % less inclusions were found in the ingots, than in the test samples. It remains to be seen, how much influence the different sizes of ingots had on these results.

The variations in the quantities of inclusions on account of the preliminary oxidation, oxidation by precipitation in the ladle and during pouring of all heats are accompanied by a change of composition of the inclusions. The respective processes follow certain laws, which could be represented by diagrams of reactions.

The characteristic isolated inclusions for the two methods of deoxidation in the ladle and in the ingot are shown in several pictures. By comparison of the oxide-slag in non-etched polished sections, a basic conformity between the isolated oxides and the slag observed in polished state could be proved. On this occasion the distinct behaviour of the oxides during hot working is set forth.

Résumé

Les réactions pendant la désoxydation des aciers non alliés avec teneur élevée en carbone à l'aide de silicium ou d'aluminium ou de calcium-silicium sont examinées en isolant les résidus des inclusions d'oxydes et en déterminant l'oxygène des échantillons prélevés du four de la poche et du lingot.

La désoxydation préalable effectuée au four à l'aide de silicate de fer, de ferromanganèse ou à l'aide de fonte brute et ferromanganèse donnait presque la même réduction de la teneur en oxygène pour les deux procédés. La désoxydation dans la poche à l'aide de silicium et d'aluminium ou à l'aide de calcium-silicium dans les quantités indiquées s'écoule très rapidement, dans tous les cas elle est terminée dix minutes après l'addition des désoxydants. À partir de ce moment jusqu'à la fin du coulage la quantité et la composition des inclusions d'oxydes ne se modifient presque point, on peut en conclure que l'équilibre chimique des réactions de désoxydation et l'équilibre physique du processus de séparation sont déjà atteints au début du coulage.

Bien que les équilibres de réaction de la désoxydation dans l'acier en fusion à l'aide de silicium et d'aluminium ou à l'aide de calcium-silicium semblent exister dans la même pourcentage d'oxygène dissous à savoir 0,003 % à 1600 °C, la double quantité d'inclusions et d'oxygène restent dans la

poche lorsque la désoxydation se fait à l'aide de silicium-aluminium. Il est évident que les produits formés pendant la désoxydation à l'aide de calcium-silicium ne favorisent pas la séparation.

Lorsque la charge a été désoxydée à l'aide de silicium et d'aluminium on constatait les mêmes teneurs en inclusions dans les lingots solidifiés et dans la poche. Par contre, lorsque la désoxydation de la charge avait été effectuée à l'aide de calcium-silicium, la quantité d'inclusions dans le lingot était inférieure d'environ 15 à 20 % à celle trouvée dans les échantillons. Ce n'est pas encore décidé si ce phénomène dépend de la grandeur diverse des lingots.

Les variations de quantité d'inclusions causées par la désoxydation préalable, par la désoxydation de précipitation dans la poche et pendant le coulage de toutes les charges sont accompagnées d'une variation de la composition chimique des inclusions. Les processus qui s'écoulent conforme à des certaines lois sont représentés graphiquement.

La comparaison des scories d'oxydes dans des lames minces non attaquées à l'acide montre la conformité principale avec les oxydes isolés et les scories incluses dans les lames minces. En même temps le comportement différent des oxydes au façonnage à chaud est expliqué.

Literaturverzeichnis

1. Vacher, H. C., u. E. H. Hamilton, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Eng. Iron Steel Div. (1931) S. 124/40, vergl. Stahl u. Eisen 51 (1931) S. 1033/34.
2. Marshall, S., and J. Chipman, Trans. Am. Soc. Metals, v. 30. 1942, pp. 695-746.
3. Speith, K. C., u. H. vom Ende, Stahl u. Eisen 74 (1954) S. 509/25.

4. Körber, F., u. W. Oelsen, Mitt. K.-Wilh.-Inst. für Eisenforschung 15 (1933) S. 271/309, vgl. Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 297/98.
Hilty, D. C., u. W. Crafts, J. Metals, Trans. 188 (1950) S. 414/24.
5. Müller, C. A., u. E. Plöckinger, Radex-Rundschau 5/6, 57, S. 738.
6. Plöckinger, E., Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 739/48 und Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 810/24.
7. Thanheiser, G., u. E. Brauns, Arch. Eisenhüttenwesen 9 (1935/36) S. 435/39.
8. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf, 1949.
9. Plöckinger, E., Erörterungsbeitrag zu: Speith, K. G., H. vom Ende und H. J. Seelisch, Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 1426/39.
10. Plöckinger, E., u. R. Rosegger, Stahl u. Eisen 77 (1957) S. 701-14 und S. 798-804.
11. Kosmider, H., H. Neuhaus, H.-J. Kirschning u. W. Münstermann, Stahl u. Eisen 77 (1957) S. 133/43.

DISKUSSIONSBEITRAG (wurde schriftlich eingereicht)

Zur Entstehung und Abscheidung von Sulfideinschlüssen in Stahl und Gußeisen

Von E. Plöckinger und A. Randak, Völklingen

Mit Hilfe der Schlackenisolierverfahren ist es heute möglich, neben den Oxyden auch die im Stahl enthaltenen Sulfide nahezu quantitativ zu erfassen und losgelöst von der metallischen Grundmasse zu untersuchen. Versucht man aus den Ergebnissen der Sulfidisolierung Rückschlüsse auf den Zustand des flüssigen Stahles zu ziehen, wie dies bei den Oxyden über die bekannten Gleichgewichtsreaktionen möglich ist, so sind bei den Sulfiden nach dem heutigen Stand der Kenntnisse noch gewisse Schwierigkeiten zu überwinden.

Über das Entstehen und das Vorhandensein sulfidischer Einschlüsse im flüssigen Stahl werden verschiedene Auffassungen vertreten. Zum Teil ist man der Ansicht, daß die MnS oder MnS-FeS-Phasen bei der Temperatur des flüssigen Stahles in der Gießpfanne als Suspension oder Emulsion vorhanden sind. Diesen Sulfideinschlüssen glaubt man einen Einfluß auf die Viskosität des Stahles, besonders bei den hohen Schwefel- und Mangangehalten im Automatenstahl und sogar einen Einfluß auf das Strahlungsvermögen der Stahlschmelzen zuschreiben zu können (1). Von anderer Seite wird die Auffassung vertreten, daß im flüssigen Stahl normaler Zusammensetzung keine eigene Sulfidphase vorliegt und die Bildung der Sulfideinschlüsse erst bei tieferer Temperatur erfolgt.

Ein Blick auf das Dreistoffsystem Fe-Mn-S zeigt, daß bei der Temperatur des flüssigen Stahles von etwa 1600 °C eine Fe-Mn-S-Legierung mit Mangan- und S-Gehalten bis zur Konzentration der Automatenstähle sich noch im Gebiet vollkommener Löslichkeit befindet. Eine Überprüfung dieser Aussage ist durch Unterkühlung der Sulfidbildungsreaktion bei rascher



Abb. 1

15 mm = 0,01 mm

Sulfidausscheidung in langsam erstarrtem Automatenstahl
(Gußzustand, angeätzt)

Abkühlung von Stahlproben aus dem flüssigen Zustand möglich.

Zu diesem Zweck wurden bei einer Automatenstahlschmelze mit einer chemischen Zusammensetzung von:

0,16 % C, 1,34 % Mn, 0,18 % Si, 0,026 % P,
0,196 % S

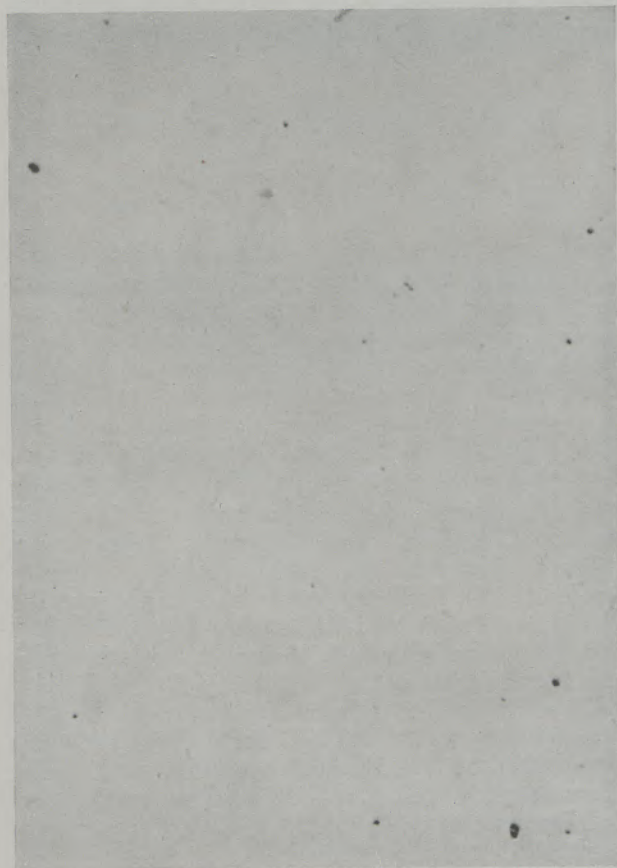
aus der Gießpfanne bei einer Temperatur von 1550 °C zwei Proben entnommen, von denen eine in eine normale gußeiserne Probekokille von 5 kg Inhalt abgegossen wurde, während die zweite Probe in einer dickwandigen Kupferkokille mit einem dünnsten Querschnitt von 1,5 mm erstarrte. Am ungeätzten Querschliff kann man, wie Abb. 1 zeigt, in der normal erstarrten Probe die erwartete Sulfidausscheidung in netzförmiger, eutektischer Anordnung in den Seigerungszone des Primärgefüges erkennen. Die in der Kupferkokille sehr rasch erstarrte Stahlprobe dagegen zeigt in Abb. 2 keine Sulfidausscheidungen, sondern nur geringe oxydische Verunreinigungen. Das Ergebnis läßt erkennen, daß der Schwefel im vorliegenden Fall noch bei Temperaturen von 1550 °C in Lösung war. Wird die unterkühlte Probe zur Einstellung des Gleichgewichtes einer zweistündigen

Glühung bei 1200 °C unterworfen, dann geht eine Ausscheidung der Sulfide im festen Zustand vor sich und ergibt die in Abb. 3 gezeigte statistische Verteilung über den ganzen Probenquerschnitt. Eine Glühung der in Abb. 1 gezeigten Probe unter den gleichen Bedingungen läßt keine Veränderung erkennen.

Tabelle 1

Änderung des Schwefelgehaltes beim Abguß von Automatenstahl

Gespann Nr.	1	3	5	7
Zeit nach Abstichbeginn in Min.	10	25	35	45
% S im Blockkopf	0.196	0.195	0.192	0.192
% S im Blockmitte	0.188	0.184	0.183	0.182
% S im Blockfuß	0.186	0.174	0.176	0.176



15 mm = 0.01 mm

Abb. 2

Gußgefüge von Automatenstahl wie in Abb. 1 nach rascher Erstarrung in der Kupferkokille (Gußzustand ungeätzt)

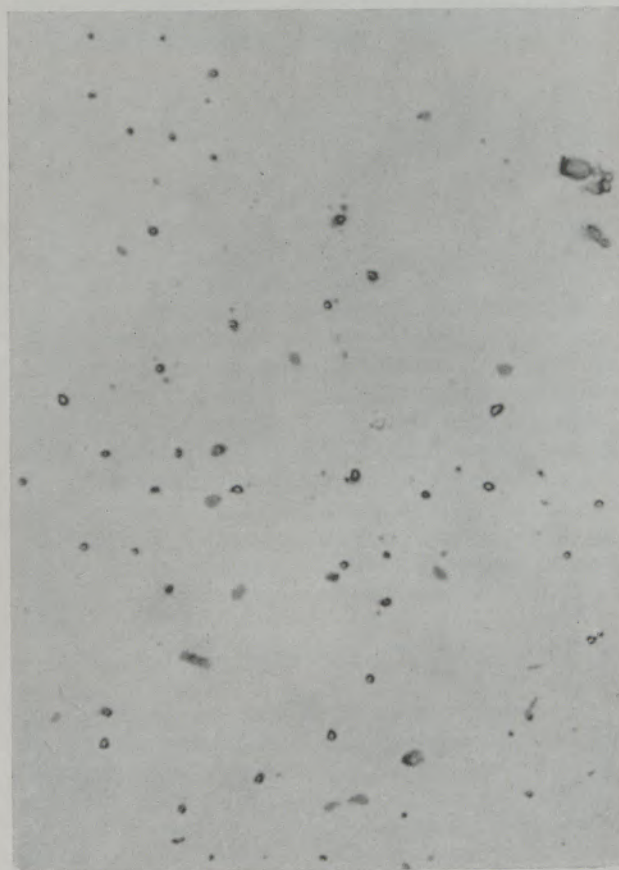
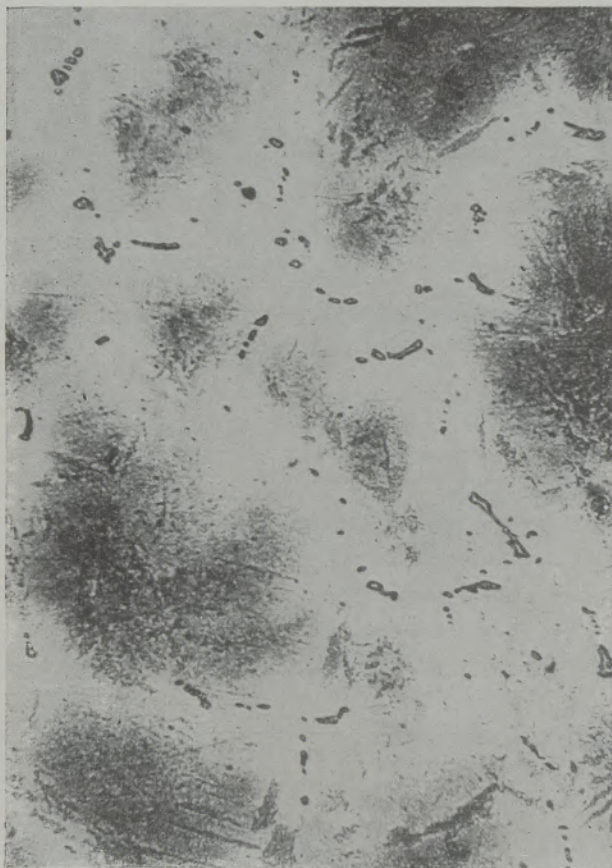


Abb. 3

15 mm = 0.01 mm

Wie Abb. 2 nach einer zweistündigen Glühung bei 1200 °C



8 mm = 0,1 mm

Abb. 4

Anordnung der Sulfideinschlüsse im Gußgefüge von Stahl
(Ätzung nach Oberhoffer)

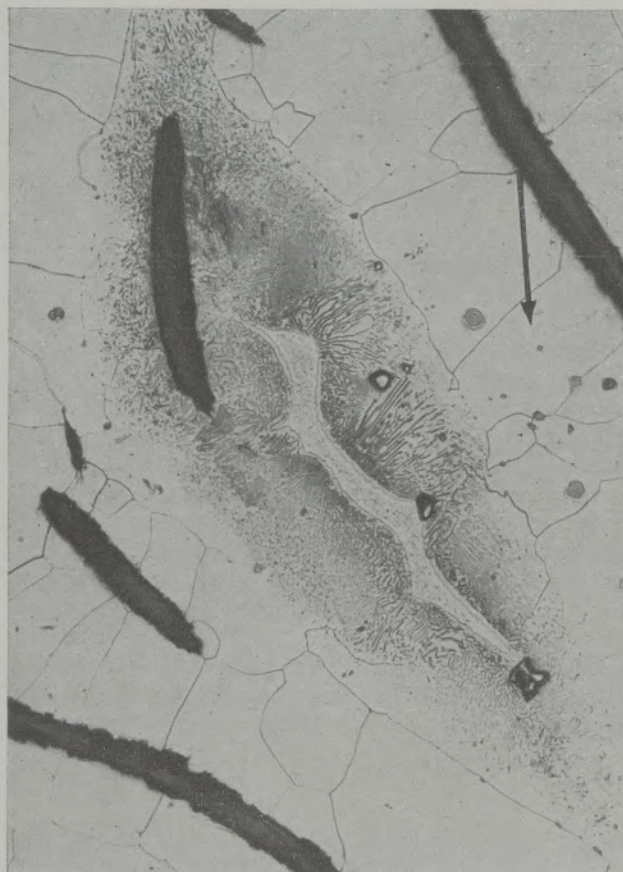


Abb. 5

20 mm = 0,1 mm

Anordnung der Sulfideinschlüsse im Gußeisen (HNO_3 -Ätzung)

Die sich aus dieser Beobachtung ergebende Schlußfolgerung, daß die Sulfide im flüssigen Stahl erst bei Temperaturen knapp über Liquidus-, im wesentlichen sogar erst knapp über der Solidustemperatur am Ende des Erstarrungsvorganges gebildet werden, wird auch durch die Anordnung der Sulfide im Gußgefüge bestätigt. Abb. 4 zeigt in einem nach Oberhoffer geätzten Schliff die Anordnung der Sulfide ausschließlich in den Seigerungsbereichen der Primärkristalliten. Erfolgt dagegen die Erstarrung der metallischen Grundmasse bei wesentlich tieferer Temperatur, so kann die Schmelze bis zu Erstarrungsbeginn bereits größere Mengen ausgeschiedener Sulfide enthalten. Diese liegen dann, wie die Abb. 5 zeigt, zum Teil schon im Inneren der Primärkristalliten ausgeschieden vor.

Die Entstehung und teilweise Abscheidung von Sulfideinschlüssen läßt sich in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen am Abguß einer Automatenstahl-Schmelze gut verfolgen. Die Tab. 1 zeigt die Veränderung der Schwefelgehalte über den Gießverlauf einer 60-t-Schmelze während 45 Minuten und die unterschiedlichen Schwefelgehalte im Blockkopf, der Blockmitte und dem Blockfuß von 1,2-t-Walzblöcken. Die geringe Abnahme des Schwefelgehaltes in der Gießpfanne, gemessen am Unterschied des Schwefel-

gehaltes zu Beginn und am Ende des Gießens, bestätigt, daß in der Schmelze trotz des hohen Schwefel- und Mangangehaltes nur geringe Sulfidmengen vorhanden sein können. Im Gußblock dagegen tritt eine wesentlich stärkere Schwefel-Abnahme im Blockfuß durch das Aufsteigen der während der Kristallisation des Blockes gebildeten Sulfide, begünstigt durch die Blockseigerung, ein, obwohl die Abscheidungsbedingungen ungünstiger sind als in der Gießpfanne.

Für den Zustand des flüssigen Stahles im Ofen und in der Gießpfanne muß daher im Rahmen der üblichen Schwefel- und Mangangehalte gefolgert werden, daß Sulfideinschlüsse in nennenswerten Mengen nicht vorhanden sind. Sie können daher auch keinen Einfluß auf die Viskosität des Stahles und sein Strahlungsvermögen ausüben. Die Sulfideinschlüsse in Stählen üblicher Zusammensetzung und Desoxydationsart bilden sich erst bei Temperaturen knapp über der Liquidustemperatur und werden zum überwiegenden Teil erst bei Erstarrungsende, also im Temperaturbereich um 1500°C und tiefer ausgeschieden.

Literaturverzeichnis

1. Guthmann, K., Stahl u. Eisen 75 (1955) S. 1317/22 (Dortselbst weitere Schrifttumsangaben).

Über die Methodik der Rückstandsanalyse graphithaltiger Eisen-Kohlenstoff-Gußlegierungen

Von W. D. Gras und A. Wittmoser, Gelsenkirchen

(Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Eisenwerke Gelsenkirchen AG.)

(Die Anwendung der Rückstandsanalyse erstreckte sich in den vergangenen Jahrzehnten fast ausschließlich auf den Stahlsektor; in zahlreichen Untersuchungen an Stählen der verschiedensten Zusammensetzung konnten bereits sehr wertvolle Erkenntnisse über ihre Konstitution und die metallurgischen Gesetzmäßigkeiten ihrer Herstellung gewonnen werden.)

(Application of the chemical analysis of residues was restricted almost exclusively to the steel during the past decades; extensive investigations of steel of the most diversified chemical analysis already brought very valuable cognition regarding their synthesis and the metallurgical laws of their production.)

(Les dernières dizaines d'années l'analyse des résidus n'était appliquée que dans la sidérurgie; des recherches nombreuses sur la constitution chimique la plus différente permettaient d'obtenir des connaissances importantes de la structure et des lois métallurgiques de l'élaboration de l'acier.)

Die Erfolge der Rückstandsanalyse legten es nahe, das Untersuchungsverfahren auch zur Erweiterung unserer metallurgischen Kenntnisse auf dem Gebiet der Gußeisenlegierungen heranzuziehen. Gerade die Herstellung hochfester und auch duktiler Gußeisensorten, deren Erzeugung eng mit Fragen der Keimbildung, dem Einfluß der Fremdelemente usw. verknüpft ist, ließ den Einsatz neuer und verfeinerter Untersuchungsmethoden wünschenswert erscheinen. Bedauerlicherweise konnte aber das für die Untersuchung von Stählen allgemein eingeführte Verfahren, das auf den Arbeiten von P. Klinger und W. Koch (1) (2) beruht und für die Rückstandsanalyse dieser Legierungen ausgezeichnete Dienste leistet, nicht ohne weiteres auf Gußeisen übertragen werden. Es ist hier zu berücksichtigen, daß das grauerstarre Gußeisen, wie auch das Roheisen, neben einem wesentlich höheren Gesamtkohlenstoffgehalt noch Graphit als zusätzlichen Gefügebestandteil enthält. Der hierdurch veränderte Gefügebau erschwert bei Benutzung der bisherigen Methodik sowohl die anodische Auflösung als auch die nachfolgende Isolattrennung sehr stark.

Da die früheren Arbeiten zur Rückstandsanalyse von Gußeisen bereits von A. Wittmoser und H. Bockshammer (3) zusammenfassend dargestellt worden sind, soll an dieser Stelle auf eine Wiederholung verzichtet werden. Wegen ihrer Bedeutung sei aber hier auf die Arbeit von W. Koch und J. Bruch (4) besonders hingewiesen, deren Bestreben es war, durch geeignete Abänderungen der Methodik von Klinger/Koch eine Anwendung dieses Verfahrens zur Untersuchung von Gußeisen zu ermöglichen. Ihre Bemühungen konzentrierten sich in erster Linie auf eine Überwindung der Schwierigkeiten bei der Isolattrennung durch Erweiterung und Verfeinerung des Verfahrensganges. Dabei konnten diese Forscher durch Schweretrennung (Zentrifugieren mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte) unter teilweiser Ultraschallbehandlung bereits gute Fortschritte im Hinblick auf eine quantitative Trennung der einzelnen Bestandteile des Isolates erzielen.

Demgegenüber haben sich die Verfasser im Laufe ihrer in der Versuchsanstalt der Eisenwerke Gelsenkirchen durchgeführten Arbeiten bemüht, sowohl bei der Durchführung der Elektrolyse als auch der Isolattrennung, grundsätzlich andere Wege zu beschreiten. Die einzelnen Abschnitte des hierbei erarbeiteten Verfahrens und die entwickelten Apparaturen sollen im folgenden beschrieben werden.

Gewinnung der Isolate (Elektrolyse)

Bei der Elektrolyse von graphithaltigem Gußeisen fällt das Isolat als Gemenge von Eisenkarbid, Graphit und nichtmetallischen Einschlüssen (Oxyde, Sulfide usw.) an. Es war beim Gußeisen eine erhebliche Beeinträchtigung des Isolierungsergebnisses zu erwarten, wenn in der für Stahl an sich bewährten Weise nur die Mantelfläche, d. h. also lediglich ein Teil der stabförmigen Anode aufgelöst würde. Die stark verästelten Karbid- und Graphitanteile behindern mit fortschreitender Ablösetiefe die Ferritauflösung in den tiefer liegenden Gefügeschichten immer stärker, weil sie im Gegensatz zum Verhalten der Rückstände von Stahllegierungen nicht nach unten fallen, sondern als dichter Filz an der Anodenoberfläche haften bleiben und deren Charakter immer weiter verändern. Hinzu kommt noch, daß beim Abbruch der Elektrolyse zahlreiche Gefügebestandteile in der noch ungelösten Elektrodenoberfläche verankert bleiben und dadurch ihre Erfassung erschweren.

Diese Nachteile mußten sich überwinden lassen, wenn nicht mehr nur ein Teil der Probe, sondern diese in ihrer Gesamtheit aufgelöst wurde. Dieses Versuchsziel erforderte zwangsläufig eine völlige Umgestaltung der Probenform. Nach zahlreichen Versuchen konnte in einer dünnen Scheibe von 40 mm ϕ und 0,5 bis 1 mm Stärke eine geeignete Form gefunden werden. Um eine gleichmäßige Stromzuführung zu sämtlichen Flächenbereichen der Scheibenelektrode während der ganzen Dauer der Elektrolyse zu gewährleisten, wurde die Scheibe auf ihrer Rückseite und am Rand mit einer etwa 0,2 mm starken Schicht

eines edleren Metalls (z. B. Nickel-Kobalt-Legierung 4 : 1) galvanisch belegt und darauf dann der stromführende Kupferdraht gelötet. Hinsichtlich der Einzelheiten sei auf die Arbeit von A. Wittmoser und H. Bockshammer (3) verwiesen.

Die so vorbereitete Elektrode wird in die Auflösungsapparatur nach Abb. 1 eingesetzt, nachdem zuvor noch die Probenrückseite mit einem geeigneten Isolierlack zur Sicherung eines frontalen Strom-

wurden zugesetzt, nachdem die anfänglichen Versuche mit der üblichen Zitratlösung (1) eine sehr ungleichmäßige Auflösung des Metalls in Form des bekannten Kanalraßes zeigten. Von verschiedenen industriellen Prozessen her (z. B. Entrostung, Phosphatierung usw.) ist bekannt, daß schon ganz geringe Mengen dieser Substanzen eine sehr schonende und gleichmäßige Metallablösung ergeben. In gleicher Richtung, wenn auch bei weitem nicht so ausgeprägt, wirkt sich das

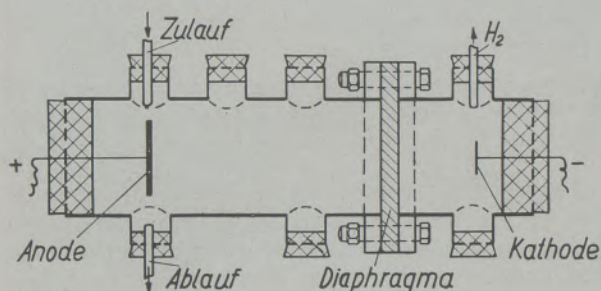


Abb. 1a

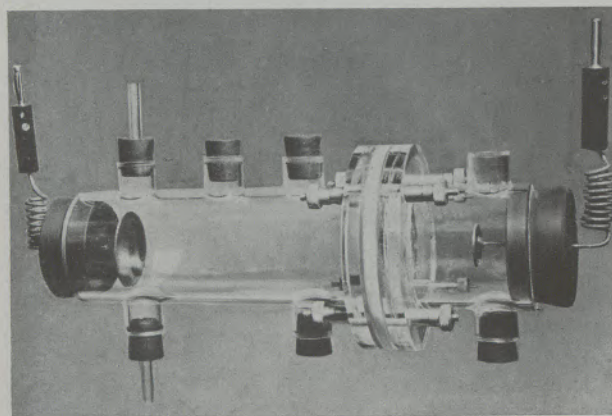


Abb. 1b

Apparatur zur Rückstandselektrolyse nach der Scheibenmethode
(1a schematisch — 1b Gesamtansicht)

angriffes abgedeckt worden ist. Das Elektrolysengefäß ist hinsichtlich seiner Form und Größe den speziellen Bedürfnissen der Scheibenelektrode angepaßt. Es ist aus Plexiglas gefertigt und besteht aus zwei, durch ein Diaphragma voneinander getrennten, zylindrischen Teilen, dem kurzen Kathodenraum und dem etwas längeren Anodenraum. Der Durchmesser beträgt 50 bis 60 mm bei einer Gesamtlänge von etwa 200 mm.

Die Elektroden werden mit Hilfe von zwei Gummistopfen seitlich eingeführt, wobei die Kathode zur Sicherung einer gleichmäßigen Stromlinienverteilung auf der Anode den halben Durchmesser dieser besitzen sollte. Der frische Elektrolyt fließt durch den über der Anode befindlichen Tubus ein, während die mit Eisen gesättigte Lösung nach unten abgezogen wird. Auf eine Filtrationseinrichtung wie bei der Apparatur nach P. Klinger und W. Koch (1) konnte verzichtet werden, da die Isolate beim graphithaltigen Gußeisen, wie bereits erwähnt, nicht abfallen, sondern als zusammenhängende Paste in der Nickelfassung hängen bleiben. Die restlichen Tuben sind für das Entweichen des kathodisch gebildeten Wasserstoffs bzw. eventuelle Spülungen mit Schutzgas oder Potentialmessungen vorgesehen.

Als Elektrolyt dient eine Lösung folgender Zusammensetzung: 5 % Natriumzitrat, 1,2 % Kaliumbromid, 0,6 % Kaliumjodid, 0,025 % Dibenzylsulfoxyd (Sparbeize, in Methanol aufzulösen), 0,03 % Erkantol (Netzmittel, wasserlöslich) und 0,1 % Natriumfluorid. Die Sparbeize und das Netzmittel

von P. Klinger und W. Koch (2) empfohlene Natriumfluorid aus.

Abb. 2 zeigt den günstigen Einfluß des neuen Elektrolyten auf den Angriff einer Probe aus Armco-Eisen. Während in der üblichen Zitratlösung eine stark zerklüftete Probenoberfläche entsteht (Abb. 2, oben), weist das gleiche Material nach Zufügung der obigen Zusätze nur eine ganz leichte Welligkeit der Lösungsfront auf (Abb. 2, unten).

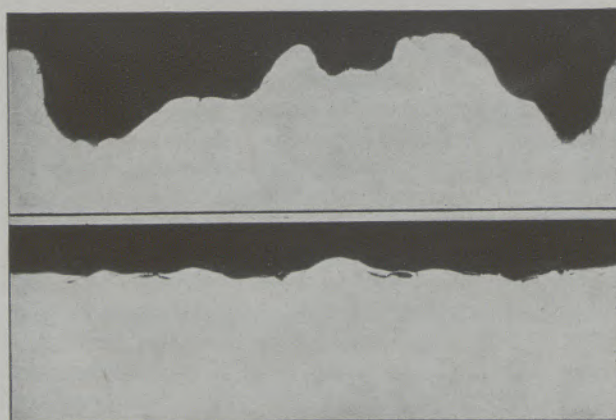


Abb. 2

Querschliff einer Probe aus Armco-Eisen nach Elektrolyse in 5 % Na-Citratlösung ohne (oben) und mit (unten) Zusätzen (50:1).
(A. Wittmoser u. H. Bockshammer)

Aufarbeitung der Isolate

Bevor die eigentliche Trennung der Isolate vorgenommen werden kann, muß in bekannter Weise (2) die noch anhaftende Elektrolytlösung ausgewaschen und die beim anodischen Lösungsprozeß aus dem Silizium des Ferrits entstandene „flockige“ Kieselsäure mit Hilfe von einprozentiger warmer Natronlauge entfernt werden. Hierbei ist tunlichst darauf zu achten, daß bei dieser Isolatreinigung der Luftsauerstoff ausgeschlossen bleibt um eine Oxydation des empfindlichen Eisenkarbids zu vermeiden.

Bei der Schaffung einer Methodik zur Trennung der einzelnen Isolatbestandteile haben die Verfasser (5) versucht, die starken Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften der beiden Hauptkomponenten, nämlich Zementit und Graphit, auszunutzen und darauf eine Magnetscheidung aufzubauen.

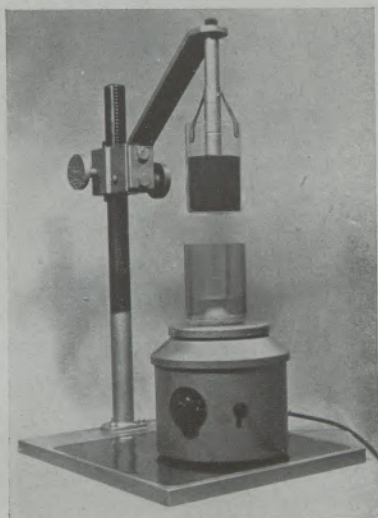


Abb. 3

Magnetscheider zur Abtrennung des Zementits vom Graphit in Isolaten aus Roh- und Gußeisen

Nach mehreren Zwischenstufen ergab sich die in Abb. 3 gezeigte Ausführungsform. Das Gerät besteht aus einem magnetischen Rührwerk, einem durchsichtigen Kunststoffbecher mit einer kegelstumpfförmigen Erhöhung und radial verlaufenden Rippen auf dem Boden, sowie einem kräftigen Oerstit-Dauermagneten, der mit Hilfe einer Zahnstange angehoben bzw. abgesenkt werden kann. Über den Dauer magnet ist ein Becherglas gestülpt und an einer flexiblen Aufhängung befestigt.

Zur Durchführung der Magnetscheidung wird das Isolat in dem Kunststoffbecher mit Alkohol überschichtet. Durch Aufsetzen des Bechers auf das Rührwerk folgen die Karbidanteile des Rückstandes der Bewegung des umlaufenden Magneten, und infolge der damit verbundenen mechanischen Beanspruchung an den Querrippen und der laufenden Umschichtung werden die teilweise eingeschlossenen unmagnetischen

Bestandteile (Graphit, Oxyde usw.) bereits weitgehend herausgeschüttelt. Nach einiger Zeit, wenn diese Vortrennung schon ziemlich abgeschlossen ist, wird von oben her das Becherglas mit dem Oerstit-Magneten langsam eingetaucht. Unter seinem Einfluß streben die Karbide, wie Abb. 4 zeigt, im Laufe

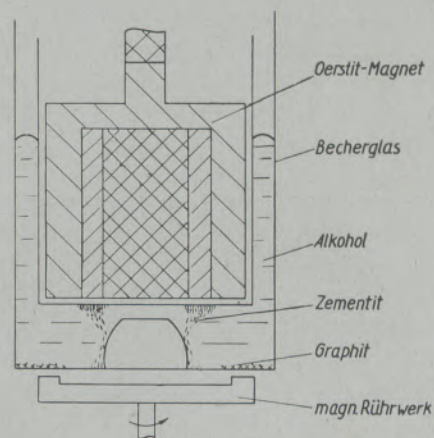


Abb. 4

Prinzip der Wirkungsweise des Magnetscheiders (A. Wittmoser u. W. D. Gras)

einiger Minuten dem Mittelpunkt des Gefäßes zu, gleiten von allen Seiten an der Erhöhung hoch, lösen sich tangential ab und steigen dem Magneten entgegen. Man braucht nur in gewissen Zeitabständen das Becherglas auszufahren, vom Magneten etwas abzuziehen und kann das Eisenkarbid leicht in ein Sammelgefäß spülen, um die Trennung entsprechend dem mikroskopischen Befund zu wiederholen.

Nachdem die Abtrennung des Zementits aus den Isolaten mit Hilfe der Magnetscheidung gelöst war, mußte noch die Frage einer weiteren Aufgliederung der unmagnetischen Fraktionen, die aus Graphit,

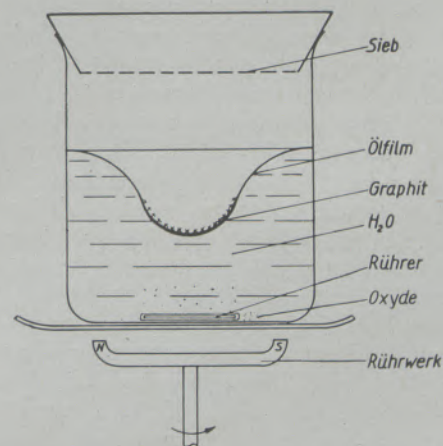


Abb. 5

Flotationseinrichtung zur Abtrennung des Graphits von den Oxyden in Isolaten aus Roh- und Gußeisen (A. Wittmoser u. W. D. Gras)

Oxyden, Sulfiden, Phosphiden und Nitriden bestehen, geklärt werden. Hierzu wurden Erfahrungen verwendet, die auf dem verwandten Gebiet der Kohle- und Erzaufbereitung vorlagen. Dort ist es schon seit langem üblich (6), die Anreicherung von Kohle und Erz aus den stark mit Gangart durchsetzten Rohstoffen durch Flotation zu erreichen. Dieser Weg erschien im Hinblick auf die vergleichbare Zusammensetzung der zu trennenden Isolate (Graphit = Kohle und Oxyde = Gangart) sehr aussichtsreich, da der Graphit stark ausgeprägte hydrophobe Eigenschaften besitzt. Bei den Rückständen graphithaltiger

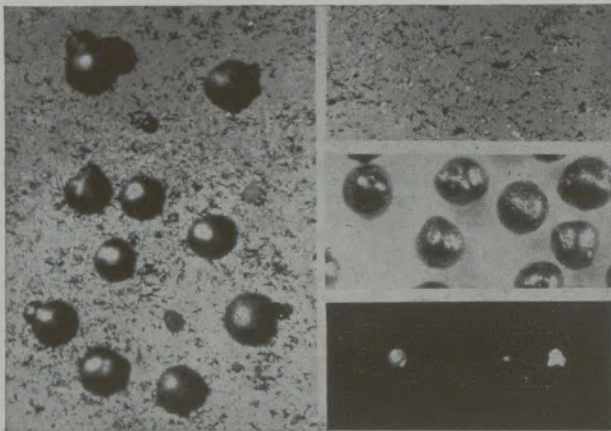


Abb. 6

Isolat aus perlitischem Grauguß mit Kugelgraphit vor (a) und nach (b-d) der Magnetscheidung und Flotation

- a) Gesamtisolat (100:1), linkes Bild
- b) reiner Zementit (100:1), rechtes Bild, oben
- c) reine Kugelgraphitfraktion (100:1), rechtes Bild, Mitte
- d) Oxydfraktion (100:1), rechtes Bild, unten

Eisengußlegierungen liegen jedoch erheblich ungünstigere Mengenverhältnisse vor. Es war daher erforderlich, diese Schwierigkeit durch entsprechenden Aufbau der Flotationsapparatur zu überwinden. Die hierzu entwickelte Vorrichtung zeigt Abb. 5. In einem 150-ccm-Becherglas werden etwa 100 ccm Wasser mit 0,1 bis 0,2 ccm einer Lösung aus 5 Tropfen Carbinol und 2 Tropfen Sapinol in 100 ccm Benzol auf einem magnetischen Rührwerk kräftig vermischt. Anschließend muß die Umlaufgeschwindigkeit des Rührwerkes soweit gedrosselt werden, daß sich die umlaufende Flüssigkeitsoberfläche zu einem möglichst gleichmäßigen Kegel formt, dessen Spitze etwa 2-3 cm vom Gefäßboden enden soll. Bringt man nun die zu trennende Fraktion durch ein Sieb von oben her ein, so wird der Graphit von dem an der Wasseroberfläche ausgebildeten Ölfilm zurückgehalten, während die Oxyde usw. vom Wasser benetzt werden und nach unten durchfallen. Der Graphit läßt sich anschließend mit der Wasserstrahlpumpe in ein Zentrifugenglas absaugen. Beide Fraktionen werden abgeschleudert und die Trennung wird entsprechend dem mikroskopischen Befund einige Male wiederholt.

Das Ergebnis einer derartigen Isolattrennung an einem perlitischen Gußeisen mit Kugelgraphit zeigt Abb. 6a bis 6d. Hier ist das Ausgangsisolat (links) den durch Magnetscheidung und Flotation gewonnenen reinen Fraktionen (rechts) gegenübergestellt (von oben nach unten: Zementit, Kugelgraphit und „Oxyde“). Die in der Oxydfraktion noch enthaltenen sonstigen nichtmetallischen Einschlüsse (Nitride, Phosphide usw.) können durch eine ganz kurze Chlor-Vakuum-Behandlung im Bedarfsfall entfernt werden.

Ausblick

Hier sei festgehalten, daß es möglich ist, durch eine Umgestaltung der Probenform und der Elektrolytzusammensetzung eine quantitative Erfassung der Isolate aus graphithaltigem Gußeisen zu erreichen. Der anschließende Trennungsgang wurde durch Einsatz von Magnetscheidungs- und Flotationsverfahren so aufgebaut, daß die wichtigsten Gefügekomponenten des grauen Gußeisens, nämlich Graphit, Zementit und Oxyde, in unzerstörter Form anfallen. Parallel dazu wurde versucht, einfache und betriebssichere Apparaturen zu entwickeln, die eine bequeme Handhabung ermöglichen. So dürfte es möglich sein, die Rückstandsanalyse immer mehr aus dem Stadium der Sonderanalyse herauszulösen und ihr die Entwicklung zur serienmäßigen Betriebsanalyse zu erleichtern.

Abb. 7 zeigt zusammenfassend die heute zur Verfügung stehenden Verfahren auf elektrochemischer Basis für die rückstandsanalytische Untersuchung von graphithaltigem Gußeisen. Die rechte Seite der schematischen Darstellung zeigt den Weg, der sich bei unmittelbarer Übertragung des bei Stählen üblichen Verfahrens nach P. Klinger und W. Koch (1) ergibt und mit einer Zerstörung der meisten Komponenten verbunden ist. Die in der Mitte aufgeführte Methode von W. Koch und J. Bruch (4) strebt bereits eine schonende Gewinnung möglichst vieler Gefügebestandteile an, kann aber auf eine Zerstörung der

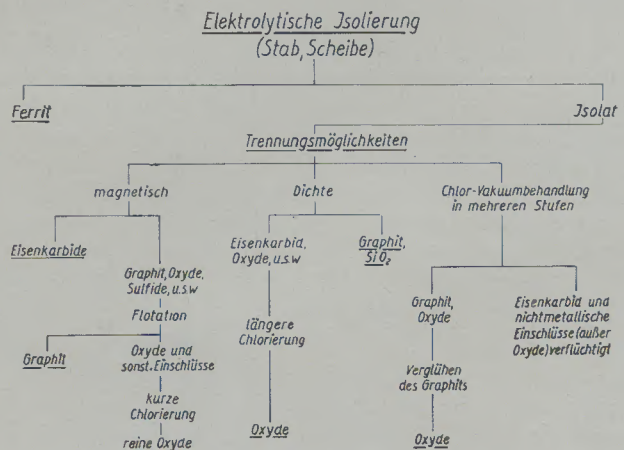


Abb. 7

Schema der verschiedenen Trennungsmöglichkeiten für Isolate aus Roh- und Gußeisen

Karbide zur Untersuchung der Oxyde nicht verzichten. Links ist das Prinzip des bei den Eisenwerken Gelsenkirchen entwickelten Verfahrens aufgezeichnet. Dem sich mit der Frage von Rückstandsanalysen in Grauguß beschäftigenden Forscher stehen somit schon eine ganze Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung, aus denen er, je nach Lagerung seines Versuchszieles, den geeigneten Analysengang zusammenstellen kann.

Die Verfasser sind dem technischen Vorstand der Eisenwerke Gelsenkirchen, Herrn Direktor Dr.-Ing. A. Niedenthal, für die Erlaubnis zur Veröffentlichung ihres vorstehenden Berichtes und die besondere Förderung der darin mitgeteilten Versuche zu Dank verpflichtet. Herrn H. Wermter sei für die tatkräftige Mithilfe bei der Konstruktion und dem Bau der Apparaturen herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, das beim graphithaltigen Gußeisen nach Abschluß der Elektrolyse eine quantitative Erfassung der Isolate und eine schonende Abtrennung der wichtigsten darin enthaltenen Gefügebestandteile erlaubt. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß das Probegut nicht mehr wie beim Stahl nur teilweise, sondern vollständig elektrolisiert wird,

und zwar in Form einer dünnen Scheibe. Die in derartigen Legierungen am meisten interessierenden Bestandteile, wie Zementit, Graphit und Oxyde, können durch Magnetscheidung und Flotation in reiner Form aus den Rückständen abgetrennt werden. Die Durchführung erfolgt mit Hilfe von speziell dafür entwickelten Apparaturen einfacher Bauart.

Summary

A method of analysis of cast iron with graphite contents is described, which permits a quantitative determination of the isolates and a careful separation of the most important constituents of the micro structure contained therein, after the electrolysis is terminated. This result may be obtained by completely electrolyzing the sample — and not only

partially, as in the case of steel — sample to have shape of a thin disc. The most interesting components of such alloys, like cementite, graphite and oxides can be neatly separated from the residues by magnetic separation or flotation. A special apparatus of simple design has been developed for the described purpose.

Résumé

Les auteurs décrivent une méthode d'analyse de la fonte avec teneur en graphite qui, l'électrolyse terminée, permet à déterminer quantitativement les isolés et à séparer soigneusement les constituants les plus importants de la microstructure y présente. Ce résultat n'est pas obtenu par l'analyse partielle comme on le fait avec l'acier, mais par l'électrolyse

complète de l'échantillon en forme de disque mince. Les composants les plus intéressants comme p. e. la cémentite, le graphite et les oxydes sont séparés des résidues en état pur par séparation magnétique et par flottation. Pour ce but spécial on avait mis au point un dispositif simple.

Literaturverzeichnis

1. Klinger, P., u. W. Koch, Arch. Eisenhüttenw. 11 (1937/38) S. 569/82.
2. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf 1949.
3. Wittmoser, A., u. H. Bockshammer, Arch. Eisenhüttenw. 26 (1955) S. 319/28.
4. Koch, W., u. J. Bruch, Arch. Eisenhüttenwesen 24 (1953) S. 457/64.
5. Wittmoser, A., u. W. D. Gras, Arch. Eisenhüttenwesen 26 (1955) S. 379/88.
6. Petersen, W., Schwimmaufbereitung, Dresden und Leipzig 1936.

Die Freilegung und Bestimmung der oxydischen Einschlüsse in hochchromhaltigen Stählen und Versuche zur Isolierung der Oxyde in 18/8-Stählen

Von E. Piper, H. Hagedorn, H. Kern und J. Ingeln, Völklingen

(Entwicklung eines Elektrolyten zur Freilegung der Oxyde in Chromstählen; Versuche zur Umwandlung der Chromkarbide usw. in sublimierbare Chloride; Zuschlag von aktiver Kohle; Herstellung dieser Kohle; Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse; Versuche mit 18/8-Stählen; Vorbehandlung mit oleinhaltiger Stearinsäure; Bemühungen zur Unterdrückung des Ausfalls an Nickeloxyd an der Anode; Herstellung eines auch für diese Stähle geeigneten Elektrolyten.)

(Development of an electrolyte for the exposure of oxides in chromium steels; investigations of the transformation of chromium carbides etc. in sublimable chlorides; addition of active coal; production of this coal; composition of the oxide inclusions; tests on 18/8 steels; pre-treatment by olein-containing stearic acid; efforts to suppress the precipitation of nickel oxides on the anode; production of an electrolyte suitable for this types of steel.)

(Mise au point d'un électrolyte pour la séparation des oxydes dans les aciers au chrome; essai de transformation des carbures de chrome etc dans des chlorures sublimables; addition de carbone actif; fabrication de ce carbone; essais sur des aciers de 18/8; traitement préalable avec de l'acide stéarique avec teneur en oléine; efforts de supprimer la précipitation de l'oxyde de nickel à l'anode; mise au point d'électrolyte approprié également pour ces aciers.)

Die Erfassung der oxydischen Einschlüsse in beruhigten und teilberuhigten, unlegierten und leichtlegierten Stählen konnte durch sorgfältige Überprüfung der elektrolytischen Lösungsvorgänge und der Trocknungs- und Chlorierungsbedingungen sichergestellt werden (1), (2), (3). Bei der Übertragung dieser Verfahren auf hochchromhaltige Stähle mußte man aber folgende Beobachtungen machen:

1. Der elektrolytische Lösungsvorgang läuft anfangs verhältnismäßig gleichmäßig ab, jedoch schon nach kurzer Zeit lösen sich die metallischen Gefügebestandteile nur noch an einigen wenigen Stellen ab, so daß der Stahl ein lochfraßartiges Aussehen zeigt.
2. Ein großer Teil des in Lösung gegangenen Chroms fällt als Hydroxyd aus und scheidet sich an der Stahloberfläche ab.
3. Wegen des hohen Anteils an Chromkarbiden in den Isolaten kann nur bei höheren Temperaturen chloriert werden, so daß auch die Oxyde schon stark vom Chlor angegriffen und so zu geringe Einschlußmengen gefunden werden.

Da unter diesen Umständen keine sichere Aussage über die Art und Menge der oxydischen Einschlüsse gemacht werden konnte, wurde die Aufgabe gestellt, die Verfahren nach Möglichkeit so abzuändern, daß sie den an sie gestellten Ansprüchen gewachsen waren.

Schilderung der Versuche zur Verbesserung des Lösungsvorgangs

Auf der Suche nach einer Möglichkeit, die elektrolytische Auflösung gleichmäßiger zu gestalten, wurde von der Überlegung ausgegangen, daß die Passivität dieser Stähle auf einem hauchdünnen, mehr oder weniger dichten Überzug eines Chrom- oder Chrom-Nickel-Oxydes beruht, und daß ein gleichmäßiges Ablösen möglich ist, wenn es gelingen sollte, die

Oxyde zu reduzieren, damit die Oxydhaut zu zerstören und eine weitere Neubildung zu verhindern.

Naturgemäß wurden zunächst anorganische Reduktionsmittel wie Sulfite, Thiosulfate und das besonders stark reduzierend wirkende Titan(III)-chlorid herangezogen. Im Anfangsstadium des Lösungsprozesses ließ sich auch ein Erfolg feststellen, aber schon nach einiger Zeit trat der alte Zustand wieder ein. Auch mit dem von W. Koch (4) vorgeschlagenen Elektrolysenegerät aus Plexiglas mit zentrisch angeordneter Anode war ein entscheidender Fortschritt nicht zu erreichen. Selbst bei einem Zusatz von Kaliumthiocyanat war der Angriff immer noch lochfraßartig und ein Ausscheiden von Chromhydroxyd nicht zu unterdrücken. Die Bildung und Ausfällung des Chromhydroxyds wurde darauf zurückgeführt, daß das Chrom im Gegensatz zum Eisen einen verhältnismäßig unbeständigen Zitratkomplex bildet und deshalb unter den vorhandenen Bedingungen wieder ausfällt. Die Abb. 1 zeigt einen 13 %igen Chromstahl während der Elektrolyse. Man erkennt deutlich, daß die Probe lochfraßartig angegriffen ist und daß sich Chromhydroxyd an den Stellen ausgeschieden hat, an denen der Stahl bevorzugt abgelöst wurde. Durch Zusatz von Natriumacetat konnte die Ausfällung vollkommen zurückgedrängt werden, offenbar wegen der auch im Schrifttum erwähnten größeren Beständigkeit der Chrom(II)-acetate (5).

Die gleichmäßige Ablösung gelang aber erst durch einen Zusatz von Ascorbinsäure, wobei die Wirkung so zu erklären ist, daß diese infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften die auf der Stahloberfläche vorhandene sauerstoffhaltige Passivschicht zerstört und die gewünschte Aktivierung herbeiführt. Dabei werden auch die geringen Mengen Sauerstoff, die sich an der Anode trotz aller Zusätze zum Elektrolyten bilden können, abgebunden und unschädlich gemacht.

Folgende Zusammensetzung des Elektrolyten hat sich nach unseren Feststellungen zum Auflösen von 13 %igen Chromstählen gut bewährt:

5 %/o Natriumzitat	0,6 %/o Kaliumjodid
5 %/o Natriumacetat	1 %/o Kaliumthiocyanat
1,2 %/o Kaliumbromid	1 %/o Ascorbinsäure

Die Lösung hat einen p_H -Wert von 5,8.

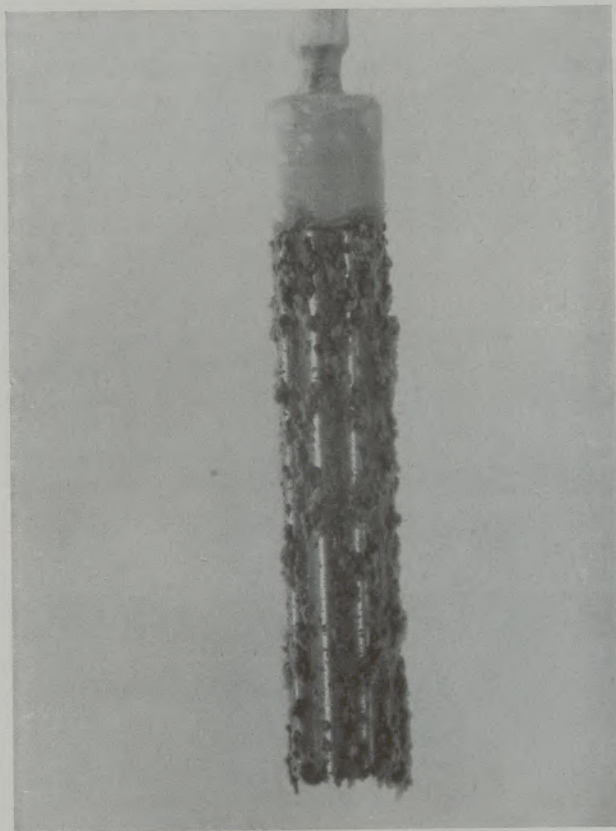


Abb. 1

Elektrolyse eines 13 %igen Chromstahles (mit Chromhydroxyd)

Das Zitat übernimmt die Bindung des Eisens, das Acetat bewirkt die Aufnahme des Chroms, und die Ascorbinsäure reduziert die auf der Oberfläche der Probe haftenden Chromoxyde und unterbindet weiterhin die Einwirkung noch unbekannter Einflußgrößen, die sich der Aktivierung des Chroms entgegenstellen. Die Abb. 2 zeigt 6 Stahlproben mit gleichem, perlitischem Gefüge und einer Zusammensetzung von 0,6 % C und 13,4 % Cr, die in verschiedenen Elektrolyten der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wurden.

Probe 1

Elektrolyt:

5 %/o Natriumzitat	0,6 %/o Kaliumjodid
1,2 %/o Kaliumbromid	p_H -Wert 6,8

Während der Elektrolyse trat starke Chromhydroxydbildung auf (Abb. 1). Die Probe ist ausgesprochen lochfraßartig angegriffen.

Probe 2

Elektrolyt:

5 %/o Natriumzitat	1,2 %/o Kaliumbromid
5 %/o Natriumacetat	0,6 %/o Kaliumjodid
2 %/o Eisen(III)-chlorid	p_H -Wert 6,1

Durch Zugabe von Natriumacetat und Eisen(III)-chlorid zum Elektrolyten ist die Bildung von Chromhydroxyd nur noch gering. Außerdem ist eine Vermehrung der Angriffsstellen zu beobachten.

Probe 3

Elektrolyt:

5 %/o Natriumzitat	0,6 %/o Kaliumjodid
5 %/o Natriumacetat	2,5 %/o Kaliummetabisulfit
1,2 %/o Kaliumbromid	p_H -Wert 6,1

Die Anwesenheit von Kaliummetabisulfit im Elektrolyten bewirkt ein gleichmäßigeres Ablösen der Probe. Man erkennt, daß der größere Teil der Stahloberfläche angegriffen ist. Chromhydroxyd wurde nicht festgestellt.

Probe 4

Elektrolyt:

5 %/o Natriumzitat	0,6 %/o Kaliumjodid
5 %/o Natriumacetat	2 %/o Kaliummetabisulfit
1,2 %/o Kaliumbromid	1 %/o Kaliumthiocyanat
p_H -Wert 5,9	

Bei der Probe 4 ist eine weitere Vermehrung der Angriffsstellen zu erkennen, doch ist die Stahloberfläche nicht gleichmäßig abgelöst. Eine Bildung von Chromhydroxyd wurde nicht beobachtet.

Probe 5

Elektrolyt:

5 %/o Natriumzitat	0,6 %/o Kaliumjodid
5 %/o Natriumacetat	1 %/o Kaliumthiocyanat
1,2 %/o Kaliumbromid	1 %/o Ascorbinsäure
p_H -Wert 5,8	

Die Probe 5 läßt erkennen, daß der Stahl durch den Zusatz von 1 % Ascorbinsäure gleichmäßig abgelöst wird. Auch Chromhydroxyd wurde nicht festgestellt. Die Stahlprobe 6 ist mit einem Elektrolyten behandelt worden, der die gleiche Zusammensetzung hat, wie der, welcher auf die Probe 5 eingewirkt hat, nur mit dem Unterschied, daß der Ascorbinsäurezusatz von 1 % auf 2 % erhöht wurde. Trotz der höheren Konzentration an Ascorbinsäure ist keine weitere Verbesserung des Angriffs festzustellen, so daß die Versuche ganz eindeutig erkennen lassen,

daß bei 1 % Ascorbinsäure die günstigsten Ablösebedingungen vorliegen.

Die Ascorbinsäure wird in wässriger Lösung unter der Einwirkung des Lichtes zersetzt, wodurch ihre reduzierende Eigenschaft verlorengeht. Der Elektrolyt muß also vor Gebrauch frisch angesetzt werden. Ob eine Lösung noch verwendungsfähig ist, kann daran festgestellt werden, daß sie im verbrauchten Zustand eine grüne Farbe annimmt.

Einfluß des Gefüges auf die Isolierungsbedingungen

Die Elektrolyse der Stähle ist nicht nur durch die Zusammensetzung des Elektrolyten zu beeinflussen, sondern es besteht auch eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit vom Gefüge. Da nun im martensitischen Zustand die Karbide weitgehendst in der metallischen Grundmasse gelöst sind, war zu

Die Vorschriften zur elektrolytischen Auflösung lauten:

Wärmebehandlung:	Zweistündige Glühung bei 800 °C, Ofenabkühlung
Stromart:	Gleichstrom
Stromdichte:	Max. 10 mA/cm ²
Elektrolyt:	Ascorbinsäuremischlösung

Die aus 13 %igen Chromstählen freigelegten Karbide lassen sich trotz ihrer Feinkörnigkeit gut zentrifugieren. 13 %ige Chromstähle mit geringen Kohlenstoffgehalten lösen sich nicht so gleichmäßig ab, wie das wünschenswert erscheint. Sie erfahren deshalb vor der Elektrolyse die gleiche Behandlung mit oleinsäurehaltiger Stearinsäure, wie sie für 18/8-Stähle später beschrieben wird.

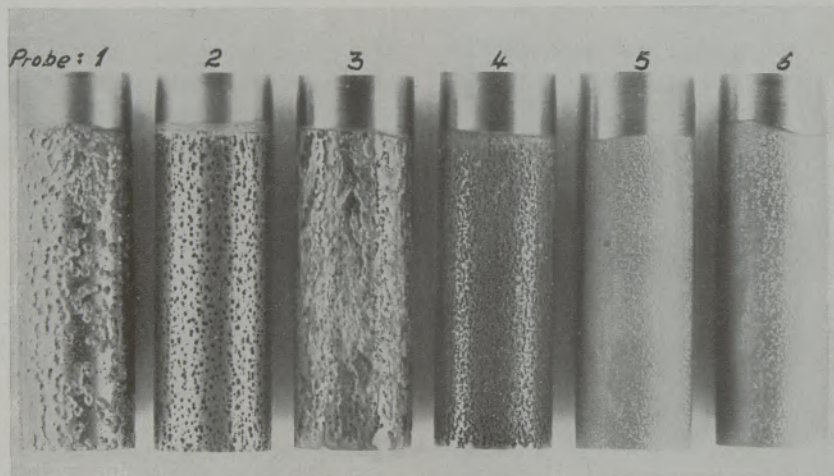


Abb. 2

13%ige Chromstähle nach der Elektrolyse

vermuten, daß martensitische Stähle beim Lösen und bei der nachfolgenden Umwandlung der Karbide in Chloride weniger große Schwierigkeiten verursachen würden. Die aus dem martensitischen Zustand erhaltenen Karbide oxydieren sich aber bei Zutritt von Sauerstoff zu schnell, daß es nicht möglich war, sie fein verteilt und aufgelockert ins Schiffchen zu bringen, wie das zur vollständigen Chlorierung, besonders der Chromkarbide, erforderlich ist. Die aus perlitischem und ledeburitischem Gefügestand erhaltenen Karbide dagegen können, ohne eine Oxydation zu befürchten, getrocknet und fein zerrieben werden, Forderungen, die auch für die von uns entwickelten Chlorierungsbedingungen nicht zu umgehen sind. Nach unseren Versuchen ist es deshalb am besten, 13 %ige Chromstähle vor der Auflösung 2 Stunden bei 800 °C zu glühen und dann im Ofen abkühlen zu lassen.

Chlorierung und Sublimierung der chromkarbidhaltigen Isolate

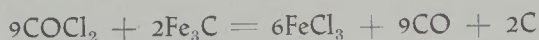
Die Abtrennung der oxydischen Einschlüsse von den übrigen Bestandteilen des Isolates nach dem bisher gebräuchlichen Verfahren war nur mit hohen Verlusten an Oxyden durchführbar, da die quantitative Überführung der Chromkarbide in sublimierbare Chloride nur bei Temperaturen über 400 °C möglich war, bei denen aber die Oxyde ebenfalls stark angegriffen werden. In vielen Fällen gelang selbst bei Temperaturen über 400 °C die Umwandlung der Karbide nicht restlos. Wie der Gleichung



zu entnehmen ist, tritt bei der Chlorierung Volumenverminderung ein. Nach dem Prinzip des kleinsten

Zwanges müßte sich bei erhöhtem Druck die Chlorierung nach tieferen Temperaturen hin verschieben lassen. Diese Überlegung veranlaßte die Vortragenden, eine Reihe von Chlorierungsversuchen bei erhöhtem Druck durchzuführen, wobei das getrocknete Isolat in ein dickwandiges Glasrohr gebracht wurde, das nach der Evakuierung mit Chlorgas gefüllt und zugeschmolzen wurde. Durch Erhitzen auf 300 °C erhielt man einen Überdruck bis zu 5 atü. Trotz dieses hohen Überdruckes war die Chlorierung nicht vollständig. Bei weiteren Versuchen wurde der Druck durch Zugabe von Jod(III)-chlorid, das bei höherer Temperatur Chlor abspaltet, noch weiter erhöht. Eine bessere Chlorierung war auch jetzt nicht festzustellen, denn nach der Sublimation und dem Glühen an der Luft war der Chlorierungsrückstand vollkommen grün und lag auch mengenmäßig viel zu hoch.

Erst die weiteren Versuche, bei denen aktive Kohle zugegeben wurde, führten zum Erfolg, weil jetzt durch den Zerfall von Phosgen ein besonders aktives Chlor entstand, das die schwer angreifbaren Chromkarbide schon bei 280 — 300 °C umwandelte. Das Phosgen bildet sich dabei aus dem molekularen Chlor in Gegenwart von aktiver Kohle, wobei sich das dazu notwendige Kohlenmonoxyd aus dem Kohlenstoff der aktiven Kohle und dem von ihr adsorbierten Luftsauerstoff intermediär bilden dürfte. Wie aus der Gleichung



abzuleiten ist, entsteht bei dem Chlorierungsprozeß immer wieder das zur Synthese des Phosgens notwendige Kohlenmonoxyd, so daß man mit der kleinen Menge CO auskommt, die sich aus dem mit der aktiven Kohle eingebrachten Sauerstoff bilden kann. Die Ergebnisse folgender Versuche unterstützen die Vorstellung von der vorübergehenden Bildung von Kohlenmonoxyd und Phosgen. Die aktive Kohle wurde bei 1400 °C im Vakuum entgast, dann mit Argongas gesättigt und unter sauerstofffreiem Schutzgas mit dem Isolat vermischt. Wurde diese Mischung mit Chlor behandelt, dann waren die Karbide wie bei den Versuchen ohne aktive Kohle unvollständig chloriert. Wurde aber die mit Argon gesättigte Kohle erneut mit Luft beladen, dann war wieder eine Umwandlung der Karbide in Chloride möglich, obwohl die Wirkung der aktiven Kohle durch die Erhitzung auf 1400 °C etwas nachgelassen hatte.

Durch weitere Versuche mit Aktivkohle konnte außerdem die wichtige Feststellung gemacht werden, daß bei den angewandten niedrigen Temperaturen eine reduzierende Wirkung der aktiven Kohle oder des sich bildenden Kohlenmonoxyds auf die Oxyde noch nicht feststellbar wird, läßt sich doch die Chlorierungstemperatur, wie oben erwähnt, bis auf 280 °C senken und ist nur in einigen ungünstigen Fällen auf 320 °C zu erhöhen.

An den Reinheitsgrad der aktiven Kohle müssen die größten Anforderungen gestellt werden, insbesondere darf sie keine Mineralsubstanz enthalten, muß also aschefrei verbrennen. Aktive Kohle mit solchen Eigenschaften ist aber im Handel nicht erhältlich.

Man war deshalb darauf angewiesen, sie selbst herzustellen, was nach längeren Versuchen auf folgende Weise gelang. Man verbrennt Naphthalin unvollständig und schlägt den dabei entstandenen Ruß an der kalten Wand einer Porzellanschale nieder. Da die so gewonnene aktive Kohle noch unzersetztes Naphthalin enthält, wird sie noch etwa 2 Stunden im Vakuum bei 400 °C geglüht und auf diese Weise von den letzten Naphthalinresten befreit. Ihre volle Ak-

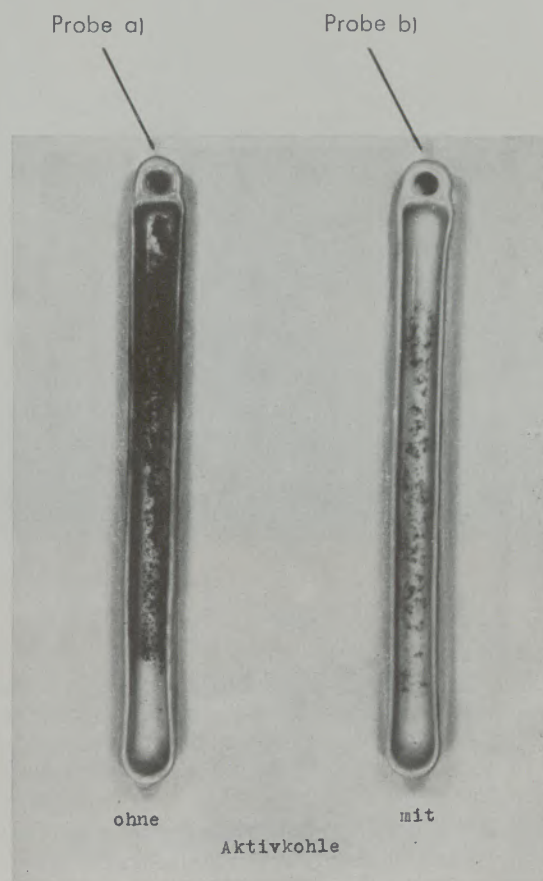


Abb. 3

Freigelegte Oxyde eines 13 %igen Chromstahles

tivität erhält sie aber erst dann, wenn sie durch das Sieb 0,06 Din 1171 getrieben wird.

Die Abb. 3 zeigt 2 Proben, die ohne und mit aktiver Kohle chloriert wurden. Schon rein äußerlich ist zu erkennen, daß die Probe b) hellgefärbte Rückstände enthält, während die Probe a) ein dunkles Aussehen hat, eine Farbe, die auf nichtchlorierte Chromkarbide zurückzuführen ist. Da bei zu schneller Temperatursteigerung zu Beginn der Sublimation die Gefahr besteht, daß Oxyde mitgerissen werden, und durch Zugabe der leichten und feinkörnigen Aktivkohle der sogenannte Kohleflug häufig auftritt, sind folgende Angaben zu beachten:

1. Der Ofen ist besonders langsam bis auf 450 °C aufzuheizen.

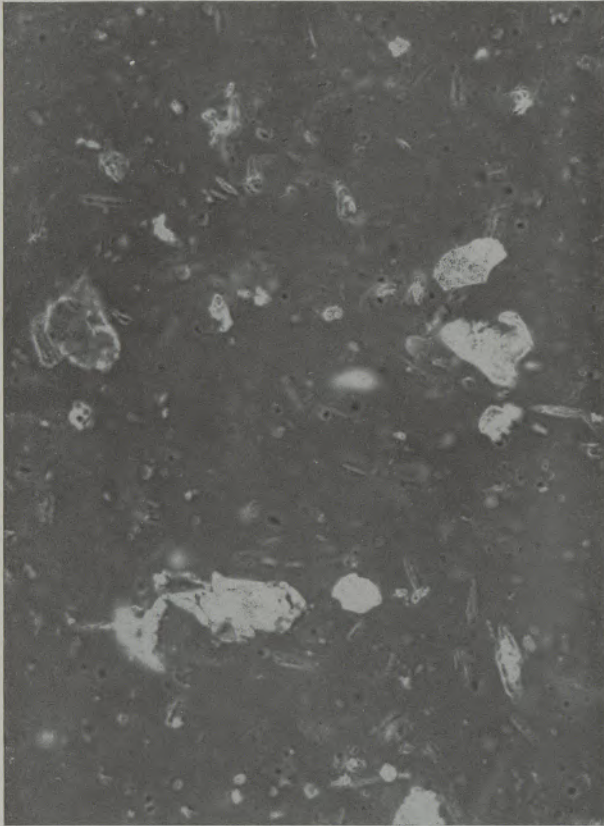


Abb. 4 Vergr. 450fach
Oxydeinschlüsse eines 13%igen Chromstahles

2. Da bei 450 °C die Sublimation beginnt, soll die Mischung aus den Isolaten und der aktiven Kohle eine Viertelstunde bei 450 °C geglüht werden. Erst dann ist die Temperatur weiter zu steigern.

Die Vorschrift für die Chlorierung und Sublimierung lautet demnach folgendermaßen:

Das im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknete Isolat wird mit einem Platinspatel zerkleinert, mit 100 mg Aktivkohle zu einem gleichmäßigen Gemisch verarbeitet und in die Chlorierungsapparatur eingesetzt. Nach Erreichen eines Druckes von 10^{-4} Torr wird auf 260 °C erhitzt und dann Chlor eingeführt. Nach 15 Minuten erhöht man die Temperatur auf 300 °C, läßt das Chlor 1 Stunde einwirken und ersetzt das verbrauchte Chlor durch neues (2. Chlorzugabe). Nach einer weiteren Stunde ist der Umsetzungsprozeß beendet, so daß mit der Verflüchtigung der entstandenen Chloride begonnen werden kann. Doch darf erst weiter aufgeheizt werden, nachdem der Druck auf 10^{-4} Torr durch Evakuierung gesenkt wurde. Die Temperatursteigerung von 300 °C auf 900 °C soll sich gleichmäßig auf einen Zeitraum von einer Stunde verteilen, und bei 450 °C ist die Temperatur eine Viertelstunde auf gleicher Höhe zu halten. Nach zwei Stunden ist die Sublimation beendet, die also insgesamt drei und eine Viertelstunde dauert. Nach dem Abkühlen wird die Apparatur langsam mit Luft gefüllt und der Rückstand vor-

sichtig bei 700 °C geglüht, wobei der Kohlenstoff verbrennt, der in diesem Fall zum größeren Teil aus der zugegebenen aktiven Kohle stammt. Nach dem Verbrennen des Kohlenstoffs muß noch einige Zeit an der Luft weitergeglüht werden.

Wie aus der Übereinstimmung der Sauerstoffwerte, die nach dem Heißeextraktionsverfahren ermittelt und aus der Menge und der Zusammensetzung der Oxyde errechnet wurden, zu entnehmen war, entsprechen die auf diese Weise gefundenen Rückstandsmengen den im Stahl wirklich vorhandenen oxydischen Einschlüssen, die ein helles Aussehen haben, mengenmäßig zwischen 0,012 und 0,025 % liegen und in der Hauptsache aus Kieselsäure, Tonerde und etwas Chromoxyd bestehen. Die Abb. 4, 5 und 6 zeigen solche Oxyde. Der in Abb. 4 gezeigte Einschluß enthält in der Hauptsache Kieselsäureglas neben hellbraunen Eisen-silikaten und grünen Chromspinellen. Die Abb. 5 zeigt grüngefärbte Chromspinelle neben langgestreckten Silikateinschlüssen. Die Abb. 6 dagegen zeigt einen kristallinen Kieselsäureeinschluß eines Chromstahles, dessen Gesamteinschlußmenge fast zu 100 % aus SiO_2 besteht.

Auf Grund dieser Versuche kann gesagt werden, daß es nun gelingt, bei 13 %igen Chromstählen die Stahloberfläche gleichmäßig abzulösen, ohne die Karbide zu zerstören, und daß es auch möglich ist, den Chlorierungsprozeß durch Zusatz von aktiver Kohle bei so niedrigen Temperaturen durchzuführen,

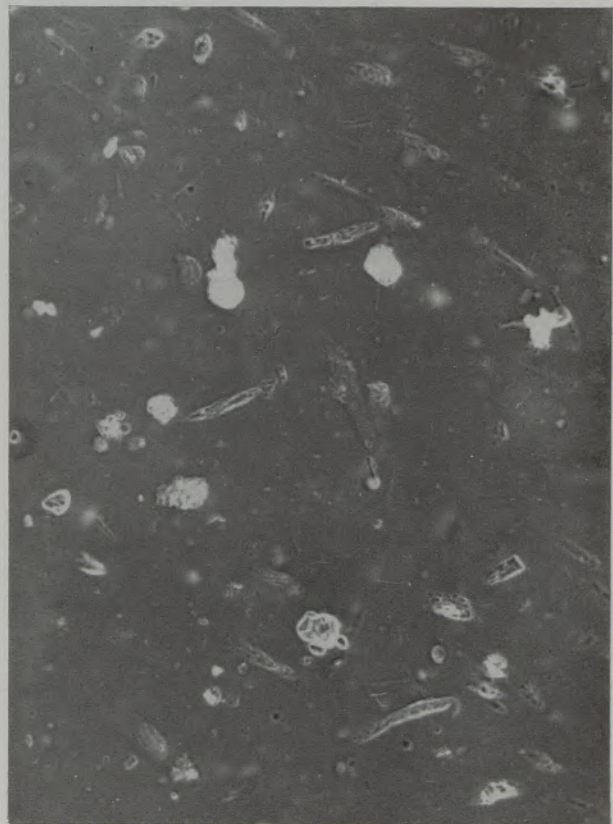


Abb. 5 Vergr. 450fach
Oxydeinschlüsse eines 13%igen Chromstahles

daß die oxydischen Einschlüsse unzersetzt erhalten bleiben.

Versuche zur Freilegung der Oxydeinschlüsse in austenitischen Stählen mit 18 % Cr und 8 % Ni

Abschließend soll noch über Erfahrungen berichtet werden, die bei der Erfassung der Oxydeinschlüsse in

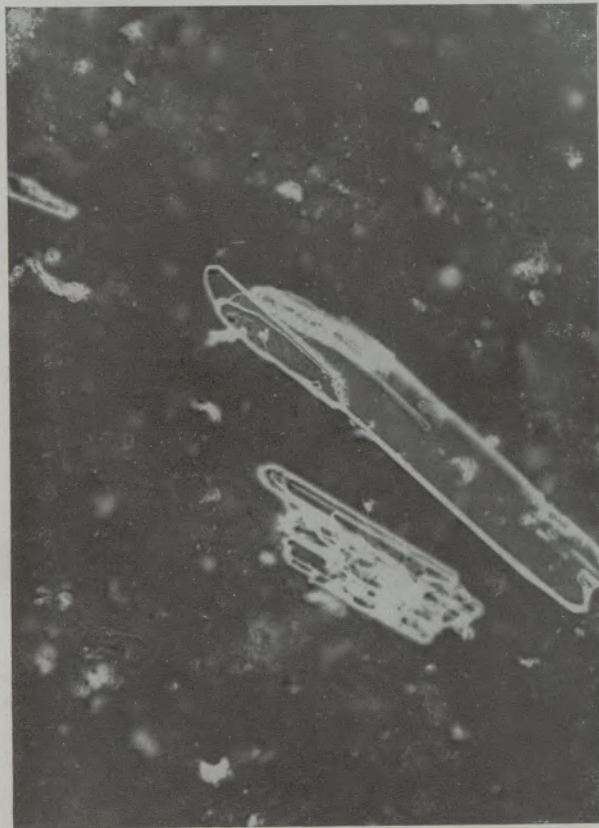
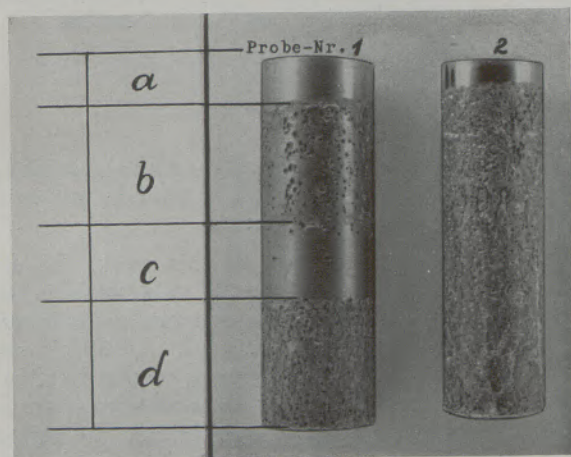


Abb. 6 Vergr. 450fach
Oxydeinschlüsse eines 13%igen Chromstahles

18/8-Stählen gewonnen wurden. Diese Stähle setzen der gleichmäßigen Auflösung noch größeren Widerstand entgegen als die hochprozentigen Chromstähle und lösen sich auch bei Verwendung des für Chromstähle entwickelten Ascorbinsäuremischelektrolyten nur lochfraßartig ab. Da sie keine $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -Umwandlung erfahren, konnte ihr Verhalten durch eine Wärmebehandlung nur wenig beeinflusst werden. Erst die Beobachtung, daß die Stähle an der Grenzschicht „Paraffin-Metall“ stärker angegriffen werden, gab die Möglichkeit, die Stahloberfläche durch folgende Vorbehandlung in einen Zustand zu versetzen, in dem sich die metallischen Gefügebestandteile besser ablösen lassen: Man tauchte die Stähle in ein Paraffinbad von 150 °C und entfernte den Überzug mechanisch oder durch Eintauchen in Trichloräthylen. Das Paraffin übte aber nur dann die gewünschte Wirkung auf den Stahl aus, wenn es mit Fettsäure verunreinigt war.

Die weiteren Versuche wurden deshalb mit Stearinsäure durchgeführt, die etwa 30 % Oleinsäure enthielt. Die die Schutzschicht zerstörende Eigenschaft dieser Fettsäuremischung läßt sich durch die Fähigkeit der ungesättigten Oleinsäure erklären. Sauerstoff in ihren Molekülverband aufzunehmen und so eine reduzierende Wirkung auf die Oxyde auszuüben. Auch die in der Öl- und Fettindustrie schon seit längerer Zeit bekannte Tatsache, daß korrosionsfeste Stähle von ungesättigten Fettsäuren stark angegriffen werden, kann als Stütze für unsere Auffassung dienen.

In den freigelegten Oxyden wurden anfangs beträchtliche Mengen Nickel festgestellt. Angaben im Schrifttum wiesen darauf hin, daß sich bei der Elektrolyse das metallische Nickel des Stahles an der Anode in geringer Menge als Nickeloxyd abscheiden kann und daß dieser Vorgang durch Natriumacetat (6) begünstigt wird. Darauf wurden Versuche mit einem Elektrolyten aus einer wässrigen Lösung von 20 % Natriumzitat, 3 % Natriumchlorid und 1 % Ascor-



Elektrolytzusammensetzung:

20% Natriumzitat
3% Natriumchlorid
1% Ascorbinsäure
pH-Wert 5,7

Stahlanalyse:

C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %
0,09	0,70	0,70	18,2	9,0

Abb. 7

18/8-Stähle nach der Elektrolyse (Ascorbinsäureelektrolyt)

binsäure, dessen p_H -Wert 5,7 betrug, durchgeführt. Weil die Untersuchung gezeigt hat, daß die Oxyde nun frei von Nickeloxyd anfallen, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen:

1. Elektrolytischer Lösungsvorgang

Die Probe wird in eine auf 150 °C erhitzte oleinsäurehaltige Stearinsäure getaucht und der erkaltete Überzug durch Eintauchen in Trichloräthylen entfernt. Die so vorbehandelte Stahlprobe wird dann elektrolytisch gelöst, wobei der oben angeführte Elektrolyt verwendet wird.

2. Chlorierung und Sublimierung

Die anfallenden Isolatmengen sind wegen des niedrigen Gehaltes an Kohlenstoff und der durch die austenitische Struktur bedingten Feinkörnigkeit sehr reaktionsfähig. Sie oxydieren aus diesem Grunde schon bei Zimmertemperatur an der Luft und müssen deshalb alkoholfleucht in die Chlorierungsapparatur eingesetzt werden. Auch die Chlorierung verschiebt sich nach tieferen Temperaturen und ist

schon bei 200 °C ohne Zusatz von aktiver Kohle durchführbar. Die Sublimierungsbedingungen aber ändern sich nicht und verlaufen bei den für niedriglegierte Stähle vorgeschriebenen Endtemperaturen von 900 °C.

Die Abb. 7 zeigt zwei 18/8-Stähle, die vor der Elektrolyse einer verschiedenartigen Behandlung unterzogen wurden. Die Mantelfläche der Stahlprobe 1 wurde auf der Strecke a, c und d mit Paraffin überzogen. Entfernt wurde das Paraffin aber nur auf der Strecke d. Die Strecke b zeigt deshalb das Verhalten der nicht mit Paraffin behandelten Probe, und die Strecke d zeigt den Einfluß des Paraffins. Man erkennt deutlich, daß die Strecke b lochfraßartig, die Strecke d dagegen an sehr viel mehr Stellen angegriffen ist. Die Mantelfläche der Probe 2 wurde daraufhin in eine auf 150 °C erhitzte oleinhaltige Stearinsäure getaucht, die nach dem Erstarren mit Trichloräthylen entfernt wurde. Die Probe ist beinahe gleichmäßig angegriffen, allerdings kann von einer so vollkommenen Ablösung, wie das bei den 13 %igen Chromstählen der Fall ist, nicht gesprochen werden.

Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Erfassung der oxydischen Einschlüsse in 13 %igen Chromstählen. Dabei wurde besonderes Augenmerk darauf gelegt, daß die Stähle sich gleichmäßig ablösen, um damit auch hier die Forderung zu erfüllen, eine Probe über die ganze Mantelfläche zu erhalten. Die Aufgabe gelang im wesentlichen dadurch, daß man den bisher verwendeten Elektrolyten Ascorbinsäure zusetzte und daß man die Chlorierung unter Zusatz von aktiver Kohle durchführte. Die unabdingbare Forderung, die Oxyde in der Form und in der Menge freizulegen, wie sie im Stahl als Einschlüsse vorliegen, machte es erforderlich, aschfreie aktive Kohle selbst herzustellen, denn eine solche Kohle war im Handel nicht erhältlich.

Die nach dem ausgearbeiteten Verfahren erhaltenen Sauerstoffwerte entsprechen den im Stahl vorliegenden

Oxyden, läßt sich doch zwischen den aus den Oxyden errechneten und den nach dem Heißextraktionsverfahren gefundenen Werten eine Übereinstimmung erzielen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird über die Bestimmung der oxydischen Einschlüsse in 18/8-Stählen berichtet. Diese Versuche konnten trotz einiger Teilerfolge noch nicht zum vollständigen Abschluß gebracht werden. Die austenitischen Stähle lassen sich nämlich mit dem Ascorbinsäuremischelektrolyten nur lochfraßartig ablösen. Es wurden jedoch bessere Ergebnisse erhalten, wenn man die Stahloberfläche vor Beginn der Elektrolyse mit geschmolzener, oleinsäurehaltiger Stearinsäure behandelte. Als Elektrolyt hat sich für diese Stähle eine wässrige Lösung von 20 % Natriumzitat, 3 % Natriumchlorid und 1 % Ascorbinsäure am besten bewährt.

Summary

The first part of this treatise deals with oxid inclusions in 13 % Cr-steel. Particular care was taken to obtain a uniform attack to meet also here the requirement for a sample of the entire surface of the cylinder. This problem was solved in principle by adding ascorbinic acid to the electrolyte used hitherto and by adding active coal during the chlorination. The incontestable requirement to expose the oxides in form and quantity as they exist in the steel as inclusions necessitated the production of ash free active coal as such coal was not available on the market.

The oxygen values obtained by the process described herein correspond to the oxides present in

the steel, as a conformity can be obtained between the calculated oxide values and the values found by the hot extraction method.

In the second part of this work, the determination of oxide inclusions in 18/8 steels is illustrated. Despite some particular success, these investigations could not yet be conducted. Austenitic steels may only be dissolved by pitting in the describe electrolyte containing ascorbinic acid. Better results were, however, obtained by pre-treating the surface of the steel, prior to the electrolises, in molten, olein-containing stearic acid. An electrolyte of 20 % soda citrate, 3 % sodium chloride and 1 % ascorbinic acid has shown the best results with this steels.

Résumé

La première partie de l'étude traite des inclusions d'oxydes dans les aciers au chrome de 13 0/0. On essayait d'obtenir une attaque uniforme du corps du cylindre enfin d'avoir un échantillon de la surface complète. On y réussit en additionnant de l'acide ascorbinique à l'électrolyte et en faisant le chlorage en présence du carbone actif. La séparation indispensable des oxydes dans le même forme et quantité de leurs inclusions dans l'acier, nécessitait la fabrication particulière d'un carbone actif exempt de cendres vu que ce carbone n'est pas de type commercial.

Les teneurs en oxygène obtenues d'après ce procédé correspondent aux oxydes contenus dans l'acier vu que les valeurs calculées concordent avec les valeurs constatées à l'extraction à chaud.

La seconde partie de l'étude décrit la détermination des inclusions d'oxydes dans les aciers du type 18/8. Malgré quelques résultats partiels couronnés de succès les essais ne sont pas encore complètement terminés. Il faut prendre en considération que les aciers austénitiques ne se dissolvent que d'une manière corrosive dans l'électrolyte mélangé avec de l'acide ascorbinique. En traitant la surface de l'acier avec l'acide stéarique fondu avec teneur en acide oléinique avant l'électrolyse on obtenait les meilleurs résultats. Les résultats qui s'obtiennent avec un électrolyte d'une solution aqueuse de 20 0/0 de citrate de sodium, 3 0/0 de chlorure de sodium et 1 0/0 d'acide ascorbinique justifient son emploi pour ces aciers.

Literaturverzeichnis

1. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Verlag Stahl u. Eisen, Düsseldorf, 1949.
2. Klinger, P., u. W. Koch, Fortschritte in der Isolierung von Einschlüssen und Gefügebestandteilen, Stahl u. Eisen, 68 (1948) S. 321/33.
3. Piper, E., H. Hagedorn, H. Kern u. J. Ingeln, Die Erfassung der oxydischen Einschlüsse in beruhigten und teilberuhigten unlegierten und niedriglegierten Stählen. Radex-Rundschau 5/6 (1957) S. 727.
4. Koch, W., „Der Stand der Entwicklung in der metallkundlichen Analyse“. Siehe Vortrag Leoben, S. 1, unter 3).
5. Hofmann, K., Anorganische Chemie, 14. Auflage, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1951, S. 659.
6. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 5. Abtl. 1, 7. Auflage, S. 48.

Isolierungscharakteristik und mechanische Eigenschaften von Großbaustählen

Von R. Mitsche und A. Legat, Leoben.

Mitteilung aus dem Institut für Metallkunde, Montanistische Hochschule Leoben, und der metallurgischen Abteilung der Österreichisch-Alpine Montangesellschaft

(Grundlagen der Entwicklung metallurgischer Werkstoffe, insbesondere von Großbaustählen; Einfluß von Keimen; neue Möglichkeiten in der Entwicklung durch die direkte Erfassung der Keime mit Hilfe von Isolierungsverfahren sowie topologischer elektronenmikroskopischer Methoden; zusätzliche Anwendung neuer Kennwerte für die mechanischen Eigenschaften; Herstellung eines beruhigten St 37 nach dem SK-Sauerstoffblasverfahren mit verschiedenen Oxydations- und Desoxydationsbehandlungen; Untersuchung dieser Stähle nach den neuen Methoden.)

(Fundamentals of development of metallurgical products especially structural steels; influence of "nuclei"; new possibilities of development by direct determination of the "nuclei" by means of processes of isolation and topographic electron-optical methods; additional application of new characteristics for mechanical properties; production of killed commercial oxygen-steel with different treatments of oxydation and deoxydation; investigating these steel according to the new methods.)

(Principes du développement industriel des métaux surtout des aciers de construction; l'influence des germes cristallins; de nouvelles possibilités du développement par la détermination directe des germes cristallins à l'aide des méthodes d'isolation et du microscope électronique topographique; application additionnelle d'un nouveau classement des caractéristiques mécaniques; productions d'un nouvel acier commercial à l'oxygène calmé à l'aide des traitements différents d'oxydation et de désoxydation; l'examen de ces aciers suivant les nouvelles méthodes.)

Grundsätzliches

Die Entwicklung neuer technischer Werkstoffe oder die Abwandlung und Verbesserung schon bestehender erfolgt meist nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten.

Der eine ist gegeben durch den Hersteller. Dieser folgt entweder einer Zufallsbeobachtung, untersucht diese auf ihre Ursachen oder Ursachengruppen und baut auf deren Erkenntnis den neuen Werkstoff auf, oder er entwickelt von vornherein aus systematischen Versuchen neue Werkstoffe, deren Eigenschaften er aber oft nur annähernd voraussagen kann.

Der zweite Gesichtspunkt ist der des Verbrauchers. Er fordert Werkstoffe, welche den Betriebsbeanspruchungen technisch einwandfrei entsprechen und wirtschaftlich angewendet werden können.

Hersteller wie Verbraucher haben eines gemeinsam: Sie sind mehr oder weniger unsicher, und zwar der Erzeuger in den Eigenschaften, die er seinen Werkstoffen mitgeben kann, der Verbraucher in den Anforderungen, die er stellen soll. Zwischen dieser gemeinsamen Unsicherheit liegt ein Gebiet, auf dem sich beide Gruppen treffen: Es ist der Tätigkeitsbereich des Werkstoff- und Werkstückprüfers im weitesten Sinne. In seinem Bereich laden beide, Hersteller und Verbraucher, gewissermaßen ihre Verantwortung ab, indem sie sich auf eine Reihe von Prüfverfahren einigen, auf Verfahren, die meist öffentlich anerkannt oder sogar gesetzlich sanktioniert sind. Erfüllen die Werkstoffe oder Werkstücke diese vereinbarten Bedingungen, dann ist im Falle eines Versagens die Verantwortung von beiden Gruppen genommen und den Vorschriften angelastet. Es ist klar, daß solche Lösungen nur ausgesprochene Bürokraten befriedigen können.

Auf dem Gebiete der metallischen Werkstoffe zeigt sich diese allgemein dargelegte Sachlage darin,

daß beispielsweise für Baustähle gewisse Vorschriften für die Zusammensetzung und die mechanischen und physikalischen Eigenschaften bestehen, bei deren Erfüllung sich Hüttenmann und Bauingenieur zufriedengeben oder geben müssen, selbst wenn sich einmal in praxi die Unzulänglichkeit der Kennwerte herausstellt.

Gegen eine solche Handlungsweise kann nichts eingewendet werden, solange nicht zweckmäßigere Aussagen über den Werkstoff aus den Prüfverfahren möglich sind und zuverlässiger auf das Betriebsverhalten geschlossen werden kann.

Ergeben sich jedoch auf einem Gebiet der Werkstoffprüfung oder -beurteilung neue Gesichtspunkte, so müssen diese von beiden Teilen beachtet werden, denn sie führen in ihrem Zusammenwirken oft zu völlig neuen Blickrichtungen für den Hüttenmann als Hersteller und den Konstrukteur und Bauingenieur als Verbraucher.

Im Bereich der Stähle im allgemeinen und der Großbaustähle im besonderen, hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten in mehrfacher Richtung eine völlig neue Entwicklung angebahnt, die heute noch in vollem Fluß ist. Die vor etwa 20 Jahren von Klinger und Koch (1) (2) begonnene Analyse der Rückstände in den Stählen hat völlig neue Einblicke in das Wesen der Stähle erschlossen.

Darüber hinaus hat die Forschung über die Anstrengung der Stähle in den Bauwerken unter den mannigfachsten Bedingungen der praktischen Anwendung ihrerseits wieder eine Reihe von Problemen aufgezeigt und Lösungen angebahnt.

Als besonders charakteristische Frage ist in letzter Zeit der Sprödbruch metallischer Werkstoffe oft und eingehend erörtert worden. Darüber hat auch an der Montanistischen Hochschule vor vier Jahren — ebenfalls im Rahmen eines Kolloquiums — ein ausführ-

licher Gedankenaustausch stattgefunden, der zahlreiche Anregungen gebracht hat (3). Vor allem hat sich ergeben, daß man von der Analyse der Rückstände in den Stählen tiefere Erkenntnisse über ihre mechanischen Eigenschaften und ihr Betriebsverhalten erwarten darf und daß ebenso neue Gesichtspunkte bei der Beurteilung der Anstrengung der Werkstoffe eingenommen werden müssen.

So hat z. B. Slattenschek (4) gezeigt, daß für die plastische Verformungsfähigkeit von Großbaustählen, die in der Beurteilung des Trennbruchverhaltens eine maßgebliche Rolle spielt, der sogenannte C_s -Wert eine sehr wichtige Kenngröße sein kann. Dieser C_s -Wert wird ermittelt aus dem Verhältnis Trennfestigkeit zu Gleitwiderstand, wobei für den Gleitwiderstand nicht eine konventionelle Streckgrenze aus einem üblichen Zugversuch herangezogen wird, sondern eine Kenngröße, die den räumlichen Spannungszustand mitberücksichtigt.

Das Streckgrenzenverhältnis, das für den Konstrukteur besonders bei Verwendung von vergüteten Baustählen ein Wertmaß für die Leistungsfähigkeit und für die Wirkung der Wärmebehandlung bildet, zeigt — abhängig vom Vergütungszustand — Proportionalität mit den C_s -Werten. Man könnte sich daher mit der Kenntnis des Streckgrenzenverhältnisses begnügen. Da aber der C_s -Wert die Einschnürung und Gleichmaßdehnung mitbeinhaltet, gibt er eine umfassendere Aussage über das Werkstoffverhalten.

Bei dieser Sachlage erschien es selbstverständlich, daß für die Weiterentwicklung der Stähle im allgemeinen und der Großbaustähle im besonderen neben den neuen Prüf- und Erprobungsmethoden auch jene Einflußgruppe mitberücksichtigt werden muß, die für

das mechanisch-technologische und Umwandlungsverhalten mitbestimmend ist, nämlich die nichtmetallischen Einschlüsse verschiedenster Art, Größe, Menge und Verteilung.

Vor etwa drei Jahrzehnten ist in der von O. v. Keil begründeten Leobener Schule nachgewiesen worden (5), daß bei den Kristallisationsvorgängen der hochgekohlten Eisenkohlenstofflegierungen im Bereich flüssig-fest nichtmetallische, sublichtmikroskopische Keime bestimmter Zusammensetzung maßgeblich mitwirken.

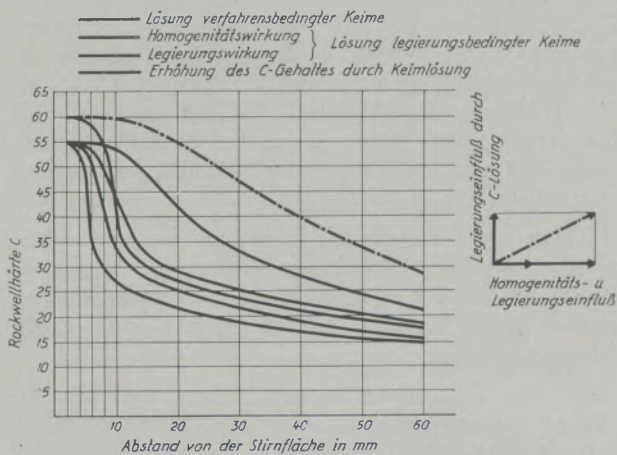
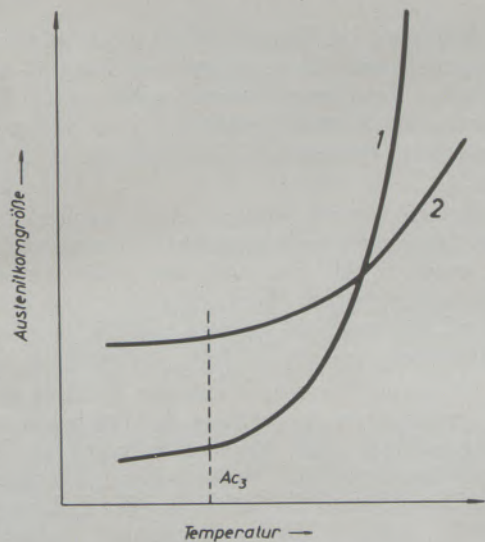


Abb. 2

Einfluß der Keime auf den Härteverlauf



Kurve 1: Zuerst sehr wenig, dann plötzlich stark löslich
Kurve 2: Allmähliche Zunahme der Löslichkeit

Abb. 1

Austenitkorngröße und Keimlöslichkeit
nach R. Mitsche und A. Legat (Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 1930)

Die sinngemäße Weiterentwicklung der „Schlackentrübe-Theorie“ führte zu einer Arbeitshypothese, die auch für die Umwandlung im festen Zustand annahm, daß feinverteilte nichtmetallische Teilchen den Umwandlungsablauf durch Keimwirkung wesentlich beeinflussen. Die in Leoben etwa 20 Jahre zurückliegenden ersten Versuche eines direkten Nachweises derartiger nichtmetallischer Keime in Stählen schlugen fehl. Es lagen aber so viele indirekte Nachweise für diese Keimwirkung vor, daß es zwingend war, auch eine praktische Auswertung der Keimtheorie auf dem Stahlgebiet zu versuchen.

Der Stand der damals bestehenden Anschauung (6) über das Verhalten von Keimen, abhängig von Temperatur, wird am besten durch die folgende Abbildung (Abb. 1) wiedergegeben, in welcher zwei Extremfälle des Lösungsverhaltens nichtmetallischer Keime dargestellt sind. Schon damals hat sich aber auch herausgestellt, daß die Austenitkorngröße und Härtebarkeit nicht in der Weise und in dem Ausmaß zusammenhängen, wie aus amerikanischen Versuchsergebnissen geschlossen werden mußte. Es hatte sich vielmehr gezeigt, daß unabhängig von der Korngröße der Keimgehalt und das Löslichkeitsverhalten der Keime die wirksamen Faktoren für die Härtebarkeit der Stähle sind, während die Korngröße nur unter vergleichbaren Umständen als Indikator gewertet werden kann.

Die sehr differenzierte Wirkung verschiedenartiger Keime auf die Austenitbildung und Austenithomogenität ließ auch mehr oder weniger starke Einflüsse der Keime auf die Austenitumwandlung erwarten. Tatsächlich ergaben metallurgisch verschieden behandelte analysengleiche Stähle eine eindeutige und starke Beeinflussbarkeit des Umwandlungsverhaltens, offensichtlich durch ihre metallurgisch bedingte Art der Keime, den Keimanteil, dessen Verteilung und Lösungsvermögen. Das folgende Bild (Abb. 2) zeigt ein grundsätzliches Schema über Keimwirkung und Härbarkeit (7).

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend, wurden u. a. Großbaustähle entwickelt (8), welchen nach einem bestimmten Frischverlauf und einer Desoxydation mit FeSi gewisse Mengen Al und Ti zugegeben wurden. Eine Wirkung des Al- und Ti-Gehaltes zeigt sich im erwünschten Sinne u. a. im Verhalten beim Schweißen und im Temperatur-Kerbzähigkeitsverlauf sehr augenfällig.

Trotz der praktischen Erfolge und der zahlreichen sehr eindeutigen mittelbaren Nachweise des Keimeinflusses hat der Mangel eines unmittelbaren Einblickes in die Keimverhältnisse immer eine große Unsicherheit hinterlassen.

In der Zwischenzeit waren aber aus eigenen Untersuchungen sowie aus dem Schrifttum, vor allem den Veröffentlichungen aus dem MPI von Rose und Mitarbeitern (9) sowie von anderer Seite Nachweise dafür offenbar geworden, daß der Austenit, wie er praktisch immer vorliegt, keimbeeinflusst weit von einer echten Homogenität entfernt ist.

Mit diesem Nachweis und unter Berücksichtigung der allgemeinen Seigerungserscheinungen muß man nun auch für die nichtmetallischen Keime eine inhomogene Verteilung annehmen. Daraus folgt aber auch eine inhomogene Keimwirkung. Das räumliche Ausmaß solcher Inhomogenitäten kann vom Größenbereich der Atome bis in das Ausmaß vieler Kristallite reichen.

Gleichgültig, welches Ausmaß an Keiminhomogenitäten vorliegt, ist ihre Berücksichtigung in jedem Falle erforderlich. Sie bedeutet aber, daß bei einer umfassenden Behandlung der Frage von nichtmetallischen Keimen folgende Gesichtspunkte beachtet werden müssen:

Die Art, die Menge, die Größe, die Form und die örtliche Verteilung der nichtmetallischen Keime.

Über diese Erkenntnis hinaus erscheint es aber notwendig, auch die durch nichtmetallische Keime unmittelbar oder mittelbar bedingten Eigenschaften, d. h. das mechanisch-technologische Verhalten, zu berücksichtigen. Dies gilt sowohl für die Topologie der Umwandlungsvorgänge als auch für die Beurteilung jener mechanischen Eigenschaften, die außer den bisher angewandten Prüfverfahren das Werkstoffverhalten zusätzlich und besser kennzeichnen.

Ganz besonders gilt das dann, wenn es sich um Stähle handelt, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden. Ein solches Problem liegt beispiels-

weise vor, wenn Stähle „gleicher Analyse“ im Elektro- oder SM-Ofen hergestellt werden oder durch Aufblasen von reinem Sauerstoff im Konverter, wie dies im Donawitzer Erzeugungsprogramm vorkommen kann. Es darf keinesfalls von vornherein angenommen werden, daß solche Stähle auch gleiche Gebrauchseigenschaften haben, selbst wenn sie im konventionellen Sinne analysengleich sind und sich nach den üblichen Prüfverfahren und mechanischen Erprobungen auch als praktisch gleichartig erweisen. Es genügt vielleicht, hier allein auf die Frage des Sprödbruchverhaltens hinzuweisen.

Aus diesen Erwägungen heraus hat man eine Arbeitsmethodik als notwendig erkannt, die in

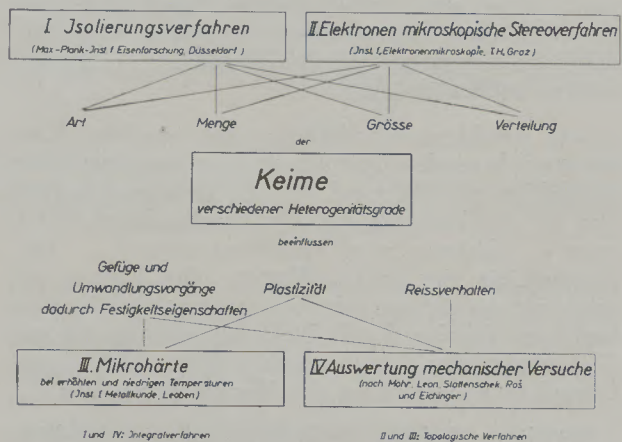


Abb. 3

Untersuchungsverfahren 1956/57 zur Frage der Zusammenhänge von Keimwirkungen und mechanischen Eigenschaften in Großbaustählen

Abb. 3 dargestellt ist. Wesentlich bei dieser Methodik ist die gemeinsame Anwendung von Integral- und topologischen Verfahren, wenn selbst auch diese Arbeitsweise noch immer nicht für eine völlig befriedigende und umfassende Werkstoffkennzeichnung ausreicht.

Die Untersuchungen stellen einen großen Versuch dar, Stähle, die nach bestimmten Verfahren hergestellt wurden, nicht nur nach der bisher üblichen Art der mechanischen Werkstoffprüfung zu untersuchen und zu beurteilen, sondern zusätzlich nach den Gesichtspunkten, wie sie in Abb. 3 angeführt sind.

Man ist davon überzeugt, daß nur in einer sinnvollen, gemeinsamen Auswertung der Ergebnisse von Isolierungsanalysen und einer entsprechenden Prüfung und Erprobung der mechanischen und technologischen Eigenschaften der Stähle und des Elektronenmikrobildes, auch in diesen besonderen Aufgabebereichen ein wirklicher Fortschritt zu erzielen sein wird. Es kann hier nur dankend darauf hingewiesen werden, daß es bisher nur durch die weitgehende Hilfe, die uns durch das Max-Planck-Institut Düsseldorf und durch das Institut für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz gegeben wurde, möglich ist, unseren Arbeitsplan zu verwirklichen.

Versuche

Als ersten Schritt hat man mit der Untersuchung des Einflusses verschiedener metallurgischer Bedingungen, vor allem der Oxydation und Desoxydation, bei der Herstellung unlegierter Stähle im Sauerstoffkonverter begonnen (siehe Tabelle 1). Die Untersuchungen sind noch in vollem Gange, so daß die folgenden Ausführungen nur als ein erstes Teilergebnis gewertet werden sollen. Als Grundlage für den Vergleich dienen die mechanischen Eigenschaften eines nach dem O₂-Standardverfahren hergestellten Stahles, der nach dem Frischen auf etwa 0,08 ‰ C mit Fe-Si und 0,3 kg Al/t desoxydiert wurde. Mit den Eigenschaften dieses Stahles 2a sind die anderen verglichen worden, wobei die Rückstandsanalyse mitberücksichtigt und zu Schlüssen auf das Festigkeitsverhalten herangezogen worden ist.

Der Einsatz für den Stahl 2b wurde gleichfalls auf 0,08 ‰ C heruntergefrischt, mit FeSi vordesoxydiert und zusätzlich jedoch mit etwas mehr, nämlich mit 1,2 kg Al/t Stahl behandelt. Dem Stahl 2c wurden nach gleicher Frischbehandlung und Vordesoxydation zuerst 1,2 kg Al/t, dann 3 kg FeTi je Tonne zugesetzt.

Tabelle 1

Desoxydation	% C nach dem Frischen	0,05	0,08	0,13
	aufgekühlt auf % C	0,15	0,15	—
	1. Fe Si + 10 Al	2a. Fe Si + 10 Al 2b. Fe Si + 40 Al 2c. Fe Si + 40 Al + Ti 2d. Fe Si + 40 (Al+Mg) 2e. Al+Fe Si+Al (Σ Al = 40 kg)	3. Fe Si + 10 Al	

Der Stahl 2d erhielt nach gleicher Frischbehandlung und Vordesoxydation einen Zusatz von Al + Mg als (90 Al, 10 Mg) Legierung im Ausmaß von in Summe 1,2 kg/t.

Der Stahl 2e wurde nach dem gleichen Frischverlauf zunächst mit Al, sodann mit 3,5 kg FeSi/t und zusätzlich wieder mit Al, insgesamt mit 1,2 kg Al/t, desoxydiert.

Der Einsatz des Stahles 1 wurde auf einen C-Gehalt von 0,05 ‰ gefrischt und sodann mit 3,5 kg FeSi/t vordesoxydiert und mit 1,2 kg Al behandelt.

Der Einsatz des Stahles 3 wurde nur bis 0,12 ‰ C gefrischt und dann mit FeSi und 1,2 kg Al/t desoxydiert. Es handelt sich also um eine Fangcharge.

Sämtliche Zusätze wurden in der Pfanne zugegeben.

Wenn man einen bestimmten Stahlyp, z. B. hier „St 37“ — beruhigt, unter verschiedenen Frisch- und Desoxydationsbedingungen herstellt, so muß man auch gewisse technologische Unterschiede erwarten. Solche haben sich bei den Schmelzen (siehe Tabelle 1), abhängig von den Frisch- und Desoxydationsbedingungen, zum Beispiel als Unterschiede der Temperaturlage der Kerbschlagbiege Zähigkeit, auch tatsächlich gezeigt. Ebenso sind Unterschiede im Streckgrenzenverhältnis und in den C_s-Werten aufgetreten. Diese Unterschiede ergaben sich bei „praktisch gleicher“ Grundanalyse der Stähle.

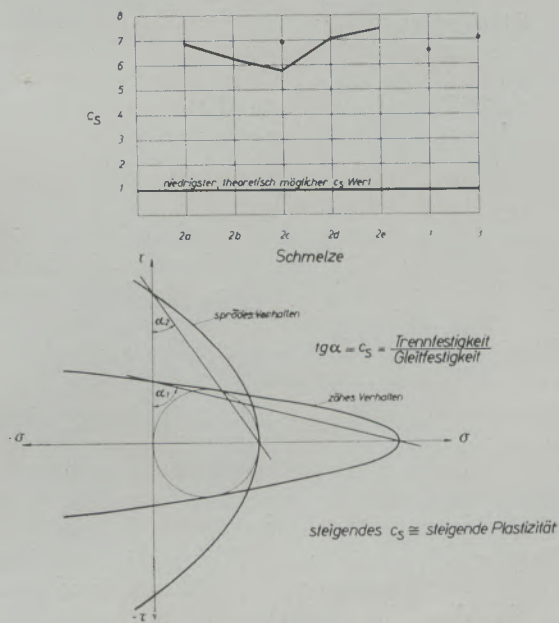


Abb. 4

C_s-Werte der untersuchten Stähle
C_s nach A. Slattenschek (Radex-Rundschau 1953)

Die Annahme ist nun naheliegend, daß derartige Eigenschaftsunterschiede — da sie nicht durch die konventionelle Analyse begründet werden können — ihre Ursache, zumindest teilweise, in dem Komplex haben, der durch die modernen Isolierverfahren angesprochen werden kann. Aus diesem Grunde wurden von den Versuchsschmelzen (gemäß Tabelle 1) nach den Verfahren des MPI, Rückstandsanalysen durchgeführt. Für die hier dargelegte Arbeit hat in hilfsbereiter und liebenswürdiger Weise das Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf die Durchführung der Isolierungen übernommen, wofür den Herren F. Wever und W. Koch und ihren Mitarbeitern herzlich gedankt sei.

Das Ergebnis dieser Isolierungen ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Eine Diskussion der Zahlenwerte im Einzelnen erscheint hier als verfrüht, es soll daher nur eine kennzeichnende Zusammenfassung gegeben werden. Es hat sich gezeigt:

1. Unabhängig vom Kohlenstoffgehalt nach dem Frischen, der in den Grenzen 0,05—0,12 ‰ C liegt, zeigen jene Schmelzen, die — nach immer gleicher FeSi-Vordesoxydation — mit nur

0.3 kg Al/t Stahl desoxydiert worden waren, kugelförmige, silikatische Einschlüsse enthalten, die im Inneren Korund- bzw. Mullitausscheidungen zeigen.

2. Alle anderen Schmelzen, die mit mehr — nämlich 1.2 kg Al/t — desoxydiert worden waren, zeigen — auch wenn noch weitere Zusätze, wie Titan und Magnesium erfolgten — Einschlüsse von Korund bzw. Mullit, daneben noch feine silikatische Anteile.
3. Die verschiedenen Desoxydationsarten spiegeln sich aber in der Zusammensetzung des Isolates deutlich wieder; so sind in allen mit Ti-Zusätzen hergestellten Schmelzen in den Isolaten entsprechende Mengen von TiO_2 festgestellt worden. (Die Frage, in welcher Form das Isolat als TiO_2 nachgewiesene Titan im Stahl vorgelegen war, muß hier offenbleiben.)

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften kann folgendes gesagt werden:

Nimmt man beispielsweise die C_s -Werte als Charakteristikum für das mechanische Verhalten (Abb. 4), so ergibt sich, daß diese, für die Plastizität so kennzeichnende Maßzahl, in keiner eindeutigen Abhängigkeit von der Chargenführung bzw. der Menge und Zusammensetzung der Isolate steht.

Es weisen z. B. die mit niedrigen Al-Zusätzen hergestellten Schmelzen 1 und 2a im verformten Zustand, d. h. an Blechabschnitten, Oxydeinschlusmengen von 0.027 und 0.037 ‰ auf und dabei verhältnismäßig hohe C_s -Werte von 6.6 und 6.9.

Hingegen hat die mit Al und Ti behandelte Schmelze Nr. 2c nur 0.005 ‰ oxydische Einschlüsse, weist aber dabei den niedrigsten C_s -Wert mit 5.8 auf.

Andererseits hat die Al-Si-Al behandelte Schmelze Nr. 2e mit einem Isolatgehalt von 0.007 ‰ den höchsten C_s -Wert von 7.5.

Wenn auch aus diesem ersten Versuch keine endgültigen Schlüsse gezogen werden dürfen oder sollen, so geben sie doch einen deutlichen Hinweis darauf,

daß neben der Art und Menge, vor allem auch der Größe, Größenverteilung und räumlichen Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse eine erhebliche Bedeutung zukommen muß. Aus diesem Grunde sieht man erst in der Kombination von Isolierungsverfahren und topologischem Verfahren einen aussichtsreicheren und aufschlußreicheren Weg.

Eine Bestätigung dieser Ansicht ergeben drei weitere, in Tabelle 1 nicht angeführte, mit Al-Ti behandelte Schmelzen aus dem O_2 -Konverter, die mit gleichen Frischgeschwindigkeiten, gleichen End-C-

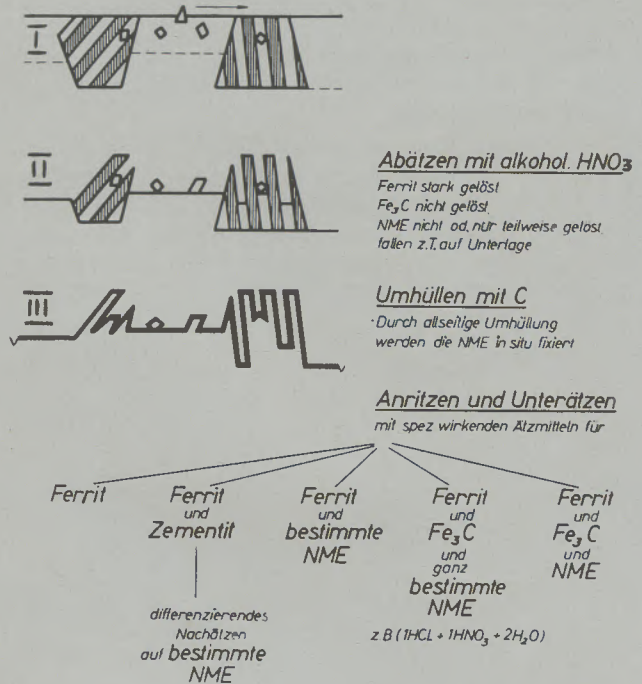


Abb. 5

Anwendung des Umhüllungsverfahrens nach Grasenick-Reiter, T. H. Graz, zur topologischen Erfassung nicht metallischer Einschlüsse in ferritisch-perlitischen Gefügen

Tabelle 2

Schmelze	Oxyde in Gew.-% der abgelösten Stahlmenge	Zusammensetzung des Isolates in Gew.-%							Gesamt-O ₂	C _s
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO	MgO	TiO ₂		
1	0.018	42	53	< 1	4	< 1	< 1	—	0.002	6.6
2a	0.027	37	51	8	4	< 1	< 1	—	0.022	6.9
2b	0.010	25	72	< 1	3	< 1	< 1	—	0.002	6.3
2c	0.005	25	69	—	< 1	< 1	< 1	6	0.004	5.8
2d	0.009	22	78	—	< 1	< 1	< 1	< 1	0.004	7.1
2e	0.007	14	86	< 1	< 1	< 1	< 1	—	0.003	7.5
3	0.037	54	36	3	7	< 1	< 1	< 1	0.012	7.1

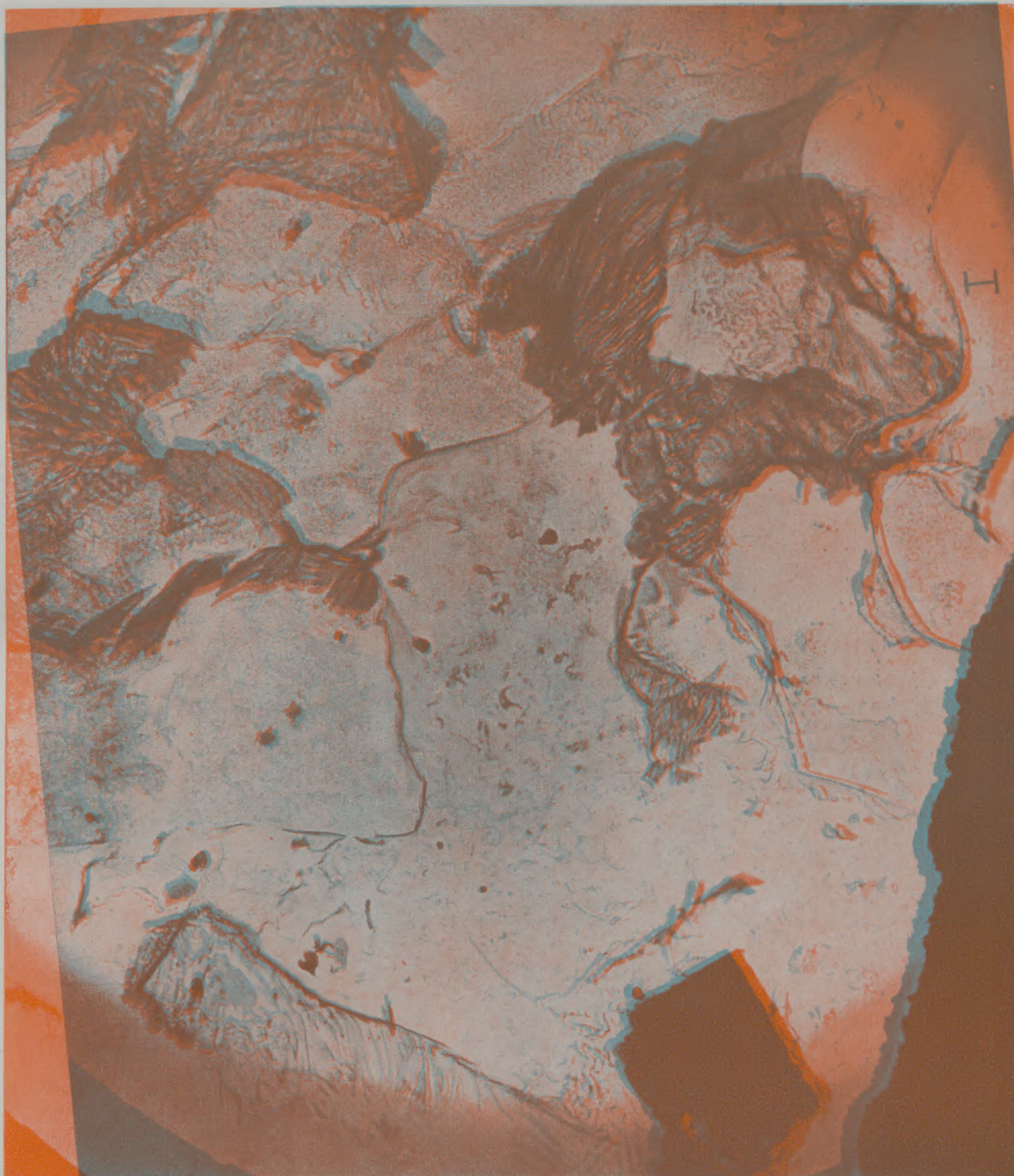


Abb. 6

Übersichtsbild 4000:1 des Gefüges eines Stahles mit 0.2 C, 1.4 Mn, 0.5 Si
C-Umhüllungs-Abdruck nach Grasenick-Reiter gemäß Schema in Abb. 5

Gehalten und Desoxydationsbedingungen hergestellt wurden. Dementsprechend waren auch die Isolaten und Analysen, gemäß Tabelle 2, praktisch gleich. Die Rückstandsmengen schwanken zwischen 0.005 und 0.007 %. In ihren mechanischen Eigen-

schaften zeigen diese Stähle jedoch erhebliche Unterschiede. Die Temperaturlage des Steilabfalles der Kerbschlagbiegezugfähigkeit, z. B. an Proben aus 30 mm dicken Blechen ermittelt, in dem verhältnismäßig breiten Bereich von -30 bis -50° . Die Kerbzähig-



Abb. 7a

Normal-Teilbild 22.000:1 aus Abb. 6

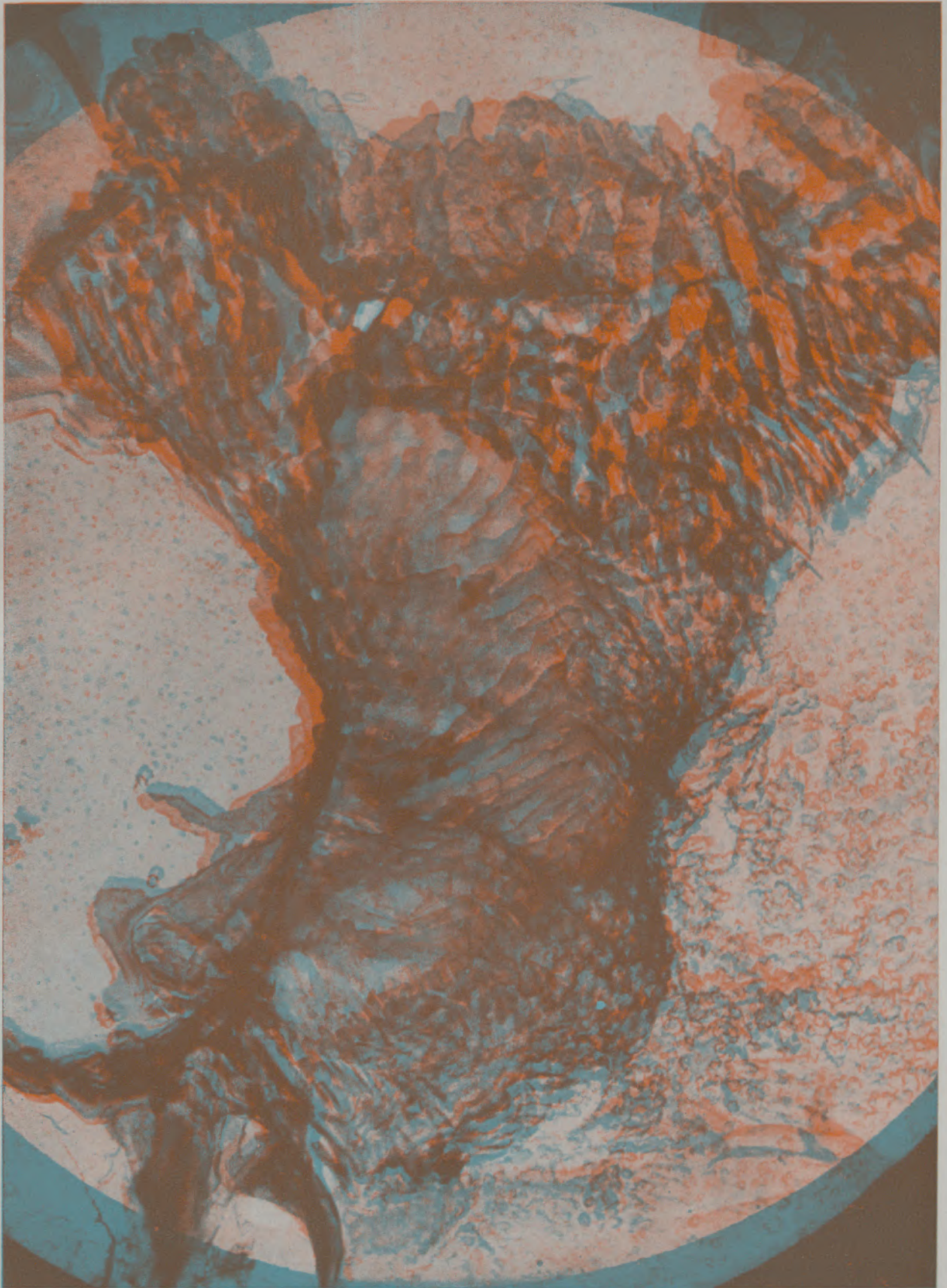


Abb. 7b

Stereo-Teilbild 22.000:1 aus Abb. 6

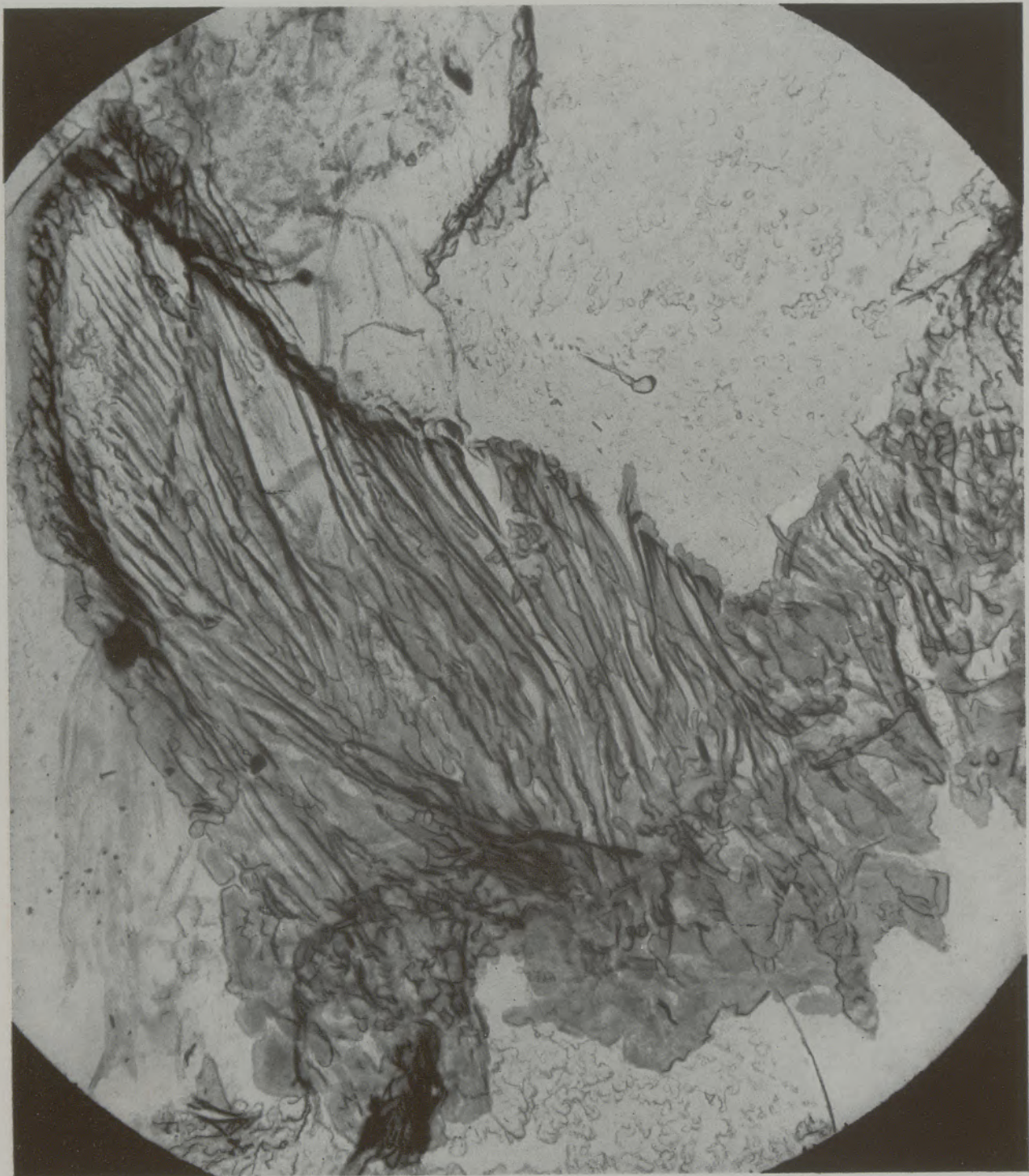


Abb. 8a

Ein anderes Normal-Teilbild, 17.000:1, aus Abb. 6

keitswerte bei Raumtemperatur ergaben im Mittel 18, 22 bzw. 26 mkg/cm², bei praktisch gleichem Streckgrenzenverhältnis. Die C_s -Werte hingegen zeigten Unterschiede von 5.8 bis 6.9. Auch der Aushärtbarkeitseffekt, gemessen mit den C_s -Werten, erwies sich als sehr unterschiedlich und ergab nach der Aushärtung C_s -Kenngrößen von 5.5, 6.1 und 7.0.

Da die Mengen der Isolate bei allen drei Schmelzen praktisch gleich groß sind und auch die Analysenunterschiede relativ gering sind, so wird auch durch diese letztgenannten Versuche ein erneuter Hinweis auf den wahrscheinlichen Einfluß von Teilchengröße und Verteilung gegeben.



Abb. 8b

Stereo-Teilbild, 17.000:1, aus Abb. 6

Topologische Verfahren

Grundsätzliches

Die zur Ergänzung der Isolierungsverfahren nötige Kenntnis der räumlichen Verteilung kann mittels des von F. Grasenick und A. Reiter, Institut für Elek-

tronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz, entwickelten elektronen-mikroskopischen Stereo-Verfahrens (10) gewonnen werden. Das Verfahren, das derzeit noch in Weiterentwicklung begriffen ist, soll in seinem Endstadium den in der vorhergehenden Abb. 5 schematisch angedeuteten Effekt ergeben. Die Arbeitsweise ist dabei grundsätzlich folgende:

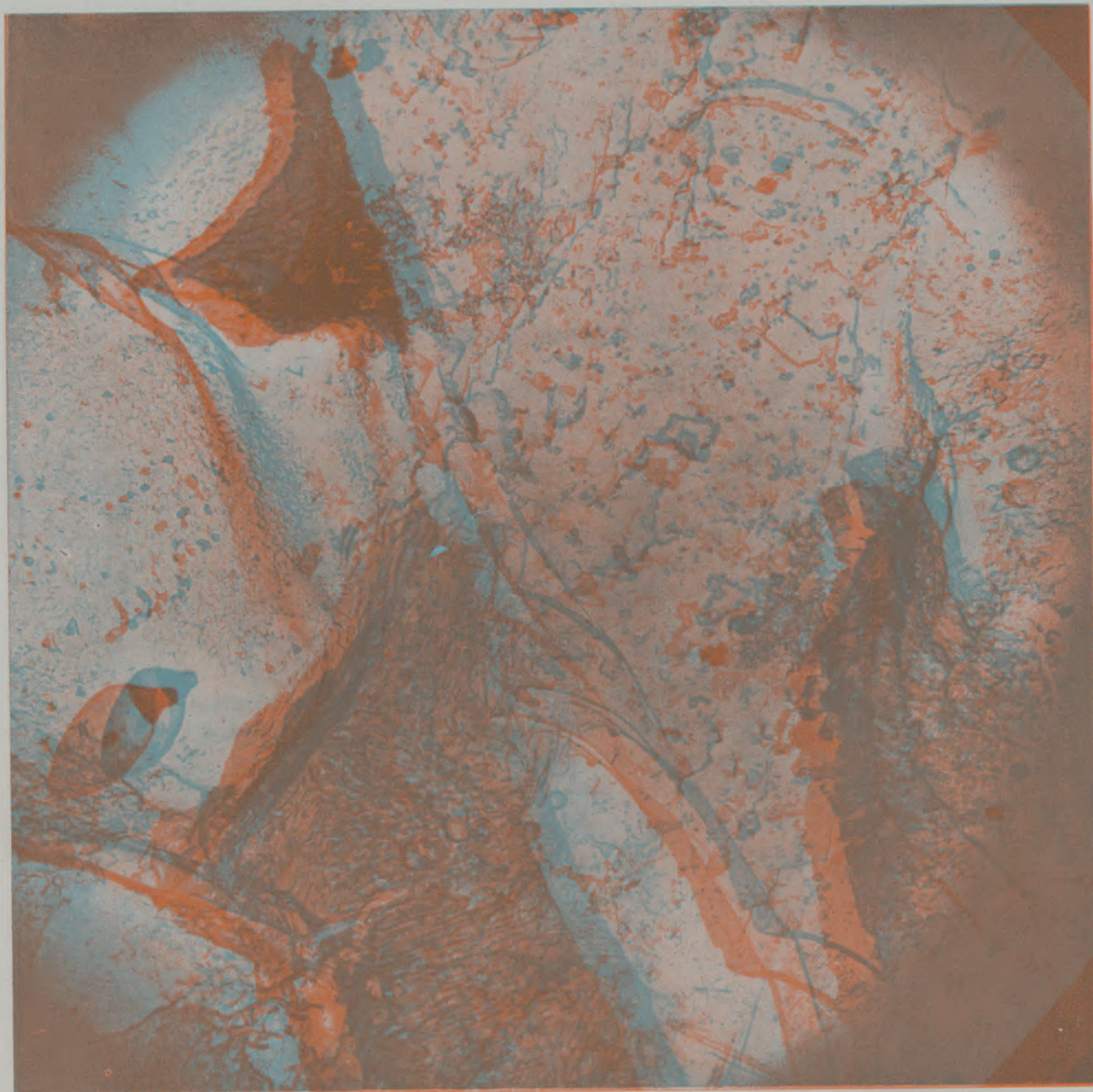


Abb. 9

Elektronenmikroskopisches Stereo-Übersichtsbild, 4000:1, einer anderen Stelle des Stahles mit 0,2 C, 1,4 Mn, 0,5 Si und einem tropfenförmigen nichtmetallischen Einschuß. C-Umhüllungsabdruck nach Grasenick-Reiter gemäß Schema in Abb. 5
C-Umhüllungsabdruck

Der üblich hergestellte Schliff wird zunächst mit einem schwachen Ätzmittel, z. B. alkoholischer Salpetersäure, leicht so weit tief geätzt, als die Darstellung der nichtmetallischen Einschlüsse oder sonstiger nichtlöslicher Gefügebestandteile erfolgen soll. Bei dieser Ätzung wird, auch wenn sie noch so vorsichtig durchgeführt wird, wahrscheinlich ein gewisser Teil der nichtmetallischen Einschlüsse unvermeidlich abgeschwemmt werden, so daß das Verfahren nicht als völlig quantitativ bezeichnet werden kann. Ein wesentlicher Teil der Einschlüsse wird sich aber auf

der End-Ätzfläche ansammeln. Auf dieser liegend werden sie nun mit Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Siliziumsuboxyd oder dgl. allseitig umhüllt und außerdem die gesamte Ätzfläche mit einem Kohlenstofffilm überdampft. Nachdem dieser Film eine genügende Dicke erreicht hat, wird er durch Ritzen mit einer Ti-Karbid-Spitze in kleine Stücke, wie sie dann im Elektronenmikroskop untersucht werden, unterteilt. Die Ritze gehen durch die C-Schicht bis in das Metall durch und gestatten es nun, durch Anwendung eines zweiten Ätzmittels einerseits, den C-Film von der

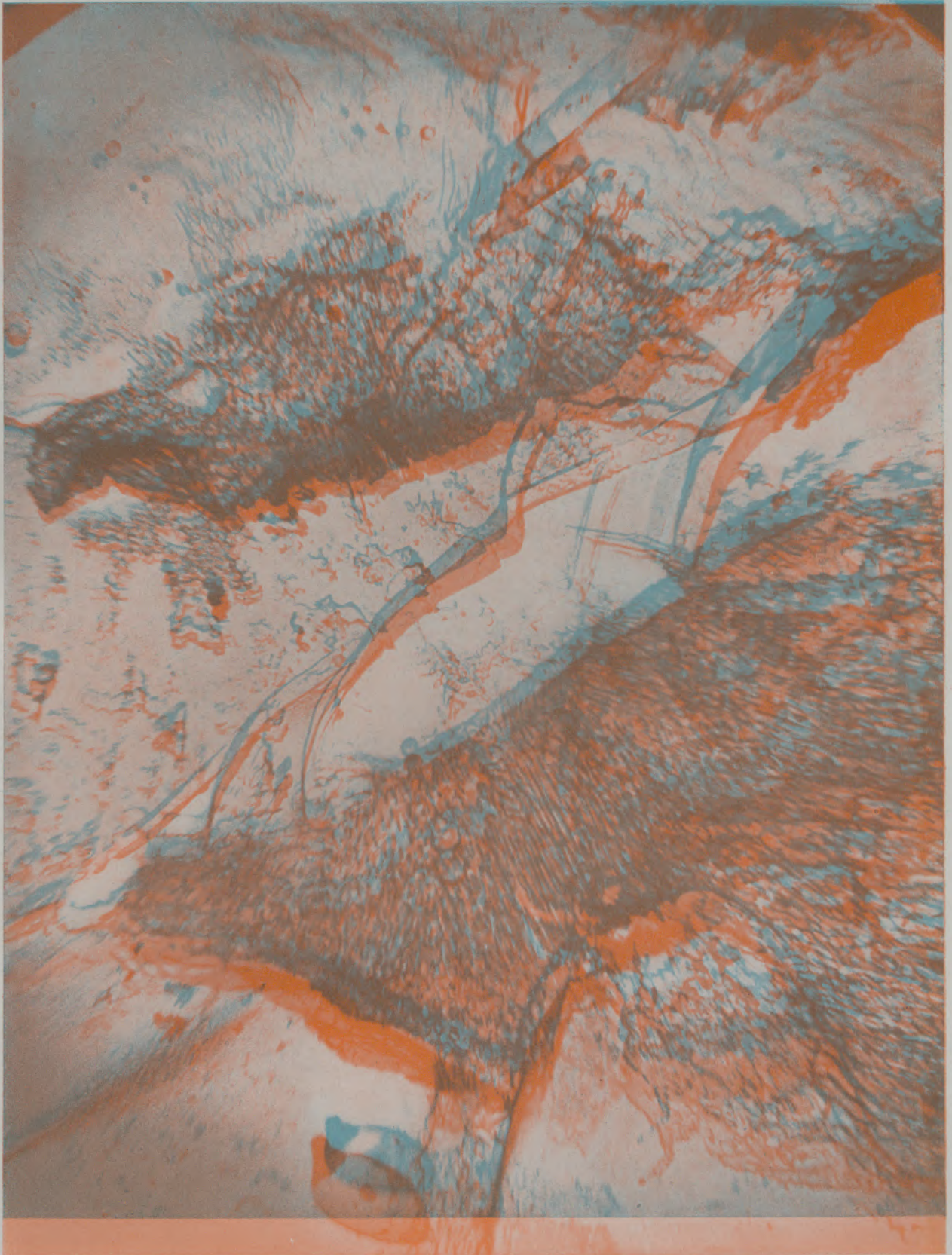


Abb. 10 (im Querformat betrachten)
Stereo-Übersichtsbild, 4000:1, wie Abb. 9, jedoch Fortsetzung

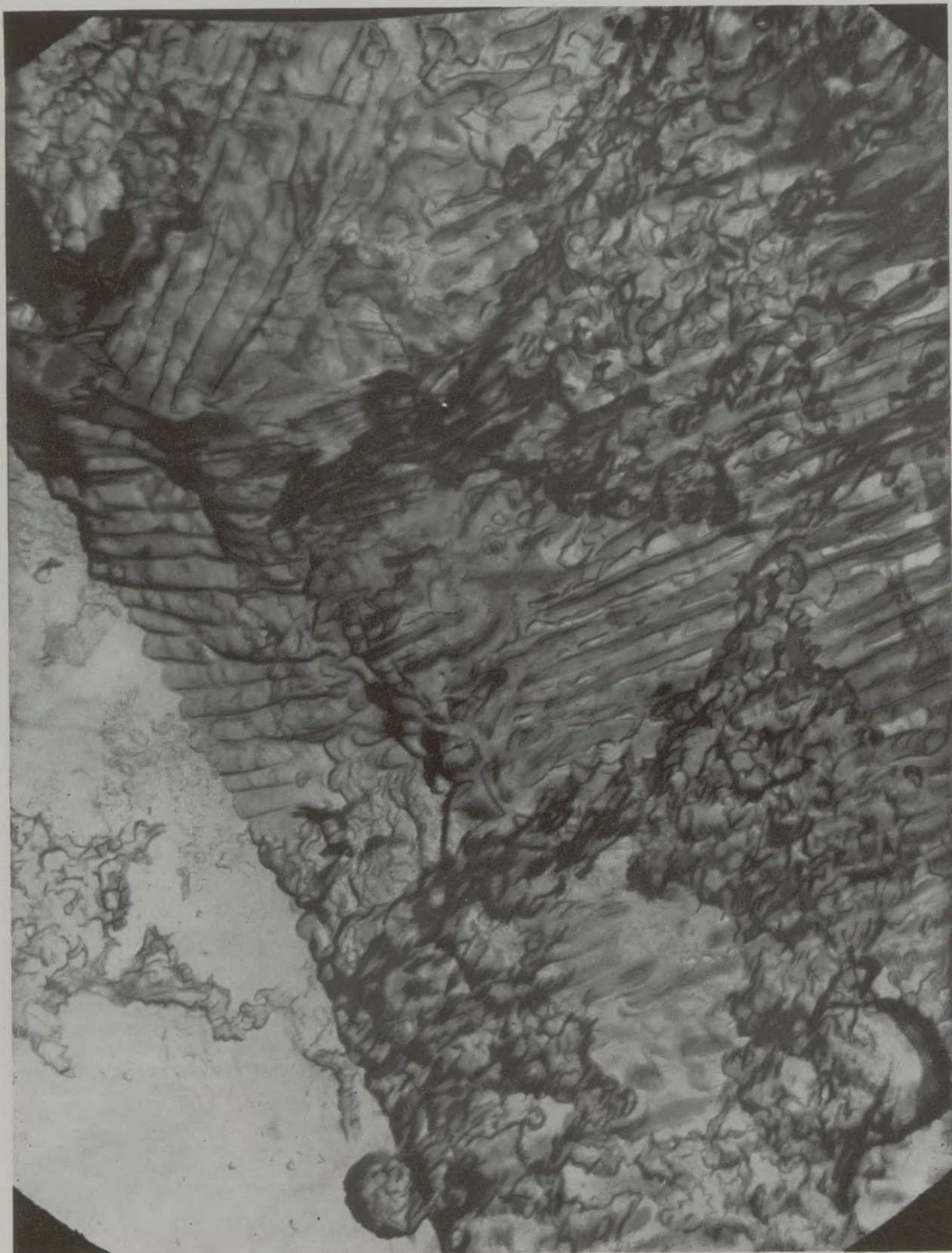


Abb. 11a

Normal-Teilbild, 17.000:1, aus Abb. 9, C-Umhüllung eines Perlitbereiches

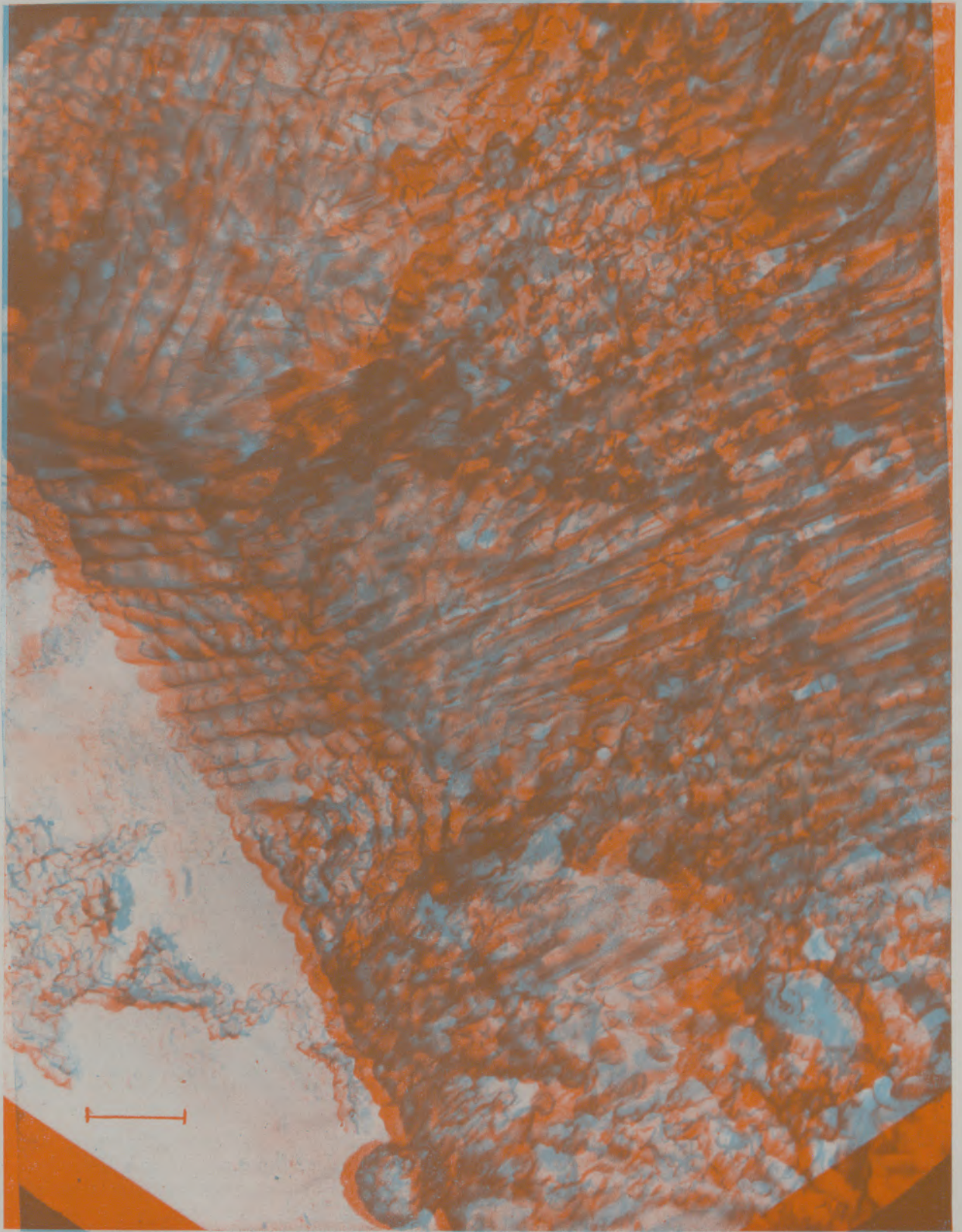


Abb. 11b

Stereo-Teilbild, 17.000:1, aus Abb. 9, die gleiche Stelle wie in Abb. 11a



Abb. 12

Stereo-Teilbild, 15.000:1, aus Abb. 10, Detaildarstellung des tropfenförmigen nichtmetallischen Einschlusses aus dessen C-Umhüllung die nichtmetallische Substanz teilweise herausgelöst wurde

Probe abzulösen, andererseits noch zusätzliche Lösungseffekte zu erzielen.

Im Folgenden werden die ersten Versuche der Anwendung dieses Verfahrens mit der Blickrichtung auf das Studium seiner Anwendbarkeit in der Praxis beschrieben.

Die ersten Versuche wurden an einem schweißbaren, hochfesten, trennbruchsicheren Großbaustahl (8) folgender Zusammensetzung durchgeführt: C 0,18, Mn 1,38, Si 0,46, P 0,020 %.

Der Stahl wurde im Sauerstoffkonverter hergestellt und in der Pfanne mit Al und Ti sonderdesoxydiert. Das Vergießen erfolgte in verkehrtkonischen Kokillen, mit Haube zu Blöcken, von 3,8 t Stückgewicht. Die Blöcke wurden in der üblichen Weise auf der Blockstraße auf Walzbrammen von 450x 150 mm ausgewalzt, verputzt und sodann gestürzt, auf Bleche von 30 mm Dicke weitergewalzt. Sämtliche Proben stammen aus den Blechen von 30 mm Dicke, in den schon früher genannten wärmebehandel-

ten Zuständen. Die hier gezeigten Bilder entstammen dem normalgeglühten Zustand.

Zur Herstellung der elektronenmikroskopischen Stereobilder wurde gemäß Abb. 5 folgendes Arbeitsverfahren angewendet:

Die üblicherweise vorgeschliffenen Proben wurden mit Diamantpaste fertiggpoliert und sodann mit alkoholischer Salpetersäure tiefgeätzt. Die Ätzdauer wurde variiert. Für die Gesamtdarstellung der Gefügebestandteile muß man je nach der Teilchengröße verschiedene Tiefenlagen unterhalb der Schlißfläche erfassen und kann diese in sehr einfacher Weise durch Veränderung einerseits der Konzentration der alkoholischen Salpetersäure, bzw. versuchsmäßig einfacher durch Veränderung der Ätzzeit bei immer gleich konzentriert gehaltener Säurekonzentration, erreichen. Eine Erfassung von Gefügebestandteilen, deren Teilchengröße beispielsweise um 1 Mikron liegt, würde es notwendig machen, Ätzflächen im Abstand von einem halben Mikron zu legen, damit Teilchen mit 1 Mikron Durchmesser in der ersten Ätzfläche entweder noch, oder in der zweiten Ätzfläche schon, erfaßt werden.

Die in dieser Arbeit gemachten Aufnahmen sollen vor allem die Arbeitsmethodik und ihre Möglichkeiten aufzeigen. Es wurden daher solche Ätzbedingungen gewählt, daß der Tiefe nach ein Bereich von im Mittel zwei Ferritkörnern erfaßt wurde. Die große Tiefenschärfe des Elektronenmikroskopes gestattet es, auch noch stärkere Tiefätzungen scharf abzubilden.

Nach Durchführung der Tiefätzung wurde der Schliff mit Kohlenstoff aus CH_4 allseitig bedeckt oder mit Kohlenstoff aus dem Lichtbogen bedampft, wobei gemäß der Methodik von Grasenick und Reiter durch entsprechende Bewegung der Proben eine völlige Umhüllung der Ätzoberfläche bzw. der aus dieser herausragenden, nicht abgeätzten Gefügebestandteile erzielt wurde.

In Abbildung 5 sind Tiefätzung und Umhüllung schematisch dargestellt. I zeigt die Probe im Querschnitt mit der ursprünglichen Schlißfläche, während II das Ergebnis der Tiefätzung wiedergibt. Durch die Tiefätzung wurden die Ferritkörner, und außerdem zum allergrößten Teil oder gänzlich der Ferrit, aus den Perlitbereichen herausgelöst. Da der Zementit des Perlits unangegriffen bleibt, und außerdem — wie aus den späteren Bildern ersichtlich — an einzelnen Stellen noch stoffliche Verbindungen zwischen der Ätzoberfläche und den nunmehr im wesentlichen durch den Zementit gebildeten Perlitbereichen bestehen, bleiben die Zementitlamellen des Perlits in ihrer ursprünglichen Form und Lagerichtung zur Gesamtprobe erhalten. Ähnlich würde z. B. ein Titan-Karbonitrid-Einschluß, der durch die Ätzung ebenfalls nicht angegriffen wird, aus der Ätzoberfläche herausragen, aber mit dieser noch so weit in Verbindung sein, daß er fixiert bleibt.

Über diese Ätzoberfläche wird jetzt die Kohlenstoffschicht III aufgedampft. Als nächster Schritt erfolgt nun ein Einritzen dieser Kohlenstoffschicht, wodurch sie in mehrere kleine Teile von je einigen mm^2

zerlegt wird. Durch die so hergestellten Ritze läßt man nun zum Zwecke des Abhebens der Kohlenstoffumhüllung ein Säuregemisch von konzentrierter HNO_3 - und HCl einwirken, welches den Kohlenstofffilm abtrennt und zum Aufschwimmen bringt, so daß er dann nach entsprechendem Waschen auf die Objektivenblenden des Elektronenmikroskopes aufgebracht werden kann. Durch die Wirkung des kräftigen Säuregemisches tritt zunächst eine weitere Ätzung und Auflösung der Ferritgrundmasse ein, wodurch das Abheben des Filmes überhaupt erst möglich wird. Daneben wird aber auch der Zementit des Perlits aufgelöst. Die Form der Zementitlamellen bleibt aber durch den Kohlenstofffilm völlig erhalten und läßt sich infolge der guten Elektronendurchlässigkeit des Filmes im Elektronenmikroskop ohne Schwierigkeiten abbilden. Im Elektronenmikroskop werden dann für die stereoskopische Darstellung zwei Aufnahmen mit verschiedener Neigung des Präparathalters hergestellt.

In Abb. 6 ist in 4000facher Vergrößerung ein Übersichtsbild gegeben, welches der schematischen Darstellung der Abb. 5 entspricht. Man erkennt die tiefgeätzten ferritischen Bereiche mit verschiedenen Aufruhungsgraden und einzelnen erhaltenen nichtmetallischen Einschlüssen, weiter perlitische Bereiche, deren räumliche Lage zum übrigen Gefüge sehr deutlich zu erkennen ist, und schließlich auch das Titan-Karbonitrid, welches von der Kohlenstoffumhüllung so weitgehend umfaßt worden war, daß es beim Ablösen im Film mit eingeschlossen blieb. Dieses Karbonitrid wird bekanntlich durch dieses Säuregemisch im Gegensatz zum Zementit des Perlits nicht angegriffen, ist also in seiner ursprünglichen Art und Form erhalten geblieben und kann daher im Elektronenmikroskop nur als Schattenbild erscheinen.

Aus der Abb. 6 kann man bereits erkennen, daß das angewendete Verfahren grundsätzlich durchaus geeignet ist, Form, Größe und Lage der verschiedenen Gefügebestandteile wiederzugeben. Durch die beim EIMi 100 mögliche Schärfentiefe bis zu mehreren Mikronen kann man damit schon mit einer einzigen Tiefätzung über verhältnismäßig große Tiefenbereiche Aufschlüsse über den Gefügebau erhalten.

Durch die bereits oben erwähnte Möglichkeit, Ätzungen mit verschiedenen Äztiefen anzuwenden, ist es durchaus möglich, ein beliebig genaues Bild über den Gefügebau zu erhalten, welches die Bestandteile bis zur Erfassungsgrenze des Elektronenmikroskopes, das sind heute Bereiche zwischen 10 bis 100 Å, der Größe, Form und Lage nach wiedergibt.

Es soll hier weiter darauf verwiesen werden, daß es nach dem bekannten Verfahren der Elektronen-sonde bzw. Feinstrahlbeugung durch die Anwendung mikroanalytischer Methoden durchaus möglich ist, auch den Feinbau und die Zusammensetzung der einzelnen Gefügebestandteile zu bestimmen (siehe Vorträge Koch bzw. Grasenick in diesem Heft).

In der Abb. 7 ist in 22.000facher Vergrößerung ein Teilbereich aus Abb. 6 wiedergegeben. Abb. 7a ist ein Normalbild, während Abb. 7b die Anaglyphendarstellung zeigt. Die Abbildungen zeigen einen

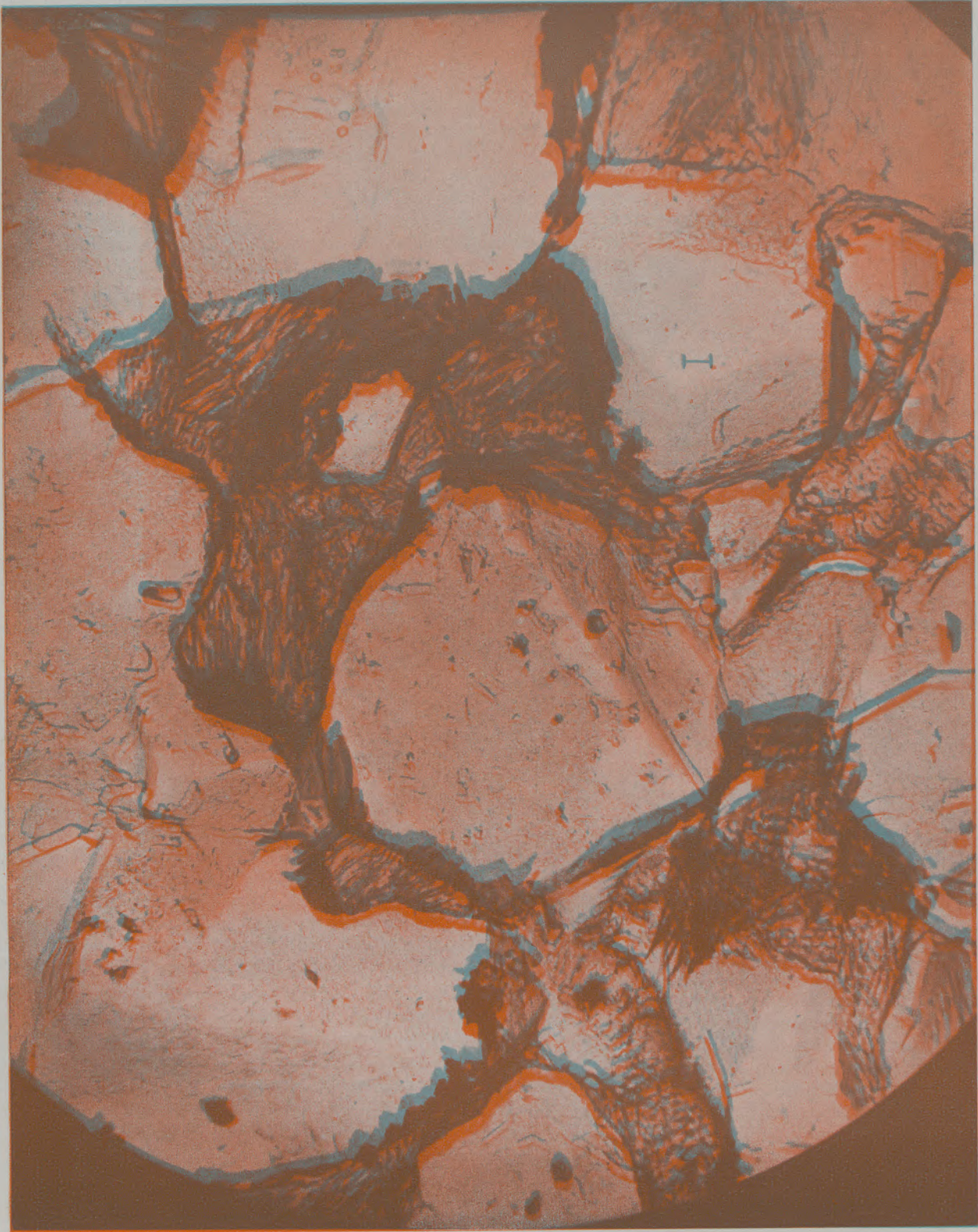


Abb. 13 (im Querformat betrachten)

Elektronenmikroskopisches Stereo-Übersichtsbild, 4000:1, einer dritten Stelle des Stahles 0.2 C, 1.4 Mn, 0.5 Si. C-Umhüllungsabdruck nach Grasenick-Reiter gemäß Schema Abb. 5. Besonders bemerkenswert ist die große Tiefenschärfe sowohl der Präparationsmethode als auch des elektronenmikroskopischen Bildes. Es kann ein Tiefenbereich über mehrere Korndurchmesser scharf erfaßt und abgebildet werden

Perlitbereich, aus welchem durch die Doppelsäureätzung offenbar noch nicht der gesamte Zementit entfernt wurde, so daß neben den gut durchstrahlbaren Kohlenstoffhüllen um den perlitischen Zementit auch noch Reste des letzteren verblieben sind und daher nur als Schattenbilder erscheinen. Außerdem erkennt man aus der Abb. 7, daß der perlitische Bereich ziemlich hoch über dem viel tiefer geätzten, hell erscheinenden Ferrit liegt.

In der Abb. 8 ist ebenfalls in 17.000facher Vergrößerung ein weiterer Teilbereich der Abb. 6 abgebildet. Auch hier ist Abb. 8a ein Normalbild und Abb. 8b das Anaglyphenbild. Man kann hier besonders deutlich den Aufbau und die Lage eines ganz oben liegenden Perlitbandes feststellen. Weiter erkennt man die tiefer nach unten führenden, steil abfallenden Ätzoberflächen von Ferritkörnern und schließlich ganz in der Tiefe eine durch die Ätzung aufgerauhte Ferritoberfläche mit einem kleinen, erhalten gebliebenen, offenbar nichtmetallischen Einschlus, der weder durch die Salpetersäure-Tiefätzung, noch durch die doppelsäure Ablöseätzung angegriffen worden ist.

Ein besonders klares Bild über die Möglichkeiten, einzelne Gefügebestandteile ihrer Größe, Form und Lage nach wiederzugeben, ist in den folgenden Abb. 9 (4000fach), 10 (4000fach) und 11 (17.000fach) gegeben. Die Herstellung des Schliffes, des Kohlenstoffabdruckes sowie der Ätzung, erfolgte in ganz gleicher Weise wie bei dem vorher beschriebenen Beispiel. Das Übersichtsbild 9 in 4000facher Vergrößerung zeigt grundsätzlich ein ähnliches Gefüge wie die Abb. 6, nämlich tiefgeätzte Ferritkörner, hier mit etwas mehr nichtmetallischen Einschlüssen. Perlitbereiche und außerdem am Bildrand ein tropfenförmiges Gebilde, das schon durch seine Form darauf hinweist, daß es ein nichtmetallischer Gefügebestandteil ist.

In der Abb. 10 wird ein etwas anderer Ausschnitt aus dem Gefüge gezeigt, weil hier die neben dem tropfenförmigen Gebilde in größerer Zahl vorhandenen, offenbar nichtmetallischen Einschlüsse an der Ferritkornätzfläche besonders schön sichtbar werden.

Abb. 11a als Normalbild und Abb. 11b als Anaglyphenbild geben, 17.000fach vergrößert, einen Ausschnitt aus Abb. 9 wieder. Die Verhältnisse bei der Abb. 11 entsprechen grundsätzlich den bei Abb. 7 (ebenfalls 22.000:1) beschriebenen.

Die Abb. 12 (15.000fach) gestattet nur einerseits eine nähere Kennzeichnung des tropfenförmigen Einschlusses und gibt andererseits über die Leistungsfähigkeit des verwendeten Verfahrens nach Grasenick und Reiter besonders gute Aufschlüsse. Es liegt hier ein offenbar nichtmetallischer Einschlus vor, der — ähnlich wie in Abb. 6 — das Titan-Karbonitrid bei der Tiefätzung mit alkoholischer Salpetersäure bloßgelegt, aber nicht angegriffen worden war und mit der Unterlage noch verhaftet blieb. Nach der Umhüllung mit Kohlenstoff wurde bei der Ablöseätzung mit dem von konzentrierter Salpetersäure und Salzsäure, deren Ionen die poröse Kohlenstoffumhüllungsschichte

natürlich durchdringen können, der größere Teil des tropfenförmigen Einschlusses herausgelöst. Nur an zwei Stellen, nämlich in der Mitte und auf der einen Seite, wo dieser Gefügebestandteil mit der Grundmasse in Verbindung geblieben war, ist noch ein Teil seiner Substanz ungelöst geblieben. Die Kohlenstoffumhüllung gibt nicht nur die gesamte Größe, Form und Lage des Einschlusses wieder, sondern gestattet sogar eine Beobachtung der unterhalb liegenden primären Tiefätzfläche des Ferritkornes.

Selbstverständlich ist es möglich, durch Anwendung verschiedener spezifischer Lösungsmittel einzelne Teile eines solchen Einschlusses aus der Kohlenstoffhülle hintereinander herauszulösen und einer Analyse zuzuführen. Im vorliegenden Falle würde man die zwei noch nicht gelösten Bestandteile des Einschlusses, welche infolge ihrer Undurchdringbarkeit für die Elektronen wieder als Schattenbilder erscheinen, mikroanalytisch ohne weiteres bestimmen können.

Abb. 13 (4000fach) zeigt zum Abschluß an einem besonders klaren Beispiel nochmals die Möglichkeiten auf, die vor allem auch in der erzielbaren Tiefenschärfe der EIMi-Aufnahmen liegen.

Die Probe wurde in gleicher Weise, wie die für Abb. 12 vorbereitet, geätzt und aufgenommen.

Man erkennt neben den schon bei den anderen Abbildungen besprochenen Einzelheiten, vor allem an mehreren Stellen die C-Umhüllungen von Karbidplatten, welche senkrecht zur Bildebene stehen und offenbar die benachbarten Ferritkörner über große Teile der Korngrenzen voneinander getrennt hatten.

Weiter kann man teils am Grunde, teils an den Wänden der ausgeätzten Ferritkörner eine größere Zahl von NMI feststellen, deren Identifizierung mit Feinstrahlbeugung möglich wäre, sofern das angewendete Ätzmittel geeignet gewählt wird, d. h. nur die metallische Grundmasse angreift, nicht aber auch die NMI aus den C-Hüllen löst.

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und Ermittlung der Cs-Werte hat Herr F. Kubik durchgeführt. Für seine Mitarbeit sei auch ihm an dieser Stelle gedankt.

Zusammenfassung

Die Weiterentwicklung metallischer Werkstoffe kann, wie in der vorliegenden Arbeit am Beispiel von Großbaustählen gezeigt wurde, nur dann erfolgreich in Angriff genommen werden, wenn außer den bisher verwendeten Untersuchungsverfahren, neue Verfahren und Methoden angewendet werden, wobei besonders die sinngemäße, gemeinsame Anwendung erfolgversprechend ist. Für das Stahlgebiet ist die Anwendung von Isolierungsverfahren, elektronenmikroskopischen Untersuchungen und eine Kennzeichnung der mechanischen Eigenschaften nach neuen Gesichtspunkten, eine der möglichen aussichtsreichen Kombinationen.

Summary

Ulterior development of metallic construction material — as shown in the present treatise regarding structural steels — can be successfully set about only if new methods and principles of research are applied, besides the methods in use to-day. Their simultaneous, logical application would appear most

promising. Regarding steel, the application of the method of isolation, examination by the electron microscope and a novel classification of the physical properties according to new points of view would seem to open wide and promising perspectives.

Résumé

Ainsi que l'exposé ci-dessus le montre à l'exemple des aciers de construction d'ouvrages, le développement ultérieur de l'utilisation industrielle des métaux ne peut être entrepris avec succès que si outre les procédés d'investigation employés jusqu'à présent, de nouveaux procédés et méthodes sont appliqués, étant bien entendu que seul une application judicieuse et

combinée est génératrice de succès. Dans le domaine de l'acier, l'application de procédés d'isolation, des investigations au moyen du microscope électronique et une classification des propriétés mécaniques selon de nouveaux points de vue est une des possibilités de combinaisons pleines de promesses.

Literaturverzeichnis

1. Klinger, P., u. W. Koch, „Beiträge zur metallkundlichen Analyse“, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1949.
2. Koch, W., dieses Heft, S. 679.
3. Sprödbbruchkolloquium, Radex-Rundschau, Heft 4/5, 1953.
4. Slattenschek, A., Radex-Rundschau, Heft 4/5, 1953, S. 196.
5. Keil, O. v., R. Mitsche, A. Legat u. H. Trenkler, Archiv Eisenhüttenwesen 7, 1933/34, S. 579.
6. Mitsche, R., u. A. Legat, Berg- u. Hüttenm. Monatshefte, Bd. 87, 1939, S. 210.
7. Legat, A., u. A. Nöstelthaller, Härtereitechnische Mitteilungen, Bd. 8, 1952, Heft 1, S. 9.
8. Mitsche, R., u. A. Legat, Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 1652.
9. Rose, A., u. W. Straßburg, Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 976.
10. Grasenick, F., Radex-Rundschau, Heft 4/5, 1956, S. 226.

Untersuchungen über den Anlaßvorgang niedriglegierter Werkzeugstähle mit etwa 1 % C

Von H. Krainer, K. Ebner, E. Krainer, M. Storek, Kapfenberg

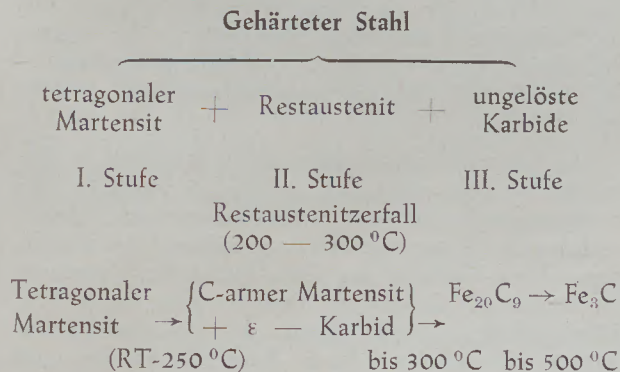
(Nach einer Schrifttumsübersicht über das Anlassen von Werkzeugstählen werden Untersuchungen über das Anlaßverhalten an drei Stählen mit a) 1 % C, 1,5 % Cr b) 1,45 % C, 1,5 % Cr und 0,1 % V, sowie c) 1 % C, 1 % Cr und 1,5 % W nach üblicher Härtung durchgeführt; der Anlaßvorgang wird auf Grund von Härtmessungen, Längenänderungen, magnetischen Untersuchungen, Karbidisierungen, Röntgenfeinstruktur- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen gedeutet.)

(A bibliography regarding the tempering of tool steels is followed by an investigation regarding the behaviour during tempering of three brands of steel after standard hardening, namely: a) 1 % C, 1,5 % Cr, b) 1,45 % C, 1,5 % Cr and 0,1 % V and c) 1 % C, 1 % Cr and 1,5 % W. Tempering is investigated by testing the hardness, measuring the variations in length, by magnetic investigation, isolation of carbides, examination of microstructure by radiology and by means of the electronic microscope.)

(Résumé bibliographique sur le traitement thermique des aciers à outils; examen du comportement de trois types d'acier à a) 1 % C, 1,5 % Cr; b) 1,45 % C, 1,5 % Cr et 0,1 % V et c) 1 % C, 1 % Cr et 1,5 % W après une trempe habituelle; l'examen du processus de l'adoucissement à l'aide du mesurage de la dureté, de la dilatation linéaire, isolation des carbures; examens magnétiques, radiographiques et au microscope électronique.)

1. Schrifttumsübersicht

Der Anlaßvorgang von gehärteten unlegierten Stählen war besonders in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen über die kürzlich Kehsin Kuo (1) zusammenfassend berichtete. An Hand der eintretenden Gefügeänderungen kann man ihn nach unterem Schema in drei, bei legierten Stählen in vier Anlaßstufen unterteilen, was auch von S. Epstein (2), sowie J. N. Bogatshev und V. G. Permiakov (3) aus der Änderung der physikalischen Eigenschaften durch das Anlassen vorgenommen wurde.



Vorausgesetzt, daß das Abschrecken aus der Härte-temperatur genügend rasch erfolgt, so daß Umwandlungen in der Perlit- bzw. Zwischenstufe unterdrückt wurden, besteht der gehärtete Stahl aus tetragonalem Martensit, Restaustenit und ungelösten Karbiden. Die bis vor kurzem oft gebrauchte Vorstellung, daß der tetragonale Martensit in der sogenannten ersten Anlaßstufe in kubischen Martensit, der den Kohlenstoff noch im wesentlichen in Lösung enthält, umgewandelt wird, stieß wiederholt auf Bedenken. Durch Ergebnisse neuerer Untersuchungen wird diese Anschauung eindeutig widerlegt. Danach wird der Kohlenstoff in diesem Anlaßbereich bereits in Form eines Übergangskarbides ausgeschieden und der tetragonale

Martensit wird kohlenstoffärmer. So erwähnen erstmalig 1940 M. Arbutov und G. V. Kurdjumov (4) auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die Anwesenheit eines „Tiefemperaturkarbides“ Fe_xC nach Anlassen von gehärtetem Stahl unterhalb 300 °C, obwohl diese Möglichkeit bereits 1933 von G. Naeser (5) und 1934 von G. Hägg (6) in Erwägung gezogen wurde. G. Kurdjumov und L. Lysak (7) konnten an Martensiteinkristallen mit 1,4 % Kohlenstoff nach Anlassen in der ersten Anlaßstufe noch eine deutliche Tetragonalität des Martensits feststellen. Da der Kohlenstoffgehalt dieses Martensits mit 0,3 % Kohlenstoff nur mehr einen Bruchteil des Kohlenstoffs des nicht angelassenen Martensits beträgt, (bei einem Stahl mit 1 % Kohlenstoff 0,25 % Kohlenstoff) kamen sie zu dem Schluß, daß ein kubischer Martensit, wie er von K. Honda (8) und anderen angegeben wurde, in angelassenem Stahl nicht vorliegt. An vielkristallinen Proben konnte diese Tetragonalität wegen der Überdeckung durch die verbreiteten Interferenzlinien allerdings nicht beobachtet werden. Bestimmungen des nach dem Anlassen im Martensit verbliebenen Kohlenstoffs in einem Stahl mit 1,07 % Kohlenstoff, 0,15 % Silicium und 0,25 % Mangan von H. Krainer (9) ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit den an Martensiteinkristallen gefundenen Kohlenstoffgehalte für den angelassenen Martensit lagen nur etwas höher als die Werte von G. Kurdjumov und L. Lysak.

B. L. Averbach und M. Cohen (10) bestimmen den Kohlenstoff im Martensit aus Volumsänderungen und erhalten widersprechend zu diesen Ergebnissen mit steigender Anlaßtemperatur höhere Kohlenstoffgehalte im Martensit, was jedoch wenig wahrscheinlich ist. Ebenfalls an Martensiteinkristallen stellen später C. S. Roberts, B. L. Averbach und M. Cohen (11), D. R. Curry und K. H. Jack (12), einen ähnlichen Zersetzungsmechanismus fest. Sie kommen zur Annahme, daß sich das ε-Karbid mit dem kohlenstoff-

armen Martensit in metastabilem Gleichgewicht befindet, da sich beide aus dem ursprünglichem Martensit ausbilden. Bis zu einer bestimmten Anlaßtemperatur scheint der Grenzkohlenstoffgehalt des an Kohlenstoff verarmten Martensits vom Kohlenstoffgehalt des Stahles unabhängig zu sein. So fand man z. B. bei Anlaßtemperaturen zwischen 100 bis 120 °C für Stähle mit Kohlenstoffgehalten von 0,78 bis 1,43 % Kohlenstoffgehalte von 0,25 bis 0,32 % im Martensit gelöst.

An einem Stahl mit 0,9 % Kohlenstoff, 0,15 % Silizium und 0,0056 % Stickstoff fanden R. D. Heidenreich, L. Sturkey und H. L. Woods (13) nach Anlassen bei 200 °C ein Karbid mit dicht gepackter hexagonaler Struktur, isomorph mit ϵ -Eisennitrid, welches bei 300 °C in den orthorhombischen Zementit übergeht; sie stellten die Schlußfolgerung auf, daß das hexagonale ϵ -Eisenkarbid mit dem von Arbutov und Kurdjumov festgestellten „Tiefemperaturkarbid“ identisch sein könne. K. H. Jack (14) findet bei einem Stahl mit 1,57 % Kohlenstoff nach dem Anlassen bei 300 °C ein hexagonales Karbid mit den Zellenabmessungen $a = 2,73$ kX, $c = 4,33$ kX, $c/a = 1,58$. Wegen der gleichen Struktur zum ϵ -Eisennitrid bezeichnet er es als ϵ -Eisenkarbid. Nach Untersuchungen von H. Krainer (9) konnten obige Ergebnisse bestätigt werden und das ϵ -Karbid dürfte danach als typische Einlagerungsverbindung Zusammensetzungen zwischen Fe_2C und Fe_3C aufweisen. Von C. S. Roberts, B. L. Averbach und M. Cohen (15) wird die Zusammensetzung abweichend von der Formel Fe_3C in Richtung kohlenstoffreicherer Eisenkarbide mit z. B. $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ angegeben. Das gestörte Martensitgitter könne hierbei 0,25 % Kohlenstoff im Quasigleichgewicht mit dem ϵ -Karbid festhalten. Demnach würde es bei Stählen mit weniger als 0,25 % Kohlenstoff zu keiner Ausscheidung von ϵ -Karbid kommen können. G. Folke und E. Nygren (16) konnten in Stählen mit 0,15 bis 1,42 % Kohlenstoff das ϵ -Karbid mit Sicherheit in Stählen mit 0,39 % Kohlenstoff und darüber, mit Wahrscheinlichkeit bei einem Stahl mit 0,29 % Kohlenstoff, nicht aber bei einem Stahl mit 0,15 % Kohlenstoff, feststellen.

Dies wird von R. M. Fisher (17) und L. J. Klinger, W. J. Barnett, R. P. Frohberg und A. R. Troiano (18) sowie F. W. C. Boswell und R. Cunningham (19) für einen Stahl mit 0,20 % Kohlenstoff bestätigt. Auf eine Zusammensetzung des ϵ -Karbides von $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ schloß aus Änderungen der Längeneinheit ebenfalls B. C. S. Lement (20). L. J. E. Hofer, E. M. Cohn und W. C. Peebles (21) ist es gelungen das ϵ -Eisenkarbid durch Aufkohlung von Eisenpulver mit Kohlenmonoxyd synthetisch herzustellen. Auch in der niedrigeren Zwischenstufe und nach Alterung kohlenstoffarmer Stähle wurden von mehreren Verfassern ϵ -Eisenkarbidausscheidungen beobachtet. Von anderen Forschern konnte dieses Karbid auch auf thermomagnetischem Wege nachgewiesen werden. M. Arbutov (22) untersuchte elektrolytisch extrahierte Karbide aus Stahlproben, die bei 200 °C und darüber angelassen wurden, konnte jedoch nur Fe_3C nachweisen, da sich die äußerst kleinen Karbide bei der elektrolytischen Isolierung wahrscheinlich zersetzen.

Der nach dem Härten im Stahl verbliebene Restaustenit kann sowohl durch Vermessung der integralen Intensität der Austenitlinien als auch auf magnetischem Wege bestimmt werden. Im Restaustenit können beträchtliche Abweichungen im Kohlenstoffgehalt beobachtet werden. In der zweiten Anlaßstufe (etwa 200 bis 300 °C) wandelt sich der Restaustenit in der Zwischenstufe in Karbid und Ferrit um. Dieser Vorgang ist von den Umwandlungen in der ersten und dritten Anlaßstufe unabhängig. Im Gegensatz zu den Umwandlungen in der 1. und 3. Stufe, die mit Volumsverminderung verbunden sind, sind Volumszunahmen festzustellen. Die zweite Anlaßstufe kann sich in weiteren Bereichen mit der ersten und dritten überdecken.

Bei Temperaturen zwischen etwa 260 und 360 °C der dritten Anlaßstufe beginnt die Bildung von Zementit Fe_3C . Die Ausscheidung kann bei langen Anlaßzeiten bereits bei tieferen Temperaturen einsetzen, wodurch es auch zu einer Überschneidung der ersten und dritten Anlaßstufe in ihrer Temperaturlage kommen kann. B. S. Lement, B. L. Averbach und M. Cohen (23) nehmen folgenden Mechanismus für die Zementitbildung an. Das ϵ -Karbid könne sich sowohl unmittelbar in Zementit umwandeln, es könne aber auch wieder in Ferrit gelöst werden, und scheide sich aus diesem, zusammen mit dem vorher noch gelöst gebliebenen Kohlenstoff, als Zementit aus.

A. Bagaryatskii (24) studierte, ermutigt durch Untersuchungen von I. Isaitshev und M. P. Arbutov (22), die Orientierungsbeziehungen zwischen Zementit und Martensit. Röntgenographische Untersuchungen bestätigen das Auftreten von ϵ -Karbid in der ersten Anlaßstufe; der Zementit bildet sich aus dem an Kohlenstoff verarmten Martensit in der dritten Anlaßstufe, das ϵ -Karbid tritt als Übergangsphase — wie K. H. Jack (14) dies vorgeschlagen hat — nicht auf.

Der Umwandlungsvorgang des ϵ -Karbides in Zementit ist noch nicht ganz geklärt. So wird bei der röntgenographischen und thermomagnetischen Untersuchung der Martensitzersetzung während der Zersetzung des ϵ -Karbides der Curie-Punkt des Zementits zu 50 bis 60 °C höheren Temperaturen verschoben. Diese, durch eine Erhöhung der Anlaßtemperatur wieder schwächer werdende Anomalie konnte auch schon an kaltverformten Stählen, nicht aber an reinem Eisen, festgestellt werden.

J. Crangle und W. Sucksmith (25) nehmen an, daß sich ein Eisenperkarbid Fe_{20}C_9 als Zwischenprodukt zwischen ϵ -Karbid und Zementit ausbilde. Dieses Eisenperkarbid wurde erstmalig von G. Hägg (26) röntgenographisch gefunden. Die komplizierte Struktur dieses Karbides ist bis heute noch nicht genau bekannt. Der Curie-Punkt wird von verschiedenen Verfassern mit 247 °C, 265 °C und 270 °C angeführt. Die Temperatur des magnetischen Überganges einer Mischung von Fe_{20}C_9 und Zementit liegt zwischen den beiden Curie-Punkten dieser Karbide, das heißt zwischen 210 °C und 270 °C. Die starke magnetische Intensität dieser Karbide erklärt sich aus dem hohen

Kohlenstoffgehalt, der zu einer Verminderung des Karbid- und Erhöhung des Ferritgehaltes führt. Nach K. H. Jack (27) sind für das Zwischenprodukt neben Fe_3C noch Eisenperkarbid Fe_{20}C_9 und Eisen-subkarbid Fe_2C möglich. Das Vorliegen von Eisenperkarbid Fe_{20}C_9 wird durch Untersuchungsergebnisse an synthetischen Eisenkarbiden von L. J. E. Hofer, E. M. Cohn und W. C. Peebles (21) bestärkt. Danach bilde sich aus dem ϵ -Karbid bis 300°C das Hägg-Karbid Fe_{20}C_9 , welches wiederum bei Temperaturen bis 500°C in Zementit übergehe. Nach einer anderen Arbeit von L. J. E. Hofer und E. M. Cohn (28) kann sich das ϵ -Karbid bei 470°C direkt zu Zementit zersetzen, während in Abwesenheit von reinem Eisen die Zersetzung des ϵ -Karbides bereits bei 260°C eintritt. Für die Umwandlung des Eisenperkarbides zu Zementit bei gleicher Temperatur werden jedoch längere Zeiten benötigt.

Die Anwesenheit von Eisenperkarbid im Stahl wird von K. H. Jack (29) angezweifelt, da dieses bei angelassenen Stählen noch nicht nachgewiesen worden sei. Zur Erklärung der großen magnetischen Intensität dieses Karbides müßte das Karbid bei Temperaturen von 500°C noch beständig sein.

Der als Endpunkt aus dem ϵ -Karbid gebildete Zementit Fe_3C liegt, wie verschiedene elektronenoptische Untersuchungen gezeigt haben, in Form dünner langgestreckter Stäbchen oder Plättchen vor (30), die bei längeren Anlaßzeiten und mit steigender Anlaßtemperatur zu koagulieren beginnen.

2. Eigene Versuche

Aus den bisher bekannten kann man noch keine hinreichenden Aussagen über das Anlaßverfahren legierter Werkzeugstähle machen. Zum Teil sind die veröffentlichten Untersuchungen an Stählen gemacht worden, die bei stark erhöhten Temperaturen austenitisiert wurden. Diese Maßnahme hat wohl den Vorteil, daß in der Matrix ungelöste Karbide nicht mehr anzutreffen sind, aber den Nachteil, daß der Zustand so behandelter Stähle mit dem der üblich verwendeten nicht übereinstimmt.

Deshalb wurden Versuche an drei vielverwendeten ölhärtbaren Werkzeugstählen nach üblicher Härtung vorgenommen. Bei diesen Anlaßversuchen wurden Härte-, Längenänderungs-, magnetische, Feingefüge-, Karbidisolierungs-, Röntgen- und elektronenoptische Untersuchungen durchgeführt.

Versuchsdurchführung

Die Analysen und angewendeten Härtetemperaturen der untersuchten Werkzeugstähle sind in Tab. 1 wiedergegeben. Je Stahlqualität lagen zwei Schmelzen der laufenden Stahlwerkserzeugung in Schmiedestangen von qudr. 20 mm vor. Nach Weichglühung des Stangenmaterials wurden Proben in der Länge von 50 mm abgelängt und auf etwa 16 mm vorgehobelt. Die Härtetemperaturen der Stähle betrug für Stahl 1 850°C , für Stahl 2 870°C und für Stahl 3 830°C ; Härtemittel war Öl. Nach der Härtung wurden die Proben auf qudr. 15 mm überschleift und die Rockwellhärte abgenommen. Die Anlaßbehandlung erfolgte bei Temperaturen von 150 bis 700°C in Temperaturabständen von 50°C in Öl, Salzbad und Luftumwälzofen. Für die Anlaßzeiten von 15 Minuten bis 4 Stunden wurden je Anlaßtemperatur und -zeit jeweils neue Proben genommen. Die nach dem Anlassen ermittelten Rc-Härten wurden aus dem Mittel von vier Härteeindrücken gebildet. Nach der Härtung und nach dem Anlassen wurden an den Stirnseiten der Proben mit einem Optimeter die Längenänderungen abgenommen.

Die für die einzelnen Stähle aus zwei Chargen experimentell durch Härtemessungen ermittelten zeitabhängigen Anlaßkurven wurden auch nach den von J. H. Hollomon und L. D. Jaffe (31) und M. Bauser (32) vorgeschlagenen Parametern zu Anlaßhauptkurven, in denen der Einfluß der Temperatur und Zeit in einer Kurve zusammengefaßt ist, ausgewertet.

Nach den Angaben dieser Verfasser ist die Rc-Härte nach dem Anlassen, vorausgesetzt, daß ihre Änderung durch Diffusionsvorgänge bedingt ist, eine Funktion des aus der Anlaßzeit t in Stunden und

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung und Abschreckbehandlung der untersuchten Stähle

Stahl Nr.	DIN-Bezeichnung 17006	C	Si	Mn	S	P	Cr	W	V	Härte- temperatur
1	100 Cr 6	0.99	0.30	0.36	0.006	0.009	1.48			850°Ö
	100 Cr 6	0.98	0.35	0.40	0.010	0.013	1.43			850°Ö
2	145 Cr 6	1.48	0.19	0.37	0.016	0.011	1.42		0.15	870°Ö
	145 Cr 6	1.46	0.15	0.39	0.010	0.025	1.56		0.13	870°Ö
3	105 W Cr 6	1.06	0.32	0.86	0.006	0.013	1.09	1.42		830°C
	105 W Cr 6	0.92	0.25	0.98	0.009	0.017	1.04	1.49		830°C

Anlaßtemperatur in °K über einen Festwert C gebildeten Parameters

nach Hollomon und Jaffe:

$$P_1 = T (C_1 - \log t)$$

bzw.

nach Bauser:

$$P_2 = \frac{C_2}{T} - \log t$$

Diese Auswertung von Hollomon und Jaffe, sowie Bauser sollte zeigen, welchen der beiden Verfahren

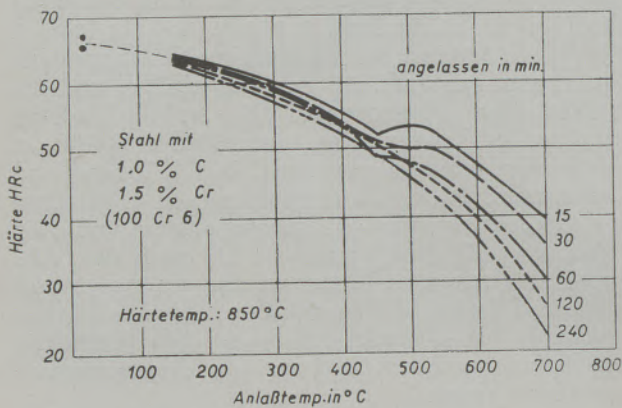


Abb. 1
Anlaßverhalten

von der praktischen Seite gesehen, der Vorzug gegeben werden sollte.

Ergebnisse der Härtemessungen

Abb. 1 (21 N 241) zeigt für den Stahl 1 mit etwa 1,00 % Kohlenstoff und 1,45 % Chrom, die Rc-Härte in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur und Anlaßzeit von 15 Minuten bis 4 Stunden. Im Temperaturbereich der ersten 3 Anlaßstufen verliert der Martensit durch Karbidausscheidungen und damit Kohlenstoffverarmung mit zunehmender Temperatur und Zeit stetig an Härte. Ein Anstieg der Härte durch Restaustenitzersetzung in der zweiten Anlaßstufe, d. h. zwischen 200 und 300 °C, wurde mit der angewendeten Härtemessung nicht erfaßt. A. Pomp und A. Krusch (33) konnten allerdings mit Vickershärte einen kleinen Einfluß der Restaustenitzersetzung beobachten. Im Gebiet der vierten Anlaßstufe kommt es, man würde annehmen durch Sonderkarbidausscheidungen, zu einer leichten Härtesteigerung zwischen 450 °C und 550 °C. Die namentlich bei kurzen Anlaßzeiten in diesem Temperaturgebiet zu beobachtende Härtesteigerung wird mit zunehmender Anlaßdauer zu niedrigeren Temperaturen verschoben und abgeschwächt, um nach zwei Stunden zu verschwinden. Mit weitersteigenden Temperaturen ballen sich die

Karbide zusammen und längere Anlaßzeiten wirken in Richtung eines verstärkten Härteabfalles.

In den Abb. 2 (71 N 245) und 3 (71 N 246) sind die Anlaßhauptkurven für den Stahl 1 für die beiden Parameterformen gegenübergestellt. Die Konstanten C_1 und C_2 wurden für zwei Anlaßtemperaturbereiche getrennt berechnet. Aus den Anlaßhauptkurven erkennt man, daß die Parameterbeziehung, je nach Wahl der berechneten Konstantenwerte, vornehmlich für einen, das heißt entweder niedrigen oder höheren Anlaßtemperaturbereich zutrifft. Die Anwendbarkeit der Parameterbeziehung ist somit gegeben, falls man für die einzelnen Anlaßbereiche getrennt entsprechende Festwerte einsetzt.

Die Ergebnisse der Längenänderungsmessung nach Anlassen des gehärteten Stahles 1 sind aus Abb. 4 (71 N 235) zu entnehmen. In dieser Abb. sind die Meßergebnisse der Proben, die verschiedenen Anlaßzeiten ausgesetzt waren, zu einem Streuband zusammengefaßt; erst bei Anlaßtemperaturen oberhalb 400 °C ist der Zeiteinfluß genügend groß, um nicht von den Meßstreuungen überdeckt zu werden. In diesem Bereich entsprechen den größten Verkürzungen die längeren Anlaßzeiten. Auf die aus röntgenographisch ermittelten Daten für eine Anlaßzeit von einer Stunde berechnete Kurve wird später eingegangen werden. Im Bereich der ersten Anlaßstufe bis zu 150 °C findet man eine mit steigender Anlaßzeit

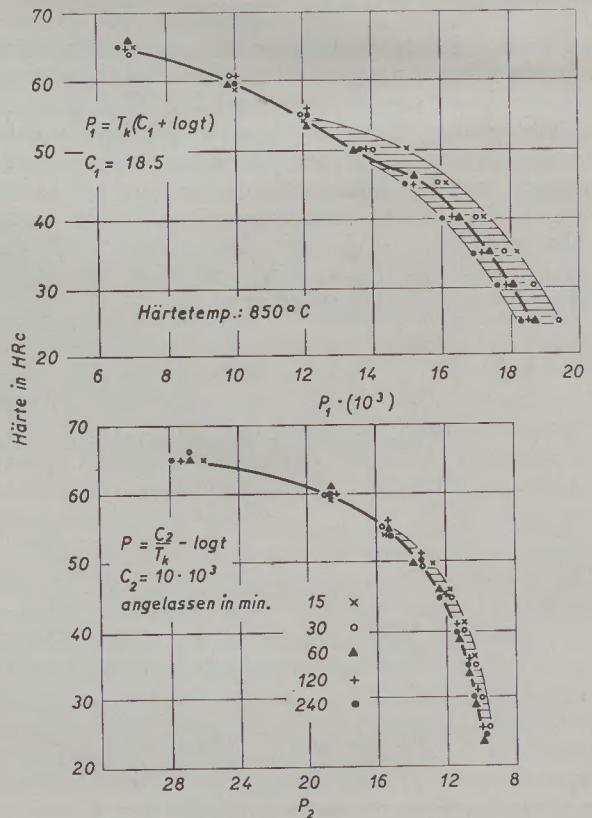


Abb. 2

Anlaßhauptkurven von Stahl mit 1,0% C, 1,5% Cr, (100 Cr 6)

stärker werdende Längenabnahme. Die Restaustenitzersetzung beginnt oberhalb 150 °C und führt zu einer Längenzunahme mit einem Ausdehnungsmaximum bei etwa 250 °C, ohne jedoch die Länge des gehärteten Zustandes wieder zu erreichen. Im Anlaßbereich zwischen 250 und 400 °C, der dritten Anlaßstufe, setzt ein steiler Längenabfall ein, der bei höheren Anlaßtemperaturen abflacht.

Abb. 5 (71 N 240) zeigt das Anlaßverhalten von Stahl 2 mit etwa 1,45 % Kohlenstoff, 1,5 % Chrom und 0,1 % Vanadin. Der Härteverlauf in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur und -zeit gleicht

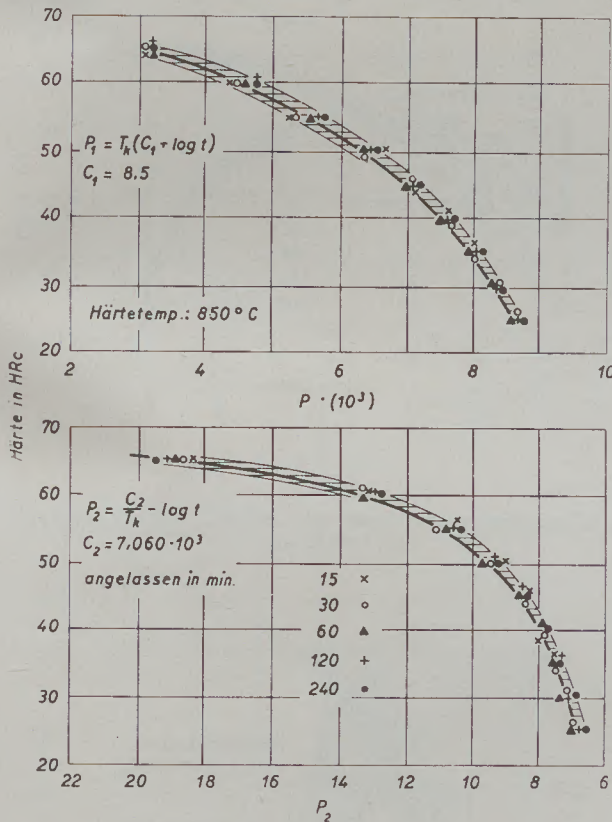


Abb. 3

Anlaßhauptkurven von Stahl mit 1,0% C, 1,5% Cr (100 Cr 6)

grundsätzlich dem von Stahl 1, jedoch ist bei höheren Anlaßtemperaturen der Einfluß der Zeit viel ausgeprägter, bei kürzeren Anlaßzeiten und höheren Anlaßtemperaturen ist die Härte dieses Stahles etwas höher, bei langen Anlaßzeiten sind die Unterschiede geringfügig.

Beim Stahl 2 zeigt es sich besonders deutlich, daß die Anlaßhauptkurve je nach dem eingesetzten Wert C_1 bzw. C_2 nur für einen bestimmten Anlaßbereich anwendbar ist, Abb. 6 und 7 (71 N 248 und 71 N 247). Der Vergleich der Auswertungen nach beiden Parameterformen spricht besonders bei diesem Stahl zu Gunsten der auch theoretisch plausiblen Parameterbeziehung nach M. Bauser.

Die Längenänderung nach dem Anlassen bei Stahl 2, Abb. 8 (71 N 227) ist zunächst durch eine

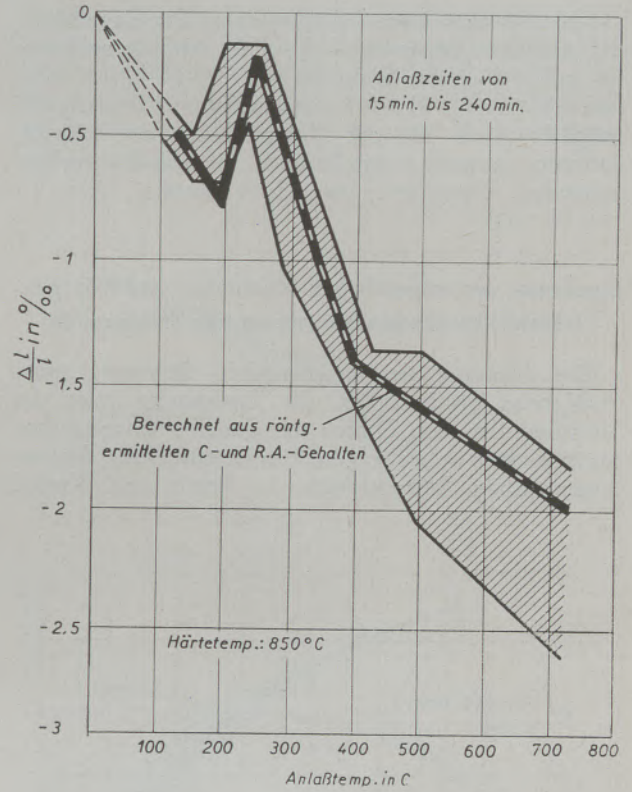


Abb. 4

Längenänderung beim Anlassen von gehärtetem Stahl mit 1,0% C, 1,5% Cr (100 Cr 6)

Verkürzung, gleichfalls wie bei Stahl 1, durch ein Maximum der Längenzunahme bei 250 °C mit anschließender steiler Längenabnahme im Temperaturbereich der dritten Anlaßstufe gekennzeichnet. Die bei höheren Temperaturen, hier schon ab 350 °C wiederum flacher verlaufende negative Längenänderung, ist stärker zeitabhängig, die gesamte Längenänderung ist etwas kleiner als bei Stahl 1.

Das Anlaßverhalten von Stahl 3 mit etwa 1,05 % Kohlenstoff, 1,1 % Chrom und 1,5 % Wolfram gleicht grundsätzlich dem der Stähle 1 und 2, wie aus Abb. 9

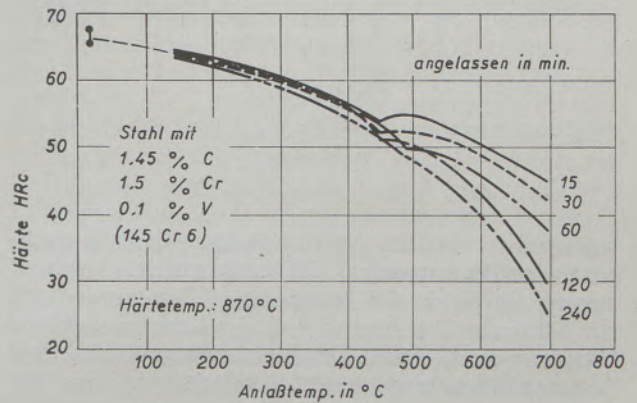


Abb. 5

Anlaßverhalten

(71 N 242) entnommen werden kann. Die Darstellung des Anlaßvorganges mit Hilfe einer Anlaßhauptkurve ist auch bei diesem Stahl, siehe Abb. 10 (71 N 243) und Abb. 11 (71 N 244), mit brauchbarer Genauigkeit möglich. Auch bei der Untersuchung der Längenänderung konnten keine Befunde, die von den vorhergehenden abweichen, beobachtet werden. Abb. 12 (71 N 233).

Ergebnisse der magnetischen Messungen und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an den Stahlproben

Die Messung der magnetischen Sättigung einer Stahlprobe gestattet es, die Entstehung oder das Verschwinden von Phasen mit anderen magnetischen Eigenschaften zu verfolgen. Die Umwandlung des unmagnetischen Restaustenites in Ferrit und Karbid

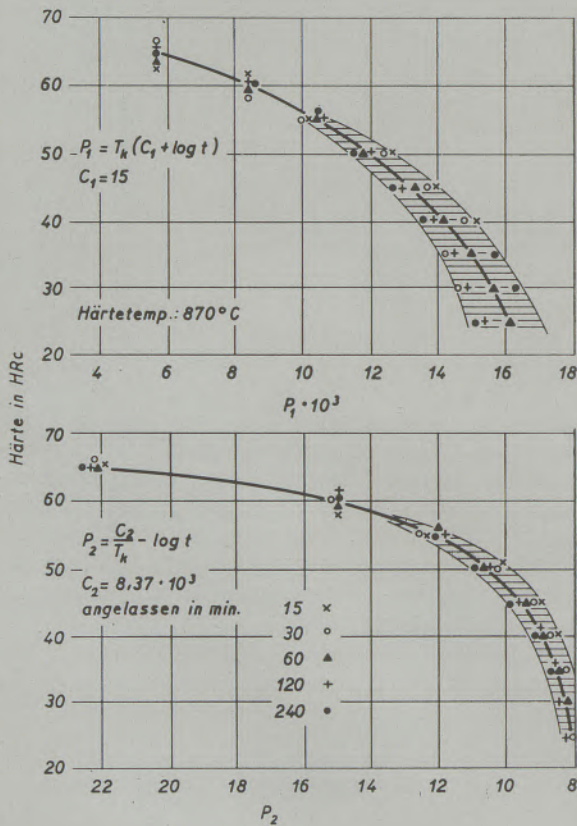


Abb. 6

Anlaßhauptkurven von Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

während der zweiten Anlaßstufe kann dadurch quantitativ ermittelt werden. Die Zunahme der Magnetisierung ist gleich der entstandenen Ferritmenge mal der Sättigung des Ferrites und der Karbidmenge mal der Sättigung des Karbides. Durch eine röntgenographische Restaustenitbestimmung (34) (35) (36) werden die Ergebnisse der magnetischen Messungen ergänzt und bestätigt. Abb. 13 (71 N 239) zeigt die Restaustenitgehalte des Stahles 1 (100 Cr 6) nach Härtung aus

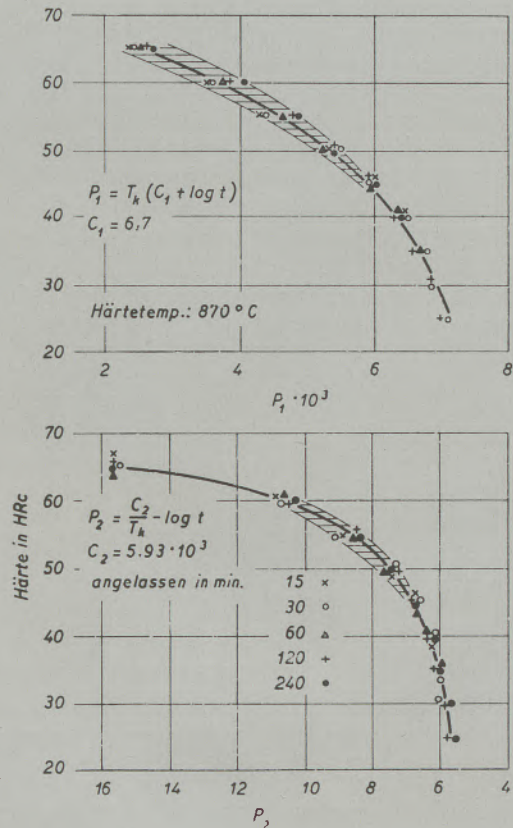


Abb. 7

Anlaßhauptkurven von Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

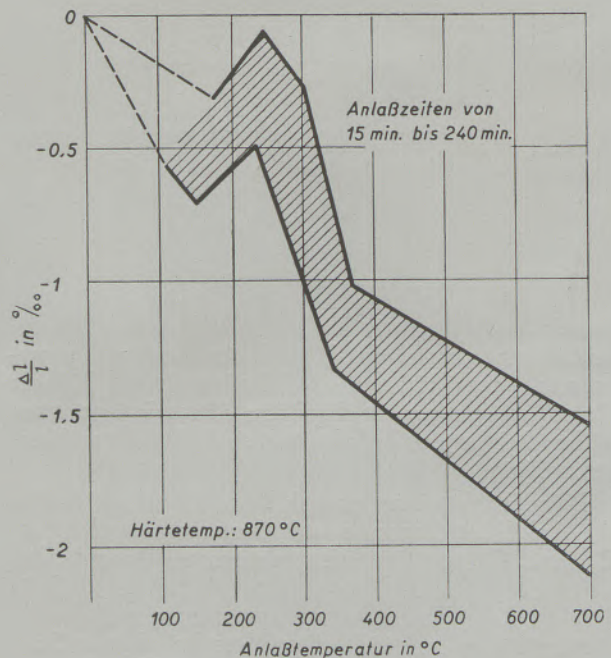


Abb. 8

Längenänderung beim Anlassen von gehärtetem Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

850 °C in Öl und verschiedenen Anlaßbehandlungen. Bei einer Haltezeit von 30 min, ist bei 150 °C der Zerfall des Restaustenites noch sehr gering, bei 200 °C zerfällt etwa 55 % des Restaustenites und bei 250 °C ist die Zersetzung praktisch vollständig. Die magnetische Sättigung dieses Stahles, Abb. 14 (71 N 234), steigt beim Restaustenitzerfall (2. Anlaßstufe) um 4 kG an. In der 1. Anlaßstufe verändert sich bei diesem Stahl die magnetische Sättigung nur unwesentlich, wo hingegen in der 3. und 4. Anlaßstufe eine deutliche Abnahme vorhanden ist, die auf Ausschei-

dungen unmagnetischer oder schwachmagnetischer Karbide oder auf Veränderungen bereits ausgeschiedener magnetischer Karbide zurückzuführen ist. Im selben Bild wurde auch der Verlauf der Koerzitivkraft des Stahles in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung dargestellt.

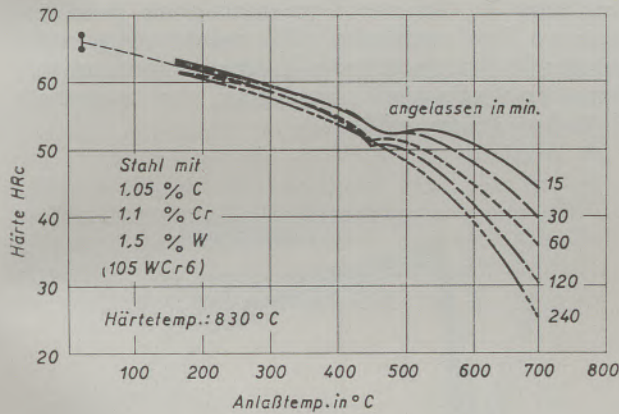


Abb. 9
Anlaßverhalten

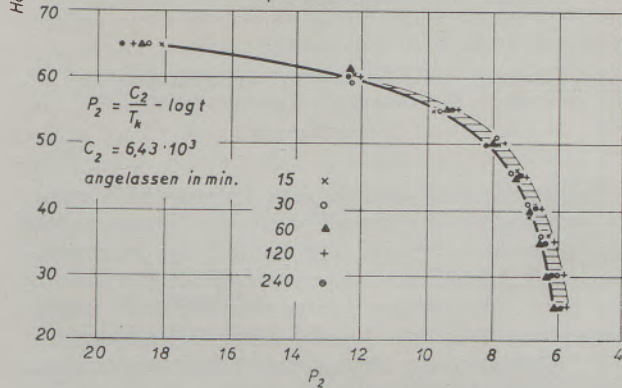
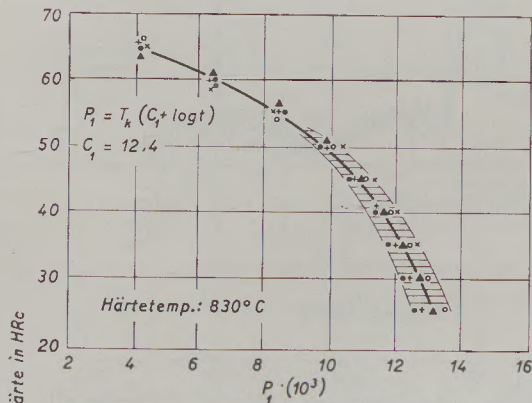


Abb. 10

Anlaßhauptkurven von Stahl mit 1,05% C, 1,1% Cr, 1,5% W (105 W Cr 6)

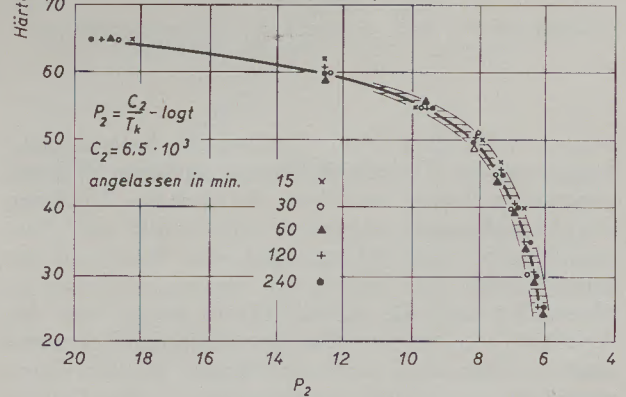
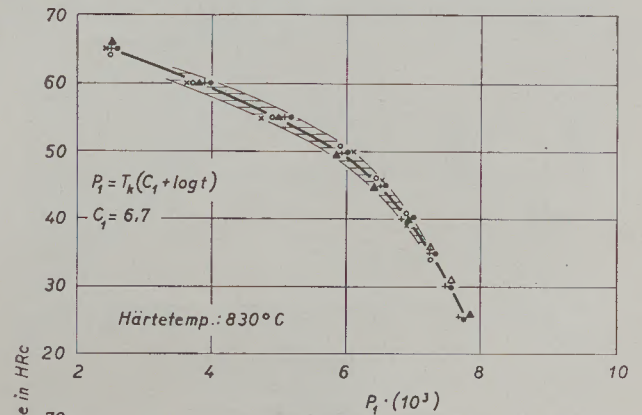


Abb. 11

Anlaßhauptkurven von Stahl mit 1,05% C, 1,1% Cr, 1,5% W (105 W Cr 6)

Die Koerzitivkraft eines Stahles wird nach den Theorien von M. Becker, M. Kersten (37) (38) und L. Néel (39) von den inneren Spannungen und von den unmagnetischen (oder auch schwachmagnetischen) Einschlüssen wesentlich beeinflusst, so daß die Messung der Koerzitivkraft sehr aufschlußreich sein kann. In der 1. und 2. Anlaßstufe hat die Koerzitivkraft des Stahles 100 Cr 6 einen Steilabfall, wobei die Verminderung in der 1. Anlaßstufe durch einen teilweisen Abbau der inneren Spannungen und einer Erhöhung der Sättigung des Martensites durch Ausscheidung von Kohlenstoff zustande kommt. Die aus dem Martensit ausgeschiedenen Karbid- oder Kohlenstoffteilchen werden infolge ihrer Kleinheit (wesentlich kleiner als die Bloch'sche Wandstärke), die Koerzitivkraft nur unmerklich beeinflussen. In der zweiten Anlaßstufe wirkt sich dazu hauptsächlich die Restaustenitzersetzung aus, die Koerzitivkraft nimmt entsprechend der Fremdkörpertheorie ab. Bei den höheren Anlaßtemperaturen, etwa 250 bis 450 °C, verändert sich die Koerzitivkraft nur wenig, beim Stahl 1 (100 Cr 6)

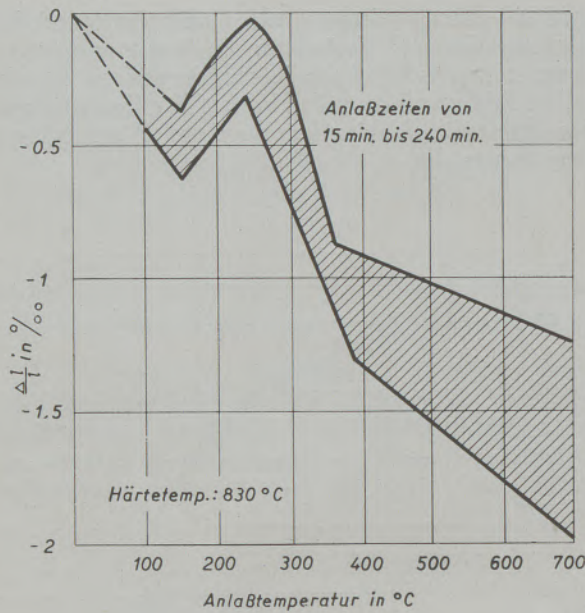


Abb. 12

Längenänderung beim Anlassen von gehärtetem Stahl mit 1,05% C, 1,1% Cr, 1,5% W (105 WCr 6)

um — 3 Oe, da sich die Einflüsse des Spannungsabbaues und der Karbidausscheidung in ihrer Wirkung gegenseitig nahezu aufheben. Bei weiterer Erhöhung der Anlaßtemperatur beginnt der Einfluß der Ausscheidungen, nicht zuletzt durch das Wachstum der Karbidkörner, den Einfluß des Spannungsabbaues zu übertreffen und die Koerzitivkraft steigt, von der Anlaßzeit abhängig, an. Das Ansteigen der Koerzitivkraft ist nach der Fremdkörpertheorie auf das Kornwachstum der Karbide zurückzuführen. Die Theorie läßt bei einer Korngröße der Karbide von etwa 0,1 bis 0,15 μ ein Maximum der Koerzitivkraft erwarten. Überschreiten jedoch die Karbidkörner die kritische

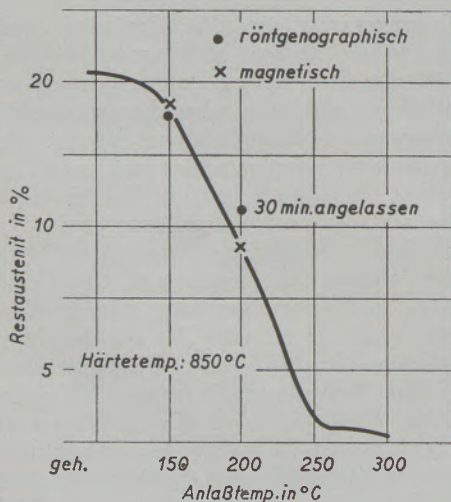


Abb. 13

Restaustenitgehalt von gehärtetem und angelassenem Stahl mit 1,0% C, 1,5% Cr (100 Cr 6)

Größe, so nimmt die Koerzitivkraft wieder ab. Die Koerzitivkraft des Stahles 1 hat bei einer Anlaßdauer von 240 min. ein ausgeprägtes Maximum bei 550 °C. Bei höheren Anlaßtemperaturen werden die Maxima entsprechend der größeren Wachstumsgeschwindigkeit der Karbidkörner schon nach kürzeren Anlaßzeiten erreicht, so z. B. bei 600 °C bei 120 min. oder bei 650 °C nach 30 min. Bei einem angelassenen unlegierten Stahl mit etwa 1 % C bei 2 Stunden Anlaßdauer, liegt das Maximum der Koerzitivkraft etwa bei 460 °C. Demnach kann man daraus schließen, daß beim Cr-legierten Stahl 100 Cr 6 die Karbidabscheidung und das Wachstum der Karbidkörner langsamer bzw. erst bei höheren Temperaturen als beim unlegierten Stahl stattfindet. Wie später gezeigt wird, bringen elektronenoptische Untersuchungen an Isolatoren eine genügende Bestätigung der magnetisch kritischen Teilchengrößen.

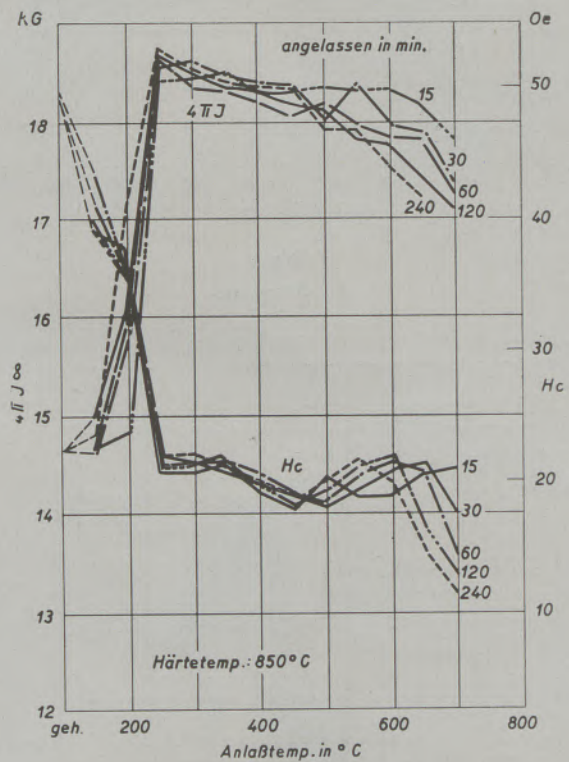


Abb. 14

Magn. Sättigung und Koerzitivkraft von gehärtetem und angelassenem Stahl mit 1,0% C, 1,5% Cr, (100 Cr 6)

Zur Bestimmung des nach dem Anlassen im Martensit verbliebenen Kohlenstoffes aus der Tetragonalität des Martensites wurden die Breiten der Martensitlinien auf Zählrohrgoniometeraufnahmen mit Kobaltstrahlung (Zählrohrgoniometer von Berthold) ausgemessen und nach dem Verfahren von A. Kochendörfer (40) (9) ausgewertet. Die an dem Stahl 1 gewonnenen Werte sind aus Abb. 15 (17 N 238) zu entnehmen. Der Kohlenstoffgehalt des angelassenen Martensites ist beim Stahl 100 Cr 6 wesentlich höher als bei unlegierten Stählen; der Kohlenstoff wird viel langsamer

und erst bei höheren Temperaturen abgeschieden. Bei unlegierten Stählen ist der angelassene Martensit bei Anlaßtemperaturen von 300 °C oder darüber praktisch kohlenstofffrei, bei diesem Chromstahl ist die Kohlenstoffausscheidung bei Anlaßzeiten von 4 Stunden erst bei etwa 500 °C, bei Anlaßzeiten von 30 min. aber erst bei 700 °C abgeschlossen. Da die magnetische Sättigung auch nach bereits abgeschlossener Karbidausscheidung noch abnimmt, müssen zuerst magnetische Karbide ausgeschieden werden, die bei höheren Anlaßtemperaturen in unmagnetische Karbide umgewandelt oder durch Veränderung ihrer Zusammensetzung schwächer magnetisch werden. Über diese Umsetzung werden die Untersuchungen an chemisch isolierten Karbiden Auskunft erteilen.

Zunächst soll der Verlauf der Härte und die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften beim Anlassen untersucht werden. Dazu wurde in den Abb. 16 (71 N 236) und 17 (71 N 237) die Härte des Stahles 1 über die Koerzitivkraft, bzw. über die magnetische Sättigung bei Anlaßtemperaturen von 550 °C und 700 °C für Haltezeiten von 15 min. bis 4 Stunden, aufgetragen. Bei 550 °C und 700 °C nimmt die Härte mit steigender Haltezeit ab; bei 550 °C ist diese

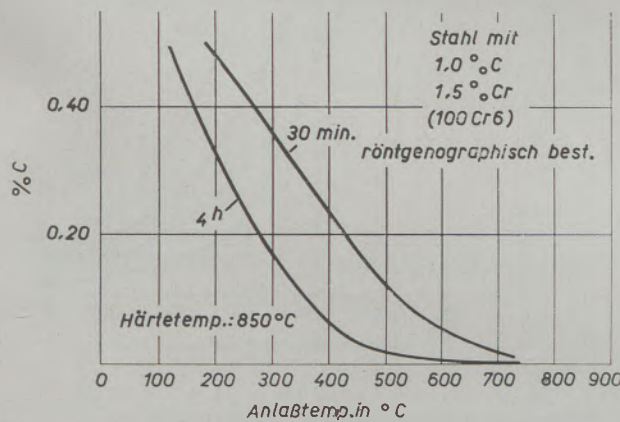


Abb. 15

Kohlenstoffgehalt im angelassenen Martensit

Härteabnahme auf die Verringerung des Kohlenstoffgehaltes des Martensites zurückzuführen, die Koerzitivkraft steigt dabei infolge der Karbidausscheidung und das Wachstum der Karbidkörner an, die magnetische Sättigung nimmt ebenfalls ab. Bei 700 °C jedoch muß die Härteabnahme, entsprechend der gleichmäßig verlaufenden Veränderung der magnetischen Sättigung, auf eine Veränderung der Zusammensetzung der Karbide und des Grundwerkstoffes, sowie auf einen Einfluß der Koagulation der Karbide, die in der Abnahme der Koerzitivkraft zum Ausdruck kommt, zurückzuführen sein.

Vergleicht man den Verlauf der Härte und der Koerzitivkraft in Abhängigkeit von Anlaßzeit und Anlaßtemperatur auch nach den Abb. 14 (71 N 234) und 1 (71 N 241), so vermag man unschwer erkennen, daß die kritische Teilchengröße zur Beeinflussung der Härte merklich niedriger liegen muß als die magne-

tisch kritische Teilchengröße; das Maximum der magnetischen Härte wird deshalb auch bei um etwa 100 bis 150 °C höheren Anlaßtemperaturen als die mechanische Härte gefunden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Stahl 2 (145 Cr 6) weisen einige Unterschiede gegenüber den Ergebnissen von Stahl 1 auf. Die Restaustenit-Gehalte des Stahles 2 in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur sind in Abb. 18 (71 N 226) dargestellt. Der

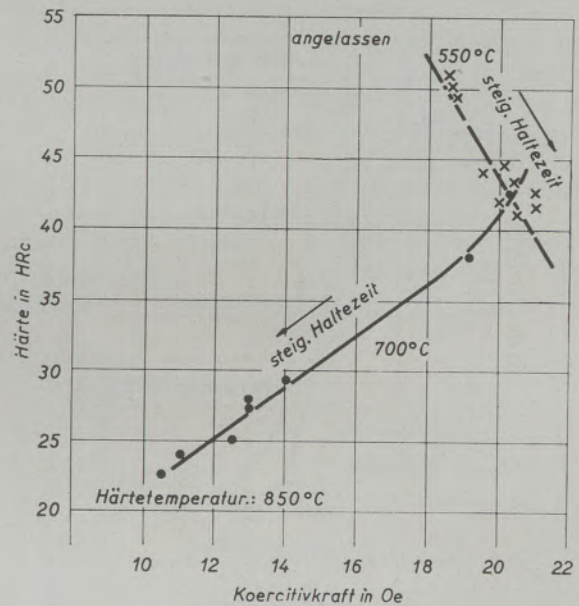


Abb. 16

Beziehung zwischen Härte und Koerzitivkraft von angelassenem Martensit mit 1,0% C, 1,5% Cr (100 Cr 6)

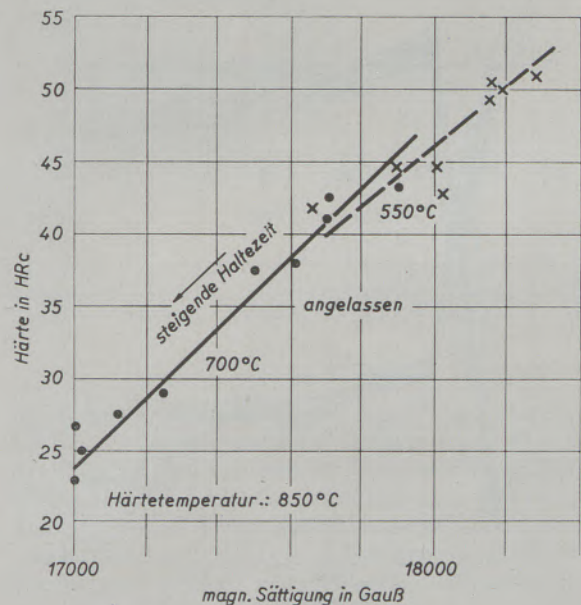


Abb. 17

Beziehung zwischen Härte und magnetischer Sättigung von angelassenem Martensit. Stahl mit 1,0% C, 1,5% Cr (100 Cr 6)

Restaustenit dieses Stahles ist etwas stabiler als der des reinen Chromstahles 1. Während Stahl 1 bei 30 min. Anlaßzeit nach dem Anlassen bei 200 °C nur mehr 8 % Restaustenit, das sind etwa 40 % des Restaustenitgehaltes im gehärteten Zustand enthält, hat der Stahl 2 nach derselben Anlaßbehandlung noch etwa 16 % Restaustenit, das sind etwa 80 % des Restaustenites im gehärteten Zustand. Der Restaustenitzerfall des Stahles 2 ist bei einer Anlaßtemperatur von 300 °C nach einer halben Stunde etwa

vollständig. Der Verlauf der magnetischen Sättigung und der Koerzitivkraft mit der Anlaßtemperatur ist in Abbildung 19 (71 N 228) ersichtlich. Die magnetische Sättigung zeigt in der ersten Anlaßstufe im Gegensatz zum Stahl 1 einen geringen Abfall. Durch den Restaustenitzerfall steigt die Sättigung dann um etwa 5 kG, gegenüber 4 kG beim Stahl 1. In der dritten Anlaßstufe bei etwa 450 °C sinkt die magnetische Sättigung stärker als bei Stahl 1 und bleibt dann bis 700 °C auf etwa gleicher Höhe. Als besonderes Merkmal im Verlauf der Koerzitivkraft tritt das Fehlen der Maxima hervor, lediglich bei den Anlaßzeiten 120 und 240 min. sind solche ganz schwach angedeutet. Diese Meßergebnisse deuten daraufhin, daß die Karbidausscheidung wohl rasch anläuft, das Wachstum der ausge-

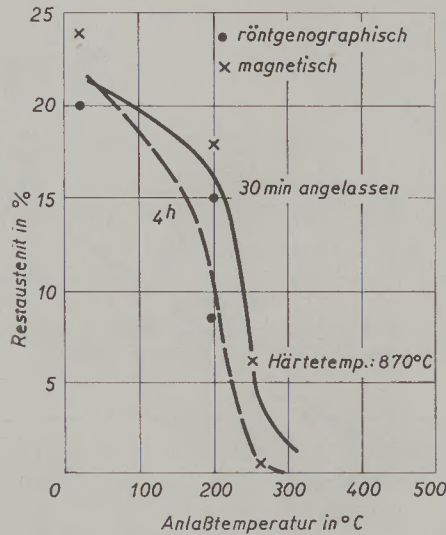


Abb. 18

Restaustenit-Gehalt von gehärtetem und angelassenem Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

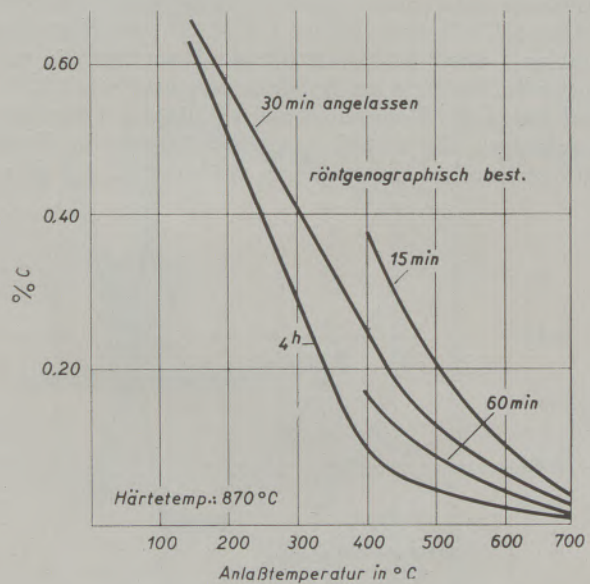


Abb. 20

Kohlenstoff-Gehalt im angelassenem Martensit. Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

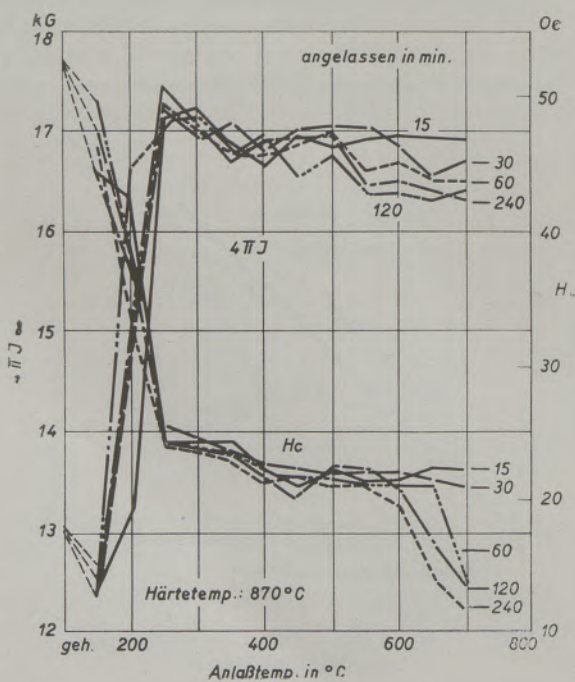


Abb. 19

Magn. Sättigung und Koerzitivkraft von gehärtetem und angelassenem Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

schiedenen Karbide aber träger als beim Stahl 1 vonstatten geht und daß die ausgeschiedenen Karbide in der 4. Anlaßstufe nur geringe Veränderungen in der Zusammensetzung erfahren. Das Absinken der Koerzitivkraft zwischen 600 und 700 °C Anlaßtemperatur bei langen Haltezeiten (60 bis 240 min.) weist auf eine starke Koagulation der Karbide bei diesen Temperaturen hin.

Die Kohlenstoffgehalte des Martensites nach dem Anlassen sind aus Abb. 20 (71 N 223) zu entnehmen, sie liegen auffallend hoch. Der chromlegierte Stahl 1 hat z. B. nach Anlassen bei 150 °C, 4 Std., etwa 0,45 % C im Martensit gelöst, beim Stahl 2 hat der Martensit nach derselben Anlaßbehandlung aber etwa 0,60 % C gelöst. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Karbide ist wohl etwas größer als beim Stahl 1, die Kohlenstoffausscheidung ist auch bei niederen Anlaßtemperaturen wie 150 °C schon sehr stark, nach dem Anlassen bei 400 °C sind aber die Kohlen-

stoffgehalte des Martensites des Stahles 2 nur mehr unwesentlich höher als beim Stahl 1. In den Abb. 21 (71 N 224) und 22 (71 N 225) sind die Zusammenhänge zwischen Härte und magnetischen Eigenschaften nach Anlassen bei 550 °C und 700 °C dargestellt. Bei 550 °C fallen Härte und magnetische Sättigung gleichmäßig mit zunehmender Haltezeit ab, während die Koerzitivkraft innerhalb eines Streube-

reiches unverändert bleibt. Bei 700 °C besteht ein linearer Zusammenhang zwischen mechanischer und magnetischer Härte; mit steigender Anlaßzeit nehmen beide gleichmäßig ab. Die Sättigung hingegen verändert sich nur geringfügig. Daraus kann man schließen, daß die Härteabnahme bei 550 °C hauptsächlich auf die Kohlenstoffverarmung des Martensites, bei 700 °C auf die Koagulation der Karbide zurückzuführen ist. Der Einfluß der Anlaßzeiten auf die Umsetzung in den bei über 550 °C ausgeschiedenen Karbiden kann aus dem Verlauf der Sättigung, Abb. 19 (71 N 228) erkannt werden.

Beim Stahl 3 (105 W Cr 6) setzt der Restaustenitzersetzung erst bei 200 °C ein, ist aber bei 4 Stunden Anlaßzeit bei 250 °C, bei 1/2-stündigem Anlassen bei 300 °C praktisch vollständig, wie dies Abb. 23 (71 N 309) bzw. der Verlauf der magnetischen Sättigung, Abb. 24 (71 N 229) zeigt. Bis 650 °C Anlaßtemperatur zeigt die magnetische Sättigung ein gleichmäßiges leichtes Abfallen, ähnlich wie bei Stahl 1, und steigt dann bei 700 °C plötzlich wieder an. Die Abnahme der Koerzitivkraft durch das Anlassen ist

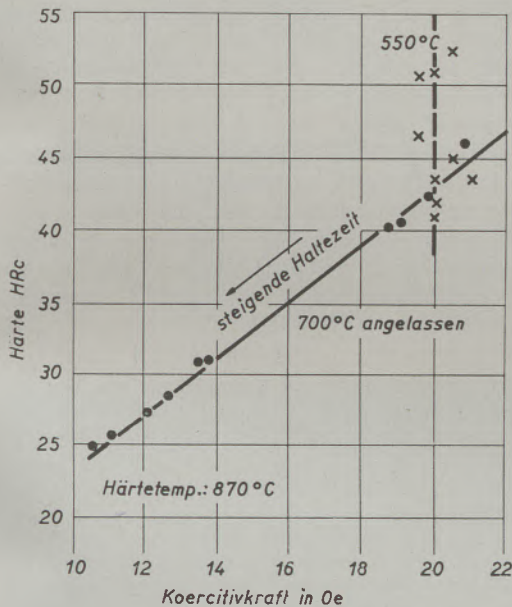


Abb. 21

Beziehung zwischen Härte und Koerzitivkraft von angelassenem Martensit. Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

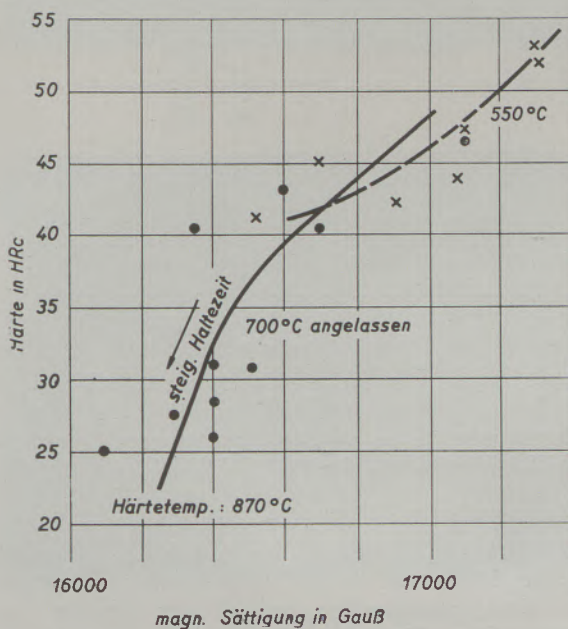


Abb. 22

Beziehung zwischen Härte und magnetischer Sättigung von angelassenem Martensit. Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

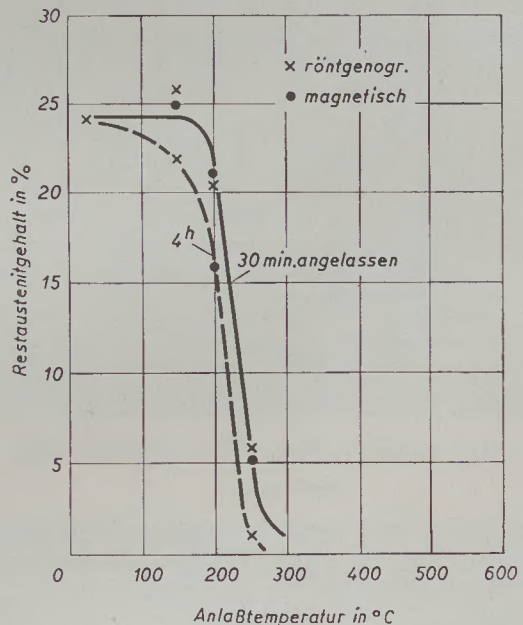


Abb. 23

Restaustenit-Gehalt von gehärtetem und angelassenem Stahl mit 1,05% C, 1,1% Cr, 1,5 W (105 WC 6)

im Temperaturbereich 250 °C bis 450 °C stärker als bei den vorhin besprochenen Stählen. Dafür aber zeigt der Verlauf der Koerzitivkraft ein sehr ausgeprägtes Maximum bei Anlaßtemperaturen von 550 °C oder darüber, je nach Länge der Haltezeit. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Ausscheidung der Karbide erst oberhalb 450 °C stark einsetzt. Wie aus Abb. 25 (71 N 230) hervorgeht, läuft die Karbidabscheidung tatsächlich wesentlich langsamer als bei den Stählen 1 und 2 ab. Während der Kohlenstoffgehalt im Martensit der Stähle 1 und 2 nach 4-stündigem Anlassen

bei 400 °C 0,08 bzw. 0,1 % beträgt, das sind etwa 20 % des Kohlenstoffgehaltes des bei 200 °C angelassenen Martensites, so hat der Martensit des Stahles 3 nach derselben Wärmebehandlung noch 0,22 % C gelöst, das sind rund 40 % des gelösten Kohlenstoffes von dem bei 200 °C angelassenen Stahl. Bei 4-stündigem Anlassen ist etwa bei 550 °C die Karbidausscheidung abgeschlossen, bei kurzen Anlaßzeiten erstreckt sich die Karbidausscheidung bis etwa 700 °C. Die starken Änderungen der magnetischen Sättigung oberhalb 550 °C müssen daher auf Umsetzungen zwischen den beiden in diesem Stahl sich ausscheiden-

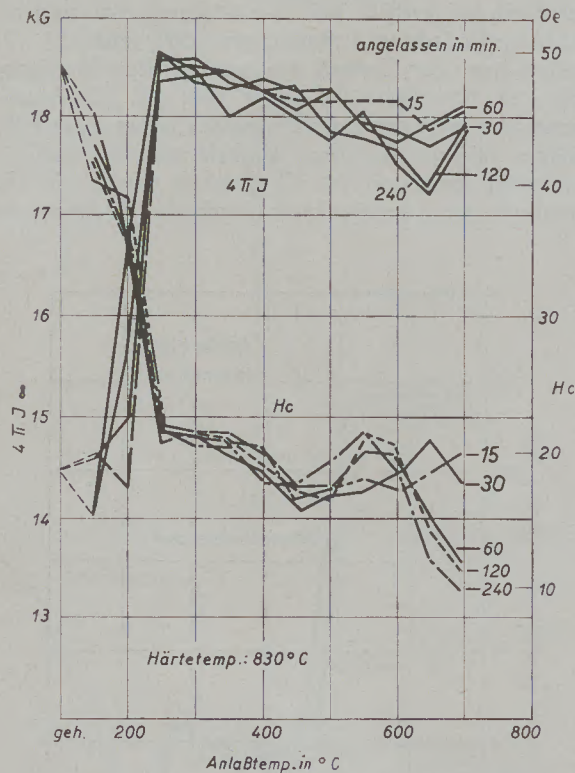


Abb. 24

Magn. Sättigung und Koerzitivkraft von gehärtetem und angelassenem Stahl mit 1,05% C, 1,1% Cr, 1,5% W (105 WCr 6)

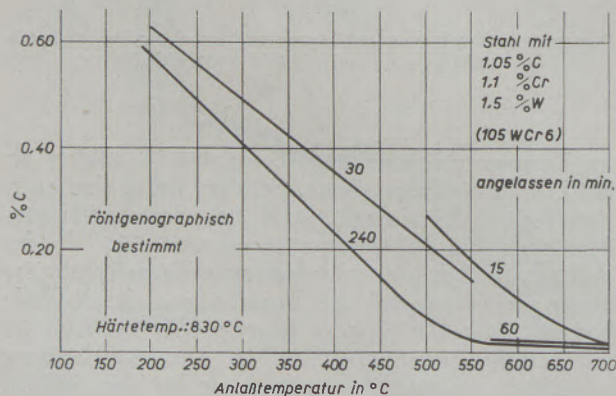


Abb. 25

Kohlenstoffgehalt im angelassenen Martensit

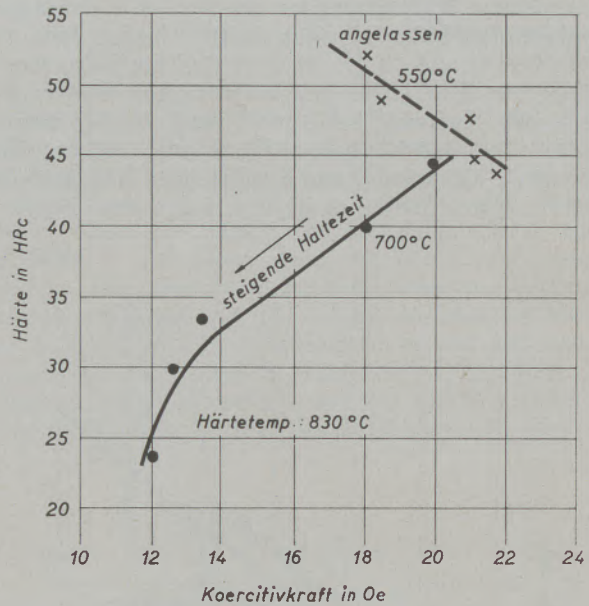


Abb. 26

Beziehung zwischen Härte und Koerzitivkraft von angelassenem Martensit. Stahl mit 1,05% C, 1,1% Cr, 1,5% W (105 WCr 6)

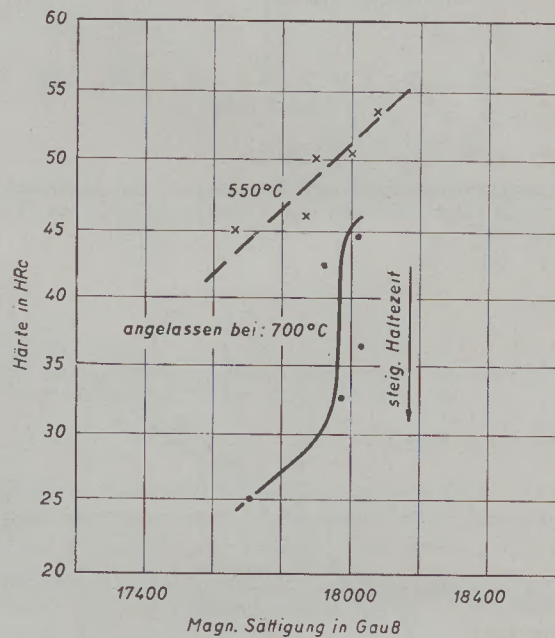


Abb. 27

Beziehung zwischen Härte und magn. Sättigung von angelassenem Martensit. Stahl mit 1,05 % C, 1,1 % Cr, 1,5 % W, (105 WCr 6)

den Karbiden, Zementit und kubisches Karbid. $Fe_{21}Me_2C_6$, worauf später noch genauer eingegangen wird, zurückgehen, wobei der Anstieg der magnetischen Sättigung bei 700 °C eine Bildung magnetischer Ausscheidungen anzeigt. Die Abb. 26 (71 N 231) und 27 (71 N 232) zeigen wieder die Gegenüberstellung von Härte und magnetischen Eigenschaften bei Anlaßtemperaturen 550 °C und

700 °C. Die Beziehung zwischen Härte und Koerzitivkraft ist ähnlich wie bei Stahl 1, während die Sättigung bei 700 °C keinen Zusammenhang mit den Härteänderungen zeigt, d. h. daß die bei 700 °C ablaufenden Umwandlungen der Karbide keinen wesentlichen Einfluß auf die Härte des Stahles ausüben.

Gefügeaufnahmen

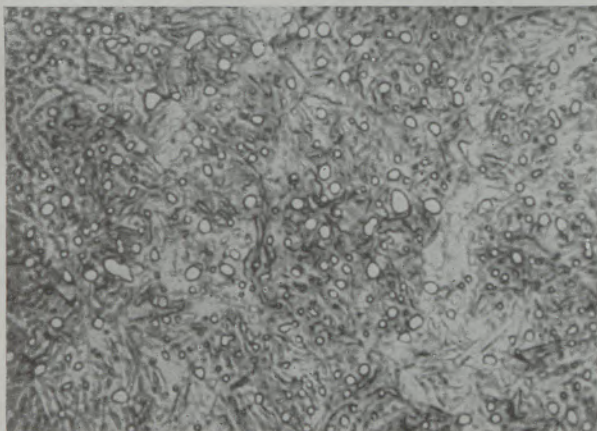
Von diesen Stählen wurden in jedem Warmbehandlungszustand auch Gefügeaufnahmen mit 2000facher Vergrößerung und unter völlig gleichen Ätzebedingungen hergestellt. Die Abb. 28 (71 N 254), 29 (71 N 252) und 30 (71 N 253) zeigen eine kleine Auswahl hiervon. Bei den bei hohen Temperaturen angelassenen Proben erscheint die Grundmasse hell, bei den niedriger angelassenen Proben dunkel. Nach dem, was man aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von den isolierten Karbiden sehen kann, wird die Dunkelfärbung der Grundmasse durch die feinen im Lichtmikroskop nicht auflösbaren Aus-

scheidungen hervorgerufen. Beim Stahl 1 koagulieren die Karbide am frühesten, das Gefüge wird schon bei 4-stündigem Anlassen bei 600 °C hell, beim Stahl 2 ist dazu ein mindest 1-stündiges Anlassen bei 700 °C nötig, während beim Stahl 3 das Kornwachstum der Karbide am trägsten abläuft und eine Anlaßbehandlung von 4 Stunden bei 700 °C nötig ist, damit die Karbide im Lichtmikroskop auflösbar werden und die Gefüge hell erscheinen.

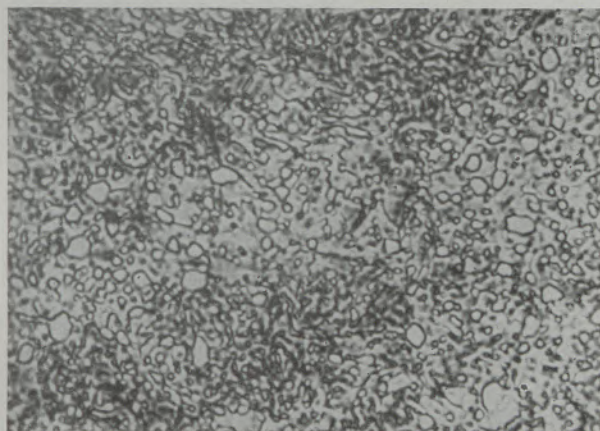
Isolierung, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen der Karbide

Zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Gefügebestandteile müssen diese zunächst in größerer Anzahl aus der Legierung herausgearbeitet werden. Dies geschah in diesem Falle auf elektrolytischem Wege mit Hilfe der Rückstandsisolierung nach P. Klinger und W. Koch (41) (42).

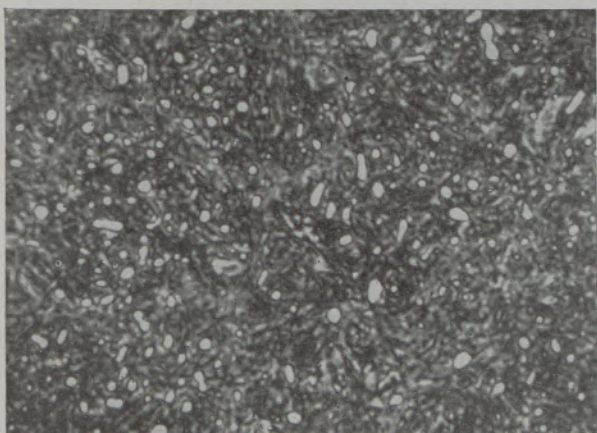
Die Isolierung wurde in dem von P. Klinger und W. Koch beschriebenen Gefäß unter Verwendung



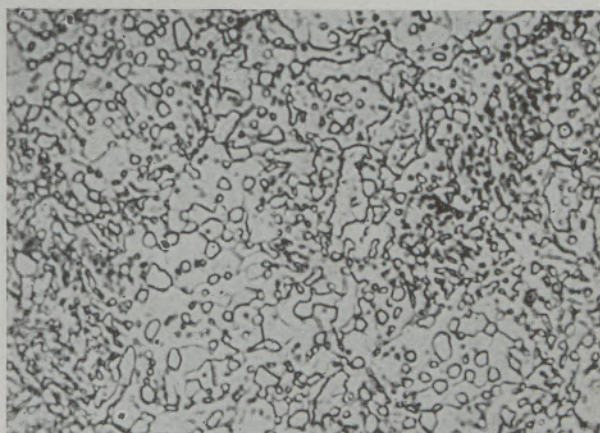
Gehärtet



Gehärtet und 4 Stunden bei 600 °C angelassen



Gehärtet und 4 Stunden bei 300 °C angelassen



Gehärtet und 4 Stunden bei 700 °C angelassen

Abb. 28

Gefüge vom Stahl 1

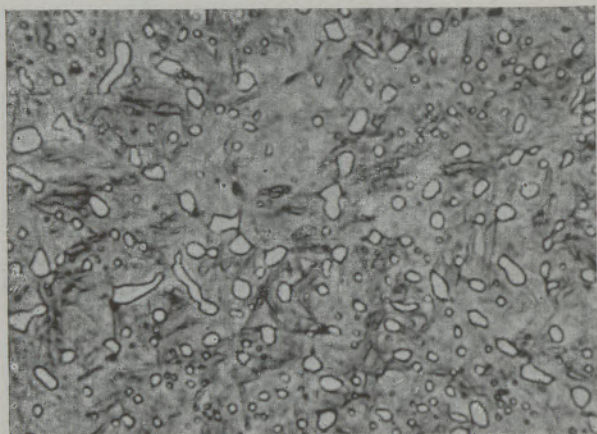
(100 Cr 6)

V = 2000x

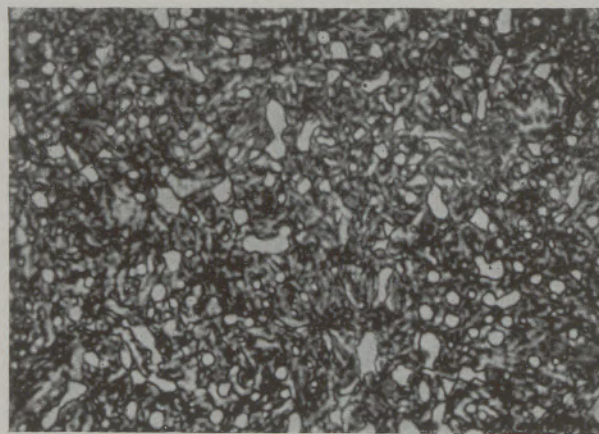
eines neutralen wäßrigen Elektrolyten mit einer Zusammensetzung von 5 % Natriumzitat ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot H_2O$), 1,2 % KBr und 0,6 % KJ durchgeführt. Der Kathodenraum wurde mit dem gleichen Elektrolyten beschickt wie der Anodenraum. Als Kathode wurde ein Weicheisenstab verwendet. Die Untersuchungen der elektrochemischen Lösungsbedingungen von W. Koch, J. Ramsauer und M. v. Stackelberg (43) sowie auch die Veröffentlichung von W. Koch (44) dienten als Anhaltspunkte bei der Wahl der Stromart und Stromdichte. Es wurde fast ausschließlich mit mäanderförmigem Wechselstrom von etwa 2 Hz bei einer Stromdichte zwischen 0,002 bis 0,010 A/cm² isoliert, je nach Anlaßtemperatur des zu untersuchenden Stahles, und bei einem Verhältnis von anodischer zur kathodischen Stromrichtung von 3:1. Man löste anodisch Stahlmengen in der Größe von 1 bis 2 Gramm. Bei dieser Auflösung verbleiben die Karbide, Nitride und Oxyde als unlöslicher Rückstand, während der Ferrit des Stahlgefüges mit dem

Elektrolyten zweiwertige Komplexsalze bildet und so als schwere Schlieren von der Probe herabsinkt. Die isolierten Karbide wurden, um sie nicht länger als unbedingt erforderlich mit dem Elektrolyten in Berührung zu halten, jeweils nach 18, bei den niedriger angelassenen Stahlproben schon nach 12 bis 14 Stunden aus dem Elektrolytgefäß entfernt und von der Probe mit Ultraschall in einem Schallfeld, $N = 100$ Watt, mit einer Leistungsdichte, $J = 1,4$ Watt/cm² (22 kHz), abgelöst, von dem Elektrolyten durch Zentrifugieren und mehrfaches Dekantieren mit Wasser und Alkohol befreit. Nach dem Trocknen im Vakuumschrank bei 150 °C mußte man das Isolat meist erst elektrisch entladen, um es quantitativ aus dem Zentrifugenbecher herauszubekommen.

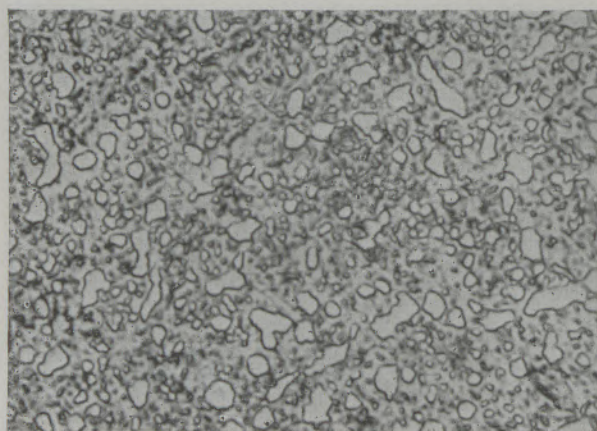
Ist diese Aufgabe soweit gelungen, so bestimmen die Autoren aus den herausisolierten Teilchen außer der Zusammensetzung ihre Struktur durch Röntgenuntersuchung sowie ihre Wachstumsformen mit dem Mikroskop und Elektronenmikroskop.



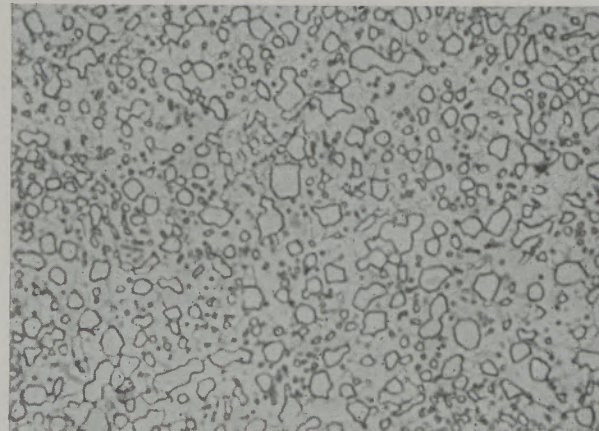
Gehärtet



Gehärtet und 15 Minuten bei 700 °C angelassen



Gehärtet und 1 Stunde bei 700 °C angelassen



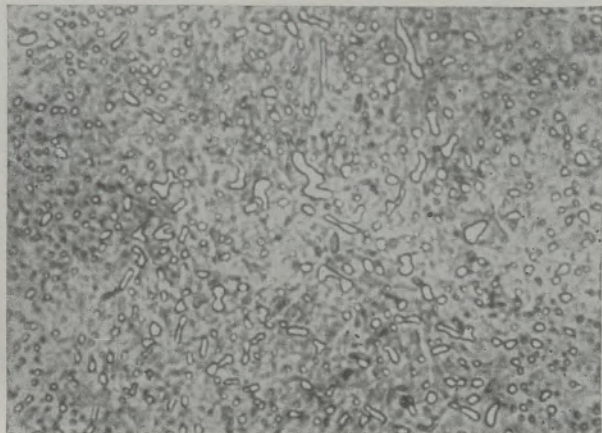
Gehärtet und 4 Stunden bei 700 °C angelassen

Abb. 29

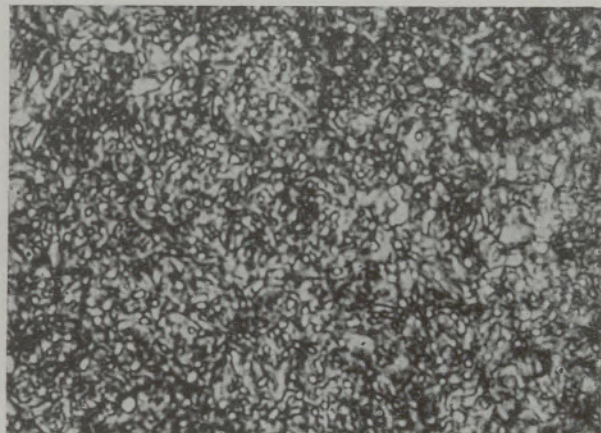
Gefüge vom Stahl 2

(145 Cr 6)

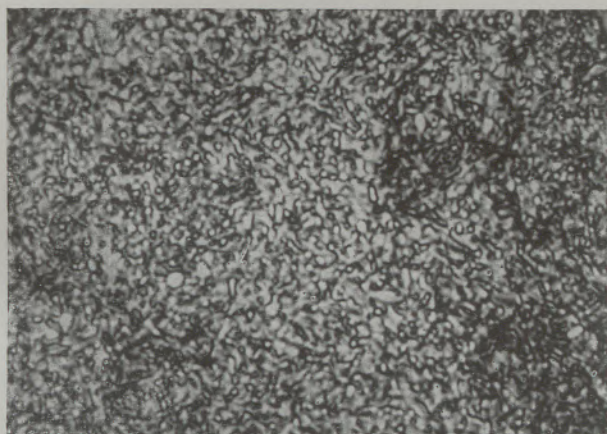
V = 2000x



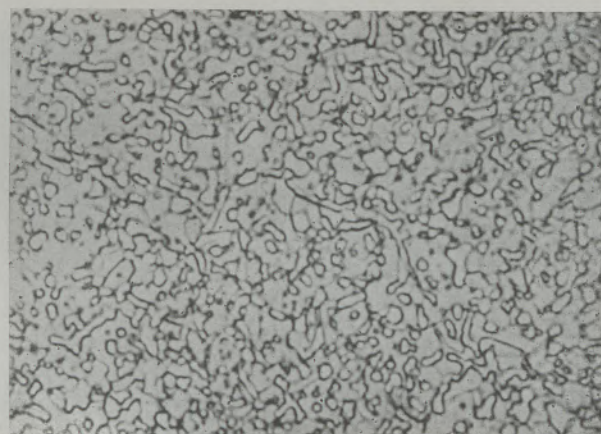
Gehärtet



Gehärtet und 4 Stunden bei 600 °C angelassen



Gehärtet und 1 Stunde bei 700 °C angelassen



Gehärtet und 4 Stunden bei 700 °C angelassen

Abb. 30

Gefüge vom Stahl 3

(105 W Cr 6)

V = 2000x

Bei den durchgeführten Isolierungen ließen sich dem Stahl aus elektrochemischen Gründen nur kleine Mengen der gewünschten Gefügebestandteile entnehmen. Das Isolierungsverfahren kann man somit als eine mikrochemische Probenahme bezeichnen. Die analytischen Untersuchungen der isolierten Bestandteile sind daher zumeist eine mikrochemische Aufgabe.

Mikrochemische Untersuchungsmethoden

Kohlenstoffbestimmung:

a) Mit dem Wösthoffgerät (45) (46); Einwaage 1 bis 2 mg Isolat.

b) Paralleluntersuchungen auch mit dem coulometrischen Kohlenstoffbestimmungsgerät mit potentiometrischer Endpunktbestimmung nach Oelsen, H. Haas und G. Grane (47) (48).

Es ist zu bemerken (49), daß der analytisch ermittelte Kohlenstoffgehalt durch etwas adsorptiv gebundenen Alkohol immer zu hoch liegt, was be-

sonders bei den bei tieferen Temperaturen ausgeschiedenen Karbiden mit ihrer großen spezifischen Oberfläche zu beachten sein wird.

Eisenbestimmung:

Cerimetrisch (50), Einwaage 1 bis 2 mg. Photometrisch mit Mercaptoessigsäure $\text{CH}_2(\text{SH})\text{COOH}$ (Thioglycolsäure, Merck Kat. Nr. 695) (51) am Wepho der Fa. Zeiß mit Glühlampe und Filter S 53 gemessen. Die entsprechenden Werte entnahm man einer eigens angefertigten Eichlinie. Einwaage 10 mg, daraus wurde neben Fe, Mn und Cr nach dem Na_2O_2 -Aufschluß bestimmt.

Chrombestimmung:

Photometrisch (50) (52) als Chromat Cr_2O_3 , oder die violette Färbung des schwefelsauren Chromates mit Diphenylcarbazid (Merck Kat. Nr. 3091) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dieses wurde am Elko II von Zeiss mit Hg-Lampe und Filter Hg 436, jenes

am Wepho von Zeiß mit Glühlampe und Filter S 53 gemessen und aus Eichlinien die Werte ermittelt.

Manganbestimmung:

Photometrisch (50) als Übermangansäure Mn_2O_7 mit Wepho von Zeiß, Glühlampe, Filter S 53, und aus Eichlinien. Werte ermittelt.

Wolframbestimmung:

Photometrisch mit Dithiol (Merck Kat. Nr. 8328), Toluol-3,4-Dithiol, $CH_3 \cdot C_6H_3(SH)_2$ 1, 3, 4 nach B. Bagshawe und R. J. Truman (53) mit Elko-II-Glühlampe, Filter J 65. Werte wurden mit Hilfe einer Eichlinie errechnet.

Bereits bei den einzelnen Isolierungen konnte man an Hand der Ablösung sowie bei der Abschallung des

Rückstandes deutlich beobachten, daß von den Proben, die auf 700, 650, 600, 550 und 500 °C unabhängig von der Anlaßzeit angelassen waren, sich das Isolat ohne größere Schwierigkeiten gewinnen ließ. Bei denen, die eine Wärmebehandlung bei 450, 400, 300, 250, 200 und 150 °C erfuhren, mußte die Stromdichte sehr niedrig gewählt werden und schließlich die Karbide sehr vorsichtig und kurz abgeschallt werden, da sonst mit dem Abbrennen der Karbide, zumindest einem Teil davon, zu rechnen war.

Bei diesen niedrigen Anlaßtemperaturen ist überdies ein Teil des Kohlenstoffes in elementarer Form im Isolat zu finden. Es ist auch möglich, daß bei der angewandten Isoliermethode ϵ -Karbonid oder gegebenenfalls andere unbeständige Karbide zersetzt werden. (Siehe auch Kehsin Kuo (1).)

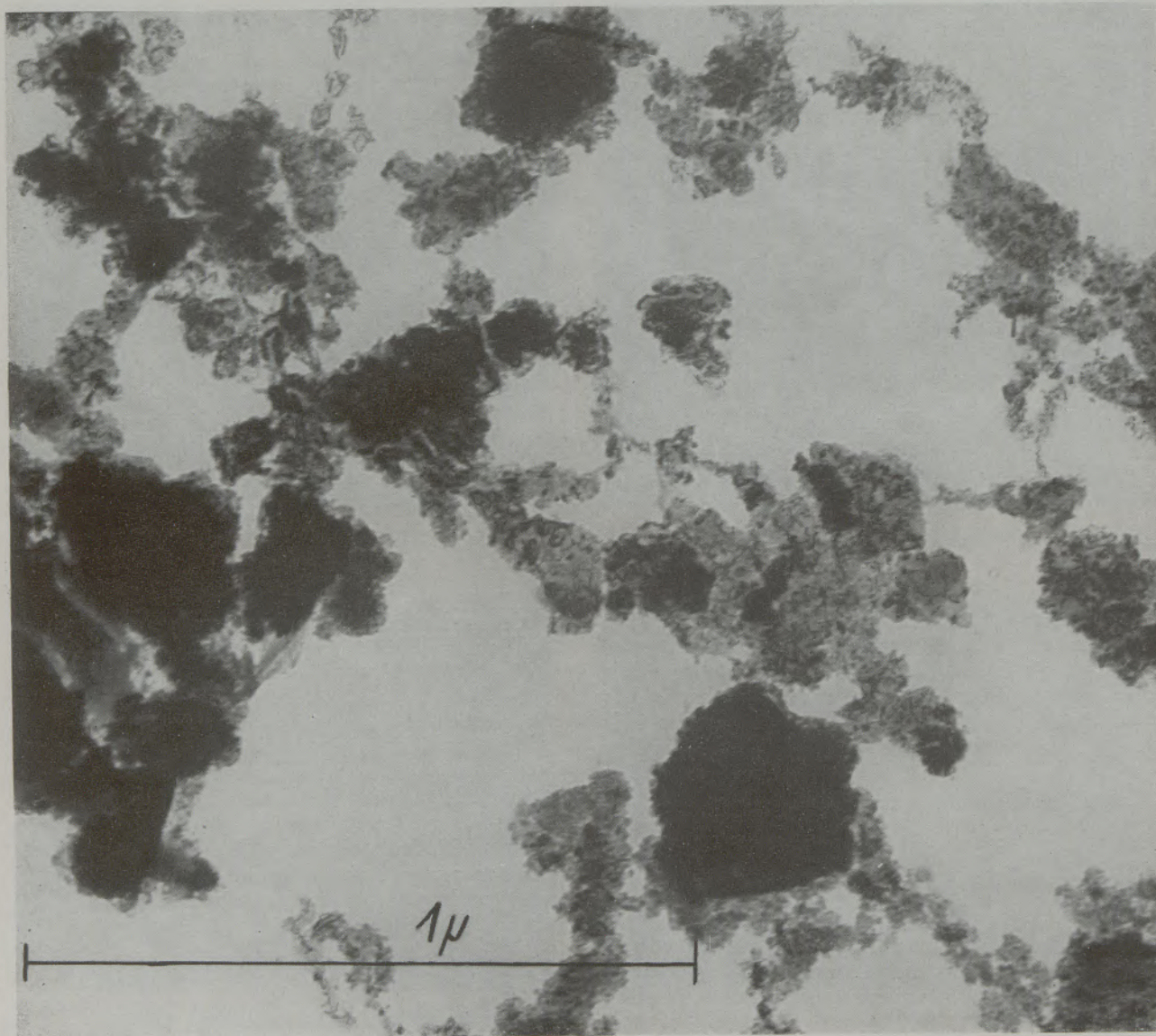


Abb. 31

ELMI vom Isolat des gehärteten Stahles 1 (100 Cr 6)

Stahl 1:

Weitaus am besten ließ sich dieser Stahl isolieren, jedoch mußte da wegen der allzu kleinen Teilchen des Rückstandes, die sich durch Zentrifugieren nicht abscheiden ließen und wie kolloidal in dem überstehenden H_2O schwammen, besondere Vorkehrungsmaßnahmen getroffen werden, um diese zu gewinnen. Die höchsten Kohlenstoffgehalte des Isolates erhielt man von den gehärteten und den bei $150^\circ C$ angelassenen Proben, die niedrigsten Kohlenstoffgehalte zeigen die Isolate der bei $650^\circ C$ und $700^\circ C$ angelassenen Proben, denn diese Isolate bestehen ausschließlich aus Zementit, der etwa 9% Chrom gelöst enthält. Auf die Veränderung des Chromgehaltes der Isolate wird im Anschluß an die Besprechung der Feinstrukturuntersuchungen noch näher eingegangen werden.

Stahl 2:

Ähnlich wie der Stahl 1 verhielt sich auch der Stahl 2, jedoch bereitete die Isolierung weit mehr Schwierigkeiten, was vielleicht auf den Vanadin-gehalt des Stahles zurückzuführen ist.

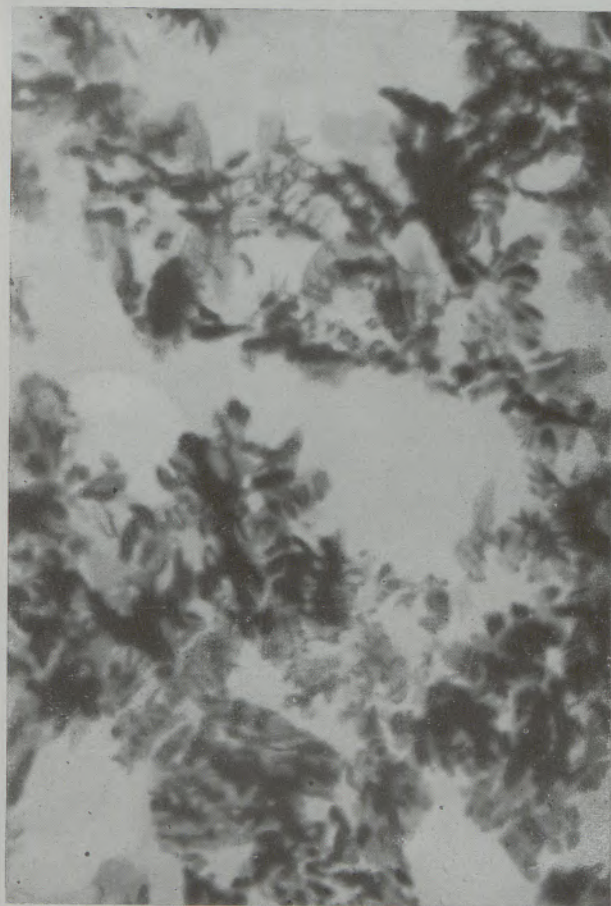


Abb. 32

ELMI des Isolates des bei $350^\circ C$ 4 Stunden angelassenen, gehärteten Stahles 1

Die höchsten Kohlenstoffgehalte waren abermals bei $150^\circ C$ zu verzeichnen. Die niedrigsten Chromgehalte zeigen die Karbide, die aus den 4 Stunden bei $200^\circ C$ angelassenen Stahlproben gewonnen worden waren. Der Chromgehalt des Zementites, aus dem bei $700^\circ C$ angelassenen Stahl isoliert, beträgt im Gegensatz zu Stahl 1 bis 7%. Je nach Änderung des Kohlenstoff- und Chromgehaltes fiel oder stieg die Menge Eisen in den Karbiden.

Stahl 3:

Bei der Isolierung verhielt sich Stahl 3 ähnlich wie Stahl 2. Von den Isolaten wurde zusätzlich noch der Wolframgehalt ermittelt. Wie später noch gezeigt wird, liegen zwei verschiedene Karbide in den Isolaten dieses Stahles vor.

Es zeigt sich, daß bei allen drei Stahlqualitäten immer die gleiche Umwandlungstendenz, bzw. die gleiche Auflösungstendenz des Fe_3C besteht.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Von den Isolaten wurden am Institut für Übermikroskopie der T. H. Graz elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Die Isolate wurden nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten in H_2O aufgeschlämmt, mit Ultraschall verteilt und nach zweistündigem Absitzenlassen auf die Blende gebracht. Zur Aufnahme wurden Stellen ausgesucht, wo sich in der Hauptsache nur feine frisch abgeschiedene Ausscheidungen und möglichst wenige Restkarbide befanden. Da die Isolate äußerst strahlungsempfindlich sind, begnügte man sich in den meisten Fällen mit einer elektronenoptischen Vergrößerung bis 5000fach. Diese Aufnahmen wurden optisch auf 15.000- bis 25.000fach nachvergrößert. Ergänzend wurden dazu jedoch unter Aufwendung aller erdenklichen Vorsichtsmaßnahmen einige Aufnahmen mit 20.000- bis 30.000facher elektronenoptischer Vergrößerung gemacht, diese Aufnahmen wurden dann optisch auf 70.000- bis 100.000fach nachvergrößert.

Im Isolat des gehärteten Stahles 1 findet man neben den großen und runden Restkarbiden ganz feine häutchenförmige Teilchen, die, wie die Aufnahme mit 100.000facher Vergrößerung, Abb. 31 (6120) zeigt, aus noch kleineren Teilchen, kleiner als $0,01 \mu$, zusammengesetzt sind. Bei den Aufnahmen der Isolate der bei $150^\circ C$ bis $250^\circ C$ vier Stunden angelassenen Proben fällt auf, daß die sehr dünnen Häutchen, wie sie im Isolat des gehärteten Stahles zahlreich vorhanden sind, hier nicht so häufig vorkommen. Dafür aber beobachtet man ganz feine Stäbchen, etwa $0,1 \mu$ lang und etwa $0,02 \mu$ dick, die im Aufnahmepräparat zu kleinen Klümpchen angehäuft sind. Bei Erhöhung der Anlaßtemperatur tritt bei Stahl 1 ein sehr rasches Wachstum der ausgeschiedenen Teilchen unter deutlicher Bildung der Stäbchenform ein, wie dies die folgenden Abbildungen 32 und 33 belegen (Aufnahme 5664 und 6134a). Bei $350^\circ C$ Anlaßtemperatur haben die Stäbchen schon Längen bis etwa $0,3 \mu$ und Dicken von etwa $0,05 \mu$, wobei die Dicke der Stäbchen aber unregel-

mäßig ist. Bei 550 °C Anlaßtemperatur, 4 Stunden Haltezeit, sind die Teilchen auf 0,3 bis 0,4 μ Länge im Mittel angewachsen, in der Dicke haben die Stäbchen sehr stark auf etwa 0,15 μ zugenommen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Koerzitivkraftmessungen, wo bereits ausgeführt wurde, daß nach der Theorie der Koerzitivkraft Teilchenabmessungen 0,1 bis 0,15 μ zu erwarten sind. Desweiteren beobachtet man auch eine Abrundung der Kanten und das Zusammenwachsen mehrerer Stäbchen zu einem Teilchen. Bei den Isolaten der bei 700 °C

angelassenen Proben sind nur runde und ovale Formen mit sehr glatten Kanten vorhanden. Abb. 34 (Aufn. 5691).

Auch in den Isolaten des gehärteten Stahles 2 findet man neben den Restkarbiden vorwiegend die dünnen Häutchen, aber zum Unterschied vom Stahl 1 auch schon einzelne feine nadelförmige Gebilde. In den Isolaten der niedrig angelassenen Stahlproben, z. B. 200 °C/30 min. treten diese feinen Nadeln sehr stark auf, wie Abb. 35 (5617a) zeigt. Beim Anlassen bei höheren Temperaturen bilden

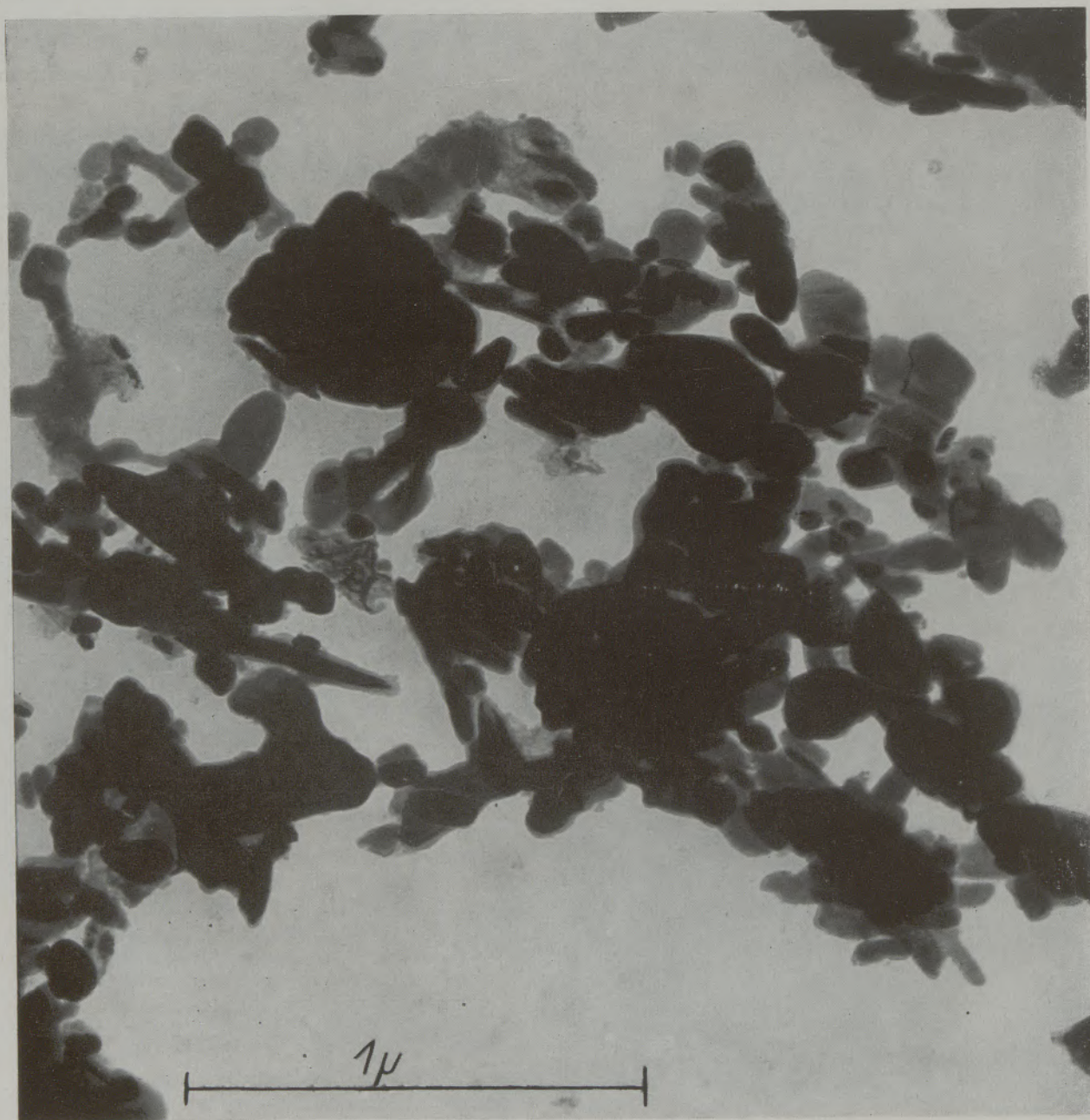


Abb. 33

ELMI des Isolates des bei 550 °C, 4 Stunden angelassenen, gehärteten Stahles 1

sich wie beim Stahl 1 stäbchenförmige Teilchen, die jedoch bis Anlaßtemperaturen von 500 °C, Abb. 36, (6112a) dünner sind als bei Stahl 1. Auch ist das Zusammenwachsen mehrerer Stäbchen zu einem Teilchen weniger oft zu beobachten. Bei Anlaßtemperaturen oberhalb 600 °C, z. B. 700 °C, Abb. 37, (5675a), koagulieren die Karbide dann sehr plötzlich zu ganz großen Körnern mit Durchmessern über 1 μ .

Beim Stahl 3 (105 W Cr 6) bestehen die Isolate des gehärteten Stahles neben Restkarbiden ebenfalls aus feinen Häutchen, Abb. 38 (6132), die aber im Gegensatz zu den vorhinbesprochenen Stählen auch in den Isolaten aus den angelassenen Proben noch zahlreich vorhanden sind. Daneben findet man in den Isolaten des angelassenen Stahles stäbchenförmige Ausscheidungen, ähnlich wie bei Stahl 1. So findet man z. B. nach einer Anlaßbehandlung von 300 °C, 4 Stunden, Abb. 39 (6039), im Isolat neben den feinen Häutchen, Stäbchen von 0,2 μ Länge und 0,05 μ Dicke im Mittel. Die Größen der Karbidteilchen dieses Stahles sind ungemein uneinheitlich, wie dies besonders die elektronenoptischen Aufnahmen der Isolate von bei höheren Temperaturen angelassenen Proben zeigen. Abb. 40 (5848) ist eine Aufnahme eines Isolates des Stahles 3 nach Anlassen bei 700 °C, 1 Stunde. Die Vergrößerung ist etwa 40.000fach. Neben einigen häutchenförmigen Gebilden sind Stäbchen aller möglichen Abmessungen von 0,1 μ bis 1 μ Länge vorhanden.

Röntgenfeinstrukturuntersuchungen und Ergebnisse der chemischen Analyse der Isolate

Zur Identifizierung der Isolate wurden Debye-Scherrer- und Zählrohrgoniometer-Aufnahmen mit Co-Strahlung gemacht.

Bei den Isolaten der Stähle 1 und 2 konnten nur die Interferenzen von Zementit festgestellt werden. Im Anlaßtemperaturbereich 250 bis 500 °C geben die Isolate sehr unscharfe und verbreiterte Interferenzlinien. Dies wird durch den Aufbau der Isolate hervorgerufen. Bei Anlaßtemperaturen unterhalb 250 °C enthalten die Isolate überwiegend große Restkarbidkörner, die scharfe Linien ergeben. Bei Anlaßtemperaturen 250 bis 500 °C ist der Anteil beim Anlassen abgeschiedener sehr feiner Teilchen, die nur unscharfe Linien ergeben, beträchtlich, beim Anlassen oberhalb 500 °C wachsen die abgeschiedenen Karbide so stark, daß wieder scharfe Interferenzlinien erhalten werden. Infolge der Linienverbreiterung, besonders bei den höherindizierten Linien, war eine allzu genaue Bestimmung der Gitterkonstanten nicht möglich. Beim Stahl 1 ließ sich dennoch ein Zusammenhang der Gitterkonstanten mit der Anlaßtemperatur feststellen; die Gitterkonstanten nehmen mit steigender Anlaßtemperatur bis 400 °C etwa um 0,5 % zu und fallen dann wieder ab. Mit steigendem Chromgehalt bis etwa 9 % konnte man eine Abnahme des Zellenvolumens des Zementites beobachten, was sich auch mit Feststellungen von W. Koch deckt. Wie Abb. 41 (71 N 251) zeigt, nimmt zunächst mit zunehmender Anlaßtemperatur der Chromgehalt des Isolates ab. Das Isolat des gehärteten Stahles 1 besteht vorwiegend aus

Restkarbiden mit hohem Chromgehalt und enthält 9 % Chrom. Die durch das Karbid abgebundene Chrommenge beträgt 0,5 % im Stahl, d. i. etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten im Stahl vorhandenen Chrommenge. Durch das Anlassen bei tieferen Temperaturen werden vorerst unlegierte Karbide abgeschieden, der Chromgehalt des Isolates fällt, die im Karbid gebundene Chrommenge bleibt bis etwa 300 °C Anlaßtemperatur konstant. Bei 350 °C Anlaßtemperatur z. B. beträgt der Chromgehalt des Isolates nur 4 %, die gebundene Chrommenge ist nur unwesentlich angestiegen, von 0,5 auf 0,52 %, d. h. das Karbid wurde durch praktisch chromfreie Ausscheidungen mit etwa 0,003 % Cr verdünnt. Oberhalb 400 °C setzt eine lebhaft

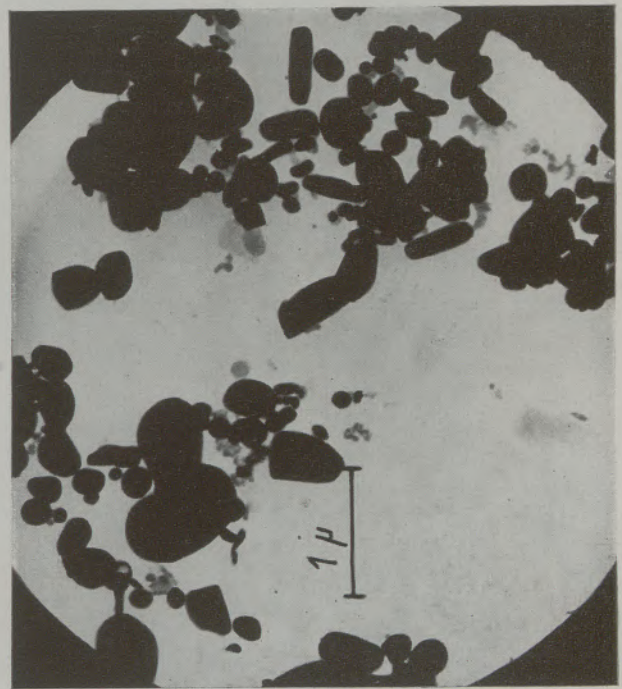


Abb. 34

ELMI isolierte Karbide

Stahl 100 Cr 6, gehärtet und 4 Stunden bei 700 °C angelassen

Chromaufnahme der Ausscheidungen ein, der Chromgehalt des Isolates steigt bei 700 °C auf etwa 8,6 % Chrom an, die Menge des gebundenen Chroms erreicht dabei 1,2 %. Da die Restkarbide kaum noch Chrom aufnehmen werden, muß die Zunahme des von den Karbiden gebundenen Chroms durch den Chromgehalt des beim Anlassen abgeschiedenen Zementits bedingt sein, bei 700 °C enthält der sich ausscheidende Zementit etwa 8,2 % Chrom. Im Zusammenhang mit den elektronenoptischen Untersuchungen soll darauf hingewiesen werden, daß die Einformung der beim Anlassen sich ausscheidenden Karbide zu Stäbchen gerade bei Anlaßtemperaturen, wo sich chromlegierter Zementit bildet, deutlich zu beobachten ist. Man kann daher annehmen, daß die Bildung von Stäbchen

mit dem Chromgehalt des Zementites in einem direkten Zusammenhang steht. Die starke Chromaufnahme der Karbide um etwa 125 % im Mittel, auf das gesamte Isolat und auf den Mindestgehalt an Chrom bezogen, hat einen Rückgang der magnetischen Sättigung des Zementites zur Folge, der sich bei der Sättigungsmessung der angelassenen Stahlproben deutlich bemerkbar macht.

Bei Stahl 2 liegen ähnliche Verhältnisse vor, Abb. 42 (71 N 250). Das Isolat des gehärteten Stahles besteht aus einem Zementit mit 6,6 % Chrom, die im Karbid gebundene Chrommenge be-

trägt 0,8 %. Da der Stahl 2 einen höheren Kohlenstoffgehalt hat als Stahl 1, sind die Karbidmengen, die im geglühten Stahl vor der Austenitisierung vorliegen, überhaupt größer, der Chromgehalt im Karbid muß aber niedriger sein, weil der Chromgehalt im Stahl 2 wie bei Stahl 1 auch nur 1,5 % beträgt. Die übliche Härtetemperatur für den Stahl 2 beträgt 870 °C, liegt also nur um 20 °C höher als beim Stahl 1, es wird daher beim Austenitisieren der Austenit des Stahles 2 keinen wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt erreichen als der Austenit des Stahles 1, so daß im gehärteten Stahl 2 eine größere Menge von

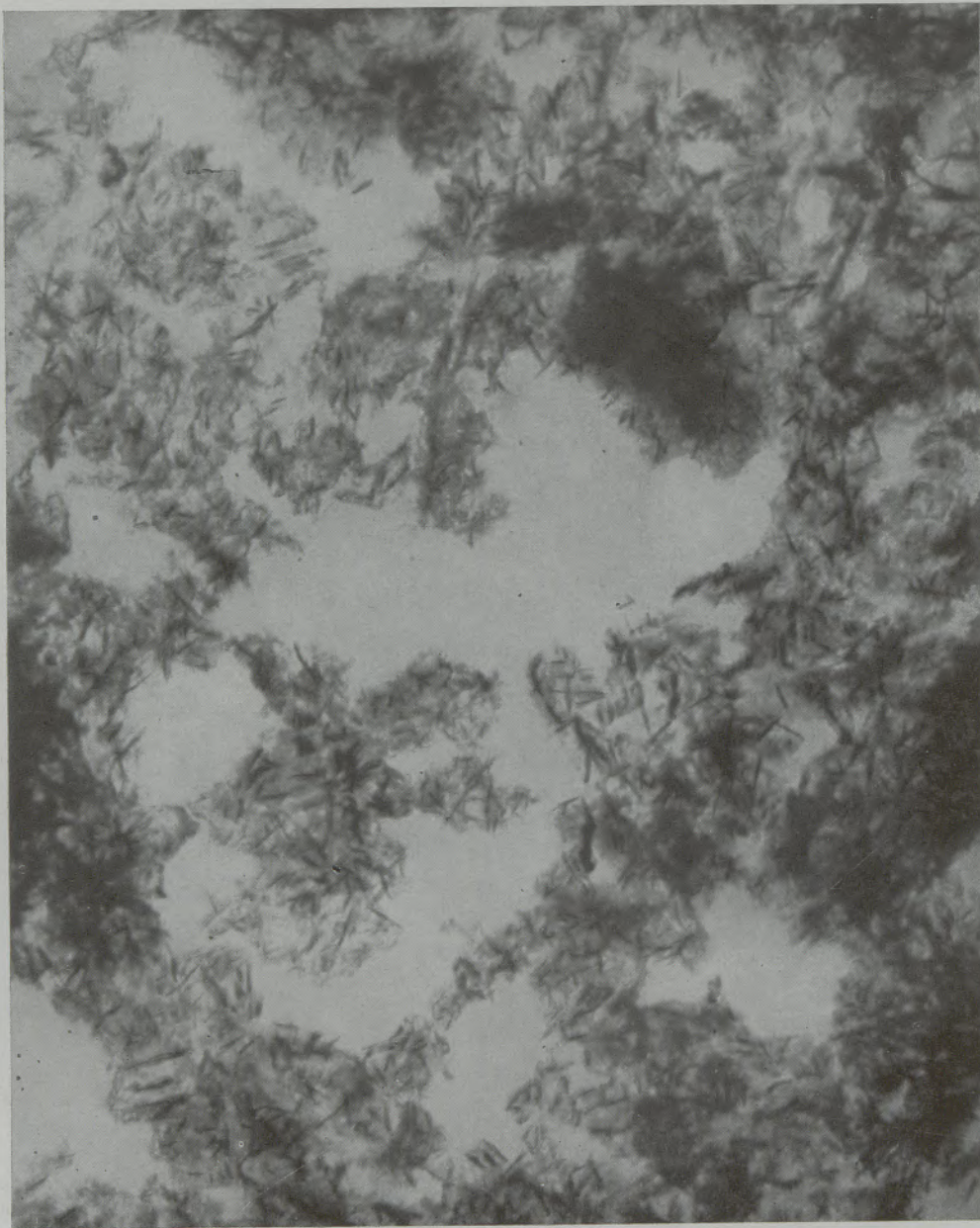


Abb. 35

ELMI isolierte Karbide, Stahl 145 Cr 6, gehärtet und 30 min. bei 200 °C angelassen

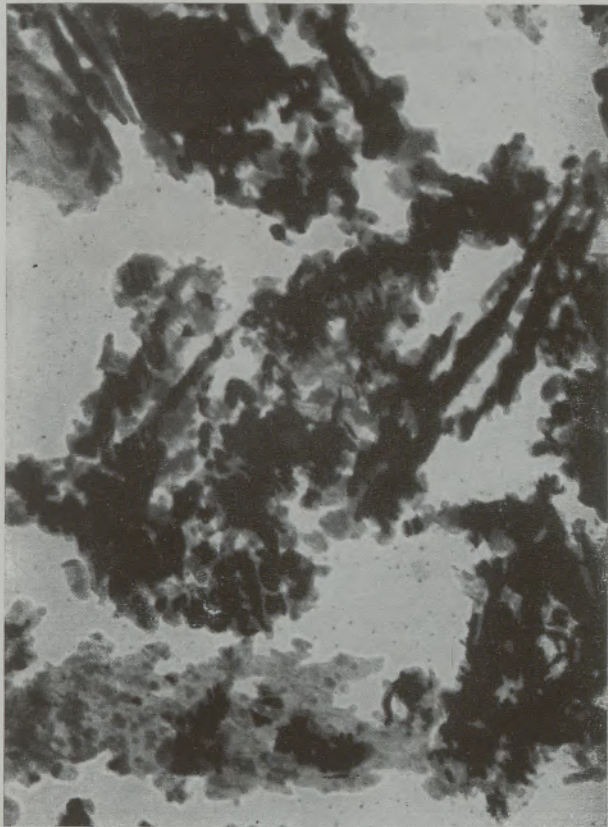


Abb. 36

ELMI Isolate, Stahl 145 Cr 6, gehärtet und angelassen bei 500 °C, 4 Stunden

ungelöst gebliebenen Karbiden vorliegen muß. Dementsprechend ist die im Karbid gebundene Chrommenge beim Stahl 2, trotz des geringen Chromgehaltes des Karbides, höher als beim Stahl 1, nämlich 0,8 % gegen 0,5 %. Beim Anlassen bis 300 °C scheiden sich nur unlegierte Karbide aus, der Chromgehalt des Isolates sinkt noch weiter auf 4,5 % ab. Die Isolate der höherangelassenen Proben werden wieder chromreicher, bei 700 °C erreichen die Isolate einen Chromgehalt von 6,2 %; dementsprechend muß der beim Anlassen bei 700 °C ausgeschiedene Zementit etwa 5,5 % Chrom gelöst enthalten. Die Zunahme des Chromgehaltes des Isolates beim Anlassen mit steigender Anlaßtemperatur von 300 °C bis 700 °C beträgt etwa 35 %, bezogen auf den Mindestgehalt an Chrom gegenüber 125 % beim Stahl 1. Daher konnten Gitterkonstantenänderungen des Zementites wie im Stahl 1 nicht erkannt werden. Auch ist der Einfluß der Karbidabscheidung auf die magnetische Sättigung des Stahles infolge des niederen Legierungsgehaltes trotz der größeren Karbidmenge geringer als beim Stahl 1.

Die Isolate des Stahles 3 enthalten zum Unterschied von denen der Stähle 1 und 2 neben Zementit, wie röntgenographisch nachgewiesen wurde, auch das kubische Karbid $\text{Fe}_{21}\text{Me}_2\text{C}_6$ mit einer Gitterkonstanten von 10,60 Å. Beim gehärteten Stahl und bei

den niederen Anlaßtemperaturen bis etwa 400 °C sind auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen die Linien des kubischen Karbides scharf und stark, während die überhaupt schwachen Zementitlinien mit steigender Anlaßtemperatur, infolge Bildung neuer sehr kleiner Zementiteilchen, noch unscharf werden. Nach Anlaßbehandlungen oberhalb 450 °C geben die Isolate dann bessere Zementitlinien bei der Feinstrukturuntersuchung, wobei die Linien des kubischen Karbides etwas schwächer erscheinen. Nach Anlaßbehandlungen bei 700 °C ergeben die Isolate sowohl scharfe und starke Zementitlinien als auch scharfe und starke Interferenzen des kubischen Karbides.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse des Isolates des Stahles 3 sind in Abb. 43 (71 N 249) zusammengefaßt. Das Isolat des gehärteten Stahles, bestehend aus hochlegierten Restkarbiden, enthält 11,5 % W und 5,5 % Cr. Die Isolate der angelassenen Proben, Anlaßtemperatur bis 400 °C, verarmen durch Ausscheidung unlegierter Karbide an Wolfram und Chrom. Bei 400 °C Anlaßtemperatur haben die Gehalte an Legierungsmetallen in den Isolaten auf 50 % des Gehaltes in den Isolaten des gehärteten Stahles abgenommen.

Nach Anlaßbehandlungen oberhalb 400 °C ist der Chromgehalt im Isolat wieder höher, der Wolframgehalt steigt infolge der geringen Diffusionsfähigkeit des Wolframs erst nach Anlaßbehandlung oberhalb 450 °C wieder an. Die Ausscheidung chromlegierten



Abb. 37

ELMI isolierte Karbide

Stahl 145 Cr 6, gehärtet und 4 Stunden bei 700 °C angelassen

Zementites setzt also ab 400 °C ein, während eine Neubildung von wolframhaltigem kubischem Karbid erst bei Anlaßtemperaturen oberhalb 450 °C stattfindet. Bei Anlaßtemperaturen oberhalb 600 °C wird die Ausscheidung des kubischen Karbides dann sehr stark. Da das kubische Karbid stark magnetisch ist, wird ein Wiederanstieg der magnetischen Sättigung der

sinkt beim Anlassen bis auf 1,35, entsprechend der Stahlszusammensetzung, ab. Die W-Anreicherung in den Restkarbiden des gehärteten Stahles ist eine Folge der geringen Löslichkeit des kubischen Karbides bei der Austenitisierungstemperatur, da das Wolfram sicher im kubischen Karbid gebunden vorliegt. Das Chrom kann im Zementit als auch im Zementit und

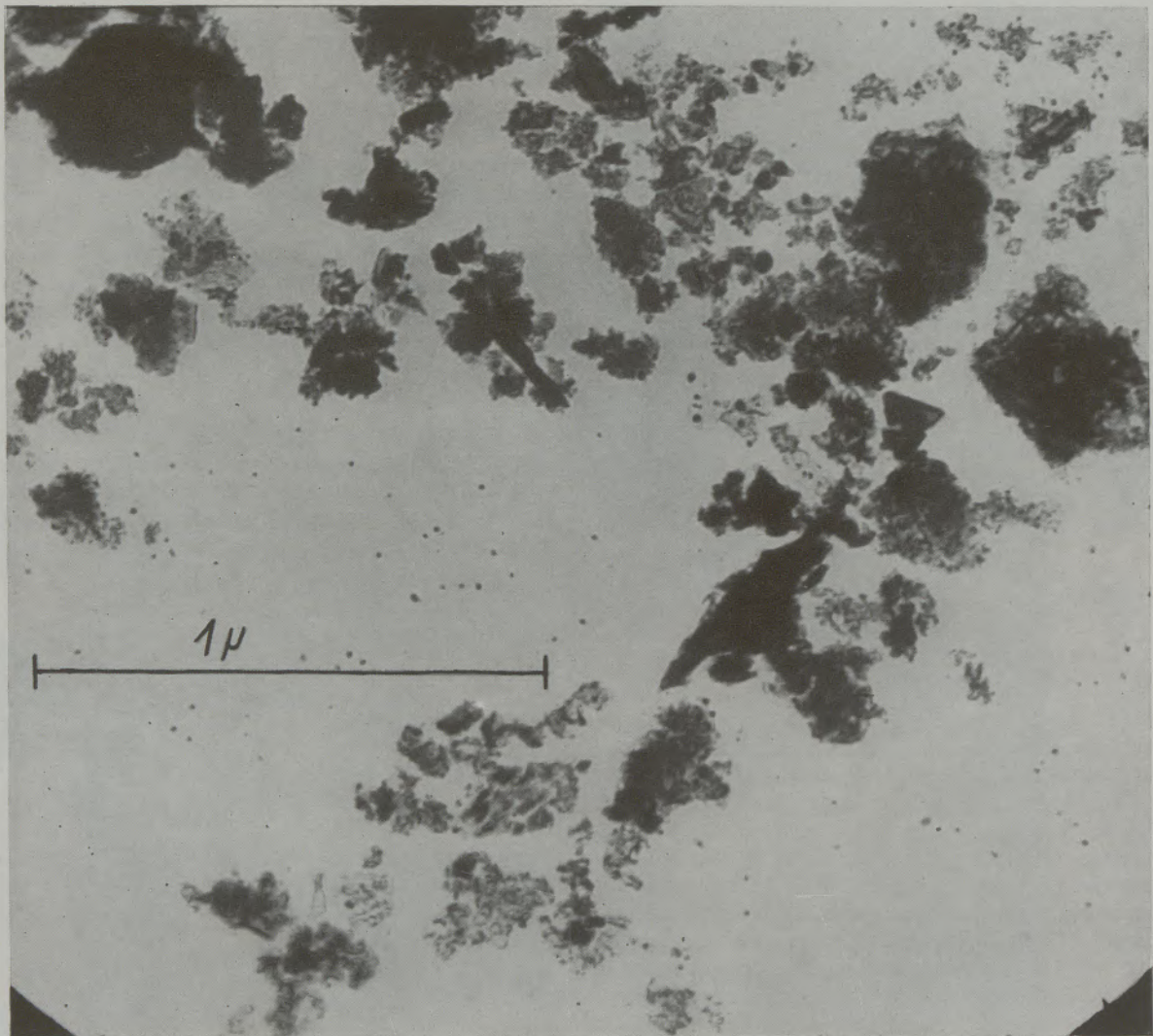


Abb. 38

ELMI der Isolate des Stahles 105 W Cr 6, gehärtet

bei 650 °C und 700 °C angelassenen Stahlproben beobachtet. Die Isolate der bei 700 °C geglühten Proben enthalten wieder 8 % Wolfram, der Chromgehalt ist auf 6 % gestiegen.

Dementsprechend bleiben die Mengen der in den Karbiden gebundenen Legierungselemente bis 400 °C bzw. 450 °C konstant und steigen dann mit steigender Anlaßtemperatur an. Das Verhältnis W : Cr in den Isolaten hat beim gehärteten Stahl den Wert 2,1 und

kubischen Karbid gelöst werden. Um hierüber Aufklärung zu schaffen, wurde eine magnetische Trennung der Isolate vorgenommen, wobei sich allerdings nur die Isolate der bei 700 °C angelassenen Proben einwandfrei trennen ließen. Die Mengen magnetischer Karbide zu unmagnetischen Karbiden verhalten sich etwa wie 2 : 1. Eine röntgenographische Prüfung der magnetischen Fraktion des Isolates ergab, daß dieses vorwiegend aus kubischem Karbid besteht, d. h., daß

der chromlegierte Zementit unmagnetisch ist. Die chemische Analyse der magnetischen Fraktion ergab ein Verhältnis des Wolframgehaltes zum Chromgehalt von etwa 3 : 1, das kommt dem für die Formel $\text{Fe}_{21}\text{W Cr C}_6$ berechneten Wert $\text{W} : \text{Cr} = 3,5 : 1$ sehr nahe. Der Wolframgehalt wurde mit etwa 12 % festgestellt, der Formel $\text{Fe}_{21}\text{W Cr C}_6$ nach, müßten

$(\text{W, Cr})_2 \text{C}_6$ mit einem Atomverhältnis $\text{W} : \text{Cr}$ nahe bei 1 und $\frac{1}{3}$ legierten Zementit mit etwa 10 % Chrom vor. Das Chrom wird im kubischen Karbid an Stelle von Wolfram eingebaut. Würden die in Lösung aufgenommenen Chromatome Eisenatome ersetzen, so müßte der Wolframgehalt des kubischen Karbides bei über 22 % liegen und es könnte auch

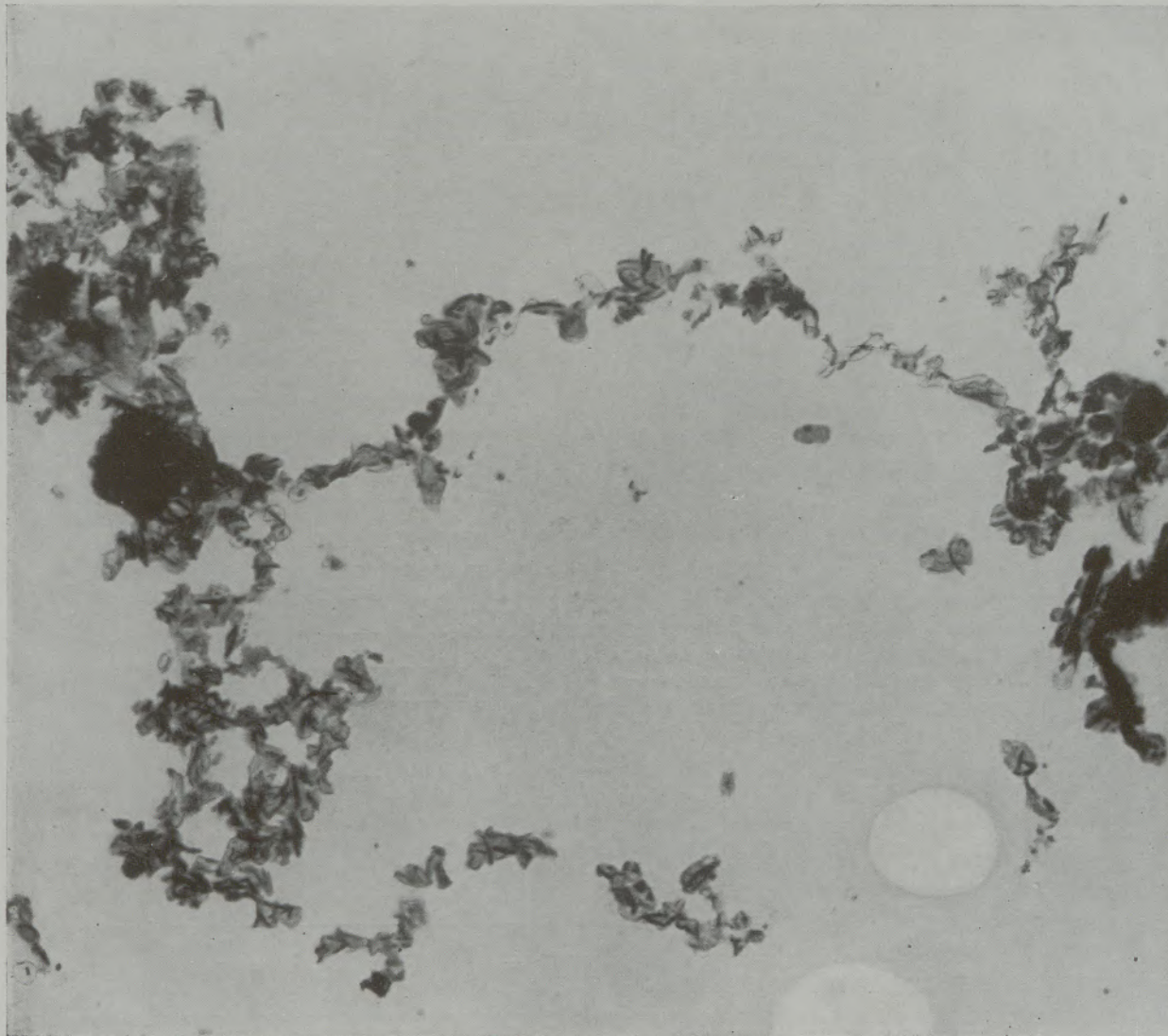


Abb. 39

ELMI des Isolates vom Stahl 105 W Cr 6, gehärtet und bei 300 °C, 4 Stunden angelassen

12,4 % vorhanden sein, auf das Gesamtisolat der bei 700 °C angelassenen Proben bezogen, sind das 8 Prozent W, in bester Übereinstimmung mit der chemischen Analyse des Gesamtisolates. Aus der Chrombilanz ergibt sich für den Zementit, in dem bei 700 °C geglühten Stahl, ein Chromgehalt im Durchschnitt von etwa 10 %. Es liegt also im nach dem Härten bei 700 °C, 4 Stunden lang geglühten Stahl 3 (105 W Cr 6), ein Gemisch von $\frac{2}{3}$ kubischem Karbid Fe_{21}

das Mengenverhältnis magnetisch - kubisches Karbid zu unmagnetischem chromlegiertem Zementit nicht 2 : 1 betragen, sondern müßte etwa 1 : 2 sein.

ϵ -Karbid

In den Isolaten aller drei Stähle konnte bei keiner Anlaßtemperatur ein ϵ -Karbid nachgewiesen werden. Khesin Kuo (1) weist, wie bereits vorhin schon

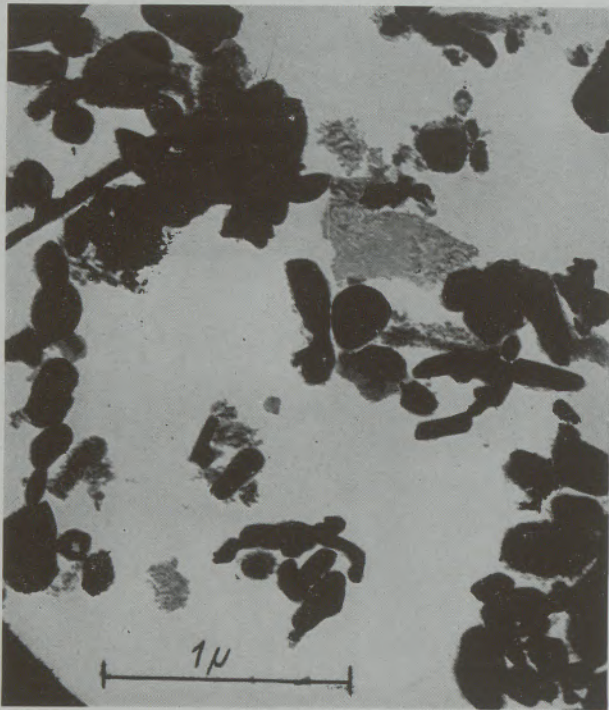


Abb. 40

ELMI isolierte Karbide

Stahl 105 WCr 6, gehärtet und 1 Stunde bei 700 °C angelassen

erwähnt, darauf hin, daß dieses Karbid bei der elektrolytischen Isolation zersetzt werde. Dadurch sah man sich veranlaßt Debye-Scherrer-Aufnahmen direkt an gehärteten und bis 400 °C angelassenen Stahlproben zu machen. Bei den gehärteten und bis 250 °C angelassenen Proben wurden tatsächlich

Interferenzlinien erhalten, die dem ε-Karbid zugeordnet werden können. Es scheint somit auch bei niedriglegierten Stählen bei niederen Anlaßtemperaturen, unter 300 °C, wie bei unlegierten Stählen, daß zuerst das ε-Karbid ausgeschieden wird, welches bei der elektrolytischen Isolation zersetzt wird und nur der Kohlenstoff im Isolat erhalten bleibt.

Längenänderung

Auf Grund der durch diese Untersuchung gewonnenen Vorstellung der Vorgänge beim Anlassen hat man für den Stahl 1 die beim Anlassen (1 Stunde) auftretenden Längenänderungen berechnet und die berechneten Werte in Abb. 4 (71 N 235) eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit den ge-

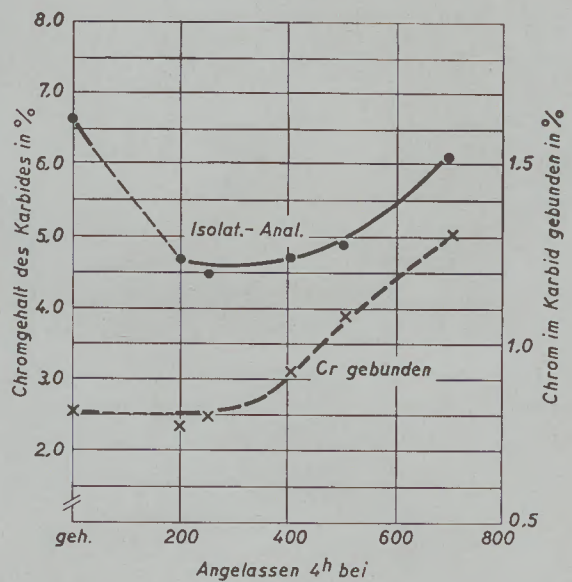


Abb. 42

Isolierte Karbide aus einem Stahl mit 1,45% C, 1,5% Cr, 0,1% V (145 Cr 6)

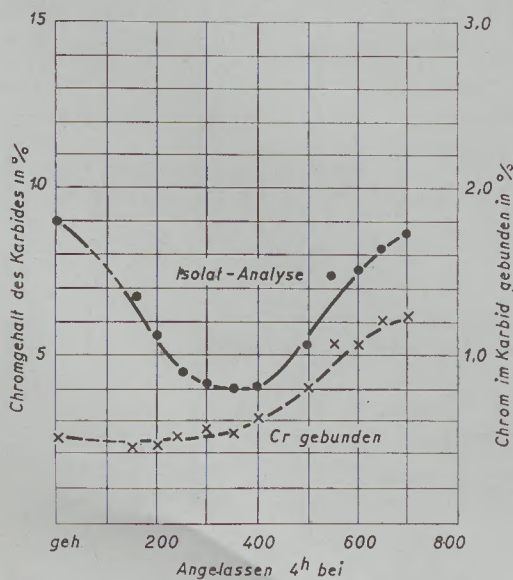


Abb. 41

Isolierte Karbide aus einem Stahl mit 1,0% C, 1,5% Cr (100 Cr 6)

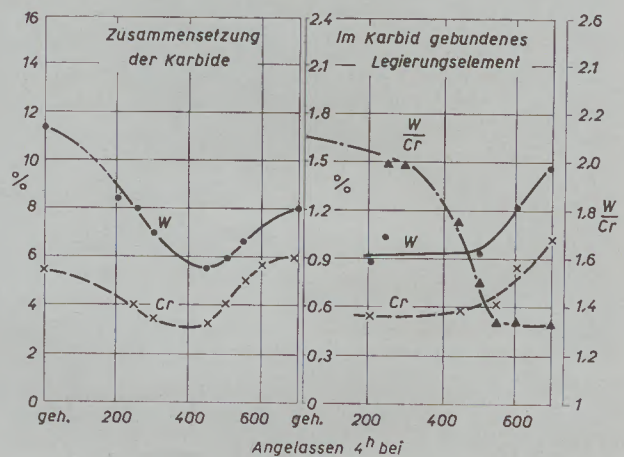


Abb. 43

Isolierte Karbide aus einem Stahl mit 1,05% C, 1,1% Cr, 1,5% W (105 WCr 6)

messenen Werten ist befriedigend. Die Längenänderungen kommen durch Überlagerung der Volumseffekte, der Restaustenitersetzungs, der Abnahme des Kohlenstoffgehaltes des Martensites und der Karbidbildung zustande. Das Zellenvolumen des Martensites nimmt mit fallendem Kohlenstoffgehalt, d. h. abnehmender tetragonaler Verzerrung, ab, da die Atomabstände auf der a-Achse sich nur geringfügig mit dem Kohlenstoffgehalt verändern, wie aus genauen Gitterkonstantenmessungen (54) bekannt ist. Bei einer Veränderung des im Martensit gelösten Kohlenstoffes von 0,6 % auf 0,2 %, beträgt die relative Volumsabnahme etwa 1,3 %.

Die Abscheidung des Zementites bringt eine nur geringe Volumszunahme, die von der Volumsverminderung des Martensites völlig überdeckt wird, da die Dichte des Zementites etwa $7,6 \text{ g/cm}^3$ sehr wenig niedriger als die des Martensites ist und die Karbidausscheidung nur einen kleinen Anteil vom ganzen Stahlvolumen ausmacht.

Die Restaustenitersetzungs schließlich bringt eine Volumszunahme. Die relative Volumsänderung bei der Austenit-Martensit-Umwandlung beträgt etwa 2,9 % (55), eine geringe Abhängigkeit dieses Wertes vom Kohlenstoffgehalt sei hier außer Betracht gelassen.

Zusammenfassung

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Anlaßvorgang von gehärteten, niedriglegierten Werkzeugstählen. Der Bericht wird durch eine ausführliche Schriftumsübersicht eingeleitet. Die eigenen Versuche wurden an drei vielverwendeten, ölhärtbaren Werkzeugstählen 1 (100 Cr 6), 2 (145 Cr 6) und 3 (105 W Cr 6), nach üblicher Härtung vorgenommen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf einen Anlaßtemperaturbereich von 150°C bis 700°C und Haltezeiten von 15 Minuten bis 4 Stunden. Gemessen wurden die Härten durch Rockwellhärteprüfung, die Längenänderungen, die magnetische Sättigung und die Koerzitivkraft. Feingefügeuntersuchungen, Karbidisolierungen, Röntgenfeinstruktur und elektronenoptische Untersuchungen an den Isolaten wurden durchgeführt.

Die durch die Härtemessungen ermittelten zeitabhängigen Anlaßkurven wurden nach J. H. Hollomon und L. D. Jaffe, sowie nach von M. Bauser vorgeschlagenen Anlaßhauptkurven ausgewertet. Es zeigte sich, daß die Berechnung einer Anlaßhauptkurve für den ganzen Anlaßbereich weder nach Hollomon noch nach Bauser möglich ist, wohl aber sind die Parameterformen zur Berechnung von Anlaßhauptkurven anwendbar, wenn man die Festwerte für einen niederen und höheren Anlaßbereich getrennt ermittelt. Im Vergleich der beiden Auswertungen schneidet die Parameterbeziehung nach M. Bauser günstiger ab.

Durch das Anlassen werden die gehärteten Stähle im Bereich der 1. Anlaßstufe zunächst verkürzt. In der 2. Anlaßstufe tritt infolge der Restaustenitumwandlung wieder eine Verlängerung ein, ohne daß die ursprünglichen Längen des gehärteten Stahles erreicht werden. Im Anlaßbereich zwischen 250°C und 400°C setzt eine starke Verkürzung ein, bei höheren Anlaßtemperaturen verflacht sich der Verlauf der Längenverminderung.

Die Messung der magnetischen Sättigung der wärmebehandelten Stahlproben ist geeignet die Restaustenitumwandlung zu verfolgen, bzw. Karbidausscheidungen oder Veränderungen bereits ausgeschiedener Karbide im Bereich der 3. und 4. Anlaßstufe anzuzeigen. Die magnetische Restaustenitbestimmung steht in guter Übereinstimmung mit der röntgenographischen Restaustenitbestimmung. Beim Stahl 1 u. 2 setzt der Restaustenitfall bei 150°C ein, ist bei 250°C , 4 Stunden, vollständig. Beim Stahl 3 beginnt

der Restaustenitfall erst bei 200°C , ist aber bei 250°C und 4 Stunden Haltezeit ebenfalls vollständig. Im Bereich der 3. und 4. Anlaßstufe nimmt die magnetische Sättigung des Stahles 1 und Stahles 2 durch Karbidausscheidung und Legierungsaufnahme des Karbides ab. Beim Stahl 3 beobachtet man nach einem Absinken der magnetischen Sättigung im 3. Anlaßbereich einen Wiederanstieg bei Anlaßtemperaturen von 650 bis 700°C . Der Verlauf der Koerzitivkraft wird durch den Verlauf der inneren Spannung und durch die Mengen und Gestalt der unmagnetischen Einschlüsse bestimmt. Die Koerzitivkraft der Stähle 1 und 3 weist, abhängig von der Anlaßzeit bei Temperaturen von 550 bis 700°C , ein Maximum auf. Nach der Theorie wird dieses Maximum bei einer Karbidkorngröße $0,1$ bis $0,15 \mu$ erwartet. Beim Stahl 2 wurde kein Maximum der Koerzitivkraft beobachtet. Vergleicht man die Anlaßkurven mit dem Verlauf der Koerzitivkraft, so erkennt man unschwer, daß die kritische Teilchengröße der Karbide zur Beeinflussung der Härte merklich kleiner sein muß als die magnetisch kritische Teilchengröße. Der Kohlenstoff des angelassenen Martensites wurde röntgenographisch bestimmt. Bei den Stählen 1 und 2 ist der Martensit nach vierstündigem Anlassen bei 500°C praktisch kohlenstofffrei, beim Stahl 3 sind 550°C Anlaßtemperatur nötig. Die Veränderung der magnetischen Sättigung oberhalb dieser Temperatur wird durch Veränderungen der bereits ausgeschiedenen Karbide verursacht.

Zur Untersuchung der Karbide wurden diese, nach dem Verfahren von Klinger und Koch, elektrolytisch isoliert. Die Isolate wurden mikrochemisch auf ihren Kohlenstoff-, Eisen-, Chrom- und bei Stahl 3 auch auf ihren Wolframgehalt untersucht. Von den bei höheren Temperaturen angelassenen Proben ließen sich die Isolate leicht gewinnen, bei den bei niederen Temperaturen, unter 450°C , angelassenen Proben war die Karbidisolierung ziemlich schwierig. Auch wurde in den Isolaten der bei unter 300°C angelassenen Proben elementarer Kohlenstoff gefunden, der möglicherweise durch Zersetzung von ϵ -Kärbid während der Isolation entstanden ist.

Wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen vermitteln, bestehen die Isolate der gehärteten Stähle aus feinen häutchenförmigen Teilchen. Mit steigender

Anlaßtemperatur verschwinden diese Häutchen und es bilden sich stäbchenförmige Gebilde aus, um schließlich bei den höchsten Anlaßtemperaturen (700 °C) zu runden und ovalen Formen zu koagulieren. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der nach den Ergebnissen der Koerzitivkraftmessungen erwarteten Karbidkorngrößen mit den elektronenoptisch ermittelten.

Die Röntgenfeinstrukturuntersuchungen ergaben, daß in den Isolaten der Stähle 1 und 2 nur Zementit vorliegt. Im Stahl 3 werden das kubische Karbid $\text{Fe}_{21}\text{WCr}_6\text{C}_6$ und Zementit gefunden.

Die Isolate der gehärteten Stähle bestehen in der Hauptsache aus hochlegierten Restkarbiden. Beim Anlassen der Stähle bis zu 400 °C scheidet sich unlegierter Zementit aus. Der Legierungsgehalt der

Isolate verringert sich, erst bei Anlaßtemperaturen oberhalb 400 °C werden chromlegierte Karbide ausgeschieden. Die Bildung von wolframlegiertem kubischem Karbid im Stahl 3 setzt erst oberhalb 450 °C ein. Im bei 700 °C, 4 Stunden, angelassenen Stahl 3 erreicht das kubische Karbid eine Zusammensetzung, die sehr nahe der Formel $\text{Fe}_{21}\text{WCr}_6\text{C}_6$ liegt und macht ungefähr $\frac{2}{3}$ der Gesamtkarbidmenge aus, der Zementit nimmt bis etwa 10 % Chrom auf. Da in den Isolaten der gehärteten und niedrig angelassenen Stähle kein ϵ -Karbid gefunden wurde, wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen direkt an den Stahlproben durchgeführt, wobei tatsächlich Interferenzen, die dem ϵ -Karbid zugeordnet werden können, erhalten wurden. Somit dürften auch bei niedriglegierten Werkzeugstählen die Karbidausscheidungen bei niederen Anlaßtemperaturen über das ϵ -Karbid vonstatten gehen.

Summary

The treatise deals with the tempering process of low-alloyed hardened tool steels. As a preface a detailed bibliography is given. The experiments of the author were made with three types of oilhardening tool steel, which are widely used. 1. (100 Cr 6), 2. (145 Cr 6) and 3. (105 W Cr 6) after their hardening according to standard practice. The research comprised a range of temperature for tempering from 150 °C to 700 °C and time of holding the temperature from 15 minutes to 4 hours. Hardness was measured by the Rockwell test, furthermore the change of length was measured as well as the magnetic saturation and the coercitive force. Microscopic examination was made, and carbides were isolated; radiologic examination and electronic-optical investigation of the isolates was made.

The curves compiled by measuring the curves for tempering — dependent upon the time — were evaluated according to J. H. Hollomon and L. D. Jaffe as well as after the curves of tempering indicated by M. Bauser. It was found, that the calculation of a main curve of tempering over the entire range of tempering was not possible; neither according to Hollomon nor according to Bauser. But the parameter forms are applicable for the calculation of the main curves of tempering, if the constant values are separately compiled for the lower and for the higher range. When comparing the two results, the relations between the parameters according to M. Bauser appear to be more convenient.

Tempering shortens the hardened steel within the first range of temper. In the second range of temper a lengthening takes place due to transformation of the residual austenite, however the original length of the hardened steel is not reached again. In the range of temper between 250 and 400 °C a considerable shortening set in whereas at higher tempering temperatures the curve of shortenings flattens. The measuring of the magnetic saturation in samples of heat-treated steel is a method to follow up the transformation of the residual austenite, or the separation of carbides, or the changes of already separated

carbides within the 3rd and 4th range of tempering. The magnetic determination of residual austenite is in good conformity with the radiographic determination of residual austenite. In the case of steel 1 and 2 the decomposition of residual austenite sets in at 150 °C, and is complete after 4 hours at 250 °C. In the case of steel 3 the decomposition of residual austenite only starts at 200 °C, but is also complete when holding temperature during 4 hours. Within the 3rd and 4th range of temper, the magnetic saturation of steel 1 and steel 2 decreases due to separation of carbides and absorption of alloys of the carbide. In the case of steel 3 a drop of the magnetic saturation may be observed in the third range of tempering, followed by subsequent increase when tempering between 650 and 700 °C. The course of the coercitive force is determined by the course of the internal stresses and the quantity and shape of the non-magnetic inclusions. The coercitive force of the steel type 1 and 3 reaches a maximum at temperatures from 550 to 700 °C which depends upon the length of time of tempering. According to theory this maximum is expected at a size of the grains of carbide of 0,1 to 0,15 μ . In the case of steel 2 no maximum of the coercitive force could be observed. When comparing the curves of tempering with the course of the curves of the coercitive force, it will readily be found, that the critical size of the particles of carbides — in order to influence the hardness — must be perceptibly smaller than magnetically critical particles. Carbon of tempered martensite was determined by radiography. In the case of the steels 1 and 2, martensite is practically free of carbon after 4 hours tempering at 500 °C, whereas steel 3 necessitates tempering at 550 °C. The changes of the magnetic saturation above this temperature are caused by changes of the carbides, which already have been eliminated. In order to be examined, the carbides were isolated according to the method of Klinger and Koch. The isolates were microchemically examined regarding their contents of carbon, iron, chromium and in the case of steel 3 also

tungsten. It was easy, to separate the isolates from the samples tempered at higher temperatures, but it was difficult to separate the carbides from samples tempered at lower temperature, below 450 °C. In the isolates of samples tempered below 300 °C elementary carbon also was found; it might possibly have been formed by the decomposition of ϵ -carbide, during the isolation. As could be found from the photographs taken with the electronic microscope, the isolates of hardened steel are composed of fine particles in the shape of membranes; during the rise of the tempering temperature these membranes disappear and give room to the development of minute bar-shaped formations, which finally at the highest tempering temperatures coagulate into round and oval shape. The satisfactory conformity between the results of the expected sizes of the carbides by measuring the coercitive forces with those found with the electronic-optical method is remarkable.

Radiologic examination of the microstructure showed, that in the isolates of steel 1 and 2 only cementite is found. In steel 3 the cubic carbide $Fe_{21}Me_2C_6$ and cementite was found.

The isolates of hardened steel materially consist of high-alloyed residual carbides. When tempering the steel to 400 °C unalloyed cementite is separated. The contents in alloys of the isolates is reduced, only at tempering temperatures above 400 °C chromium-alloyed carbides are separated. The formation of tungsten-alloyed cubic carbides in steel 3 only sets in above 450 °C. In steel 3, tempered above 700 °C during 4 hours, the cubic carbide reaches a constitution, which is very close to the formula $Fe_{21}WCrC_6$, and which amounts to about $\frac{2}{3}$ of the total amount of carbides: cementite absorbs up to about 10 % of chromium. Since no ϵ -carbides could be found in the isolates of the hardened steels, tempered at low temperature, Debye-Scherrer exposures were made directly of the steel samples, on which occasion interferences actually were obtained, which could be brought in connection with the ϵ -carbide. It may therefore be concluded, that also in the case of low alloyed tool steel the separation of carbides at low tempering temperature takes place over the ϵ -carbide.

Résumé

L'étude suivante précédée d'une bibliographie détaillée traite le processus de l'adoucissement des aciers à outils trempés et à basse teneur d'alliages. Après la trempe habituelle, l'auteur examine trois aciers à outils trempants à l'huile dont le champ d'application est assez grand, à savoir 1° (100 Cr 6) 2° (145 Cr 6) et 3° (105 W Cr 6). Les essais ont été effectués à des températures de l'ordre de 150 °C à 700 °C de 15 minutes à quatre heures. On étudiait les dilatations linéaires, la saturation magnétique, la force coercitive et mesurait la dureté à l'aide de l'appareil Rockwell. La microstructure et l'isolation des carbures sont analysées. Les isolés sont examinés à l'aide de la radiographie et du microscope électronique.

Les courbes de l'adoucissement en fonction du temps déterminées par le mesurage de la dureté sont interprétées à l'aide des courbes principales de traitement thermique suivant J. H. Hollomon et M. M. Bauser. On constatait que le calcul d'une courbe principale d'adoucissement sur l'entière étendue n'est pas possible ni suivant Hollomon ni suivant Bauser, toutefois, en déterminant les valeurs fixées séparément pour l'étendue inférieure et l'étendue supérieure du traitement thermique, les formes du paramètre peuvent être utilisées pour le calcul des courbes principales.

En comparant les deux interprétations, on constatera que le rapport des paramètres suivant M. M. Bauser donne un résultat plus convenable.

Par l'adoucissement les aciers trempés sont raccourcis d'abord à la première étape du traitement thermique. Dans la seconde étape un allongement se réalise de nouveau à cause de la transformation de l'austénite résiduaire, toutefois sans atteindre les longueurs initiales. Dans l'étape du traitement à des

températures de 250 °C à 400 °C un fort raccourcissement commence, mais à des températures plus élevées du traitement thermique l'écoulement de la réduction des longueurs s'aplatit.

Le mesurage de la saturation magnétique après le traitement thermique permet à étudier la transformation de l'austénite résiduaire et à indiquer la séparation des carbures ou le changement des carbures déjà séparés dans l'étendue de 3^e et 4^e étape de l'adoucissement. La détermination magnétique de l'austénite résiduaire s'accorde avec la détermination radiographique de l'austénite résiduaire. La désagrégation de l'austénite résiduaire dans les aciers 1 et 2 commence à 150 °C, après quatre heures à 250 °C elle est complètement terminée. La décomposition de l'austénite résiduaire dans l'acier 3 ne commence qu'à 200 °C, mais après quatre heures à 250 °C elle sera également complète. Dans l'étendue de la 3^e et 4^e étape du traitement thermique la saturation magnétique des aciers 1 et 2 diminue à cause de l'élimination des carbures et l'absorption des alliages par les carbures. La saturation magnétique de l'acier 3 diminue d'abord à la 3^e étape du traitement thermique, mais elle augmente de nouveau aux températures de l'adoucissement de 650 à 700 °C.

Les quantités et la forme des inclusions non magnétiques déterminent le comportement de la force coercitive. Le maximum de force coercitive des aciers 1 et 3 se trouve aux températures de 550 °C à 700 °C en fonction du temps de l'adoucissement. Suivant la théorie ce maximum se réalise à une grandeur de grain de 0,10 à 0,15 μ . Dans le cas de l'acier 2 on ne constatait pas un maximum de la force coercitive. On comparant les courbes du traitement thermique avec le comportement de la force coercitive on verra facilement que la grandeur

critique des particules de carbures doit être sensiblement inférieure à celle des particules magnétiques critiques. Le carbone de la martensite revenue fut déterminé par radiologie. La martensite des aciers 1 et 2 était presque exempt de carbone après une traitement thermique à 500 °C pendant quatre heures; l'acier 3 nécessitait une température de traitement thermique de 550 °C. La variation de la saturation magnétique au-dessus de cette température est causée par le changement des carbures déjà éliminés.

Pour l'examen les carbures sont séparés par l'électrolyse suivant Klinger et Koch. Les teneurs en carbone, en fer et en chrome des isolés furent déterminées électrochimiquement; on déterminait également la teneur en tungstène de l'acier 3. On obtenait facilement les isolés des échantillons des aciers adoucis à des températures plus élevées; la séparation des isolés à une température au-dessous de 450 °C était assez difficile. Dans les isolés des échantillons adoucis au-dessus de 300 °C on trouvait du carbone élémentaire formé probablement pendant l'isolation par la décomposition des carbures. Les photographies prises par le microscope électronique prouvent que les isolés se composent des particules en forme de membranes fines qui disparaissent à l'augmentation de la température; des baguettes se forment alors qui finissent par se coaguler dans des formes rondes ou ovales aux températures les plus élevées (700 °C). La conformité des grandeurs de

grain entre les résultats obtenus par le mesurage de la force coercitive et par le microscope électronique est remarquable.

L'examen microradiographique mettait en évidence que les isolés des aciers 1 et 2 ne contenaient que de cémentite. On trouvait du carbure cube $Fe_{21}Me_2C_6$ et de la cémentite dans l'acier 3.

Les isolés des aciers trempés se composent généralement des carbures résiduels alliés en haute teneur. La cémentite non alliée se sépare à l'adoucissement jusqu'à 400 °C. La teneur en alliages des isolés diminue, et seulement au-dessus de 400 °C les carbures alliés en teneur de chrome seront séparés. La formation des carbures alliés en teneur de tungstène de l'acier 3 ne commence qu'au-dessus de 450 °C. Dans l'acier 3 revenu pendant quatre heures à 700 °C la composition des carbures cubiques est très analogue à celle de la formule $Fe_{21}WCr_6$, la quantité totale de ce carbure s'élève jusqu'à $\frac{2}{3}$ du carbure entier la cémentite absorbant jusqu'à 10 % du chrome. Vu que l'on ne trouvait pas de carbures ϵ dans les isolés des aciers trempés et revenus à basse température, on photographiait les échantillons suivant la méthode Debye-Scherrer; les interférences obtenues actuellement peuvent être attribuées au carbure. On pourrait donc en déduire que la séparation des carbures dans les aciers à outils alliés en basse teneur passe par le carbure ϵ .

Literaturverzeichnis

1. Kehsin Kuo, Jernkont. Ann. Vol. 140 (1956) Nr. 11, S. 855/896.
2. Epstein, S., Vol. I, Constitution. McGraw-Hill, New York (1936) S. 210/234.
3. Bogatschev, J. N., u. V. G. Permiakov, Verlag Technik, Berlin 1952.
4. Arbuzov, M., u. G. V. Kurdjumov, Zhur. Tekhn. Fiz. 10 (1940) S. 1093/1100 (russisch).
5. Naeser, G., Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschung 15 (1933) S. 37/47.
6. Hägg, G., Jernkont. Ann. 118 (1934) S. 173/198.
7. Kurdjumov, G., u. L. Lysak, J. Iron Steel Inst. 156 (1947) S. 31/36.
8. Honda, Arch. Eisenhüttenw. 1 (1927/28), S. 527/536 (Werkstoffausch. 120).
9. Krainer, H., Arch. Eisenhüttenw. 22 (1951), Heft 1/2, S. 53/62.
10. Averbach, B. L., u. M. Cohen, Trans. Amer. Soc. Met. 41 (1949), S. 1024/1060.
11. Roberts, C. S., B. L. Averbach u. M. Cohen, Ibid. 45 (1953) S. 576/599.
12. Curry, D. R., u. K. H. Jack, J. Iron Steel Inst. 170 (1952) S. 254.
13. Heidenreich, R. D., L. Sturkey u. H. L. Woods, Nature 157 (1946) S. 518; J. Appl. Phys. 17 (1946) S. 127/136.
14. Jack, K. H., Nature 158 (1946) S. 60/61; Acta Cryst. 3 (1950) S. 392/393; J. Iron Steel Inst. 169 (1951) S. 26/36.
15. Roberts, C. S., B. L. Averbach u. M. Cohen, Trans. Amer. Soc. Met. Bd. 45 (1953), S. 576/604.
16. Folke, G., u. E. Nygren, Jernkont. Ann. 139 (1955) S. 250/264.
17. Fisher, R. M., Symposium on Techniques for Electron Metallography. Philadelphia 1954, S. 49/64 (ASTM Sp. Techn. Publ. No. 155)
18. Klinger, L. J., W. J. Barnett, R. P. Frohberg und A. R. Troiano, Trans. Amer. Soc. Metals 46 (1954), S. 1557/1588.
19. Boswell, F. W. C., u. R. Cunningham, Private Veröffentlichung.
20. Lement, B. C. S., Trans. Amer. Soc. Metals 45 (1953), S. 597/598.
21. Hofer, L. J. E., E. M. Cohn u. W. C. Peebles, J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) S. 189/195.
22. Arbuzov, M., Zhur. Tekhn. Fiz. 19 (1949), S. 1119/1125 (russisch); Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 73 (1950) S. 83/86 (russisch); Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Fiz. 15 (1951) S. 16/23 (russisch).
23. Lement, B. S., B. L. Averbach u. M. Cohen, Trans. Amer. Soc. Metals 46 (1954) S. 851/877.
24. Bagaryatskii, A., Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 73 (1950), S. 1161/1164 (russisch).
25. Crangle, J., u. W. Sucksmith, J. Iron Steel Inst. 168 (1951) S. 141/151.
26. Hägg, G., Z. Kristallographie 89 (1934) S. 92/94
27. Jack, K. H. J. Iron Steel Inst. 166 (1950) S. 17/18.
28. Hofer, L. J. E., u. E. M. Cohn, J. Chem. Phys. 18 (1950) S. 766/767; J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) S. 4662/4664.
29. Jack, K. H., Ibid. 170 (1952) S. 251/252; 254/255.
30. Lement, B. S., B. L. Averbach u. M. Cohen, Trans. Amer. Soc. Met. 47 (1955).
31. Hollomon, J. H., u. L. D. Jaffe, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Eng. Iron Steel Div. 162 (1945) S. 223/49.
32. Bauser, M., K. Bungardt, Erörterung zum Bericht von K. Bungardt, G. Koch und O. Mülders, Stahl u. Eisen 75 (1955) S. 1044/46.
33. Pomp, A., u. A. Krisch, Arch. Eisenhüttenw. 20 (1949) S. 255/262.

34. Averbach, B. L., u. M. Cohen, Trans. Aime. 176 (1948) S. 401/415.
35. Storchheim, S., The Iron Age, July 1954, S. 108/111.
36. Glocker, R., Mat. Prüfung mit Röntgenstr., 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 223/224.
37. Kersten, M., Physik. Z. Bd. 44 (1943) S. 63/77.
38. Kersten, M., Grundlagen einer Theorie der ferromagn. Hysterese und der Koerzitivkraft, Leipzig, Hirzel 1943.
39. Néel, L., Physika, Bd. 15 (1949) S. 225/34.
40. Kochendörfer, A., Z. Kristallogr. Abt. A 105 (1944) S. 393/480.
41. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse 1949, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf.
42. Koch, W., Mikroanalytische Aufgaben in Metallkunde und Metallurgie, Angew. Chemie Jahrg. 64, Nr. 7, S. 187/195.
43. Koch, W., J. Ramsauer u. M. v. Stackelberg, Archiv 25 (1954) S. 93/106.
44. Koch, W., Stahl u. Eisen 69 (1949) S. 1/8.
45. Druckschrift d. Fa. H. Wösthoff, OHG, Bochum; Bestimmung d. Kohlenstoffgehaltes im Stahl durch Leitfähigkeitsdifferenzmessung.
46. Koch, W., u. H. Malissa, Archiv f. Eisenhüttenw. 27 (1956) S. 695/699.
47. Oelsen, W., H. Haas u. G. Graue, Archiv f. Eisenhüttenw. 22 (1951) S. 225/229.
48. Wettchnik, L., Mikrochemica Acta, H. 5 (1954) S. 509/521, Springer-Verlag, Wien.
49. Wever, F., W. Koch, Archiv f. Eisenhüttenw. 21 (1950) S. 143/152.
50. Klinger, P., W. Koch u. G. Blaschczyk, Angew. Chemie, Jahrg. 53, Nr. 47/48 (1940) S. 537/556.
51. Horstmann, D., H. Malissa, Archiv f. Eisenhüttenw. 27 (1956) S. 423/428.
52. Archiv f. Eisenhüttenw. 12. Jahrg. 69 (1938/1939).
53. Bagshawe, B., u. R. J. Truman, Anal. Chem. 19, 35 (1947).
54. Oehmann, E., J. Iron Steel Inst. 123 (1931) S. 45/63.
K. Honda, Sei. Rep. Res. Inst. Toboku Univ. 21 (1932) S. 299/331 und Trans. Amer. Soc. Steel. Treat. 20 (1932) S. 464/470.
G. Kurdjumov u. E. Kaminsky, Nature, London, 122 (1928) S. 475/476.
55. Houdremont, E. O. Krisement, Archiv f. Eisenhüttenw. 24 (1953) S. 53/68.

Untersuchung von unberuhigtem Automatenstahl auf nichtmetallische Einschlüsse*)

Von H. Hoff, G. von der Dunk und H. Lessing, Dortmund

(Ermittlung des Gehaltes an nichtmetallischen Einschlüssen in Rohblöcken aus unberuhigtem Automatenstahl nach verschiedenen Untersuchungsverfahren; Verteilung der Einschlüsse im Normalblock und im Flaschenhalsblock; Untersuchungen am Halbzeug; chemische Zusammensetzung der Einschlüsse.)

(Determination of the contents of non-metallic inclusions in ingots of free-cutting rimming steel by various methods; distribution of these inclusions in a standard ingot and in a bottle-shaped ingot; investigation of semi finished products; chemical constitution of the inclusions.)

(Détermination de la teneur en inclusions non-métalliques dans les lingots d'acier doux non calmé de décolletage suivant les différentes méthodes d'examen; répartition des inclusions au lingot normal et au lingots en forme de goulot; examen des semi-produits; composition chimique des inclusions.)

I. Einleitung

Eine Sonderstellung im Erzeugungsplan eines gemischten Hüttenwerkes nehmen die Automatenstähle ein. Es handelt sich hierbei um Stähle mit Schwefelgehalten von 0,15 bis 0,30 % und Mangangehalten von 0,60 bis 1,30 %. In letzter Zeit wird von den Verbrauchern auch häufig ein gewisser Bleigehalt, der zwischen 0,15 und 0,30 % schwankt, gefordert. Die durch den hohen Schwefelgehalt sich ausbildenden Sulfide verleihen dem Stahl eine besonders gute Zerspanbarkeit, so daß er sich auf schnell laufenden Automaten mechanisch gut bearbeiten läßt. Obwohl Automatenstähle schon seit etwa 30 Jahren erschmolzen werden, sind viele Fragen über die Ausbildung der Sulfide, ihre Entstehung, ihre Verteilung und ihre Eigenschaften noch unbeantwortet. Um auf einem Teilgebiet einige Einblicke in die genaueren Verhältnisse zu gelangen, hat man sich in der vorliegenden Untersuchung mit Rückstandsanalysen an solchen schwefellegierten Stählen beschäftigt. Dabei wurde der Stahl einmal als Rohblock und zum anderen als Halbzeug untersucht.

II. Untersuchungen am Rohblock

In einer früheren Arbeit (1) wurde über die Art und Verteilung von nichtmetallischen Einschlüssen in Rohblöcken aus unberuhigtem, weichem Siemens-Martin-Stahl berichtet. Mit der vorliegenden Untersuchung sollte festgestellt werden, inwieweit diese Befunde auch für schwefellegierten Automatenstahl Gültigkeit haben. Es stand hierfür eine 40-t-Thomasschmelze mit folgenden Analyseergebnissen zur Verfügung: 0,05 % C; 0,65 % Mn; 0,036 % P; 0,240 % S; 0,06 % Cu. Die Schmelze wurde in Flaschenhalskokillen und Normalkokillen zu Blöcken von 4,5 t im Gespann vergossen. Die Entnahmen der Proben für die Untersuchung erfolgte in der gleichen Weise, wie in einer früheren Arbeit beschrieben (1).

Bei der Untersuchung der Rohblöcke wurden das bei der Hoesch-Westfalenhütte A. G. von J. Kusch-

mann und G. von der Dunk entwickelte Schlämmverfahren (1), das bekannte Verfahren nach Klinger/Koch (2—5) sowie die Sauerstoffbestimmung nach dem Vakuumschmelzverfahren angewendet.

Abb. 1 zeigt eine Reihe von Isolierungsgefäßen für das Schlämmverfahren während der Elektrolyse. Die Menge und Verteilung der aus je einem in Flaschenhalskokille und Normalkokille ver-

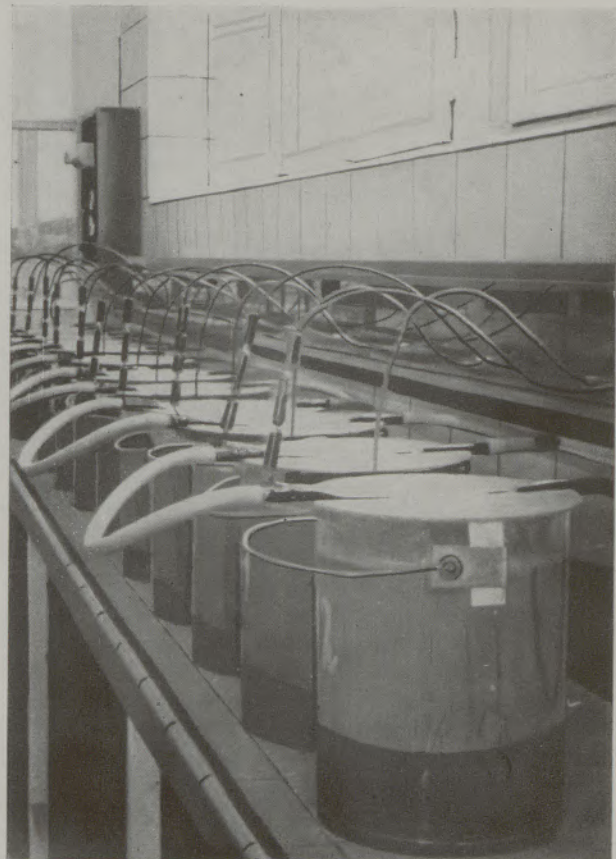


Abb. 1

Isolierungseinrichtung für das Schlämmverfahren nach Kuschmann/von der Dunk

*) Vergl. Stahl und Eisen 77 (1957), S. 1210/15

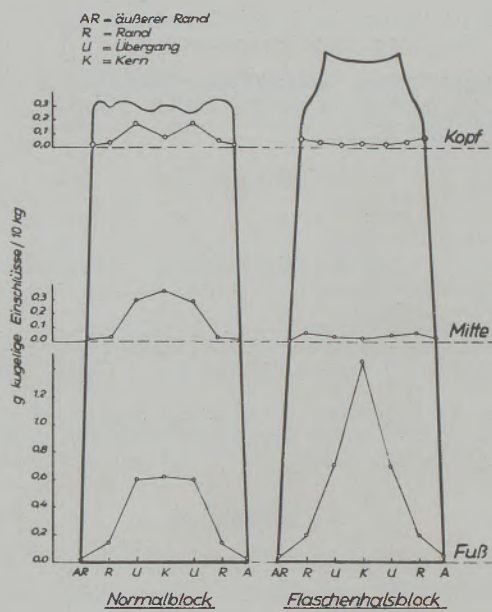


Abb. 2

Verteilung der kugeligen Einschlüsse
im Rohblock

gossenen Block der vorliegenden Automatenstahlschmelze nach dem Schlämmverfahren isolierten Schlackenkugeln sind in Abb. 2 dargestellt. Hiernach enthielt der Flaschenhalsblock rund 13 % mehr Kugeln als der Normalblock.

Die Hauptmengen der Schlackenkugeln findet man im Fuß der Blöcke, und zwar in der Kern- und Übergangzone. Vergleicht man den Kern des Fußes beider Blöcke, so findet man hier im Flaschenhalsblock mehr als das doppelte an Kugeln wie im Normalblock.

Die durchschnittlichen Abmessungen der Kugeln im Automatenstahl sind im Vergleich zu anderen unberuhigten Güten zu Kugeln mit größerem Durchmesser verschoben. Der größte Anteil wird von Kugeln mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 1,0 mm gestellt (Tabelle 1a und 1b). Beim Flaschenhalsblock wurden größere Kugeln (0,5 bis 1,0 mm Durchmesser) hauptsächlich im Kopf und in der Mitte des Blockes gefunden, während im Fuß des Normalblockes außergewöhnlich große Kugeln von mehr als 1,5 mm Durchmesser vorkommen. Sehr kleine Kugeln findet man in beiden Blöcken hauptsächlich in den Randzonen, die großen Kugeln im Blockinnern des am längsten flüssigen Teiles des Blockes. Hier hatten die

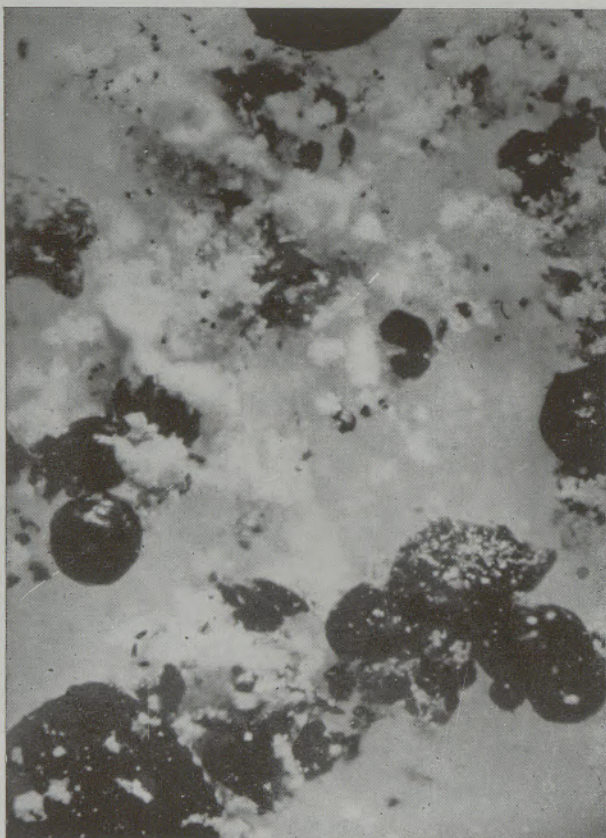


Abb. 3

Oxydeinschlüsse, nach dem Verfahren Klinger/Koch isoliert (Schlackenkugeln mit silikathaltigen Einschlüssen; Auflicht) (68:1)

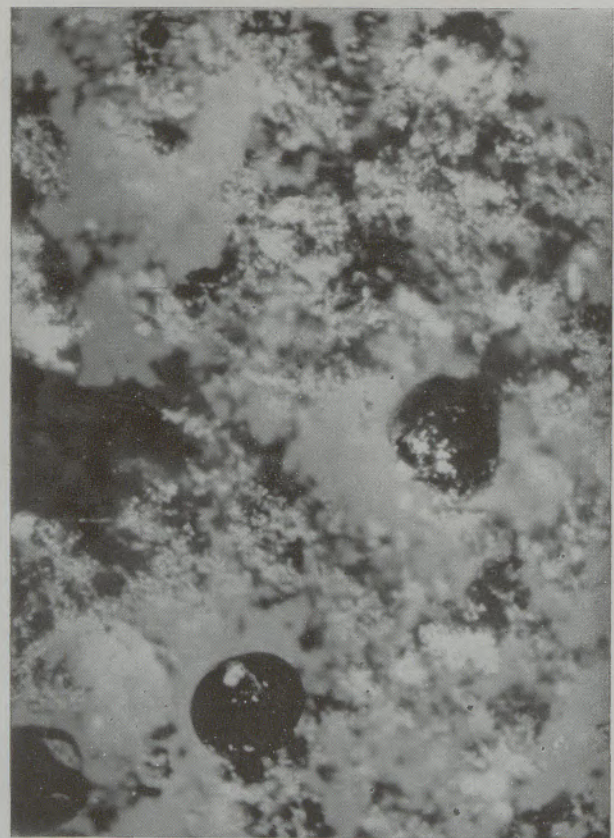


Abb. 4

Oxydeinschlüsse, nach dem Verfahren Klinger/Koch isoliert (Schlackenkugeln mit dunkelgefärbten eisen- und manganreichen Einschlüssen; Auflicht). (68:1)

Tabelle 2a

Chemische Analyse der isolierten Schlackenkügel (Flaschenhalsblock)

Lage der Proben im Block	Kopf				Mitte				Fuß									
	Kern	Über gang	Rand	äußerer Rand	Kern	Über-gang	Rand	äußerer Rand	Kern				Übergang				Rand	äußerer Rand
									0.06	0.12	0.25	0.50	0.06	0.12	0.25	0.50		
									b. 0.12 mm	b. 0.25 mm	b. 0.50 mm	b. 1.50 mm	b. 0.12 mm	b. 0.25 mm	b. 0.50 mm	b. 1.50 mm		
% SiO ₂					13.1	16.8			14.8	15.2	17.0	19.9	14.4	15.2	17.0	19.0	15.9	
% Al ₂ O ₃					6.0	10.1			3.1	6.6	8.9	11.6	3.9	7.0	9.9	10.1	6.7	
% MnS					20.3	14.1			28.8	16.6	10.2	6.8	20.9	15.1	9.8	6.8	11.7	
% MnO					42.4	42.5			38.0	47.4	50.1	48.7	44.4	48.7	50.9	49.7	49.5	
% FeO					13.3	11.5			12.3	11.6	11.1	10.6	12.2	11.5	11.1	10.9	11.6	
% S					7.5	5.2			10.6	6.1	3.7	2.5	7.7	5.5	3.6	2.5	4.3	

Tabelle 2b

Chemische Analyse der isolierten Schlackenkügel, Normalblock (Kopf und Mitte)

Lage der Proben im Block	Kopf				Mitte							
	Kern	Über-gang	Rand	äußerer Rand	Kern			Übergang			Rand	äußerer Rand
					0.06	0.25	0.50	0.06	0.25	0.50		
					b. 0.25 mm	b. 0.50 mm	b. 1.00 mm	b. 0.25 mm	b. 0.50 mm	b. 1.50 mm		
% SiO ₂	12.8	11.4	14.0	—	11.8	12.6	16.9	9.8	11.6	13.9	—	—
% Al ₂ O ₃	6.5	6.1	5.9	—	4.2	6.0	8.8	3.9	5.6	8.2	—	—
% MnS	17.1	24.4	18.2	—	26.0	18.4	11.1	34.9	22.7	18.7	—	—
% MnO	45.4	39.2	43.1	—	38.7	44.4	45.2	31.2	41.2	42.8	—	—
% FeO	17.0	17.3	14.1	—	14.3	13.7	13.6	19.1	17.3	14.3	—	—
% S	6.3	9.0	6.7	—	9.6	6.7	4.1	12.8	8.3	6.9	—	—

Tabelle 2c

Chemische Analyse der isolierten Schlackenkügel, Normalblock (Fuß)

Lage der Proben im Block	Fuß											
	Kern					Übergang					Rand	äußerer Rand
	0.06	0.12	0.25	0.50	1.0	0.06	0.12	0.25	0.50	1.0		
b. 0.12 mm	b. 0.25 mm	b. 0.50 mm	b. 1.00 mm	b. 1.5 mm	b. 0.12 mm	b. 0.25 mm	b. 0.50 mm	b. 1.00 mm	b. 1.5 mm			
% SiO ₂	11.2	12.6	15.2	17.6	12.6	12.3	13.1	16.0	19.1	14.1	15.8	—
% Al ₂ O ₃	3.7	4.6	6.6	9.5	5.2	4.2	7.1	8.1	10.2	6.1	8.6	—
% MnS	24.7	19.0	11.4	7.6	13.3	23.1	20.6	10.3	7.7	14.1	11.3	—
% MnO	38.9	44.4	48.8	48.0	48.5	40.5	43.1	49.2	47.9	47.8	46.0	—
% FeO	16.7	14.1	13.2	12.9	17.1	15.9	14.3	14.0	13.8	14.7	13.8	—
% S	9.1	7.0	4.2	2.8	4.9	9.1	7.5	3.8	2.8	5.2	4.2	—

Einschlüsse Gelegenheit zusammenzufließen und zu großen Kügel anzuwachsen.

Die chemische Analyse wurde neben der Bestimmung von SiO₂, Al₂O₃, MnO und FeO auch auf Schwefel ausgedehnt, da zu erwarten war, daß das

Mangan in den Kügel nicht nur als MnO vorliegen würde (Tab. 2a, 2b und 2c). Die ermittelten Schwefelgehalte wurden auf MnS umgerechnet. Der Rest Mangan ist als MnO aufgeführt. Die Kügel aus den Zonen vom Kern und Übergang des Fußes und von der

Tabelle 3

Verteilung, Menge und Zusammensetzung der Oxydeinschlüsse nach Klinger/Koch

Lage der Probe im Block	Aufgelöste Stahlmenge g	Oxydmenge		SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	MnO %	FeO %	Cr ₂ O ₃ %	Farbe d. Oxyd- rückstände
		mg	%						
Kopf, Kern, 1. Isolierung	31.9	2.9	0.0091	52	34	3	3	2	
Kopf, Kern, 2. Isolierung	37.3	1.9	0.0051	68	26	5	5	—	
Kopf, Übergang, 1. Isolierung	38.3	1.3	0.0034	38	31	8	8	2	
Kopf, Übergang, 2. Isolierung	49.8	6.8	0.0137	27	16	30	15	6	schwarz
Kopf, Rand	38.8	99.4	0.2570	8	1	59	23	1	schwarz
Kopf, äußerer Rand	32.9	1.6	0.0049	31	31	13	6	—	
Mitte, Kern, 1. Isolierung	39.0	2.4	0.0062	32	16	32	8	—	
Mitte, Kern, 2. Isolierung	62.7	25.0	0.0400	1	10	1	88	—	rotbraun
Mitte, Übergang	86.4	50.7	0.0580	1	1	56	30	1	schwarz
Mitte, Rand, 1. Isolierung	45.6	94.1	0.2050	7	1	55	26	1	schwarz
Mitte, Rand, 2. Isolierung	28.7	3.0	0.0104	60	17	3	3	2	
Mitte, äußerer Rand	33.7	2.5	0.0075	32	29	24	8	—	
Fuß, Kern, 1. Isolierung	35.0	1.7	0.0049	41	41	29	6	—	
Fuß, Kern, 2. Isolierung	50.7	8.8	0.0170	23	17	38	10	—	schwarz
Fuß, Kern, 3. Isolierung	45.5	11.9	0.0260	28	15	27	9	1	schwarz
Fuß, Übergang	75.8	63.4	0.0840	5	4	50	22	1	schwarz
Fuß, Rand, 1. Isolierung	41.0	3.8	0.0093	42	23	21	5	3	
Fuß, Rand, 2. Isolierung	45.0	5.3	0.0120	12	17	43	19	—	schwarz
Fuß, äußerer Rand	33.9	2.2	0.0065	45	36	23	4	—	

Mitte des Normalblockes wurden durch Siebanalyse in Fraktionen nach ihrer Größe getrennt untersucht. Nach der chemischen Analyse zeichnen sich die Schlackenkugeln aus Automatenstahlblöcken durch besonders hohe Mangengehalte aus. Die Summe $\text{MnO} + \text{MnS}$ liegt in beiden Blöcken um 60 %. Der MnS -Anteil nimmt mit steigendem Durchmesser der Kugeln deutlich ab. Neben 60 % $\text{MnO} + \text{MnS}$ bestehen die Kugeln im Durchschnitt aus 10 bis 19 % SiO_2 , 3 bis 11 % Al_2O_3 und 10 bis 17 % FeO . Die Schlackenkugeln aus den beiden Blockarten unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung nicht bedeutend. Die sehr kleinen Kugeln enthalten im allgemeinen wenig Tonerde, sind aber manganreich. In den größeren Kugeln sind die Tonerde- und Kieselsäuregehalte höher auf Kosten des Anteils an Mangan, welches hier nur zum geringen Teil als MnS vorliegt.

Die Oxydisolierung nach Klinger/Koch ergab für die Arbeitsmethodik einige wichtige Erkenntnisse. Bei Betrachtungen der Oxydrückstände unter dem Mikroskop zeigt sich, daß diese ein oft recht uneinheitliches Aussehen hatten (Abb. 3 und 4). Die Farbe wechselte zwischen graubraun, braun, hellbraun, grau und schwarz. Nach der Chlorierung hatten die Rückstände in einigen Fällen eine helle Farbe, in anderen Fällen traten vollkommen schwarzgefärbte Rückstände auf.

Die Menge der Oxydeinschlüsse war bei Parallelisolierungen häufig unterschiedlich, so daß auf eine bildliche Darstellung der Werte verzichtet wurde. In der chemischen Zusammensetzung (Tab. 3) ist zwar eine gewisse Abhängigkeit von der Lage im Block bei den Kieselsäure- und Tonerdegehalten zu erkennen, im übrigen waren aber die Streuungen sehr groß. Die zum Teil stark unterschiedlichen Gehalte an Einschlüssen lassen sich in Verbindung mit den schwankenden Analysenwerten, bei denen häufig hohe Mangengehalte auftreten, wie folgt deuten:

Bei der Isolierung schlackenreicher Proben, beispielsweise aus dem Fuß eines Automatenstahlblockes, kann man sehr häufig beobachten, daß Schlackenkugeln in das Isolat fallen. Dabei werden das Gewicht und infolge des hohen Gehaltes der Kugeln an $\text{MnO} + \text{MnS}$ auch der Mangengehalt des Oxydeinschlusses ansteigen. Handelt es sich um eine verhältnismäßig große Kugel, so wäre es theoretisch möglich, sie bei der Auswertung zu berücksichtigen oder sie mechanisch zu entfernen. Bei kleineren Kugeln ist dies aber sehr schwierig. Die erfassbare Kugelgröße, die man nach unserem Schlammverfahren noch isolieren kann, liegt bei Anwendung eines Mikroskopes mit 25-facher Vergrößerung um 0,06 mm.

Für die Auswertung der nach dem Verfahren Klinger/Koch gefundenen Einschlußmengen ist es erschwerend, daß einmal die Schlackenkugeln unregelmäßig im Block verteilt sind und zum anderen die aufgelöste Menge Eisen sehr klein ist (im Durchschnitt 50 bis 80 g). Das Verfahren wird in solchen Fällen immer eine gewisse Unregelmäßigkeit und nicht befriedigende Reproduzierbarkeit aufweisen.

Die Sauerstoffgehalte, die nach dem Vakuumerschmelzverfahren bestimmt wor-

den sind, unterscheiden sich in den beiden verschiedenen Blockarten nur unwesentlich. Sie liegen im Durchschnitt zwischen 0,030 und 0,040 %. Auffallend ist allerdings eine gewisse Anreicherung von Sauerstoff im Blockkopf des Flaschenhalsblockes. In beiden Blöcken ist ein Anstieg der Gehalte an Sauerstoff nach den Randzonen hin zu erkennen. Die Reproduzierbarkeit der Analysenwerte war zum Teil nicht sehr gut. Die in Abb. 5 dargestellte Verteilung ist durch Mittelung von jeweils 4 bis 6 Einzelwerten zustande gekommen.

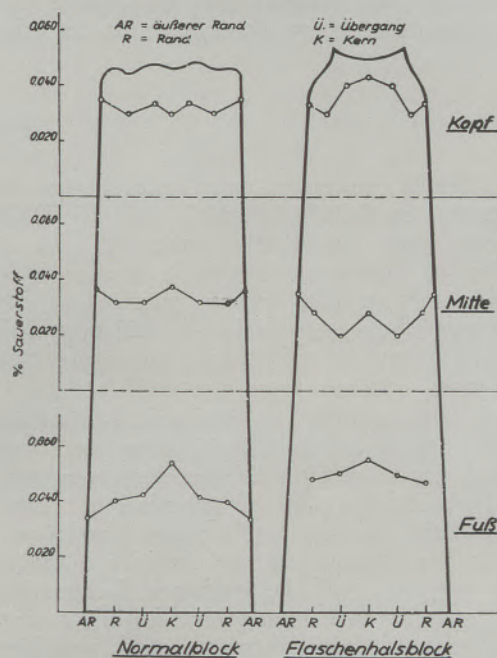


Abb. 5

Verteilung des Gesamtsauerstoffs (Vakuumschmelzverfahren)

III. Untersuchungen am Halbzeug

Im Anschluß an die Rohblock-Untersuchung beschäftigte man sich mit Halbzeug aus unberuhigten Automatenstählen, die auf oxydische und sulfidische Einschlüsse untersucht wurden. Da, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde (1), in verformten Stählen nach dem Schlammverfahren keine Schlackenkugeln mehr isoliert werden können, wurde hier nur das Isolierungsverfahren nach Klinger/Koch angewendet. Untersucht wurden Automatenstähle mit unterschiedlichen Mangengehalten. Darunter befand sich auch ein Ledloy-Stahl mit 0,20 % Blei. Die Stähle lagen als Rundstahl (52 mm ϕ) vor, aus denen jeweils eine Probe der Abmessung 6,5 mm ϕ und 80 mm Länge aus Kern und Rand herausgearbeitet wurde. Eine geringe Menge des aus Oxyden, Karbiden, Sulfiden usw. bestehenden Gesamtsisolates wurde für die Untersuchung auf Schwefel und Mangan abgenommen. Aus den Schwefel- und Mangengehalten ist der Anteil an Mangansulfid in den Gesamtsulfiden berechnet worden. Im Rest des Isolates wurden über eine Chlor-

vakuumgruppentrennung die oxydischen Anteile bestimmt. Diese Oxyde sind dann später auf das Gesamtisolat umgerechnet worden. Das Oxydgemisch ist mikrochemisch auf SiO_2 , Al_2O_3 , FeO und MnO untersucht worden. In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Untersuchung zusammengestellt. Hierzu sei folgendes bemerkt:

Die Unterschiede in den Gehalten an Gesamtisolat sind bei den von den Verfassern untersuchten Stählen nicht sehr groß. Dagegen kann man bei den oxydischen Einschlüssen erhebliche Unterschiede nachweisen. Auffallend ist, daß der Mangansulfidgehalt nicht proportional dem Mangangehalt des Stahles ist, wie man vielleicht erwartet hätte. Auch ist der Schwefel

nicht völlig durch das Mangan gebunden, sondern ein Teil liegt als Eisensulfid vor. Demnach kann ein nicht unerheblicher Teil des Mangans als metallische Phase vorliegen, obwohl noch genügend abbindbarer Schwefel vorhanden gewesen wäre. Bemerkenswert erscheint es, daß in den Oxydrückständen des bleilegierten Automatenstahles keine größeren Mengen Blei gefunden werden. Blei war spektralanalytisch hier nur in Spuren nachweisbar.

Die nach dem Vakuumschmelzverfahren bestimmten Sauerstoffgehalte der untersuchten Schmelzen weichen trotz der unterschiedlichen Mangangehalte nicht wesentlich voneinander ab und liegen zwischen 0,020 und 0,030 % (Tabelle 4).

Zusammenfassung

Bei der Untersuchung von unberuhigtem Automatenstahl im Rohblockzustand und als Halbzeug versuchte man festzustellen, wie sich die nicht-metallischen Einschlüsse innerhalb eines Rohblockes verteilen. Es wurden dabei verschiedene Untersuchungsverfahren angewendet, um die verschiedenen Einschlußphasen, die sich bei der Isolierung ergaben, zu erfassen.

Bei den untersuchten, in Flaschenhals- und Normalkokille vergossenen Rohblöcken zeigt ein Vergleich der nach dem erwähnten Schlammverfahren gefundenen Gesamtmenge an Schlackenkugeln, daß der Flaschenhalsblock etwa 13 % mehr Einschlüsse enthält als der Normalblock. Im Fuß der Blöcke allerdings, der, wie sich bei früheren Untersuchungen zeigte, stets die Hauptmenge der Einschlüsse enthält, findet man auch beim Automatenstahl, und hier besonders im Flaschenhalsblock, eine starke Anreicherung von kugeligen Einschlüssen.

Die Menge an Schlackenkugeln und die Durchmesser der Kugeln sind beim Automatenstahl größer

als beim unberuhigten Siemens-Martin-Weichstahl. Der Mangangehalt der Einschlüsse ist mit etwa 60 % $\text{MnO} + \text{MnS}$ wesentlich höher als beim unberuhigten Weichstahl, der im Durchschnitt 45 % MnO enthält. Die größten Kugeln findet man im Innern der Blöcke. Die großen Kugeln unterscheiden sich von den kleineren durch ihren höheren Tonerdegehalt und niedrigeren Mangansulfidgehalt.

Für die nach dem Verfahren Klinger/Koch festgestellte Menge an nichtmetallischen Einschlüssen ist eine quantitative Auswertung bei Rohblockuntersuchungen schwierig, da man infolge des Auftretens von Schlackenkugeln in den Isolaten häufig Zufallswerte findet, was sich auch auf die chemische Zusammensetzung auswirkt.

Im Halbzeug sind, wie früher gezeigt wurde, die vorher kugeligen Einschlüsse verformt. Man wendet hier zweckmäßig nicht das Schlammverfahren an. Die Untersuchungsmethode nach Klinger/Koch ist in solchen Fällen das geeignetere Verfahren.

Summary

During an investigation of free-cutting rimming steel, comprising ingots and semi finished products it also was desired to establish the distribution of non-metallic inclusions within an ingot. Several methods of investigation were used in order to separate the various phases of inclusions, which were found during the isolation.

When comparing the total amount of globules of slag, separated by the mentioned washing process it was found, that the bottle-shaped ingot contains 13 % more inclusions than the standard ingot. In the bottom part of ingots — as already found in previous research — where the main quantity of inclusions always is found, a concentration of inclusions also is found in free-cutting steel, and in this case in particular in bottle-shaped ingots.

The quantities and diameters of the slag globules are larger in free-cutting steel, than in low carbon

open hearth rimming steel. The manganese content of the inclusions of about 60 % $\text{MnO} + \text{MnS}$ is considerably higher than in the case of low carbon rimming steel, which on an average contains 45 % MnO . The largest globules are found in the center of the ingots. The larger globules have higher contents of aluminae and lower contents of manganese sulfides.

A quantitative evaluation of the amount of non-metallic inclusions according to the method indicated by Klinger/Koch is difficult, because the presence of slag globules in the isolates frequently results in accidental values, which influence the chemical composition. As indicated previously, the inclusions which formerly were globular are deformed in the semi products. The washing process should not be used in this case. The examination by Klinger/Koch is the better method for such cases.

Résumé

A l'examen de l'acier de décolletage non calmé au lingot ou au semi-produit on essayait de déterminer la répartition des inclusions à l'intérieur d'un lingot. On utilisait des méthodes diverses d'examen pour séparer les différents phases d'inclusions trouvées à l'isolation.

En comparant la quantité totale des globules de laitier séparées par le procédé de lavage mentionné on constatait que le lingot en forme de goulot contient 13 % plus d'inclusions que le lingot normal. A l'occasion des examens antérieurs on avait déjà constaté que l'on trouvait la plupart des inclusions dans la partie inférieure des lingots, aussi un fort enrichissement d'inclusions globulaires a-t'il lieu dans l'acier doux de décolletage et surtout dans les lingots en forme de goulot.

Le nombre des globules de laitier et leur diamètre sont plus grands dans l'acier de décolletage que dans

l'acier doux calmé Martin. La teneur en manganèse des inclusions avec 60 % MnO + MnS est sensiblement plus élevée que celle de l'acier doux non calmé qui contient 45 % MnO en moyenne. Les plus grands globules se trouvent à l'intérieur des lingots. Les teneurs en alumine de ces grands globules sont plus élevées et leurs teneurs en soufre de manganèse plus basses.

Une interprétation quantitative des inclusions non-métalliques suivant la méthode Klinger/Koch est difficile vu que la présence de globules de laitier dans les isolés cause souvent des valeurs accidentelles qui influencent la composition chimique. Nous avons déjà indiqué que les inclusions sont déformées dans les demi-produits. Dans ce cas le procédé de lavage n'est pas approprié et l'on préconise par conséquent l'examen suivant Klinger/Koch.

Literaturverzeichnis

1. Hoff, Lessing, Masing, Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 1442/52.
2. Klinger, P., Techn. Mitt. Krupp (1938) S. 33/36.
3. Houdremont, E., P. Klinger u. G. Blaschczyk, Arch. Eisenhüttenwesen 15 (1941/42) S. 257/70 (Chem. Aussch. 151).
4. Houdremont, E., W. Koch u. H. J. Wiester, Arch. Eisenhüttenwesen 18 (1944/45) S. 147/54.
5. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundl. Analyse. Düsseldorf 1949.

Eine statistische Untersuchung über Verfahren zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Stählen

Von E. Piper und H. Kern, Völklingen

(Anwendung statistischer Methoden für den Vergleich zwischen der Sauerstoffbestimmung nach dem Heißextraktionsverfahren und nach dem Oxydrückstandsverfahren; Genauigkeit beider Methoden; Einfluß des Mangan-gehaltes bei einigen teilberuhigten Stählen.)

(Application of statistic methods for comparison of the determination of oxygen by hot-extraction and by the method of oxide residues; exactness of the two methods; influence of manganese contents in case of some partly killed steels.)

(Application des méthodes statistiques pour la comparaison de la détermination de l'oxygène suivant le procédé d'extraction à chaud avec la méthode des résidus des oxydes; la précision de ces deux méthodes; influence de la teneur en manganèse sur aciers demi-calms.)

Das Verfahren nach P. Klinger und W. Koch zur Isolierung von nichtmetallischen Gefügebestandteilen (1) gibt im Gegensatz zu den älteren Verfahren, dem Chlorverfahren (2), dem Jodverfahren (3) und dem Wasserstoffreduktionsverfahren (4) die Möglichkeit, die oxydischen Einschlüsse im Stahl quantitativ zu erfassen, ihre Zusammensetzung zu bestimmen und aus ihrer Menge und Art auch den Sauerstoffgehalt des Stahls zu errechnen. Vergleicht man die aus der Oxydrückstandsisolierung errechneten Sauerstoffwerte mit den nach dem Heißextraktionsverfahren (5) ermittelten Gehalten, so sieht man, daß eine Übereinstimmung beider Ergebnisse nur bei den Stählen vorhanden ist, die weitgehend mit Aluminium, Silizium oder Aluminium und Silizium beruhigt sind. Bei unberuhigten oder nur mit Mangan desoxydierten Stählen ergeben sich nach dem Heißextraktionsverfahren höhere Sauerstoffwerte als nach der Rückstandsanalyse.

Da in Völklingen in den letzten Jahren nach beiden Verfahren mehrere tausend Analysen von unberuhigten und beruhigten Stählen durchgeführt worden sind, lag es nahe, einmal zu untersuchen, inwieweit der Unterschied tatsächlich vorhanden ist und wie groß der Anteil der natürlichen Versuchsstreuung an diesem Unterschied ist.

Dazu war es zuerst notwendig, die Streuung der einzelnen Verfahren zu untersuchen. Um Fehler in der Probenahme zu vermeiden, wurde gezogenes Material eines unlegierten beruhigten SM-Stahles benutzt, von dem man annehmen konnte, daß es hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes homogen ist. Von jeder Probe wurde auf dem Weg über die Rückstandsanalyse der Sauerstoff bestimmt und der

Rest der Probe in der Heißextraktionsapparatur auf Sauerstoff untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Man sieht, daß beide Verfahren innerhalb des Streubereiches übereinstimmen. Die Streuung des Oxydrückstandsverfahrens ist größer als die des Heißextraktionsverfahrens. Dies hat seine Ursache zum Teil darin, daß in der Streuung auch die Fehler der Oxydanalyse enthalten sind, die bei Substanzmengen unter 1 mg doch schon merkbar werden.

Eine Aufteilung dieser Streuung des Oxydrückstandsverfahrens in die einzelnen Ursachen nach der Methode der Streuungszerlegung (6) ergab, daß 8 % von den insgesamt ± 18 % auf die spektrographische Analyse der Gefügebestandteile zurückzuführen sind. Die restlichen 10 % der Streuung rühren von den Unterschieden der Proben und sonstigen Ursachen her. Die größte Streuungsursache ist jedoch die Mikroanalyse; wegen ihres überwiegenden Anteils an der Streuung konnte z. B. auch ein Unterschied zwischen den Proben nicht mehr statistisch gesichert werden. Dieser Unterschied ist aber bei dem oben angegebenen Ausgangsmaterial sicher nicht mehr sehr groß.

Nach der Methode des Mittelwertvergleichs (7) wurden nun die Sauerstoffwerte von 573 Proben, die nach beiden Verfahren bestimmt waren, miteinander verglichen. Von diesen Proben waren 75 unberuhigt, d. h. vor der Zugabe von Desoxydationsmitteln wie Aluminium oder Silizium aus dem Ofen entnommen. Es handelt sich um unlegierte und legierte Einsatzstähle in SM-Qualität und um Thomasstähle.

Die nach den beiden Verfahren zur Sauerstoffbestimmung erhaltenen Werte wurden qualitätsweise und auch insgesamt einander gegenübergestellt und nach der Methode des „Mittelwertvergleichs bei paarweiser Zuordnung“ mit Hilfe der „t-Verteilung“ ausgewertet, wobei unter „paarweiser Zuordnung“ der Vergleich der Sauerstoffwerte einer Probe nach beiden Analysenverfahren zu verstehen ist und nicht der Vergleich der Mittelwerte aus beiden Verfahren. Der Faktor „t“ ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeitstheorie unter Berücksichtigung der Anzahl der

Tabelle 1

Verfahren	Sauerstoff- gehalt	Streuung
Oxydrückstandsverfahren	0,0043 %	$\pm 0,0008$ %
Heißextraktionsverfahren	0,0035 %	$\pm 0,0004$ %

Meßpunkte. Er wird mit einem analogen Faktor „ t_{pr} “ (t -Prüf) verglichen, der sich aus den Meßpunkten selbst errechnet. Ist $t > t_{pr}$, so liegt der wahre Mittelwert innerhalb des Vertrauensbereiches der Meßreihe, das bedeutet für das vorliegende Problem, daß beide Meßreihen identisch sind.

Bei der Einzelauswertung der verschiedenen Qualitäten ergaben sich, abgesehen von einer gewissen Streuung, bei beruhigten und unberuhigten Proben jeweils die gleichen Ergebnisse wie bei der Gesamtauswertung, so daß man sich hier auf die Zusammenfassung aller Qualitäten beschränken darf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. In Spalte 3 dieser Tabelle ist unter der mittleren Differenz der Mittelwert der paarweisen Differenzen der Einzelproben, also Sauerstoffgehalt nach dem Rückstandsverfahren abzüglich Sauerstoffgehalt nach dem Heißextraktionsverfahren, zu verstehen.

Tabelle 2

Art der Stähle	Anzahl	Mittlere Differenz des O-Gehaltes	t_{pr}	t
beruhigt	498	+ 0,0003 %	1,76	1,965
unberuhigt	75	- 0,0177 %	6,67	1,992

Wie man sieht, überschreitet bei beruhigten Stählen die Prüfgröße „ t_{pr} “, die sich aus der Fehlertheorie ergebende Vergleichsgröße t nicht. Daraus ergibt sich, daß bei beruhigten Stählen beide Verfahren durchaus gleichwertig sind. Bei unberuhigten Stählen ist die Prüfgröße wesentlich größer als die zugehörige Vergleichsgröße. Hier ergeben beide Verfahren in der von Piper und Mitarbeitern beschriebenen Ausführungsart (8) unterschiedliche Ergebnisse, wobei die Unterschiede mit Sicherheit nicht auf eine zufällige Streuung zurückzuführen sind. Über die Ursachen dieser nun statistisch bewiesenen Erscheinung, daß bei unberuhigten Stählen das Oxydrückstandsverfahren einen zu geringen Sauerstoffgehalt ergibt, ist schon viel diskutiert und geschrieben worden. Die Sauerstoffwerte nach dem Heißextraktionsverfahren müssen, wie durch gemeinschaftliche Analysen verschiedener Arbeitsgruppen bewiesen wurde (9), als richtig angesehen werden. Nach allen Untersuchungen ist sicher, daß bei diesen niedriglegierten und unlegierten Stählen mit Sauerstoffgehalten in der Größenordnung einiger hundertstel Prozent der überwiegende Teil des Sauerstoffs in Form von FeO und MnO vorliegt. Trifft man die Annahme, daß dieses FeO und MnO bei der Elektrolyse quantitativ in den nichtmetallischen Anteil übergeht, so können Verluste nur bei der Chlorierung eintreten. Das erscheint einleuchtend, denn die Temperatur muß hierbei so hoch gewählt werden, daß alle Karbide und sonstige nichtoxydischen Einschlüsse in die entsprechenden Chloride überführt werden. Bei dem verhältnismäßig hohen Anteil an FeO und MnO ist es dann aber unver-

meidlich, daß ein Teil dieser Oxyde angegriffen wird und für die Endbilanz an Sauerstoff verlorengeht.

Die Voraussetzung, daß aller Sauerstoff in Form von Metalloxyden ausgeschieden vorliegt, trifft aller Wahrscheinlichkeit nach nur bedingt zu. In noch nicht abgeschlossenen Versuchen soll dies weiter überprüft werden. Nimmt man z. B. für die Elektrolyse ein ziemlich reines Eisen, in dem nur geringe Mengen an Karbiden, Sulfiden, Phosphiden und Nitriden vorhanden sein können, so findet man nach der Elektrolyse und nach dem Glühen des dabei erhaltenen Rückstandes, ohne vorausgegangene Chlorierung, schon einen beträchtlichen Minderbefund an Sauerstoff. Dies ist um so erstaunlicher, als durch die Oxydation des bei der Elektrolyse erhaltenen Isolates wegen der darin noch enthaltenen Karbide, Sulfide, Phosphide und Nitride der Sauerstoffbefund zu hoch ausfallen müßte. Trotz sorgfältigster Einhaltung aller Bedingungen, die eine einwandfreie Elektrolyse gewährleisten und Verluste vermeiden sollen, war dies bei dem normalen Natriumzitratelytolyten nie der Fall. Durch diese Versuche erhält die bisher durch das Experiment noch nicht bewiesene Theorie der festen Lösung von Sauerstoff im Stahl eine beträchtliche Rückenstärkung (10). Dieser Sauerstoff könnte natürlich nicht als Oxydrückstand gefunden werden, seine Bestimmung bleibt der Heißextraktionsapparatur vorbehalten.

Die unterschiedliche Höhe der Differenz „Rückstandsverfahren — Heißextraktionsverfahren“ bei unberuhigten Proben der einzelnen Stahlqualitäten ließ sich auf den Mangangehalt zurückführen. Bei der Probenahme, etwa 15 min. vor dem Abstich, waren diese Chargen schon mit einem Teil des Mangans anlegiert und es ergab sich die in Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit der vorgenannten Differenz vom je-

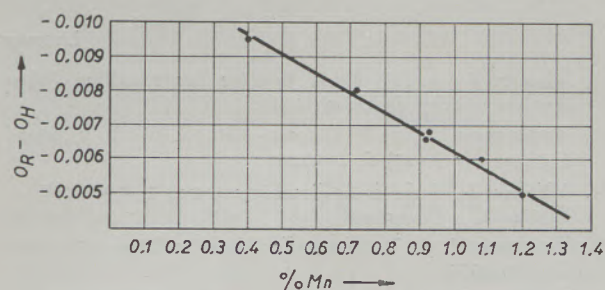


Abb. 1

Differenz der Sauerstoffbefunde bei unberuhigten Proben als Funktion des Mn-Gehaltes

weiligen Mangangehalt. Setzt man in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit voraus, so müßte bei Mangangehalten um 3 % die Differenz verschwinden. Dies konnte nicht überprüft werden, da geeignetes Probematerial nicht zur Verfügung stand. Außerdem erscheint eine lineare Extrapolation bis 3 % sehr gewagt.

Zusammenfassung

Das Oxydruckstandsverfahren bildet, wie die statistische Auswertung beweist, bei beruhigten Stählen eine Methode, die nicht nur die Art der Einschlüsse, sondern auch deren Menge und somit den Sauerstoffgehalt des Stahles zu bestimmen gestattet. In diesem Falle ist es, was die Sauerstoffbestimmung anbelangt, gleichwertig mit dem heute meist angewandten Verfahren zur Sauerstoffbestimmung nach Thanheiser und Brauns.

Bei unberuhigten Stählen treten bei der Chlorierung und wahrscheinlich auch schon bei der Elektrolyse Sauerstoffverluste auf. Sauerstoffverluste bei der Elektrolyse müssen nicht unbedingt nur auf Verluste an Oxydeinschlüssen zurückgeführt werden. Versuche, dies zu klären sind noch im Gange.

Bei der Größe der Differenz zwischen beiden Verfahren bei unberuhigten Proben besteht ein gewisser Zusammenhang mit dem Mangengehalt der Probe.

Summary

As proven by statistical evaluation, the method of oxide residues for killed steel is a process, by which it is possible to determine not only the character of the inclusions, but also their amount and thereby the oxygen contents of steel. In this respect, regarding the determination of oxygen, the method is equivalent to to-day's most widespread method of determination of oxygen by Thanheiser and Brauns.

In the case of unkilld steel losses of oxygen occur during chlorination and probably already during electrolysis. Losses of oxygen during electrolysis need not only be explained by losses on oxide inclusions. Investigations in order to clarify this subject are still in progress.

Contents of manganese in samples of unkilld steel seems to be in a certain relation with the magnitude of difference between the two methods.

Résumé

L'interprétation statistique montre que la méthode des résidues d'oxydes est le procédé approprié pour les aciers calmés qui donne non seulement la nature des inclusions mais aussi leur quantité et, par conséquent, la teneur en oxygène de l'acier. Quant à la détermination de l'oxygène cette méthode équivaut au procédé suivant Thanheiser et Brauns actuellement la méthode la plus utilisée pour la détermination de l'oxygène.

En ce qui concerne les aciers demi-calmés des pertes d'oxygène apparaissent au chlorage et probablement déjà pendant l'électrolyse. Des pertes d'oxygène pendant l'électrolyse ne seront pas provoquées exclusivement par des pertes d'inclusions. Des essais pour éclaircir ces phénomènes sont encore en cours.

Il semble exister une certaine relations entre la teneur en manganèse des échantillons d'acier non-calmé et la grandeur de la différence entre les deux méthodes.

Literaturverzeichnis

1. Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Verlag Stahleisen 1949.
2. Bardenheuer, P., u. P. Dickens, Mitt. K. W. I. f. Eisenforschung 9 (1927) S. 195/206.
3. Willems, F., Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 1 (1927/28), S. 655/58.
4. Keutmann, J., u. P. Oberhoffer, Stahl u. Eisen 45 (1925) S. 1557/1559.
5. Thanheiser, G., u. E. Brauns, Arch. f. d. Eisenhüttenw. 9 (1935/36) S. 435/39.
6. G. Thanheiser u. H. Ploum, Arch. f. d. Eisenhüttenw. 11 (1937/38) S. 81/88.
7. Linder, A., Statistische Methoden, Birkhäuserverlag 1957, S. 128/35, S. 214/17.
8. ebendort, S. 156/59.
9. W. Wartmann, Grundlagen der math. Statistik, T. H. Darmstadt.
10. Piper, E., H. Hagedorn, H. Kern, J. Ingeln. Radex-Rundschau (1957) Heft 5/6, S. 727.
11. Klinger, P., Arch. f. d. Eisenhüttenw. 20 (1949) S. 151/63.
12. Plöckinger, E., Stahl u. Eisen 76 (1956) S. 810/24.

Beitrag zur topologischen Erfassung und Identifizierung von Gefügebestandteilen in metallischen und feuerfesten Werkstoffen

Von F. Grasenick, Graz

(Isolierung von Gefügebestandteilen unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Lagerung; Identifizierung an Ort und Stelle; Durchführung von Stereoaufnahmen zur unmittelbaren Erfassung der räumlichen Lagerung bis zu einer Tiefe von mehr als 50 μ .)

(Isolation of structural members with retaining their original position; immediate determination; stereo-photos to show spatial position covering a depth of more than 50 μ .)

(L'isolation des éléments de structure tout en conservant leur position initiale; la détermination immédiate; des photos stéréographiques permettant à déterminer la position spatiale jusqu'à une profondeur de plus de 50 μ .)

Die Gefügebestandteile, die in den verschiedensten Materialien aus der Oxyd-Keramik, Metall-Keramik, Metallographie und anderen technischen Produkten auftreten, sind großenteils kolloidaler Natur. Wenn auch der Dispersitätsbereich, für den die Kolloid-Chemie zuständig ist, nur schwer begrenzt werden kann und auch nicht festgelegt werden soll, so umfassen doch die meisten Definitionen das Gebiet von 0,1 — 0,001 μ . Das ist gerade der Bereich, den das Elektronenmikroskop über die Auflösung des Lichtmikroskops hinaus erschlossen hat. Dadurch ist die ergänzende elektronenmikroskopische Untersuchung zur lichtoptischen zwingend gegeben.

Zur Bestimmung der Größe, Form, Oberflächenbeschaffenheit und zur chemischen Identifizierung von Kolloiden haben sich zahlreiche Methoden bewährt, die den Eigenheiten elektronenoptischer Abbildung angepaßt sind, die hohe Auflösung auch hochgezüchteter Geräte (10 — 60 Å) voll auszunützen gestatten und im selben Sinne auch für isolierte Gefüge anwendbar sind. Dafür ergibt sich ein äußerst fruchtbares Anwendungsgebiet, stehen doch zur Isolierung zahlreiche Verfahren zur Verfügung, insbesondere in der Metallographie, wenn man an die Verfahren von Klinger und Koch denkt, denen so vielfache Erkenntnisse zu verdanken sind, und deren Bedeutung noch gar nicht abzusehen ist.

Von besonderem Interesse war es jedoch immer, die Gefügebestandteile in ihrer ursprünglichen gegenseitigen Lagerung zu erfassen und zu identifizieren.

Auch für die Teilchen, die nur elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können, ist das mit großer Vollkommenheit möglich und die Arbeitstechnik kann von Geübten so gut beherrscht werden, daß in vielen Fällen heute schon Serienuntersuchungen möglich sind. Aus einigen Bildern, die aus solchen Untersuchungen stammen, soll die Leistungsfähigkeit ersichtlich und die Arbeitstechnik zur topologischen Erfassung und Identifizierung von Gefügebestandteilen kurz geschildert werden.

Allgemeines

An einem Beispiel, (Abb. 1 und 2) das aus einer Untersuchungsreihe von A. Schrader entnommen ist, und bei der die Isolierung von feinstreifigem Perlit im gewünschten Sinne gelungen ist, kann das Prinzi-

pielle sehr gut erklärt werden. Die angeschliffene und bis zur Freilegung von Perlitlamellen vorsichtig tiefgeätzte Probe wurde mit einem Lackfilm (in diesem Falle Formvar) von ungefähr 200 Å Dicke möglichst gleichmäßig bedeckt und die freigelegten Perlitlamellen mit dem Lackfilm, getreu ihrer ursprünglichen Lage, von der Oberfläche abgezogen oder zum Abschwimmen gebracht. Auf geeigneten Objektträgern können solche Präparate unmittelbar elektronenmikroskopisch untersucht werden.

Die räumliche Lagerung der Lamellen ist sehr gut im Stereobild (Abb. 2) zu erkennen. Das Elektronenbeugungsbild (Abb. 3) läßt Rückschlüsse auf die Natur der isolierten Gefügebestandteile zu, und durch Texturen analog dem elektronenoptischen Bild, sind Vorzugsrichtungen bei der *Ausbildung* der Lamellen zu erkennen. Daß es sich hier tatsächlich um Kristall-Lamellen handelt, kann sehr gut im elektronischen Dunkelfeldbild erkannt werden. Hier unterscheiden sich Lackschichten von Kristallen durch diffuses und definiertes Aufleuchten deutlich (39).

Alle die sich einmal mit Isolierungen befaßt haben, werden bewundern, mit welcher Vollkommenheit Frau Angelika Schrader vom Max-Planck-Institut in Düsseldorf dies schon in den Jahren 1950 und 1951 gelungen ist. Es standen damals keine hochgezüchteten Apparaturen und besondere Hilfsmittel zur Verfügung.

So einfach das Prinzipielle erscheint, so ist doch mancherlei Erfahrung und besondere Geschicklichkeit zur erfolgreichen Ausführung erforderlich. Nicht nur die Art des Lackes und des Lösungsmittels, auch die Konzentration, die Art des Auftragens, Eintrocknens und Abhebens spielen eine entscheidende Rolle.

Es erscheint immer wieder unglaublich, daß mit so dünnen Filmen überhaupt solche Manipulationen möglich sind. Die Grenze der Beanspruchbarkeit von organischen Filmen ist an den beiden ersten Abbildungen an den verschiedentlich auftretenden Löchern, in dem in diesem Falle sehr dünn gewählten Formvarfilm, zu erkennen.

Durch Einwirkung von energiereicher Strahlung, wie Elektronen und Röntgenstrahlen, aber auch in manchen Fällen U.V.-Licht, z. B. bei Polymerisationen,

kann eine Verfestigung solcher Filme in mechanischer und chemischer Hinsicht erreicht und damit die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wesentlich erhöht werden (13) (23) (34) (41) (42) (43). Die Veränderung organischer Substanzen durch intensive Röntgenbestrahlung ist vielen Experimentatoren geläufig. Mancherlei Veränderungen anorganischer und organischer Stoffe durch intensive U. V.-Bestrahlung lassen sich z. B. bei Raman-Untersuchungen beobachten. Da die Anwendung von Elektronenstrahlen, die sich auf breiter Basis in der elektronenoptischen

Präparationstechnik bewährt haben, an Vakuumapparaturen gebunden ist, verspricht Röntgen und U. V.-Licht, noch manche nützliche Einsatzmöglichkeiten.

Die Aufnahmen der Abb. 4 bis 9 stammen von keramischen Sondermassen. Die Untersuchungen wurden 1955 — 1956 von T. Wiedmann im Grazer Institut ausgeführt und von der Porzellanfabrik Frauenthal freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Abb. 5 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschliffes. Der Geübte wird beim Durchmustern



Abb. 1

Feinstreifiger Perlit mit Formvar lagerichtig isoliert. Helle Stellen sind Löcher im Lackfilm (Vergr. 12.000fach)

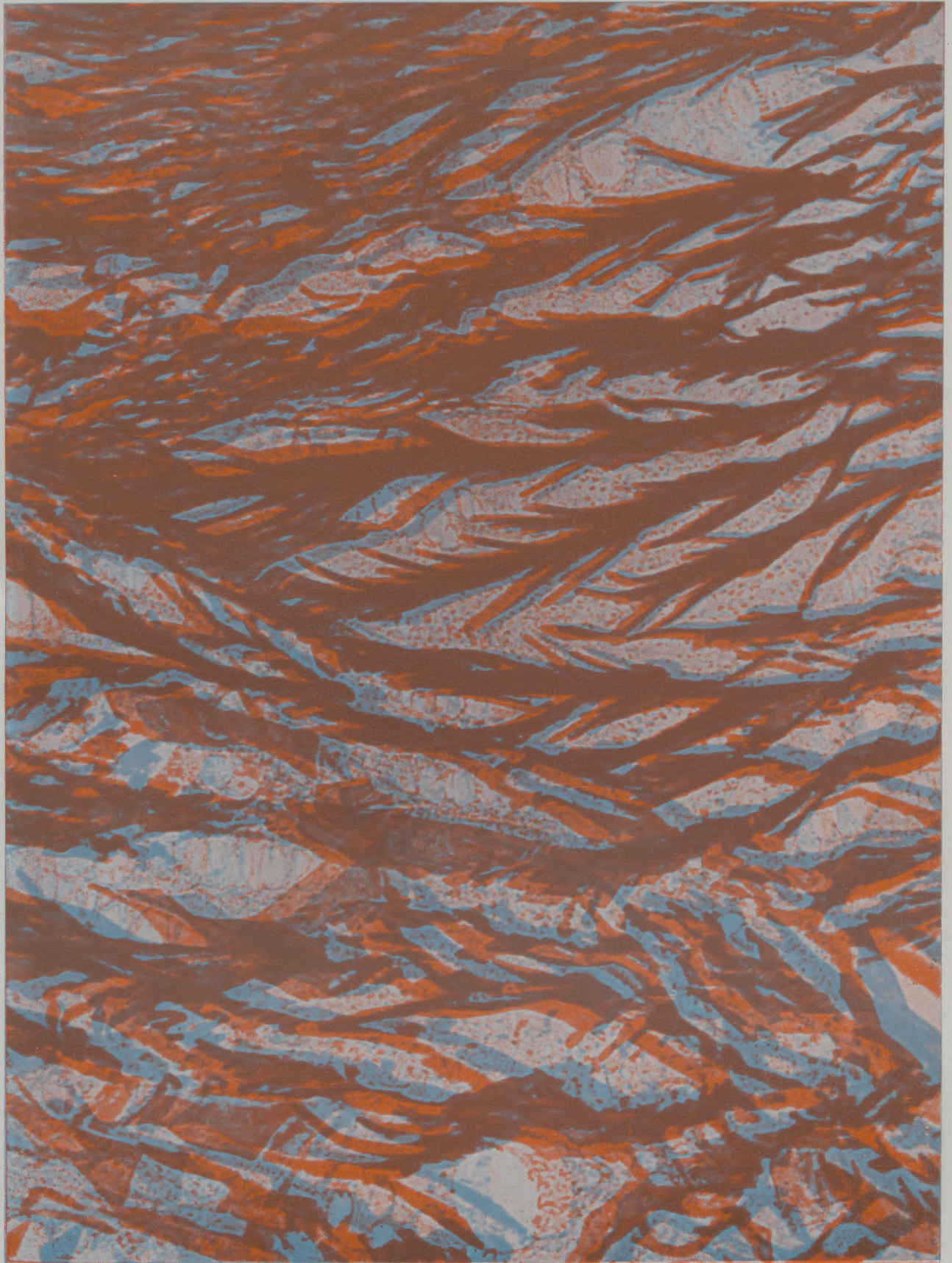


Abb. 2

Wie Abb. 1, Lamellen sind im Anaglyphenbild gut in räumlicher Lagerung zu erkennen (Vergr. 20.000fach)

des Präparates im Lichtmikroskop durch Veränderung der Scharfstellung gut den räumlichen Verlauf der, die ganze Grundmasse durchdringenden, Mullitnadeln ersehen. In der elektronenmikroskopischen Aufnahme 4, die von der gleichen Probe stammt, sind die isolierten Mullitnadeln, auch die feinsten, in ihrem ganzen Verlauf entsprechend der besseren Zeichen und Tiefenschärfe, genau abgebildet. Da sie lagerichtig isoliert wurden, läßt die räumliche Betrachtung eindrucksvoll den ursprünglichen Verlauf in der Grundmasse erkennen. Zum Vergleich ist in Abb. 6 vom selben Probekörper ein Lackabdruck eines schwach geätzten Anschliffes gezeigt. Ähnliche Bilder erhält

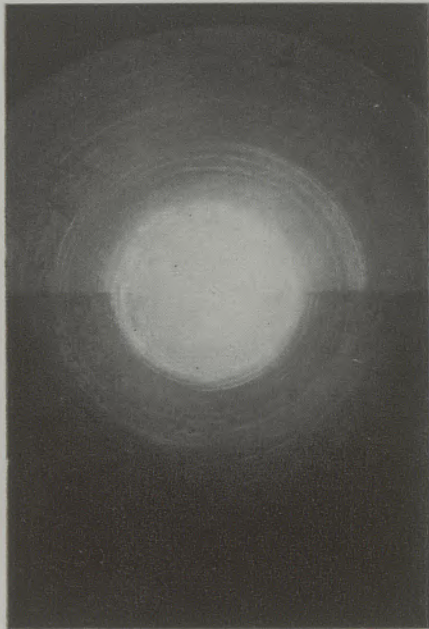


Abb. 3

Elektronenbeugungsbild zu Abb. 2

man von Bruchflächen. Aus diesem Vergleich geht überzeugend hervor, wie wichtig es ist, einen möglichst großen Tiefenbereich durch eine Untersuchung zu erfassen. Für die Abb. 6 wurde ein Ausschnitt gewählt, der im unteren Teil gut den Abdruck von Mullitnadeln erkennen läßt. Meist ergab sich kaum ein Hinweis auf Mullitnadeln wie im oberen Teil der Abbildung. Bei der Betrachtung des Anaglyphenbildes ist sofort klar, daß die Wahrscheinlichkeit, eine Mullitnadel in einer Ebene anzutreffen sehr gering ist, und Ausschnitte die tatsächlichen Verhältnisse nicht wiedergeben können. Eine lichtmikroskopische Untersuchung des Dünnschliffes ist hier jedenfalls nützlicher als eine falsch gewählte Präparation für das Elmi.

Die Abbildungen 7 bis 9 zeigen elektronenmikroskopische Bilder aus derselben Untersuchungsreihe von anderen Probekörpern, die miteinander verglichen werden sollten. Es sind ohne weiters starke Unterschiede erkenntlich, die auf Grund der technologischen Eigenschaften zu erwarten waren. Die Mullitnadeln

unterscheiden sich in ihrer Größe und Anordnung und die Aluminiumoxydausscheidungen heben sich davon charakteristisch ab.

Bevor jedoch auf das Schema eingegangen werden soll, womit eine Reihe von Untersuchungen aus den verschiedensten Fachgebieten erfolgreich durchgeführt werden könnten, ist es notwendig auf die Arbeiten von H. Mahl (1), dem Pionier in der Entwicklung von Präparationsverfahren für das Elektronenmikroskop, auf den diese Arbeitsweise zurückgeht, schon hier besonders hinzuweisen. Zahlreiche Institute haben in ähnlicher Weise den Entwicklungen in der Präparationstechnik angepaßte Verfahren für erfolgreiche Untersuchungen von Gefügebestandteilen herangezogen (3) (4) (5) (6) (7) (8) (28) (37) (38) u. a. m.

Die Isolierung der Gefügebestandteile ohne Änderung ihrer gegenseitigen Lagerung

Die Darstellung in Abb. 10 zeigt schematisch eine Arbeitsweise, die sich sehr gut zur Isolierung von Gefügebestandteilen unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen gegenseitigen Lagerung bei der Untersuchung verschiedener Materialien bewährt hat. Am zweckmäßigsten geht man hier von einem Anschliff aus. Das hat den Vorteil der leichteren lichtmikroskopischen Paralleluntersuchung zur Verfolgung der Ätzung und es vermeidet Fehlschlüsse bei der Beurteilung der isolierten Gefüge. Bei diesem Vorgehen ist man sicher, daß starke Verteilungsschwankungen nicht von großen Oberflächenunebenheiten herrühren. Die Isolierungsätzung (Abb. 10b) soll natürlicherweise nur gerade soweit erfolgen, daß die freigelegten Gefügebestandteile im wesentlichen noch in der Grundmasse fixiert bleiben. Die Tiefe der Ätzung kann leicht durch Wahl des Lösungsmittels, seiner Konzentration und Einwirkungsdauer verändert werden und auch elektrochemisch erfolgen. Ätzmittel, die nur schwach wirken und demgemäß eine längere Einwirkungsdauer bedingen, sind vorzuziehen, wenn sie möglichst spezifisch wirken. Mit keiner Untersuchungstechnik ist es sonst möglich (in der Metallographie z. B. durch direkte lichtmikroskopische oder elektronische Oberflächenabbildung) einen so großen Tiefenbereich zu erfassen, wie mit der hier zu beschreibenden Arbeitsweise.

Wenn für lichtmikroskopische Gefügeentwicklungen einige Sekunden Anätzzeit genügen, so hat sich eine Anätzzeit im Sinne der gestellten Aufgabe von ebensoviel Minuten und mehr bewährt. Zur praktischen und rationellen Untersuchung der Materialien, von denen hier Beispiele gebracht werden, wurden meist Probewürfel der selben Art von etwa 1 cm³ Größe auf ungefähr 0,1 μ , 5 μ , 50 μ und mehr, angeätzt und einige Probekörper zugleich nach Schema in Abb. 10 weiterverarbeitet. Dadurch werden Zonen verschiedener Tiefe erfaßt, was z. B. bei Porzellanproben (3) oft wichtig sein kann, unterscheidet sich doch die Zusammensetzung an der Oberfläche oft sehr von den tieferen Zonen. Das ist weiter wichtig bei Vorhandensein von Teilchen sehr verschiedener

Größe, wenn durch Tiefätzung die kleineren ganz freigelegt werden, die dann, wenn sie nicht an anderen haften, auf den Grundkörper heruntersinken und weiter erfaßt werden oder sonst ganz verlorengehen können.

Es folgt nun ein für das Gelingen der Untersuchung entscheidender Arbeitsgang. In *c* ist eine punktierte Linie eingezeichnet. Sie soll die Belegung der wie vorhin behandelten Probe kennzeichnen. Diese Belegung muß möglichst gleichmäßig erfolgen und soll die freigelegten Gefügebestandteile, auch wenn sie sich gegenseitig überdecken, vollkommen einhüllen. Es muß ein Arbeitsverfahren gewählt werden, daß diese Forderung erfüllt, wobei eine Schicht entstehen soll mit optimalen mechanischen

und chemischen Eigenschaften, da die Schichtdicke nur in der Größe von 100 Å liegen darf, um für elektronenoptische Abbildungen geeignet zu sein.

In der Elektronenmikroskopie vielfach bewährt haben sich Kohlenstoff, Siliziumoxyd, Siliziumkarbidschichten u. a. m., zu deren Herstellung mancherlei Verfahren möglich sind (3) (5) (7) (9) (13) (31) (32). Die gewünschten Eigenschaften der Schichten hängen nicht nur von der Art des Verfahrens, sondern auch von der Art der Durchführung und von den Arbeitsbedingungen wesentlich ab. Das heißt z. B., daß Kohlenstoffschichten durch direktes Aufdampfen im Hochvakuum hergestellt werden können. Eine weitgehende Umhüllung wird aber nur dann erreicht, wenn dafür gesorgt wird, daß das Präparat alle Lagen zur Aufdampfquelle einnimmt, also drehbar um zwei Achsen angebracht ist. Der Ausgleich, der durch Oberflächenwanderung der auftreffenden Atome erreicht wird, genügt nicht für tiefer geätzte Proben, besonders wenn die dadurch isolierten Teilchen zahlreich und dicht, mehrfach übereinander liegen. In solchen Fällen führt

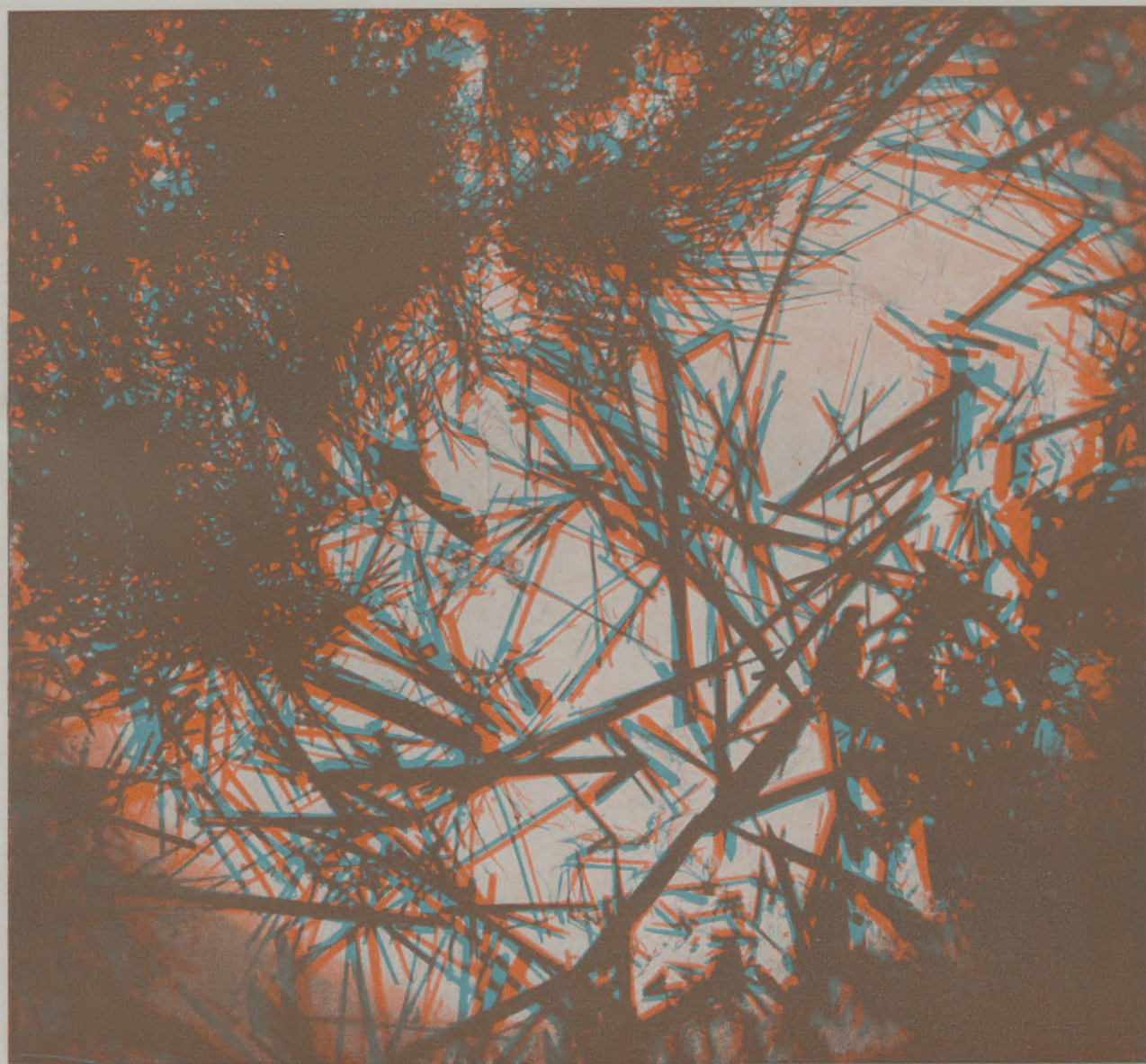


Abb. 4

Mullitnadeln in keramischer Sondermasse, Elektronenmikroskopische (Vergr. 4000fach)

eine Schichtauftragung durch Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Silanen u. a. durch Strahleneinwirkung zu ausgezeichneten Erfolgen. Bei Verwendung von Elektronen kann durch Wahl der Beschleunigungsspannung eine entsprechende Eindringtiefe erreicht und zusätzlich durch kardanische Drehung und wechselndes Magnetfeld die Qualität der Umhüllung noch wesentlich verbessert und die Eindringtiefe durch Streueffekte

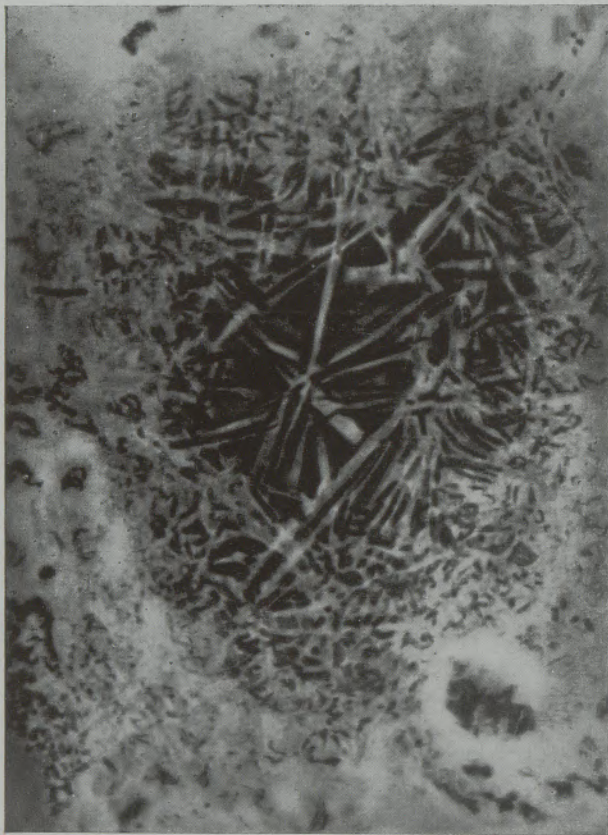


Abb. 5

Wie Abb. 4, jedoch lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschliffes (Vergr. 800fach)

vergrößert werden. Der zu erfassende Raum hängt dann in wesentlichen von der Eindringtiefe der Strahlung ab, da kleine Moleküle wie Methan durch Streueffekte, Oberflächenwanderung und Adsorption auch in feinste Poren von nur wenigen Angström eindringen.

Abbildung 11 zeigt den Kohlenstoffhüllenabdruck, gewonnen aus Methan und 40 KV Elektronen, eines Präparates einer feuerfesten Versuchsmasse auf Magnesitbasis. Bemerkenswert ist hier, daß die Kristalle gut umhüllt sind, obwohl sie von großen Periklaskristallen weitgehend verdeckt werden. Die Probe wurde vorher nicht angeätzt, sondern unmittelbar mit Kohlenstoff belegt. Nach Umhüllung wurden die Periklaskristalle mit Säure herausgelöst. Man erkennt in der Abbildung dunkle Stellen, die von noch ungelöstem Material herrühren. Eine weitere Säureeinwirkung löst die Dendriten im rechten oberen Teil der Abbildung. Durch Einwirkung von Flußsäure löst man die Silikate und Quarzanteile, die zum geringeren Teil in der Mitte noch als ungelöste kleine dunkle runde Stellen erkenntlich sind. Die

chemische Analyse des Gelösten identifiziert die in Salzsäure löslichen Dendriten als Eisen- und die flußsäurelöslichen Anteile als Siliziumverbindungen. Die Gesamtanalyse ließ Eisenoxyd und Silikate bzw. Quarz in den erkennbaren Mengen erwarten.

Die Abbildungen 11 und 12 stammen aus dem Jahre 1952 und wurden entgegenkommenderweise von Herrn Bacher, Veitscher Magnesitwerke Trieben, zur Verfügung gestellt.

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens aus Abb. 11 ist gut zu ersehen, die Größe der an der Oberfläche liegenden Kristalle kommt zum Ausdruck.

In systematischen Versuchen wurden schon vor Jahren in Graz die Bedingungen gefunden, die es gestatten, Schichten aus den verschiedensten Materialien herzustellen, die den gewünschten Anforderungen entsprechen. Besonders befaßten sich die Untersuchungen mit Verfahren, von denen eine Zusammenstellung bei der letzten Leobener Tagung (9) über Fortschritte in der Oberflächenmikroskopie gegeben wurde.

Inzwischen konnten diese Verfahren weiter verfeinert und neue erprobt werden. Man findet immer wieder, wie sehr die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Schichten von ihrer Entstehungsgeschichte abhängen. Es sind interessante Beispiele für eine Tatsache, die G. F. Hüttig so treffend als Erinnerungsvermögen der Materie bezeichnet hat.

Für die Untersuchungen technischer Proben, wovon hier vor allem einige Beispiele gebracht werden, wurden vor allem die direkte Kohlenstoffverdampfung aus einem Lichtbogen, wie sie I. Pfeiffer von der Vakuumerschmelze in Hannau (7) beschrieben und für zahlreiche aufschlußreiche Untersuchungen angewendet

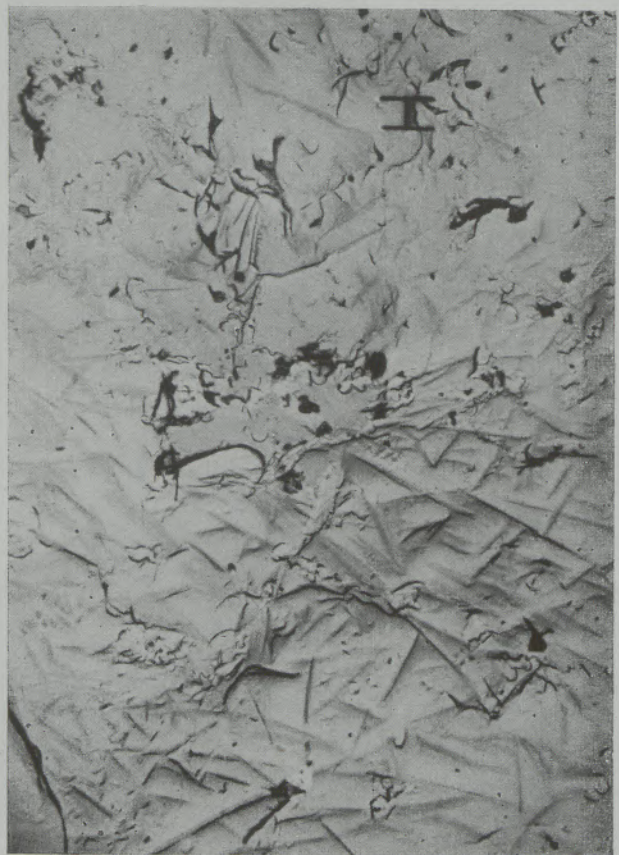


Abb. 6

Wie Abb. 4 und 5, jedoch Lackabdruck, Elektronenmikroskopisch (Vergr. 3500fach)

hat, verwendet, mit zusätzlicher Drehung des Präparates, wie schon weiter oben erwähnt. Scheut man den zusätzlichen Aufwand nicht, so ist die Verdampfung durch Elektronenbeschuß, z. B. mit einem Steigerwaldstrahlkopf noch eleganter. Eine Zerstäubung wird ganz vermieden, man kann schneller bei gutem Vakuum arbeiten, die Schichtdicke besser einstellen, die Qualität der Schichten steigern und andere Vorteile mehr.

In Abbildung 11d ist ein Arbeitsgang angedeutet, der leichter zu zeigen als zu beschreiben ist, da dazu Handgriffe erforderlich sind, die einige Geschicklichkeit erfordern und Kunstgriffe, die aus der Erfahrung geboren wurden. Es seien aber einige Hinweise gegeben: Zuerst wird die nach c vorbereitete Probe mit einer Titankarbidnadel kräftig angeritzt, so daß Flächen von einigen mm^2 entstehen. Dann wird der Probekörper, zweckmäßig seitlich isoliert, in ein Lösungsmittel eingebracht oder eingetaucht oder auch nur die Oberfläche damit bedeckt. Bevorzugt von den Ritzstellen her wird der Umhüllungsfilm unterätzt. Die Gefügebestandteile bilden unterhalb ein Gerüst, so daß häufig der nach Schema c aufgetragene Oberflächenfilm seine Lage beibehält.

Nach entsprechender Einwirkungsdauer wird das Probestück in eine größere Schale, bei Kohlenstoff-Filmen vorteilhaft in eine Porzellanschale, mit Wasser gebracht. Oft schon durch Umschwenken hebt sich der Film ab und verliert leicht die nicht durch die Umhüllung fixierten Teilchen. Haftet der Film fester auf einem dichten Gewirr von Teilchen, so gelingt das Abheben mit einer flachen gebogenen Spachtel



Abb. 7

Mullitnadeln und Korund in keramischer Sondermasse

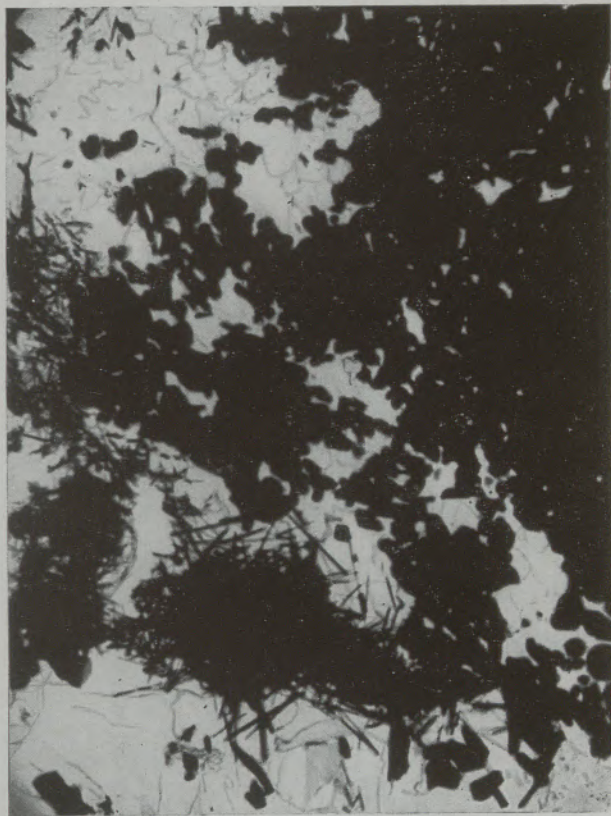


Abb. 8

Wie Abb. 7, jedoch mit anderen technologischen Eigenschaften

aus Edelstahl von den eingeritzten Stellen her. Die Ähnlichkeit der Arbeitsweise mit dem Eloxalabdruckverfahren von H. Mahl braucht für den Kundigen nicht besonders betont werden. Bei Dur-Aluminium wurden von H. Mahl in der Oxydhaut eingebettete, bei 220°C ausgeschiedene AlCu_2 -Kristalle abgebildet. H. Mahl schreibt schon 1945 (1): In ähnlicher Weise lassen sich auch Ausscheidungen bei anderen Legierungen darstellen. Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises, daß die Empfindlichkeit der hier beschriebenen übermikroskopischen Methode sehr groß ist, und zwar liegt dies nicht allein in dem hohen Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops, sondern auch an der außerordentlich starken Kontrastempfindlichkeit der Elektronenbilder gegen geringste Inhomogenitäten im Abdruckfilm. — Auch das Abtragen von Bakterien in ihrer natürlichen Lage von einer auf einem Nährboden gewachsenen Kultur mit Lackfilmen ist hier zu erwähnen (H. Ruska 1941 und 1944) (20) (21) (22).

Zum Unterschiede der hier zuerst erwähnten Kohlenstoffschichten und Schichten aus Siliziumoxyd, die in die Gruppe der Fremdschichtverfahren einzureihen sind, ist das Eloxalverfahren ein Vertreter der Eigenschichtverfahren. Dazu gehört auch die chemische Umänderung der Oberfläche durch Strahleneinwirkung entsprechend der Eindringtiefe (44). Bei technischen Kautschukproben läßt sich durch 40-KV-Elektronen unter Kühlung eine einige 100 \AA dicke Schicht dehydrieren und dadurch chemisch beständig machen. Anorganische Füllstoffe können in ihrer Verteilung darinnen festgestellt werden. Noch besser ist in diesem Falle durch aktivierten Sauerstoff in einer Entladung

den Kautschuk abzubauen und mit Quarz zu bedecken, tiefere Schichten mit UV-Licht abzubauen und wegzulösen. Im Quarzfilm bleiben dann die Füllstoffe fixiert.

Nach Waschen des Umhüllungsfilms wird dieser auf geeignete Träger aufgefangen, so daß die zuerst freigeätzte Seite auf den Träger zu liegen kommt. Nun wird die Belegung wie in c neuerlich wiederholt

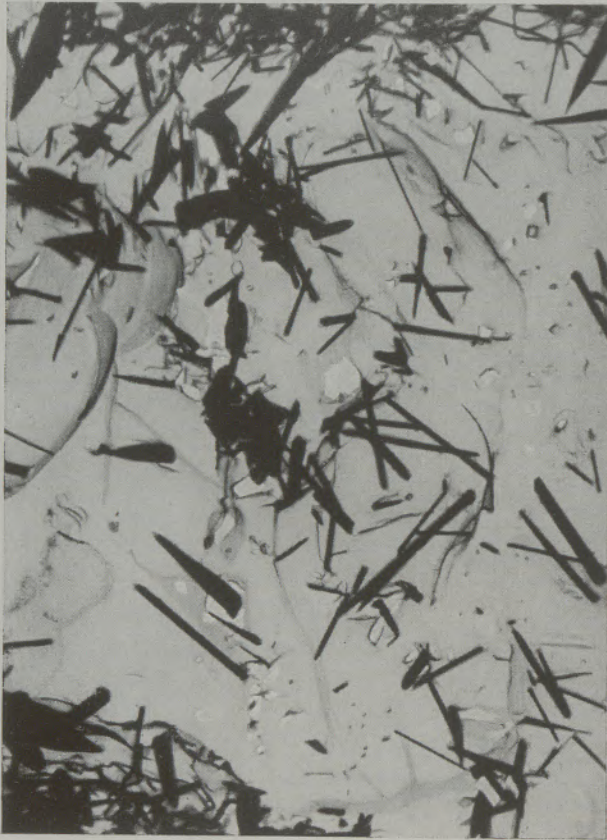


Abb. 9

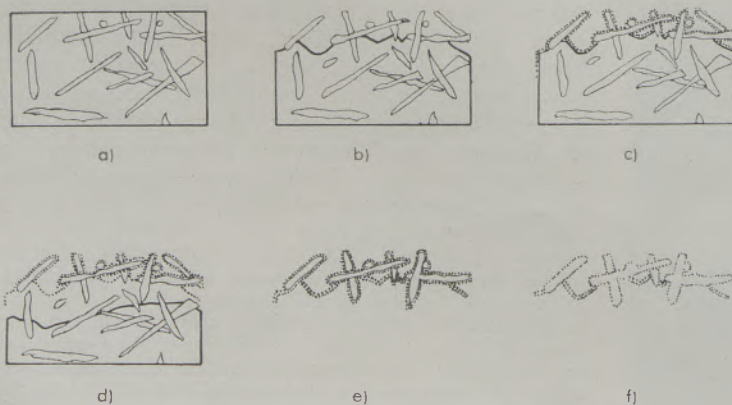
Wie Abb. 7 und 8, jedoch ohne Korund, mit stark veränderten technologischen Eigenschaften

und die Teilchen sind somit vollkommen eingehüllt. Auch dünnste Kohlefilme sind mit freiem Auge leicht zu erkennen. Sie reflektieren und absorbieren das Licht sehr stark. Das seitenrichtige Auffangen macht keine Schwierigkeiten. Die Kennzeichnung der zuerst bedampften Seite ist dazu oft nützlich. Eine Goldaufdampfschicht kann hierfür verwendet werden und wird dann im Arbeitsgang c oder d mit aufgebracht. Sie ist gegen viele Chemikalien beständig und wird entweder mit verdünnter Cyankaliumlösung bei Bedarf weggelöst oder zur Kontrasterhöhung und Verbesserung der plastischen Wirkung beibehalten. Die Umhüllungsfilme erweisen sich als so fest, daß 1 cm² große Flächen vorsichtig auf Schlingen hantiert werden können. Dadurch sind auch Zielabdrücke mit einfachen Mitteln möglich (36). Titankarbidnadeln bewähren sich, um interessant erscheinende Einzelheiten in der Umgebung für die weitere Untersuchung zu markieren (18). Das geschieht natürlich bei der lichtmikroskopischen Verfolgung des ersten Anätzens.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung erfolgt auf Trägern verschiedener Art. Netzblenden gestatten ein großes Gesichtsfeld auszunützen. Die Filme können so fest hergestellt werden, daß sie Maschen von einigen 0,1 mm² und wahrscheinlich noch mehr überspannen.

Die große Tiefenschärfe elektronenmikroskopischer Abbildungen ermöglicht es, die auf die beschriebene Art isolierten Gefügebestandteile in einem Stereobildpaar auf einmal räumlich zu erfassen (19), wie das aus den Anaglyphenbildern zu ersehen ist. Der Kippwinkel betrug immer 10°.

Die Stereobilder sind mit der Brille zuerst in deutlicher Sehweite und dann am besten in etwa 50 cm Abstand senkrecht zu betrachten. Der Tiefeindruck in Richtung der optischen Achse dürfte ans Tatsächliche auf 10 bis 20% herankommen. (Kontrolle mit Hüllen geometrisch einfacher Körper, wie Würfel, Kugeln.) Es ist bedauerlich, daß die üblicherweise zur Verfügung stehenden Elektronenmikroskope nicht mit einer so vollkommenen Einrichtung ausgestattet sind, wie sie R. Rühle (45) entwickelt und beschrieben hat. Bei der Durchmusterung im Elektronenmikroskop und bei der Auswertung der Stereoaufnahmen hat es sich als wichtig erwiesen, die Neigung der Präparate zur Strahlrichtung bis 90° zu verändern und auch die



- a) Probestück:
Anschliff oder Bruchfläche
- b) Tiefätzung mit spezifischem Lösungsmittel
- c) Umhüllung der freigelegten Gefügebestandteile
50 bis 250 Å mit C, SiO₂, SiC u. a.
- d) Einreißen mit Titankarbidnadel und starkes Unterätzen
- e) Abdruckfilm mit in ihrer ursprünglichen gegenseitigen Lagerung fixierten Gefügebestandteilen. Ergänzen Umhüllung der vollständig freigelegten Gefügebestandteile. (Aus Richtung des ursprünglichen Probekörpers.)
- f) Identifizierung durch: Stufenweises Herauslösen; Topochemische Reaktionen; Analyse des Gelösten mit Hilfe der Kapillartechnik und mikrochemischen Reaktionen und gleichzeitiger Anwendung des Licht- und Elektronenmikroskopes u. a. m.

Abb. 10

Schema zur topologischen Erfassung und Identifizierung von Gefügebestandteilen

Präparatebene selbst drehen zu können. Das ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß der richtige Eindruck vom Aufbau eines Gebirgszuges nicht allein von Aufnahmen aus einem Flugzeug gewonnen wird. Erst die zusätzliche Betrachtung aus dem Tal und von gegenüberliegenden Wänden oder aus einem entlang der Täler fliegenden Flugzeuges kann das Bild vervollkommen. Dieser Wunsch, auch von verschiedenen Richtungen die Präparate beobachten zu können, kommt besonders bei der Betrachtung verschiedener Gefüge-Aufnahmen aus der Arbeit Legat-Mitsche (siehe dieses Heft). Aus Raummangel muß an anderer Stelle auf die Durchführung solcher Aufnahmen eingegangen werden.

Nachdem das Gefüge in seinem räumlichen Aufbau erfaßt worden ist, kommt die wichtige Identifizierung der Bestandteile, die oft die eigentliche Arbeit ausmacht.

Identifizierung von Gefügebestandteilen

Im allgemeinen ist eine genaue chemische Analyse der zu untersuchenden Materialien vorhanden und auch eine röntgenographische und mikroskopische Untersuchung der isolierten Gefügebestandteile wird vorgenommen worden sein. Es kommen noch dazu die verschiedenen Trennverfahren, hier sei auf Vorträge in diesem Heft verwiesen, so daß eine unmittelbare Zuordnung der einzelnen im Umhüllungsfilm verankerten Teilchen, besonders dann, wenn sie charakteristische Formen aufweisen, möglich ist. Hüllenaufnahmen lassen Form und Größe der Teilchen noch besser erkennen (17). Zur unmittelbaren Identifi-



Abb. 11

Feuerfeste Versuchsmasse, Kohlenstoffhüllenabdruck, elektronenmikroskopisch (Vergr. 5000fach)

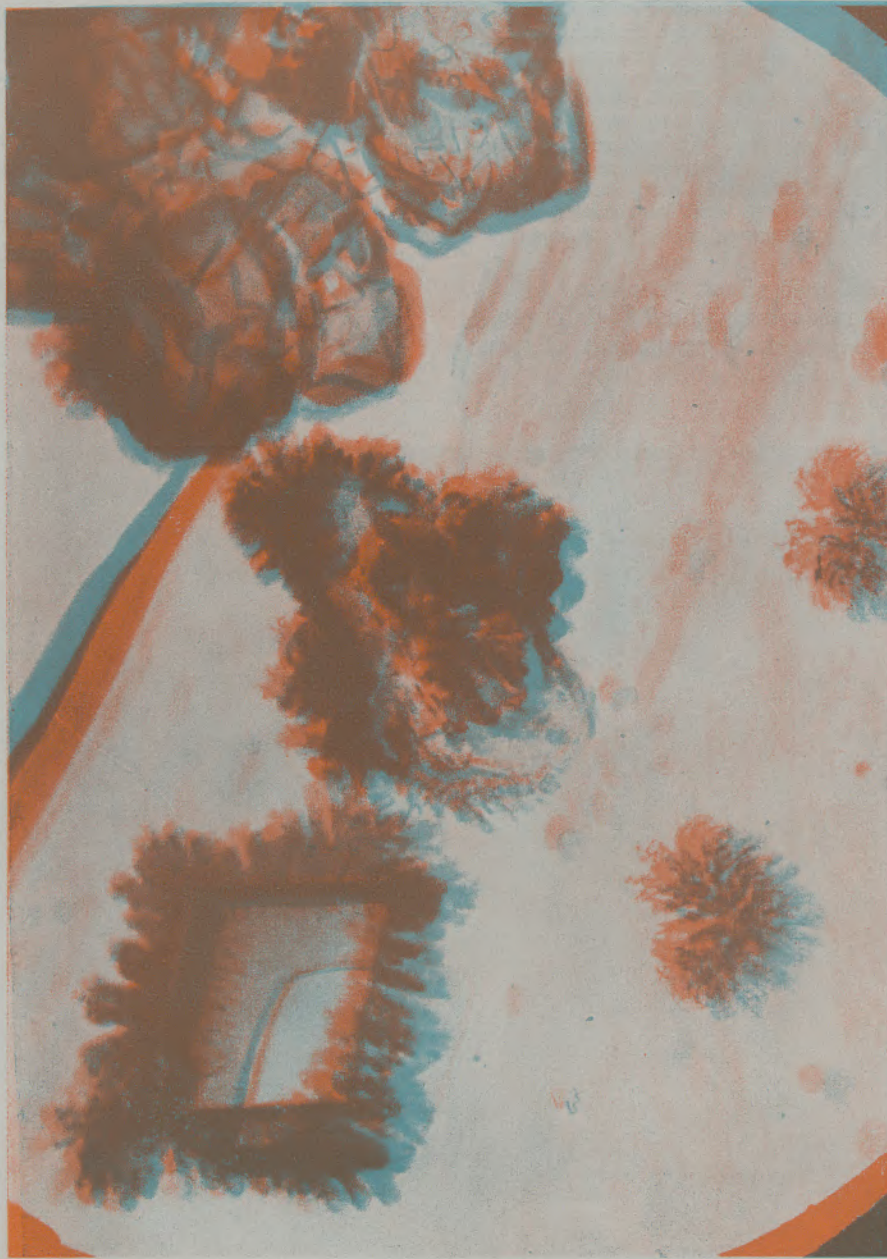


Abb. 12

Feuerfeste Grundsubstanz mit Ferritausscheidungen an den Korngrenzen. Elektronenmikroskopisch (Vergr. 10.000fach)

zierung der Teilchen im Umhüllungsfilm sind nun eine Reihe von Möglichkeiten gegeben, auf die aber nur ganz kurz hingewiesen werden kann.

Mit Feinbereichs- und Feinstrahl-Elektronenbeugungen kann versucht werden, die feinsten Teilchen, soweit sie noch durchstrahlbar sind, beugungsanalytisch zu identifizieren. Moderne und leistungsfähige Geräte sind mit solchen Einrichtungen versehen (39), dadurch stehen Elektronensonden zur Verfügung, die nur einen Bereich von einigen μ umfassen.

Unmittelbare Beobachtung der Veränderungen der

Teilchen bei verschiedenen Elektronenintensitäten, was sich oft störend bei der Durchführung der Aufnahmen bemerkbar macht, läßt vielfach wertvolle Rückschlüsse auf deren Natur zu. E. Neuwirth (24) gelang es damit feinste Tonanteile, die sich chemisch und röntgenographisch nur schwer unterscheiden ließen, auch ohne quantitative Messung der Elektronenintensitäten zu differenzieren.

Zur laufenden genauen Messung von Elektronenintensitäten, auch in feinsten Bereichen, hat sich in Graz eine einfach zu bedienende Sonde bewährt (40).

Da sich jede Substanz durch entsprechende Elektronenbündelung zersetzen, schmelzen, verdampfen oder sublimieren läßt, und von undurchstrahlbaren Substanzen ein entsprechendes Sublimat auf einer zweiten Blende nach H. König (17) (33) (35) aufgefangen und beobachtet werden kann, ergeben sich also zahlreiche Möglichkeiten zur unmittelbaren Substanzdifferenzierung im Elektronenmikroskop. Besonders für undurchstrahlbare Substanzen ist die Identifizierung durch stufenweises Herauslösen wertvoll (14) (15) (23) (25). Ein Beispiel gibt Abb. 13. Aus

(20) (21) schon frühzeitig durch chemische Lösungsmittel, fermentativen Abbau oder durch Veraschung usw. mit Erfolg vorgenommen und über die rein beschreibende Morphologie hinaus Aussagen über die Lokalisation bestimmter Stoffe gemacht.

Das jeweils Herausgelöste wird, durch die Kapillartechnik gut beherrscht, fallweise zu weiteren Nachweisreaktionen herangezogen. War der Bereich, von dem das Gelöste stammt, nur einige $0,1 \text{ mm}^2$ groß, so genügt vielfach eine empfindliche Tupfelreaktion (bei einem Gehalt von ungefähr 1 % im ursprüng-

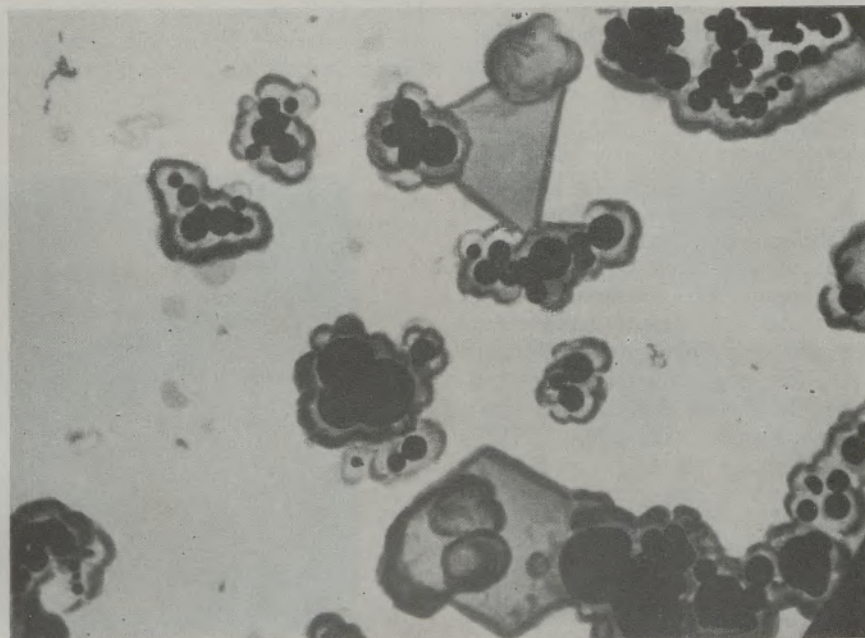


Abb. 13

Mischfüllung von Au-Pt; Gold mit Kaliumcyanid herausgelöst. Kolloidales Platin innerhalb der Kohlehülle kontrastreich erkennbar. Elektronenmikroskopisch (Vergr. 20.000fach)

einer Gold-Platin-Lösung wurden die Metalle gemeinsam gefällt und das durch eine Kohlehülle stabilisierte Kolloid zuerst mit verdünnter Cyankaliumlösung behandelt. Dadurch ging ein Teil in Lösung und in der Kohlehülle blieb ein ungelöster Kern. Zuerst fiel also das Platin aus und um diese Keime schied sich das Gold ab. (Bei Ausbildung von Mischgittern ist die röntgenographische Untersuchung überlegen.)

Auch Verbindungen, die als schwer löslich bezeichnet werden, sind aus ihrer Hülle lösbar wie Bariumsulfat, Wolframkarbid, Aluminiumoxyd (14) (30). Bei diesen Präparaten kann immer mit gewaltigem Lösungsmittelüberschuß gearbeitet und eine Hülle gewählt werden, die nur unmerklich angegriffen wird. Kugelgraphitausscheidungen lassen sich leicht entfernen aus SiO_2 und SiC -Hüllen durch Verbrennung bei 400°C in O_2 -Strom, durch nasse Verbrennung oder durch mit Strahlung aktiviertem Sauerstoff. (Bei SiC -Schichten handelt es sich nicht immer um definierte chemische Verbindungen, sondern um laugen-, flußsäure- und sauerstoffbeständige Polymerisate, mit nach den Herstellungsbedingungen wechselnder Zusammensetzung, das aber in diesem Zusammenhang unwesentlich ist.)

Eine Unterscheidung der verschiedenen Bestandteile chemisch nicht einheitlicher Objekte hat H. Ruska

lichen Körper) oder sonst eine der zahlreichen mikrochemischen oder mikroskopischen Nachweisreaktionen.

Interessiert der Nachweis von kleinsten Substanzmengen die von Gesichtsfeldern von nur einigen μ Durchmesser und geringer stammen, so ist das Elektronenmikroskop mit ein Hilfsmittel, um Empfindlichkeitsgrenze und Grenzkonzentration vieler Reaktionen möglichst günstig gestalten zu können. Das wurde in Graz schon früh erkannt und ist für die hier behandelte Aufgabenstellung wertvoll (26). Einige außerordentlich wichtige Versuche in dieser Richtung hat E. Wiesenberger*) (29) beschrieben,

*) Noch vor der Drucklegung erschien eine Arbeit von E. Wiesenberger: Versuche zur Ausführung elektronenmikroskopisch auswertbarer Reaktionen. *Microchimica Acta*, H. 3/4, S. 527-544 (1957), auf die hier noch besonders hingewiesen werden soll. Die hier angeführte Arbeitsweise ist bestens geeignet um geringste Substanzmengen nachzuweisen, so wie es gerade für Untersuchungen im Sinne der hier vorliegenden Arbeit wünschenswert erscheint.

denen wegen ihrer leichten praktischen Ausführbarkeit besondere Bedeutung zukommt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, kleine Mengen einer Lösung, die meist in einer Kapillare aufbewahrt werden, auf nur zum Teil siliconisierte Objektträger des Elektronenmikroskops nur auf dem Gesichtsfeld einzutrocknen und zur Reaktion zu bringen. Auf dieselbe Weise lassen sich kleine Kriställchen aus sehr verdünnten Reagentien herstellen. Diese dienen dann, mit einer Hülle versehen, zum Nachweis kleinster Mengen in einem Minimum von Lösungsmittel. Die Oberfläche der Hülle ist bevorzugt zur Auslösung einer Fällungsreaktion, denn beide Reaktionspartner besitzen dort durch Osmose, Adsorption, aktive Stellen, erhöhte Konzentration und Reaktionbereitschaft, die ersten und besten Voraussetzungen zur Keimbildung.

Schließlich kann das Herauslösen aus der Hülle mit einer Nachweisreaktion verbunden werden. Beim örtlichen Nachweis von Kalium wurde eine Gesteinsprobe einige Zeit den Dämpfen von Fluorwasserstoff ausgesetzt und anschließend mit Schwefeltrioxyd aus rauchender Schwefelsäure geräuchert. Ein Tropfen Platinchloridreagens erzeugt das Kaliumsalz, durch Elektronenbeschuß scheidet sich daraus an den entsprechenden Stellen sehr fein lokalisiert kolloidales Platin aus. Nach Lösen der aufgeschlossenen ursprünglichen Probe sind die Platinkriställchen auf der Hülle leicht kontrastreich zu erkennen. Man erhält ähnliche Aufnahmen wie in Abbildung 14. Die von Behrens 1890 für das Lichtmikroskop ausgegebene Arbeitsweise ist nur durch die Umwandlung des Kaliumplatinchlorides in Platin ergänzt und durch die Hüllentechnik der elektronischen Abbildung angepaßt. Dieses Beispiel soll zeigen, wie eine wenig angewandte Methode durch das Elektronenmikroskop nicht verdrängt, sondern zu erhöhter Bedeutung kommt.

Die Größenanordnung der bei den beschriebenen Nachweisreaktionen beherrschten Substanzmengen liegt zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-17}$ Gramm und wahrscheinlich noch tiefer.

Wenn hier über Beispiele berichtet wurde, bei denen sich elektronenmikroskopische Untersuchungstechnik besonders bewährt hat, so soll das nicht heißen, daß sie in allen Fällen überlegen ist, häufig können damit keine zusätzlichen Erkenntnisse gewonnen werden. Die vielseitigen Aussagen die das Lichtmikroskop gestattet, die durch die Farberkennbarkeit, die Beobachtung im polarisierten Licht im Fluoreszenzlicht, Phasenkontrast und Dunkelfeld gegeben sind, wird man abgesehen vom großen Aufwand bei der Vorbereitung der Präparate für das Elmi, nie missen dürfen. Dieser Hinweis erscheint notwendig, da mit dem Aufkommen neuer Methoden bewährte Methoden gerne vernachlässigt werden. Das Elektronenmikroskop macht diesbezüglich eine Ausnahme, was die ersten 20 Jahre anbetrifft, für die letzten Jahre gilt es aber. Darum ist einleitend bewußt von ergänzender elektronenmikroskopischer Untersuchung gesprochen worden. Hier sei noch erwähnt, daß die Umhüllungstechnik auch für lichtmikroskopische Untersuchungen, z. B. zur Stabilisierung der Präparate mit Quarz zur Immersionsbetrach-

tung, wobei die Schichtdicke nicht beschränkt zu werden braucht, und zur Herstellung von Phasenobjekten nützlich sein kann. So kann einiges in verfeinerter Form zurückgegeben werden, nachdem die Elektronenmikroskopiker so zahlreiche Anleihen gemacht haben.

Spezielle metallographische Beispiele mit Ausführungen grundsätzlicher Natur finden sich in der Arbeit A. Legat und R. Mitsche auf die hier verwiesen sei. Nicht versäumt soll es aber werden, den Veranstaltern der Tagung herzlich zu danken für die liebenswürdige Einladung, in Leoben einige Beispiele von in Graz durchgeführten Untersuchungen zu zeigen. Herrn F. Trey und seinem Mitarbeiter W. Legat gilt der besondere Dank für die Bereitstellung seiner Institutsmittel und ihrer Bemühungen für die räumliche Großraumprojektion.

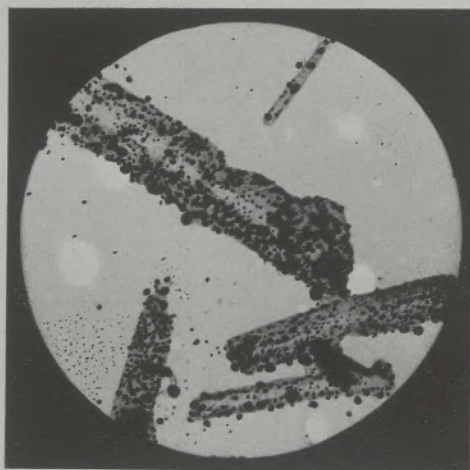


Abb. 14

Kolloidales Platin auf Kohlehülle abgeschieden zum Nachweis von Kalium im Kalifeldspat. Elektronenmikroskopisch (Vergr. 18.000fach)

Herrn O. Reiter, Frl. J. Wallner und den Herren F. Kubik und Maurer sei für die Hilfe bei den Vorbereitungen gedankt.

Bei der Erprobung und Ausarbeitung der hier beschriebenen Arbeitsweise waren im Grazer Institut besonders Herr O. Reiter und Frau H. Blaha beteiligt. Bei der Durchführung von Untersuchungen Frau M. Rintelen, Frau Fruhwirth, Frl. J. Wallner, die Herren F. Kubik und Kampel.

Frau A. Schrader und Herrn F. Riedel sei für die Literaturmitteilungen herzlich gedankt.

Hingewiesen sei noch auf nicht veröffentlichte Arbeiten von R. Ziegler und F. Riedel, die diesen Arbeiten schon vor Jahren ihre besondere Aufmerksamkeit zugewendet haben.

Zusammenfassung

In den letzten Jahren konnte die Isolierung von Gefügebestandteilen zur topologischen Erfassung und Identifizierung von Gefügebestandteilen zu großer

Vollkommenheit verfeinert werden. Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, die sich bei zahlreichen Werkstoffen, zum Teil bei Reihenuntersuchungen, bewährt hat. Bei Betrachtung der Anaglyphenbilder ist die Leistungsfähigkeit der angewendeten Arbeitsweise unmittelbar ersichtlich.

Summary

Isolation of structural members and their topographic determination have by refined methods reached a considerable perfection during the last years. A method is described, proven with numerous

materials, partly on serial examination. Looking at the stereo pictures shows the efficiency of the methods applied.

Résumé

L'isolation des éléments de structure et leur détermination topographique ont été perfectionnées considérablement dans les dernières années. L'auteur décrit une méthode qui a fait ses preuves en ce qui concerne l'examen en série des matières nombreuses. Des photos stéréoscopiques permettent de constater immédiatement l'efficacité de cette méthode.

Literaturverzeichnis

1. Mahl, H., Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Oberflächen. *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* B. 21 (1945) 262–312.
2. Borries, B., Die Übermikroskopie. Einführung, Untersuchung ihrer Grenzen und Abriss ihrer Ergebnisse. Mit vollständiger Literaturangabe. Verlag Dr. Werner Saenger, Berlin 1949.
3. Pfisterer, H., Elektronenmikroskopische Gefügeanalyse keramischer Werkstoffe, I. u. II. *Berichte der deutschen Keramischen Gesellschaft*, Bd. 30 (1953), Heft 9.
4. Deguedre, L., Möglichkeiten der Elektronenmikroskopie für die Untersuchung der Beschaffenheit der nichtmetallischen Materialien und im besonderen der feuerfesten Erzeugnisse. *Depot legal*, 4e Trimestre 1955.
5. Bradly, D. E., Kohlenstoffaufdampfverfahren. *Brit. J. appl. Phys.*, 5, 65 and 96, 1954.
6. Nutting, J., und E. Smith, Extraktions-Abdruckverfahren. *Brit. J. appl. Phys.*, 7, 214, 1956.
7. Pfeiffer, I., Kohlenstoffschichten aus dem Lichtbogen für elektronenmikroskopische Oberflächenabbildung. *Die Naturwissenschaften* 42, 508 (1955).
8. Fischer, R. M., Electron microstructure of Steel by Extraction Replica Technique. *ASTM, Special Technical Publication* Nr. 155, June 1953; Symposium on Techniques for Electron Metallography.
9. Grasnick, F., Hochauflösende Abdruck- und Umhüllungsverfahren in der Übermikroskopie. *Radex-Rundschau*, Sonderheft 4/5, 1956.
10. Grasnick, F., R. Haefel, Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Oberflächen mit Hilfe von Kohlenhüllen. *Mh. Chem.* 83 (1952) 1069.
11. Grasnick, F., Elektronenmikroskopische Tagung Hamburg 1951 über: Die systematische Verwendung von Stereoaufnahmen bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Untersuchungen an Magnesiumoxyd mit Hilfe von Kohlenhüllen.
12. Grasnick, F., Elektronenmikroskopische Tagung Graz 1951 über: Präparationstechnik in der Übermikroskopie. Deutung und Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen aus verschiedenen Arbeitsgebieten unter Berücksichtigung von Stereoaufnahmen. *Physica Acta Austriaca* 1951.
13. Grasnick, F., u. R. Haefel, Anwendung von Siliziumoxyd- und Kohlenstoffsichten zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Oberflächen. *Physikalische Verhandlungen*, 4. Jahrg., 1953, Heft 5, S. 102.
14. Grasnick, F., u. E. Koberstein, Chemische Identifizierung von elektronenmikroskopischen Objekten. *Physikalische Verhandlungen*, 4. Jahrg., 1953, S. 92, Heft 5.
15. König, H., u. A. Winkler, Über Einschlüsse in Bakterien und ihre Veränderung im Elektronenmikroskop. *Naturwiss.* 35, S. 136–144 (1948).
16. König, H., Die Rolle der Kohle bei elektronenmikroskopischen Abbildungen. *Naturwiss.* 35, S. 261–265 (1948).
17. König, H., Feinstanalyse übermikroskopischer Präparate. Tagung der Elektronenmikroskopie in Graz 1951. *Ref. i. Phys. Acta Austriaca*.
18. Smekal, A., Über Aufgaben der elektronenmikroskopischen Materialforschung. Tagung der Elektronenmikroskopie in Graz 1951. *Ref. i. Phys. Acta Austriaca*.
19. Leonhard, F., Ausnutzung der elektronenmikroskopischen Tiefenschärfe für die Aufnahmen geringer Vergrößerung. *Optik* 11, 407 (1954).
20. Ruska, H., Beobachtung über geformte Stoffwechselprodukte bei *Chromobacterium prodigiosum*. *Z. Hyg. Inf. Krkh* 123, S. 289–293 (1941).
21. Ruska, H., 1944 unveröffentlichte Untersuchungen.
22. Hillier, J., u. R. Backer, The mounting of bacteria for electron microscope examination. *J. Bact.* 52, S. 411–416 (1946).
23. Koberstein, E., Dissertation, Techn. Hochschule Graz 1954.
24. Neuwirth, E., Habilitationsschrift 1955, Techn. Hochschule Graz.
25. Grasnick, F., A. Probst u. M. Ratzenhofer, Elektronenmikroskopische Untersuchungen krankhafter Verkalkungsherde in menschlichen Geweben. *Mh. Chem.* 83 (1952) 1062.
26. Grasnick, F., Die Bedeutung der Übermikroskopie für den Chemiker und Betriebstechniker. *Siemens ZS.* 26 (1952) 172 (*Achema Sonderheft* 1952).
27. Grasnick, F., Tagung der Österr. Chemiker, Graz 1952, über: Die Identifizierung von Objekten mit dem Elektronenmikroskop.
28. Schrader, A., Gefügeveränderungen in ferritischen und austenitischen Sonderstählen durch langzeitige Beanspruchung bei erhöhten Temperaturen. *Revue Universelle des Mines* 9e Série T. XII — Nr. 10 (1956) und zahlreiche weitere Arbeiten; vergleiche auch die Beiträge in B. v. Borries, Fortschritte und Grenzen der Übermikroskopie. *Radex-Rundschau* 4/5; 200–225 (1956).
29. Wiesenberger, E., Versuche zur Anwendung der Elektrolyse in der elektronenmikroskopischen Präparationstechnik. *Z. wiss. Mikrosk.* 62, 163, 1955.
30. Wiesenberger, E., Tagung für Elektronenmikroskopie in Tübingen 1952.
31. König, H., u. G. Helwig, Über dünne, aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen oder Ionenbeschuss gebildete Schichten. *Ztschr. f. Physik*, Bd. 129, S. 491 (1951).
32. Kainz, J., Werkstoffe und Probleme der Hochfrequenztechnik. *Elektrotechnik und Maschinenbau*, 70. Jahrg., H. 21 und 23, 1953.
33. Koberstein, E., Über ein vereinfachtes Simultanbeugungsverfahren und seine Anwendung im Übermikroskop. *Monatshefte f. Chemie*, B. 86, Heft 1, 1955.

34. Koberstein, E., Ein Beitrag zur elektronenmikroskopischen Darstellung der Oberfläche kleiner Teilchen. Monatshefte für Chemie, B. 85, H. 6, 1954.
35. Vidmajer, A., Übermikroskopische Untersuchung an sublimierten Molybdäntrioxyd. Kolloid-Zeitschr., B. 130, H. 2, S. 69 (1953).
36. Bethge, H., Verfahren und Anordnung zur Herstellung von Abdruckaufnahmen lichtmikroskopisch bestimmter Objektbereiche. Physikalische Verhandlungen, 4. Jahrg. 1953, H. 5, S. 103.
37. Fukami, A., u. Kazuo I., Kohleschicht-Aufdampfverfahren zur Herstellung von Gefügebestandteile-Präparaten in der Elektronenmikroskopie Rev. Univ. Mines, 9. Ser., 99 (1956), Nr. 10; Seite 476—481.
38. Goossens, H., u. H. K. Görlich, Die Lösungsätzung als Isolierverfahren von Gefügebestandteilen in technischen Eisenwerkstoffen zur Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop. Phys. Verh. 6 (1955) 41—42.
39. Rang, O., u. H. Schluge, Dunkelfeld-Mikroskopie mit definierten Gitterreflexen. Optik 9, 463—472 (1952).
- A. C. von Dorsten, H. Nieuwdorp und A. Verhoeff: Das Philips Elektronenmikroskop für 100 KV. Philips techn. Rundschau 12 (1950) 33—46.
- E. Ruska und O. Wolff: Ein hochauflösendes 100-KV-Elektronenmikroskop mit Kleinfelddurchstrahlung. Z. wiss. Mikrosk. 62 (1955) 465—509.
40. Dengel, E., Diplomarbeit, T. H. Graz 1956.
41. Ruska, H., Übermikroskopische Untersuchungstechnik. Naturwiss. 27, S. 287—292, 1939.
42. Ruska, H., Bedeutung und Ergebnisse der Übermikroskopie. Siemens-Zeitschr. 20, S. 228—234, 1940.
43. Sitte, H., Ein Lackumhüllungsverfahren für elektronenoptische Untersuchungen an anorganischen Substanzen. Naturwiss. 42, S. 366, 1955.
44. Scott, The Application of Electron Microscopy to Synthetic Fibers. Textile Research Journal 26, S. 284—296, 1956.
45. Rühle, R., Raumbilder am Elektronenmikroskop. Optik 5, H. 8/9, S. 534—548, 1949.

Tabelle 4

Untersuchung von Halbzeug auf nichtmetallische, oxydische und sulfidische Einschlüsse

Bezeichnung der Proben	Chemische Analyse des Stahles							Gesamt- Isolat %	Gesamt- Oxyde %	Chemische Analyse der Oxyde				% S im Isolat	% Mn im Isolat	Gesamt- Schwefel im Stahl % 4)	MnS % im Isolat	MnS % im Stahl	FeS im Isolat % 5)	FeS + MnS im Isolat %	FeS+MnS im Stahl % 6)
	C ¹⁾ %	Si ¹⁾ %	Mn ²⁾ %	P ¹⁾ %	S ²⁾ %	Pb ²⁾ %	O ³⁾ %			SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %								
1 Kern	0.10	0.00	0.67	0.073	0.265	0.00	0.023	1.61	0.012	52.0	29.0	6.0	10.0	13.6	13.4	0.22	21.2	0.34	16.1	37.3	0.60
1 Rand			0.67		0.228	0.00	0.022	1.25	0.013	40.0	32.0	13.0	9.0	11.7	14.1	0.15	22.3	0.28	9.8	32.1	0.40
2 Kern	0.12	0.00	0.86	0.076	0.279	0.00	0.020	1.62	0.025	68.0	25.0	1.0	1.0	12.5	18.2	0.21	28.7	0.48	5.6	34.1	0.57
2 Rand			0.85		0.242	0.00	0.022	1.17	0.013	72.0	13.0	2.5	2.5	12.0	18.2	0.14	28.7	0.34	4.2	32.9	0.39
3 Kern	0.14	0.00	1.03	0.060	0.264	0.00	0.020	1.67	0.008	60.0	14.0	6.5	4.0	14.1	15.5	0.24	24.2	0.41	14.5	38.7	0.65
3 Rand			1.04		0.225	0.00	0.021	1.65	0.008	48.0	17.0	3.5	2.5	12.2	17.1	0.20	27.0	0.44	6.4	33.4	0.55
4 Kern	0.13	0.00	1.18	0.069	0.278	0.00	0.021	1.48	0.010	52.0	19.0	2.0	3.0	14.9	16.5	0.22	26.1	0.39	14.7	40.8	0.61
4 Rand			1.19		0.268	0.00	0.020	1.76	0.006	51.0	11.5	14.0	8.0	14.2	16.2	0.25	25.6	0.45	13.3	38.9	0.68
5 Kern	0.16	0.00	1.29	0.056	0.254	0.00	0.030	1.61	0.017	25.0	32.0	3.0	39.0	12.8	14.0	0.21	22.2	0.37	12.9	35.1	0.58
5 Rand			1.28		0.225	0.00	0.016	1.74	0.019	25.0	3.0	9.0	57.0	13.6	16.1	0.24	25.5	0.47	11.8	37.3	0.68
6 Kern	0.11	0.00	1.05	0.074	0.231	0.00	0.026	1.33	0.005	55.0	24.0	5.0	1.5	12.8	24.4	0.17	38.8	0.52	6.3	35.3	0.60
6 Rand			1.04		0.195	0.00	0.021	1.37	0.004	47.0	39.0	0.5	4.0	13.8	17.5	0.19	29.7	0.41	8.1	37.8	0.52
7 Kern	0.11	0.00	0.92	0.066	0.222	0.00	0.043	1.56	0.028	67.0	17.5	2.5	8.0	12.2	21.0	0.19	33.2	0.52	0.2	33.4	0.55
7 Rand			0.92		0.156	0.00	0.030	1.56	0.019	24.0	14.0	12.0	40.0	13.5	16.0	0.21	25.3	0.40	11.7	37.0	0.58
8 Kern	0.12	0.00	1.02	0.078	0.233	0.21	0.015	1.48	0.004	60.0	7.0	1.0	3.5	15.2	18.0	0.23	28.5	0.44	13.2	41.7	0.63
8 Rand			1.00		0.237	0.20	0.014	1.54	0.005	65.0	21.0	0.6	4.0	16.3	18.5	0.25	29.3	0.45	15.4	44.7	0.66

1) Analyse über den Querschnitt

2) Analyse aus den Rand- und Kernzonen des Rundeisens

3) Vakuum-Schmelzverfahren

4) aus dem Isolat

5) errechnet

6) errechnet

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

424,40

R A D E X

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 7

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1957

INHALT

	Seite
Gesichtspunkte zur Haltbarkeit des Futters in Zementdrehöfen <i>Von Bo Nikander, Pargas, Finnland</i>	861
Isotopenmethoden in Industrie und Technik <i>Von H. Gruber, Innsbruck</i>	868
Wachstum und Eigenschaften von Metallfäden <i>Von F. Blaha, Wien</i>	882
Die Energiewirtschaft der österreichischen Schwerindustrie <i>Von A. Vacek, Donawitz</i>	891
Staub als Ladungsträger, IV. <i>Von E. Feifel, Wien</i>	904



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.

Gesichtspunkte zur Haltbarkeit des Futters in Zementdrehöfen

Von Bo N i k a n d e r, Pargas, Finnland

(Es ist ein Versuch unternommen worden, die verschiedenen Faktoren abzustufen, welche die Lebensdauer des Futters in der Sinterzone eines Drehofens bestimmen; Einfluß von hohen Temperaturen und Temperaturschwankungen; chemischer Einfluß; Ansatzbildung und Meßergebnisse.)

(An attempt has been made to differentiate the various factors which determine the life of the lining in the sintering zone of a rotary kiln; influence of high temperatures and temperature fluctuations; chemical influence; protective coating and test results.)

(On a fait des essais pour différencier les divers facteurs qui déterminent la durée d'un revêtement dans la zone de cuisson d'un four rotatif; l'influence des températures élevées et les variations de température; l'influence chimique; croûtage et résultat de mesure.)

Die Haltbarkeit des Ofenfutters ist seit je ein wichtiger Faktor in der Zementindustrie gewesen, da die Betriebsperioden der Öfen und damit die Jahresproduktion vor allem von der Lebensdauer des Futters bestimmt werden. Diese wiederum ist von dem Zusammenspiel einer großen Anzahl von Faktoren abhängig, die von Werk zu Werk, und selbst im gleichen Werk, bei verschiedenen Öfen wechseln. Der Verfasser hat seit mehreren Jahren Gelegenheit gehabt, das Verhalten des Ofenfutters in einer Anzahl von Zementfabriken in Schweden und Finnland zu beobachten, und hat außerdem diese Frage mit zahlreichen Kollegen aus anderen Ländern erörtert. Als Ergebnis dieser Besprechungen wird hier der Versuch gemacht, die Hauptfaktoren, die auf den Verschleiß beziehungsweise die Zerstörung des Ofenfutters einwirken, zusammenzustellen und abzustufen. Dabei sollen die einzelnen Faktoren in der Reihenfolge behandelt werden, die ihnen nach Ansicht des Verfassers zukommt.

Da die Temperaturen in der Sinterzone oft erwähnt werden, sollen zunächst über sie einige Worte gesagt werden.

Die Temperatur in der Sinterzone

Die Messungen, die Gygi (1) bereits im Jahre 1937 veröffentlichte, haben die Grundlage zu dem geschaffen, was man heute über die wärmetechnischen Verhältnisse in Drehöfen weiß. Sie gelten jedoch nur für einen bestimmten Ofen in regelmäßigem Betrieb. Was man braucht, um sich ein richtiges Bild von der Klinkerbildung und den Ofenfutterproblemen machen zu können, sind genaue Messungen der Temperatur von Flamme, Futter und Klinkermaterial in verschiedenen Öfen. Weiter sollten die Schwankungen dieser Temperaturen bei sowohl normalem als unregelmäßigem Betrieb während einer längeren Zeitspanne registriert werden.

Die theoretische Temperatur einer Flamme läßt sich mit recht großer Genauigkeit berechnen. Sie wird vom Luftüberschuß, der Temperatur der Verbrennungsluft und der Art des Brennstoffs bestimmt.

Abb. 1 stellt ein Diagramm dieser Zusammenhänge für Steinkohle dar, das nach Angaben von Gumz (2) angelegt ist. Aus dem Diagramm geht hervor, daß man

durch Änderung des Luftüberschusses die Temperatur der Flamme beträchtlich verändern kann. Diese Veränderung geht sehr schnell vor sich, sobald der Bedienungsmann die Brennstoffzufuhr erhöht oder den Abgasschieber bzw. das Abgasgebläse umstellt. Aus der Abbildung ist auch ersichtlich, daß die theoretische Temperatur der Flamme sehr hoch ist, ja, daß sie den Schmelzpunkt sämtlicher bekannter Futtermaterialien überschreiten kann. Hier muß erwähnt werden, daß bisher von der theoretischen Temperatur der Flamme gesprochen wurde, die bei punktförmiger und augenblicklicher Verbrennung erreicht werden kann. Bei normalem Betrieb liegt jedoch die Höchsttemperatur der Flamme weit unter der theoretischen Temperatur. Das Diagramm zeigt aber nur den relativen Einfluß des Luftüberschusses und der Lufttemperatur und ist nicht der Berechnung der tatsächlichen Temperatur im Zementofen, zum Beispiel mit Hilfe von Faustregeln, zugrunde zu legen. In besonderen Fällen, vor allem dann, wenn das Futter stark erhitzt wird aber nur wenig die Wände abkühlendes Material im Ofen vorhanden ist, kann jedoch die Temperatur des Futters so ansteigen, daß sie der theoretischen Temperatur nahekommt.

Die Wärmeübertragung von der Flamme auf das Futter und das Material im Ofen geschieht hauptsächlich durch Strahlung. Leider geben theoretische Berechnungen nicht genügend Auskunft über das Ausmaß der wirklichen Wärmeübertragung in den verschiedenen Abschnitten der Brennzone.

Auch ist der tatsächliche Verlauf der Wärmeübertragung von einer Flamme noch nicht experimentell bestimmt worden; eine groß angelegte Forschungsarbeit ist jedoch gegenwärtig beim Flame Radiation Research Joint Committee im Gange. Diesem Ausschuß gehören Institutionen und Firmen in Belgien, Frankreich, Großbritannien, Holland und Schweden an. Die praktischen Experimente werden hauptsächlich in Ijmuiden in Holland ausgeführt, und seine Berichte veröffentlicht der Ausschuß in „The Journal of the Institute of Fuel“ (3).

Dieser Ausschuß hat bisher Öl- und Hochofengasflammen untersucht und arbeitet nunmehr mit Kohlenstaubflammen. Die Berechnung der Wärmeverhältnisse in Zementöfen würde wesentlich erleichtert, wenn man durch diese Forschungsarbeit zu-

verlässige experimentell bestimmte Formeln für die Wärmeübertragung erhalten würde.

Faktoren, die auf das Futter in der Sinterzone zerstörend wirken

Die Zerstörung des Futters beruht natürlich auf dem Zusammenspiel mehrerer verschiedener Faktoren. In einem Fall kann ein bestimmter Faktor ganz vorherrschen, während das nächstmal ein anderer die Hauptverantwortung für den vorzeitigen Verschleiß trägt.

Klinkerbildung in Gang kommt. Mergel, bei dem die Rohstoffkomponenten sehr fein verteilt und gut miteinander vermischt sind, ist zum Beispiel allgemein leichter zu sintern als ein aus Marmor hergestelltes Rohmehl, bei dem verschiedene Gangarten die Silikatkomponenten und Sesquioxyde ausmachen. Ein Rohmehl mit hohem Silikatmodul oder hoher Kalksättigung ist gleichfalls schwerer zu sintern als ein Rohmehl, bei dem diese Werte gering sind (4).

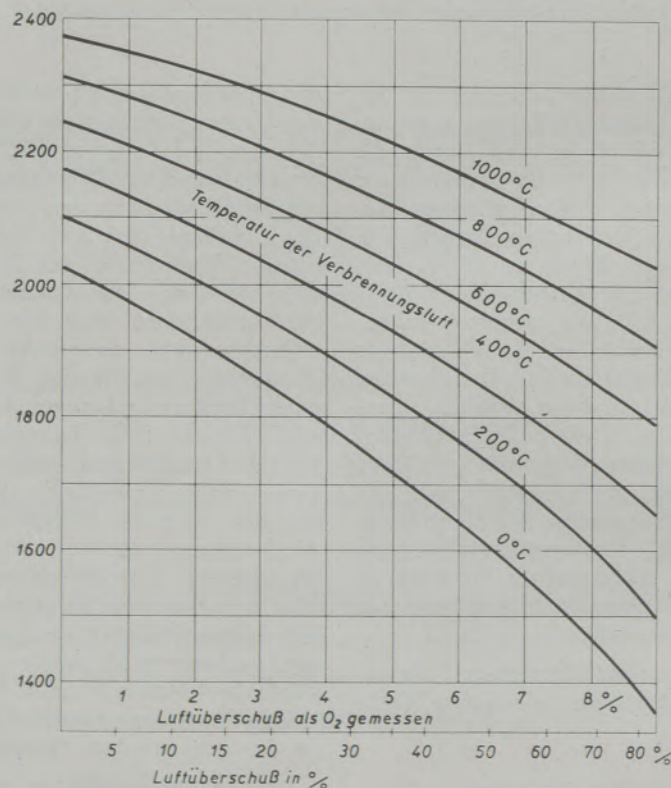


Abb. 1

Die Abhängigkeit der theoretischen Verbrennungstemperatur von Luftüberschuß und Lufttemperatur. Den Luftüberschuß mißt man in der Praxis am besten an den O₂-Gehalt der Rauchgase. Der nähere Zusammenhang geht aus der Doppelskala hervor.

Der Übersichtlichkeit halber werden die verschiedenen Faktoren einzeln behandelt, wobei die thermischen Faktoren, die nach Ansicht des Verfassers die wichtigsten sind, an erster Stelle genannt werden sollen.

Der thermische Verschleiß kann durch zweierlei Ursachen hervorgerufen werden, entweder durch hohe Temperatur (A) oder durch kräftige Temperaturschwankungen (B).

A) Verschleiß durch hohe Temperaturen

Der Tatsache, daß in der Sinterzone eine hohe Temperatur herrscht, können folgende Ursachen zugrundeliegen:

1. Ist das Material schwer zu sintern, so muß ein hoher Temperaturzustand herrschen, damit die

Tabelle 1 zeigt, daß sich der Magnesitverbrauch in verschiedenen Werken wie 1 : 5 verhalten kann. Ein solch großer Unterschied muß auf wesentlich verschiedenem Rohmaterial beruhen, was auch aus den übrigen Angaben der Tabelle hervorgeht.

2. Hohe Sekundärlufttemperatur gemäß Diagramm Abb. 1.

Tabelle 2 veranschaulicht den Einfluß verschieden hoher Sekundärlufttemperaturen sowie gewisser anderer Umstände.

3. Einfluß von Luftüberschuß.

Es gibt zwei Arten von endothermen Prozessen. Bei dem einen muß eine bestimmte Temperatur erreicht werden, damit der Prozeß

überhaupt in Gang kommt. Als Beispiel kann man den Schmelzprozeß eines Metalls wählen. Erreicht man die Schmelztemperatur dieses Metalles nicht, so kann man beliebig große Wärmemengen aufwenden, ohne den beabsichtigten Erfolg zu erzielen. Man kann diesen Typus einen T(emperatur)prozeß nennen.

Der andere Typus dieser Prozesse erfordert in erster Linie Wärmemengen. Als Beispiel kann man hier die Dampferzeugung herausgreifen, die sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur durchführen läßt. Hier interessiert die umgesetzte Wärmemenge, die Kalorien. Diesen Typus kann man K(alorien)prozeß nennen.

Beim Klinkerbrand kommen beide Prozesse vor; bei wirtschaftlichen Trockenöfen überwiegt der T-Prozeß, wogegen bei Naßöfen, die mit Schlamm mit hohem Wassergehalt gespeist werden, die Bedeutung des K-Prozesses zunimmt.

Beim Trockenprozeß, der eine größere Wärmemenge über die Brennzone hinaus nicht benötigt, spart man Kalorien, indem man versucht, die für den Sintervorgang erforderliche Temperatur mit möglichst geringer Brennstoffmenge zu erreichen. Dies geschieht dadurch, daß man den Luftüberschuß gering hält. Geschieht dies aber nicht, so steigt die Abgas-temperatur übertrieben hoch, während weiter oben im Ofen Wärme nur zum Kalzinieren gebraucht wird.

In einem wirtschaftlichen Ofen erreicht man unwillkürlich auch eine hohe Sekundärlufttemperatur, denn wenig Brennstoff erfordert wenig Luft, und da man sowieso Klinker von zum Beispiel 1350 °C auf 100 °C abzukühlen

hat, werden mit einem idealen Kühler dem Ofen bis zu 250 kcal/kg Klinker zurückgeführt, wodurch man Sekundärlufttemperaturen von nahezu 1000 °C erhält.

Die beiden genannten Umstände ergeben eine heiße Flamme, und man erreicht eine konzentrierte Wärmeübertragung im Ofen.

Bemerkung: Die Frage ist, ob nicht die hohen Temperaturen, die hierbei entstehen können, die Möglichkeiten begrenzen, den Kalorienverbrauch (jetzt in den wirtschaftlichsten Öfen 800 bis 850 kcal/kg) noch weiter herabzudrücken. Kühlermaterial und Futter in der Sinterzone halten nicht beliebig hohen Temperaturen stand.

Bei einem Prozeß mit hohem Wärmeverbrauch (Naßprozeß) ist dank der größeren Brennstoffmenge die zur Sinterung erforderliche Temperatur auch mit recht hohem Luftüberschuß zu erreichen. Die großen Wärmemengen, welche die Gase nach der Sinterzone noch enthalten, werden weiter oben im Ofen zum Kalzinieren und Trocknen ausgenutzt, wobei die Wärmeübertragung in der Kettenzone besonders intensiv ist.

Bemerkung: Die Frage, welcher Luftüberschuß hier angewandt werden soll, ist teils wirtschaftlicher Natur und teils, wie P. Weber nachgewiesen hat (5), vom Kühlermaterial abhängig. Hat man einen Kühler, der Luft von zum Beispiel 200 °C ins Freie führt, während die Abgas-temperatur nach dem Ofen 150 °C beträgt, so kann es sich lohnen, den Luftüberschuß zu erhöhen. Länge und Einbauten des Ofens entscheiden hierbei, wie diese Wärmemenge nutzbar gemacht werden kann.

Aus obiger Erörterung folgt, daß man sich bei wirtschaftlichen Öfen einer kurzen konzen-

Tabelle 1

Angaben über den äußerst verschiedenen Magnesit-Steinverbrauch in einzelnen Werken, abhängig von deren verschiedenen natürlichen Voraussetzungen

	Spez. Steinverbrauch kg/t Kli.		Rohmaterial	SiM	Der Verbrauch ist ermittelt aus einer Gesamtproduktion von (Mill. t)
	Magnesit	Schamotte			
Werk K	0,23	0,52	Orthozerkalk	1,95	1,97
Werk L	0,53	0,82	Marmor u. Pegmatit, Amphibolit u. 3% Ton	2,89	1,22
Werk M	0,58	1,01	Marmor, Pegmatit, Leptit, Amphibolit und Ton	2,39	1,98
Werk N	0,87	0,73	Silurmergel	2,70	2,40
Werk O	0,87	0,39	Marmor, Pegmatit, Leptit, kein Ton	2,98	2,42
Werk P	1,25	0,37	Kreidekalkstein, Bauxit, Kiesasche und Ton	3,06	2,54

trierten Flamme bedient, die das Futter stark belastet, während man bei Öfen mit großem Brennstoffverbrauch oft mit einer Flamme fahren kann, die das Futter schon. Hierzu kommt noch, daß man einen hochwirtschaftlichen Ofen genau überwacht und mit geringen Brennstoffmengen auszukommen sucht, während man dies bei älteren Ofenanlagen nicht immer tut, sondern den Ofen mit größerem Luftüberschuß fährt, weil dies bequem und zur Tradition geworden ist.

- Fährt man den Ofen mit großer Leistung, so wird er auch einer der lichten Weite der Sinterzone entsprechend großen Wärmebelastung ausgesetzt. Die Versuche in Ijmuiden zeigen, daß bei großer Wärmebelastung die Temperatur der Flamme hoch und die des Futters auch höher als im gleichen Ofen bei geringerer Belastung ist.

Als Beispiel kann angeführt werden, daß in dem Werk, in dem der Verfasser tätig ist, ein Ofen früher mit geringer Leistung, nämlich 320 tato, hohem Luftüberschuß (35 % = etwa 5.0 % O₂) und niedriger Sekundärlufttemperatur (340 °C) gefahren wurde, was eine theoretische Verbrennungstemperatur von 1870 °C ergibt. Hierbei hielt ein Futter aus gegossenem Klinkerbeton gewöhnlich 5 bis 6 Monate, maximal 8 Monate. Später wurde die Produktion auf 370 tato erhöht (siehe A 4), der Luftüberschuß auf 10 bis 15 % (= 1.7 bis 2.5 % O₂) herabgesetzt (A 3), und die Sekundärlufttemperatur stieg auf 430 °C an (A 2), so daß die theoretische Verbrennungstemperatur 2110 °C aufwies. Unter diesen Verhältnissen hielt ein gleichartiges Futter nur 3 bis 4 Wochen, und man mußte daher zu einem Futter von höherer Qualität (Magnesit) übergehen.

Gewöhnlich wollen die Bedienungsmannschaften mit großem Luftüberschuß fahren, der eine lange Flamme mit verhältnismäßig geringem Wärmeübergang ergibt, die sich weit in den Ofen hinein erstreckt. Man hat dann kalziniertes Material bis weit

oben im Ofen, und bei unregelmäßigem Ofenbetrieb läßt sich die Temperatur der Flamme durch erhöhte Brennstoffzufuhr bei beibehaltener Luftmenge ebenfalls weitgehend erhöhen (siehe Abb. 1). Die Wärmeüberführung zum Material im Ofen (und auch zum Futter) nimmt dann in noch größerem Maße zu. Fährt man gewöhnlich mit großem Luftüberschuß, so ist es dem Bedienungsmann also möglich, die Temperatur schnell zu erhöhen, und er hat dadurch eine große Menge Wärme zur Verfügung, die er im Falle einer Betriebsstörung einsetzen kann. Leider ergeben sich hierdurch starke Temperaturschwankungen, die für das Futter verhängnisvoll sein können.

B) Kräftige Temperaturschwankungen

Keramisches Material (hier sei auch der Ansatz als solches betrachtet) kann hohe Temperaturen vertragen, wenn diese nur einigermassen konstant bleiben. Da Temperaturschwankungen mehr die der Flamme zugekehrte äußere Schicht beeinflussen, während die inneren Partien des Steines eine mehr oder weniger konstante Temperatur aufweisen, wird die Temperaturspannung die Oberflächenschicht losprengen und auf diese Weise die Zerstörung des Futters beschleunigen.

Temperaturschwankungen können folgende Ursachen haben:

1. Wechselnde Brennstoffqualität oder ungleichmäßige Brennstoffzufuhr. Letztere kann auf ungenügenden Zuteilungsapparaten ebenso wie darauf beruhen, daß die Bedienungsmannschaft die Gewohnheit hat, die Brennstoffzufuhr ohne wesentlichen Grund zu verändern.
2. Ungleichmäßiger Materialtransport im Ofen. In Europa ist es gebräuchlich, die Umdrehungsgeschwindigkeit des Ofens und die Luftmenge konstant zu halten, während man die Brennstoffzufuhr regelt. Nimmt man an, daß ein Ofen bei gleichmäßigem Betrieb mit einem Luftüberschuß von 20 % (O₂ = 3.2 %) gefahren wird, so ergibt sich bei 500 °C Sekundärlufttemperatur eine theoretische Verbrennungstemperatur von 2070 °C. Sieht der Bedienungsmann, daß der Ofen mehr Wärme braucht, und erhöht er dann die Brennstoffzufuhr um z. B. 10 %, so sinkt der Luftüberschuß auf 9 % (O₂ = 1.5 %) ab. Die Temperatur steigt dann nach Abb. 1 auf 2150 °C an. Da die Wärmeübertragung in stärkerem als linearem Ausmaß T proportional ist, kann diese mäßige Temperatursteigerung eine beträchtliche Erhöhung der Futtertemperatur mit sich führen. Gerät der Bedienungsmann in die Versuchung, zu große Berichtigungen vorzunehmen, so entsteht leicht die Gefahr einer Übertemperatur in der Sinterzone, und aus zu hoher Temperatur ergibt sich, daß die Brennstoffzufuhr nach einer Weile wesentlich eingeschränkt werden muß, was große Temperaturschwankungen in der äußeren Schicht des Futters oder des Ansatzes zur Folge hat, die zum teilweisen Schmelzen oder zu Abplatzungen führen können.

Tabelle 2

	Spez. Mg-Steinverbrauch kg/t Kli	Leistung tato	Sekundärlufttemperatur
L 4	0,30	370	ca. 430 °C
L 3	0,64	455	ca. 700 °C

Angaben über den spez. Magnesitsteinverbrauch in zwei nahezu gleich großen Öfen (d = 3.30 m) die mit dem gleichen Schlamm gespeist, aber mit verschiedener Leistung gefahren werden

Ofen L 3 hat Satellitenkühler und niedrige Sekundärlufttemperatur (A 2)

Ofen L 4 hat Rostkühler (B 3), große Leistung (A 4) und hohe Sekundärlufttemperatur (A 2)

Zu diesen Veränderungen der Brennstoffzufuhr in zu großen Stufen, die zu erheblichen Schwankungen in der Temperatur des Futters und des Materials führen können, wird der Bedienungsmann meistens verleitet, wenn das Material sowohl in quantitativen wie aber sehr oft auch in qualitativen Wellen die Sinterzone durchwandert. Unter qualitativen Wellen sind Schwankungen hinsichtlich chemischer sowie mineralogischer Zusammensetzung des Rohmaterials zu verstehen, die sich auf die Sinterbarkeit des Materials auswirken.

Zu Temperaturschwankungen in der äußeren Schicht des Futters oder des Ansatzes kommt es natürlich auch, wenn der Bedienungsmann bei Materialwellen an der Feuerführung des Ofens überhaupt nichts ändert, jedoch werden sich die Temperaturschwankungen hierbei im allgemeinen in kleineren Grenzen halten, als bei zu großen Berichtigungen der Brennstoffzufuhr.

Das sicherste Mittel zur Erreichung eines gleichmäßigen Ofenbetriebes ist ein sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht möglichst gleichförmiger Rohschlamm bzw. gleichförmiges Rohmehl.

3. In Kühlern mit freiem Luftdurchfluß (Rohrkühler oder planetarische Kühler) schwankt die Temperatur der Sekundärluft nur, falls große Unregelmäßigkeiten im Materialtransport durch den Kühler vorkommen. Geht hingegen der Materialtransport einigermaßen gleichmäßig vor sich, dann spielt es keine so große Rolle, ob der Klinker fein- oder grobkörnig ist; die Sekundärlufttemperatur verbleibt jedenfalls verhältnismäßig konstant. In einem Rostkühler (Fuller oder Folaxkühler) dagegen liegen die Verhältnisse anders. Ist der Klinker von grober Körnung, so streicht die Luft leicht durch das Klinkerbett, sobald er aber feinkörnig wird, nimmt auch die Luftmenge ab, die durch den vorderen Teil des Kühlers strömt. Da die Luftmenge aber plötzlich geringer wird, so wird sie auf eine höhere Temperatur erwärmt und der Verfasser hat in diesem Zusammenhang Veränderungen von 100 °C innerhalb von 20 min. festgestellt.

Wie oben (B2) beschrieben, steigt auch die Wandtemperatur stark an, wenn die Temperatur der Flamme zunimmt. Der Bedienungsmann beachtet gewöhnlich die mit der Sekundärluft vor sich gehende Veränderung nicht, sondern bemerkt sie erst, wenn der Ofen bedeutend wärmer geworden ist. Dann aber kann das Futter infolge thermischer Überbeanspruchung bereits zu Schaden gekommen sein.

Die Tatsache, daß sich die Lebensdauer des Futters in Öfen mit Rostkühler als kürzer erwiesen hat als in solchen mit offenem Kühler, dürfte zum großen Teil gerade auf die Schwankungen der Sekundärluft zurückzuführen sein. Eine weitere Ursache hierfür ist, daß Rostkühler eingebaut werden, um eine hohe Leistungsfähigkeit des Ofens zu erreichen, wobei die

große Wärmebelastung (s. A 4) auch dazu beiträgt, die Lebensdauer des Futters zu verkürzen.

C) Die Zerstörung des Futtermaterials durch chemischen Einfluß

Im letzten Abschnitt „Der Ansatz“ dieses Artikels wird die Zerstörung des Futters erwähnt, die dadurch bedingt ist, daß ein Stück Ansatz abfällt und einen Teil des Futtersteins mit sich reißt. Die Abspaltung des Steines hängt dann gewöhnlich, wie N. Skalla und F. Trojer nachgewiesen haben (6), mit einer chemischen Umwandlung im Stein zusammen. Diese wird durch die Diffusion und die Reaktion des Rohmaterials mit dem Stein zusammen hervorgerufen, oder sie kann bei Magnesitsteinen in einer Umkristallisierung von MgO bestehen. Natürlich ist, daß in Zementöfen basisches Material die größte Widerstandskraft aufweist, aber selbst dieses Material ist einer gewissen Zerstörung unterworfen (7) (8).

Es läßt sich darüber streiten, ob der chemische Abbau des Futters nicht eigentlich an erster Stelle unter den hier aufgeführten abbauenden Ursachen hätte stehen müssen. Da aber die Temperaturfaktoren, wie sie unter A eingereiht wurden, die primären sind, und die chemische Reaktion eine Folgeerscheinung, ist die hier getroffene Einteilung gewählt worden.

D) Die Stabilität des Drehofenrohres

Nachdem ein Meßgerät entwickelt wurde, mit dessen Hilfe man die Bewegungen des Ofenmantels während der Rotation des Ofens ermitteln kann (Shelltest (9)), ist bekannt, daß die größten Bewegungen des Ofenmantels in unmittelbarer Nähe der Laufringe vorkommen. Bei neuen Öfen beträgt der Unterschied zwischen dem waagrechten und dem senkrechten Durchmesser der Ellipse, die ein Punkt am Ofenmantel während einer Umdrehung beschreibt, 5 bis 10 mm, während bei alten, verbeulten und krummen Öfen Unterschiede bis zu 40 mm gemessen wurden. Liegt ein Laufring mitten in der Brennzone, so muß sich dies auf die Ansatzverhältnisse und dadurch auch auf die Futterhaltbarkeit auswirken, und zwar insbesondere dann, wenn die Bewegungen ungewöhnlich groß sind. Es ist daher bei Neubestellungen darauf zu achten, daß kein Laufring in die eigentliche Sinterzone zu liegen kommt. Bei alten Öfen läßt sich gewisse Abhilfe durch Entlastung des am meisten belasteten Ringes schaffen, indem man die zunächst liegenden Tragrollen hebt oder nahe an den Tragringen kräftige Verstärkungen anbringt.

E) Anzahl der Abkühlungen und Erwärmungen, denen das Futter ausgesetzt wurde

Je weniger großen Temperaturschwankungen ein Ofenfutter ausgesetzt wird, desto vorteilhafter ist dies natürlich im Hinblick auf seine Lebensdauer. In diesem Zusammenhang soll hier noch eine Einzelheit hervorgehoben werden. Wenn ein Ofen aufgeheizt werden soll, geschieht dies gewöhnlich mit äußerster Vorsicht, damit man Überhitzungen vermeidet. Man

ist sehr darauf bedacht, daß die Temperatur nur langsam ansteigt. Bei Stilllegung des Ofens jedoch verfährt man meistens nicht ebenso vorsichtig, um plötzliche Abkühlung zu vermeiden. Es steht fest, daß die Möglichkeiten einer plötzlichen Abkühlung weitaus größer sind als diejenigen einer plötzlichen Erhitzung des Materials. Wird ein Ofen bei einer Futtertemperatur von etwa 1400 °C außer Betrieb gesetzt und der Abgasschieber nicht sofort geschlossen, so kann dies eine Temperaturverringerung von 600 bis 700 °C in weniger als einer halben Stunde zur Folge haben. Eine solch krasse Veränderung wird praktisch beim Aufheizen nicht erreicht, da großer Luftüberschuß erforderlich ist, solange die Ofenwände kalt sind, und da die Sekundärluft ebenfalls noch kalt ist. Selbst wenn der Abgasschieber unmittelbar nach Außerbetriebsetzung des Ofens geschlossen wird, zeigt sich gewöhnlich, daß große Mengen Falschluff den Ofen durchströmen, und dieser nach 2 bis 3 Stunden vollkommen schwarz ist, das heißt, die Abkühlung in der Oberflächenschicht hat wenigstens 800 °C betragen. Es wäre daher von Bedeutung, sämtliche Zementöfen mit dichtschließenden Abgasschiebern zu versehen, gegebenenfalls mit zwei Schiebern beziehungsweise Jalousieklappen hintereinander, damit das Futter langsam abkühlen kann und nicht unnötig Schaden leidet.

Faktoren, die sich auf das Futter schützend auswirken

Die oben erwähnten Faktoren wirken alle abbauend auf das Futter, ein außerordentlich wichtiger aufbauender Faktor arbeitet ihnen jedoch entgegen, nämlich

Der Ansatz

Es ist seit langem bekannt, daß ein guter Ansatz das Futter schützt und geringen Verbrauch von feuerfesten Steinen ergibt. Die Ansatzbildung ist von zahlreichen Zementtechnikern, u. a. von G. Musgnug (10), H. zur Strassen (11) und N. Levin (12) untersucht worden.

Der Ansatz bildet sich dadurch, daß die Schmelzphase, die im Material der Sinterzone vorkommt, von den kälteren Wänden abgekühlt wird und dort erstarrt. Dieser Ansatz nimmt solange zu, bis sein eigenes Isoliervermögen so groß wird, daß das Material an seinen Innenseiten nicht mehr erstarrt, sondern bei der herrschenden Temperatur soviel Schmelzphase enthält, daß sich Klinkerkugeln bilden. Bezüglich der Bildung von Klinkerkugeln s. K. Konopicky (13). Der Ansatz ist also das Ergebnis eines Gleichgewichts zwischen Erstarren und Bildung einer gewissen Menge Schmelzphase des Materials. Abhängig von den Sinter- und Isoliereigenschaften des Materials sowie der herrschenden Temperatur wird dieser Ansatz mehr oder weniger dick. Eine Kühlung des Ofenmaterials von außen her mit Luft oder Wasser erhöht natürlich den Kühleffekt, wodurch die Stärke des Ansatzes erheblich zunehmen kann. Russische Zementtechniker haben sich eingehend mit der Wasserkühlung von Zementöfen beschäftigt und eine Reihe Beschreibungen dieser Versuche veröffentlicht (14).

Ein Durchbrennen des Futters tritt oft im Zusammenhang damit ein, daß große Stücke Ansatz abfallen und einen Teil des darunterliegenden Steines mit sich reißen, worauf der übrig gebliebene Teil des Steines den Blechmantel nicht mehr zu isolieren vermag, sondern ein roter Fleck entsteht. Der große Vorteil der Außenkühlung besteht darin, daß sie bei derartigen Gelegenheiten schnell eine erneute Ansatzbildung zuwege bringt. In einigen Fällen hat der Verfasser erlebt, daß ein Ofen mit Wasserkühlung von außen mehrere Wochen hindurch gefahren wurde, wobei sich ein neuer Ansatz so schnell bildete, daß keine Beulen am Ofen entstanden, sondern der Betrieb weitergeführt werden konnte, obgleich ein etwa einen Quadratmeter großes Stück Ausmauerung der Sinterzone abgefallen war.

Es liegen mehrere Vorschläge vor, den Ansatz dadurch zu verstärken, daß man dem Material eine Zusammensetzung verleiht, die es leicht sinterbar und dadurch geneigt macht, Ansatz zu bilden. In den meisten Fällen dürfte jedoch eine derartige Beimischung verhältnismäßig teuer kommen.

Tabelle 3 zeigt, welche Variationen des Steinverbrauches bei identischen Öfen vorkommen können, die mit dem gleichen Schlamm gespeist werden.

Tabelle 3

	kg Mg-Stein pro t Klinker	Leistung tato	Gesamtleistung Mill. Tonnen
M 1	0,60	470	1,00
M 2	0,57	471	0,98
O 1	0,91	521	1,21
O 2	0,83	533	1,21
P 1	1,10	485	1,09
P 2	0,84	464	1,02

Die Verschiedenheiten des Magnesit-Steinverbrauches in 3 Werken, in denen je zwei gleiche Öfen mit dem gleichen Schlamm gespeist werden.

Zusammenfassung

Die Haltbarkeit des Futters beruht auf dem Zusammenspiel von einem aufbauenden und einer Mehrzahl abbauender Faktoren. Diese sind:

Aufbauende: der Ansatz;

Abbauende: hohe Temperatur, Temperaturschwankungen, Verschleiß durch chemische Reaktion, große Bewegungen im Ofenmantel (Deformationen — Ovalität), wiederholte Erwärmungen und Abkühlungen.

Bei individuellem Durchbrennen wechselt natürlich die aktuelle Ursache, nach Ansicht des Verfassers dürfte

jedoch die obige Reihenfolge der abbauenden Faktoren den Verhältnissen in der Zementindustrie im großen und ganzen entsprechen.

Die obige Reihenfolge ist allerdings nur ein Ausdruck der persönlichen Ansichten des Verfassers, die sich auf eine Anzahl Stichprobenmessungen stützen. Eine objektive Wertung der verschiedenen Faktoren, die hier erwähnt wurden, kann nur mit Zahlenwerten geschehen, die durch systematische Messungen im praktischen Betrieb und aus einer umfassenden Betriebsstatistik zu erhalten sind.

Summary

The life of the lining depends on influence of a preserving and a number of destructive factors. They are:

Preserving: protective coating.

Destructive: high temperature, temperature fluctuations, wear due to chemical reaction, eccentric movement of the kiln shell (deformation, oval shape) repeated heating and cooling.

The cause of burning through occasionally, varies. In the view of the writer the sequence of destructive factors correspond to the actual conditions in the cement industry.

The sequence as cited above yet gives only the personal view of the writer as proven with num-

erous tests. A generally valid estimation of the different factors mentioned can only be given by systematic measurements in service and comprehensive statistics.

Résumé

La durée du revêtement dépend de l'interaction d'un facteur constructif et d'une majorité des facteurs destructifs.

Le croûtage c'est le facteur constructif.

Les facteurs destructifs sont la température élevée, les variations de température, l'usure provoquée par des réactions chimiques, des forts mouvements de la tôle (déformation, forme ovale) et des chauffages et refroidissements répétés.

Une détérioration complète du revêtement changerait naturellement la cause actuelle. Suivant l'avis de l'auteur l'ordre indique des facteurs destructifs répondra aux conditions générales dans l'industrie de ciment.

Toutefois l'ordre des facteurs que nous venons de citer ne représente que l'avis personnel de l'auteur basé sur un nombre de mesurage fait au hasard. Une interprétation objective des divers facteurs mentionnés ne peut être faite qu'avec des valeurs obtenues à l'aide des mesurages systématiques dans la pratique et par une ample statistique sur la marche du four.

Literaturverzeichnis

1. Gygi, H., Wärmetechnische Untersuchungen des Drehofens zur Herstellung von Portlandzementklinker. Diss. Zürich 1937.
2. Gumz, W., Kurzes Handbuch der Brennstoff- u. Feuerungstechnik, Berlin 1953, S. 329.
3. Mehrere Verf., Flame Radiation Research Joint Committee Reports. Journal of Institute of Fuel 1950, 24. Nov., Supplement S. 1-16. Ibid. 1952, 25, Supplement S. 17-36. Ibid. 1953, 26, S. 189-225. Ibid. 1956, 29, S. 23-44.
4. Musgnug, G., Sinterfähigkeit von Rohmehl. Zement-Kalk-Gips 1953, S. 46.
5. Weber, P., Der Wärmerückgewinn aus der Klinkerkühlung. Zement-Kalk-Gips 1956, S. 200.
6. Skalla, N., u. Trojer, F., Über Beziehungen zwischen keramischen Grundvorgängen und dem Verschleiß von basischem Mauerwerk. Radex-Rundschau 1955, S. 506.
7. Sundius, N., Reaktionen und Veränderungen an der Grenzfläche zwischen Klinker und Futter in Zementdrehöfen. Zement-Kalk-Gips 1953, S. 1.
8. Sundius, N., Veränderungen von feuerfesten Magnesitsteinen in Zementdrehöfen bei träger Klinkeransatzbildung. Radex-Rundschau 1956, S. 10.
9. Rosenblad, G., Radiale Deformation des Drehofenmantels. Zement-Kalk-Gips 1954, S. 130.
10. Musgnug, G., Ansatzbildung im Zementdrehofen und Futterhaltbarkeit. Zement-Kalk-Gips 1948, S. 46. Auch in der Schriftenreihe der Zementindustrie Nr. 9, Ausmauerungsfragen. Wiesbaden 1952, S. 46.
11. Neumüller, H., u. zur Strassen, Auskleidung der Sinterzone von Zementdrehöfen. Zement-Kalk-Gips 1952, S. 1 und 65.
12. Levin, N. I., Haltfestigkeit von Chrommagnesitfutter als Funktion der Klinkerzusammensetzung. Tsement 1951, Nr. 3, S. 11.
13. Konopicky, K., Beitrag zur Frage der Ansatzbildung in Drehöfen. Zement-Kalk-Gips 1951, S. 240.
14. Russische Verf., Wasserkühlung der Sinterzone in Drehöfen. Tsement 1951, Nr. 3, 5 und 6.

Isotopenmethoden in Industrie und Technik

Von H. Gruber, Innsbruck

(Die für industrielle und technische Zwecke verwendeten Radioisotopen und ihre wichtigsten Eigenschaften; Vor- und Nachteile der verschiedenen Zähl- und Registriermethoden im Hinblick auf deren technische Anwendung; technische Meß- und Regelmethode mit Radioisotopen als Strahlenquelle: Materialprüfung, Dicken- und Dichtemessungen, Füllstands- und Verschleißmessungen, Ortung; Radioelemente als Leitisotope für Stoffbewegungen und chemische Prozesse; Anwendung der Strahlungswirkung: Ladungsabführung, Energiequelle bei chemischen Reaktionen, Verbesserung von Werkstoffeigenschaften, Sterilisation und Konservierung.)

(The most important properties of radio-isotopes used in industry; advantages and disadvantages of the different methods of counting and detecting of radiation in view of their technical application; isotopes as radiation sources for industrial measurements and automatic control: material testing, measuring thickness and density, level control, deterioration; radio-elements as tracer for movement of materials and chemical processes; application of radiation effects: removing electrical charges, source of energy in chemical reaction, improvement of raw material, sterilisation and conservation.)

(Les propriétés les plus importantes des radio-isotopes en usage dans l'industrie et technique; les avantages et désavantages des différentes méthodes de comptage et d'enregistrement en considération de leur application technique; les méthodes de mesurage examen et règlement technique à l'aide des radio-isotopes comme source d'irradiation: du matériel, mesurage des épaisseurs, densités, degré de remplissage et de détérioration. Les radio-éléments comme traceurs pour des déplacements de matière et pour des procédés chimiques; application de l'effet d'irradiation: élimination des charges électriques, sources d'énergie pour des réactions chimiques, amélioration des propriétés de matière, stérilisation et conservation.)

Einleitung

Die Anwendung von Isotopen in Industrie und Technik ist bedeutend jünger als die in der Chemie selbst, doch liegen die ersten erfolgreichen Versuche auch auf technischem Gebiet schon mehr als 20 Jahre zurück (1). So gibt es heute bereits eine sehr große Zahl von technischen Meß-, Kontroll- und Steuermethoden, die Isotope entweder als Strahlenquelle oder als Leitisotope (2), erfolgreich verwerten. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, eine möglichst übersichtliche Zusammenstellung der bisher bekannten technischen Anwendungsmöglichkeiten von Radioisotopen zu geben und die Vielfalt der Methoden nach gewissen Gesichtspunkten systematisch zu ordnen. Natürlich erhebt diese Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es konnten jeweils nur einzelne Beispiele herangezogen werden. Auch ist es nicht möglich, in der Besprechung der Methoden eine strenge Systematik einzuhalten, da sich manchmal auf einem Anwendungsgebiet mehrere Arbeitsweisen überschneiden.

Auf die Strahlungsmesstechnik und die radiochemischen Methoden als solche kann im Rahmen dieses Referates nicht eingegangen werden, es seien jedoch einige allgemeine Bemerkungen über die verwendeten Isotope sowie über Vor- und Nachteile der verschiedenen Strahlenmeßmethoden vorausgeschickt.

Die verwendeten Isotope

Wenn man die bis jetzt beschriebenen, etwa fünfzig verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten betrachtet, stellt man mit etwas Verwunderung fest, daß dabei von den etwa 600 bekannten Isotopen für technische Messungen, Prüfungen und Steuerungen, nur etwa zehn regelmäßig und vier bis fünf weitere gelegentlich verwendet werden. Dazu kommen noch vier bis fünf in Medizin und Biologie benützte Isotope.

Der Grund dafür, daß nur so wenige Isotope sich einer allgemeinen Verwendung erfreuen, liegt in den Eigenschaften wie Halbwertszeit und Energie, die natürlich für technische Zwecke ganz besonderen Erfordernissen entsprechen müssen. Bei der Anwendung von Isotopenmethoden im Labor, der sogenannten Indikatorenchemie, kann man manchmal die ungeeigneten Eigenschaften eines bestimmten erforderlichen Isotopes dadurch umgehen, daß man bei anderer Versuchsführung ein gestelltes Problem auch mit einem anderen Isotop lösen kann, wogegen in der Technik die Variabilität der Arbeitsbedingungen meist wesentlich beschränkter ist. Außerdem sind im Labor Schutz- und Sicherheitsmaßnahmen leichter durchzuführen bzw. einzuhalten als im technischen Betrieb.

Allgemein gilt, daß die Halbwertszeit mit der Dauer des zu untersuchenden Prozesses vergleichbar und die Energie bzw. Aktivität so groß sein sollen, daß ein genaues Messen ohne besondere Gefahren möglich ist. Eine Zusammenstellung der wichtigsten gebräuchlichen Isotope mit ihren Anwendungsgebieten zeigt Tabelle 1.

Die verwendeten Meßmethoden

Im nachfolgenden sind die verschiedenen Zähl- und Registriermethoden angeführt und deren Vor- und Nachteile kurz zusammengefaßt. Diese Aufstellung soll nur einen groben Überblick darüber geben, unter welchen Arbeitsbedingungen die einzelnen Zählmethoden mehr oder weniger zur Registrierung von radioaktiver Strahlung in der Technik geeignet sind.

1. Photographische Emulsion. Die Verwendung von Röntgenfilmen oder Kernemulsionen ermöglicht die kleinste örtliche Differenzierung von Strahlungsintensitäten, da die unzähligen, in der Emulsion vorhandenen Silberbromid-Körner als voneinander

Tabelle 1
Die gebräuchlichsten Isotope und ihre Anwendung

Isotop und Strahlung	Halbwertszeit	Anwendungen
⁶⁰ Co, γ	5,2 a	Dickenmessung, Radiographie, Füllstands- und Verschleißmessungen
¹³⁷ Cs, γ	33 a	Wie bei ⁶⁰ Co
¹⁹² Ir, γ	74,5 d	Dickenmessung, Radiographie
¹⁷⁰ Tm, γ	127 d	Dickenmessung, Radiographie
²⁰⁴ Tl, β	4 a	Dickenmessung, Ladungsabführung, Gasdichte
⁹⁰ Sr, β	25 a	Dickenmessung, Ladungsabführung, Füllkontrollen
⁸⁵ Kr, β	9,4 a	Dickenmessung, Gasdichte
³⁵ S, β	87,1 d	Dickenmessung
⁸² Br, β, γ	35,7 h	Flüssigkeitsbewegungen
²⁴ Na, β, γ	14,9 h	Flüssigkeitsbewegungen, Dichtigkeitsprüfungen, Mischungskontrollen

unabhängige Meßzellen arbeiten. Einzelne α - und β -Teilchen sind noch nachweisbar. Integrierende Messungen sind über sehr lange Zeiten leicht möglich. Als Nachteile der photographischen Messung gelten die geringe Empfindlichkeit gegenüber γ -Strahlung, das Fehlen einer Momentanzeige und das mit der Ausarbeitung und Auswertung verbundene umständliche Arbeiten.

2. Ionisationskammer. Die Ionisationskammer besitzt eine ausreichende Empfindlichkeit für α - und β -Strahlen, jedoch nur geringe Empfindlichkeit für γ -Strahlen. Die Spannungsunabhängigkeit im Sättigungsbereich ergibt eine hohe Empfindlichkeitskonstanz. Besonders geeignet für Absolutmessungen (zum Beispiel 4π -Zählung). Ein Nachteil liegt in der Druck- und Temperaturabhängigkeit der offenen Ionisationskammer.

3. Geigerzählung. Das Geiger-Müller-Zählrohr ermöglicht ein sehr bequemes und einfaches Arbeiten, auch für ungeschultes Personal. Ein Geiger-Plateau von großer Länge bedingt relativ weitreichende Spannungsunabhängigkeit. Momentanzeige ist für alle Strahlenarten gegeben. Die Messung ist unabhängig von Außendruck und Temperatur. Zu den Nachteilen zählen die geringe Empfindlichkeit für γ -Strahlung (1 bis 3 %) und das begrenzte zeitliche Auflösungsvermögen (Totzeit). Außerdem sind die Strahlen nach Art und Energie nicht unmittelbar unterscheidbar.

4. Proportionalzählung. Bei Verwendung eines Zählrohres im Proportionalbereich ist die Strahlung nach Art und Energie unterscheidbar. Daneben ergibt sich sehr hohes zeitliches Auflösungsvermögen und große Lebensdauer. Die Registrierung erfordert aber hohen apparativen Aufwand, im besonderen hohe Spannungs- und Temperaturkonstanz. Für γ -Zählung ungeeignet.

5. Szintillationszählung. Die Verwendung eines Szintillationszählers bringt die gleichen Vorteile mit sich wie die Proportionalzählung, jedoch mit noch höherem zeitlichen Auflösungsvermögen und mit sehr großer γ -Empfindlichkeit (bis zu 50 %) und ist daher besonders zur Messung einer schwachen γ -Strahlung geeignet. Die Methode erfordert aber neben hohem apparativen Aufwand auch Fachkenntnis und Erfahrung in der Bedienung.

Bezüglich der physikalischen Grundlagen der gesamten Strahlungsmeßtechnik sowie bezüglich ausführlicher Darstellung der einzelnen Meßmethoden kann hier nur auf die entsprechenden Monographien, wie z. B. Broda (3) oder Fünfer und Neuert (4), verwiesen werden.

Isotope als Strahlenquelle

A) Materialprüfung

Zur Materialprüfung wird im wesentlichen das Verfahren der Radiographie und auch der Autoradiographie angewendet. Die völlig an die bekannten Methoden der Materialprüfung mit Röntgenstrahlen anschließende γ -Radiographie ist bereits eine sehr gut und detailliert ausgearbeitete Methode (5). Sie hat einen solchen Umfang angenommen, daß sie hier nur grundsätzlich erwähnt, aber nicht im Detail beschrieben werden kann. Außerdem hat Regler über die mit der γ -Radiographie eng verwandte Methode der Röntgen-Grobstrukturenuntersuchung in dieser Zeitschrift schon ausführlich berichtet (6).

1. Radiographie. Die Hauptvorteile der γ - gegenüber der Röntgen-Radiographie sind wirtschaftlicher Natur. Die Anschaffungskosten einer Röntgenanlage sind um ein Vielfaches höher als die einer entsprechenden Kobaltquelle, die außerdem praktisch keiner-

lei Betriebs- oder Wartungskosten verursacht. Im Vergleich zu Röntgenanlagen erfordern die γ -Quellen ziemlich lange Belichtungszeiten, eine Schwierigkeit, die durch gleichzeitige Belichtung mehrerer Objekte in „panorama-artiger“ Aufstellung überwunden werden kann (7). Die Entfernungen von der Strahlenquelle werden dabei der notwendigen Belichtungszeit entsprechend gewählt, denn diese ist dem Quadrat der Entfernung proportional. Neben der Billigkeit sind die geringeren Abmessungen und die größere Beweglichkeit als weitere Vorteile der γ -Strahlenquellen zu nennen. Sie können daher auch an Stellen und für Werkstücke benützt werden, die für Röntgenapparaturen nicht zugänglich sind, z. B. zur Überprüfung einer fertigen Maschine oder einer Rohrschweißnaht. Im letzteren Fall wird ein Film um die Naht herumgelegt und die γ -Quelle meist im Inneren des Rohres angebracht (8). Je nach der Zweckmäßigkeit gibt es dabei für die Strahlenquelle verschiedene Anordnungsmöglichkeiten, wie sie z. B. bei Stäger (9) genau beschrieben sind. Eine Übersicht über die für die Radiographie verwendeten Isotope und deren Eigenschaften bringt die Tabelle 2.

2. Autoradiographie. Bei der Autoradiographie wird das zu untersuchende Werkstück nicht durchstrahlt, sondern ein aktives Isotop wird in das Material selbst eingebracht und die Aktivitätsverteilung mittels Film festgestellt. Neben der Werkstoffprüfung (9) kann man z. B. auf diese Weise auch die Verteilung einer Komponente in einer Legierung und ähnliche Probleme studieren (7) (10).

B) Dickenmessung

Auf Grund des Absorptionsgesetzes für die radioaktive Strahlung kann die Intensität einer Strahlung, die durch Material homogener Dichte hindurchgeht, als ein Maß für die Dicke dieses Materials herangezogen werden. Auf diesem grundlegenden Prinzip beruhen eine Reihe von technischen Dickenmessungen, die sich, je nach Flächengewicht des zu untersuchenden Materials, der γ - oder β -Strahlung geeigneter Isotope bedienen.

1. Diskontinuierliche Dickenmessung. Zur Kontrolle des Querschnittes von groben Werkstücken, z. B. von gegossenen oder gepreßten Stahlkörpern, verwendet man eine ^{60}Co -Quelle, wobei für 50 mm Stahldicke eine Aktivität von etwa 0,3 mC genügt. Zur Registrierung benützt man am besten Mehrfachzählrohre im Flachformat, die die Erfassung von Dickenunterschieden bis zu 0,2 mm Stahl ermöglichen (11).

Ist das Prüfgut von einer Seite aus unzugänglich, so daß Strahlenquelle und Zählrohr nicht an den gegenüberliegenden Seiten der Wandung angebracht werden können (z. B. Rohre usw.), bestimmt man die Dicke durch Messung der rückgestreuten Intensität einer γ -Strahlung (12). Hierbei muß die direkte Primärstrahlung von der Zählung ausgeschlossen werden. Dies kann entweder durch eine entsprechende Bleiabschirmung oder bei Verwendung eines Szintillationszählers mit Hilfe des Diskriminators erreicht werden, welcher die Wellenlänge der Primärstrahlung aus der Anzeige aussieht. Bei einer Streuung um etwa 180° wird die γ -Strahlung des ^{60}Co von 1,17 bzw. 1,33 MeV bis auf 0,209 bzw. 0,214 MeV geschwächt und kann daher leicht von der Primärstrahlung unterschieden werden (7). Da die Energie einer γ -Strahlung durch die Streuung vermindert wird, sind alle Typen von γ -Rückstredickenmessungen auf eine Dicke bis zu 2 cm Stahl begrenzt. Für einen Meßbereich bis 18 mm wird eine Genauigkeit von $\pm 4\%$ angegeben (13).

2. Kontinuierliche Dickenmessung. Die kontinuierliche Dickenmessung an Stahl zwischen 5 und 100 mm Dicke bedient sich der γ -Strahlung von ^{60}Co , ^{170}Tm oder ^{137}Cs . Die notwendigen Intensitäten sind groß (0,1 bis 1 C), um bei niedriger Anzeigetragheit die statistischen Schwankungen möglichst klein zu halten (11). Die Messung dieser großen Intensitäten erfolgt am besten mit dem Szintillationszähler. Als erreichbare Meßgenauigkeit wird je nach Strahler 0,1 bis 0,5 mm Stahldicke angegeben (13). Für geringere Stahldicken wurden drei weitere Typen von Durchgangsmessern entwickelt. Und zwar verwendet man für den Meßbereich von 2 bis 10 mm

Tabelle 2
 γ -Strahlenquellen zur Radiographie (nach (7))

Isotope	Halbwertszeit	γ -Strahlenenergie (MeV)	Angenäherte nutzbare Reichweite (cm Stahl)
^{60}Co	5,23 a	1,33; 1,17	3 — 15
^{182}Ta	120 d	1,22; 1,13; 0,22; 0,15	3 — 15
^{134}Cs	2,3 a	0,79; 0,60; 0,56	1 — 7
^{137}Cs	33 a	0,667	1 — 7
^{192}Ir	74,5 d	0,61; 0,60; 0,58; 0,29; 0,13	0,5 — 5,0
^{170}Tm	127 d	0,084; 0,053	0,1 — 1,0

eine 5 mC ^{192}Ir -Quelle, von 50 μ bis 1 mm eine 5 mC ^{144}Ce -Quelle und von 5 μ bis 150 μ eine 10 mC ^{204}Tl -Quelle (14).

3. Kontinuierliche β -Dickenmessung. Die kontinuierliche Dickenmessung an Papier, Gummi, Kunststoffen, Textilbahnen und Metallfolien ist wohl das meist verbreitete Verfahren der Dickenmessung mit Radioisotopen. Da die Anwendung von Röntgenstrahlen bei so geringen Flächengewichten auf Grund der großen Energie, bzw. der geringen Absorption nicht möglich ist, bedeutet die β -Dickenmessung eine besondere Verbesserung gegenüber den älteren Verfahren. Diese verlaufen nicht ohne Berührung oder sind, wie die Kapazitätsmessung zwischen Kondensatorplatten, ziemlich unzuverlässig. Vor allem ist die Durchstrahlungsdickenmessung nicht von der Art des Materials, sondern nur vom Flächengewicht abhängig, das jedoch auf Grund der begrenzten Reichweite der β -Strahlung nicht größer als 1,2 g/cm² sein darf (15) (16).

Die Registrierung der β -Strahlung erfolgt hier mittels Ionisationskammer. Man arbeitet dabei im allgemeinen im Kompensationsverfahren, womit einige Schwierigkeiten vermieden werden. So eliminiert man damit den Fehler, der durch den Zerfall der Quelle entsteht, da die Vergleichsquelle mit der gleichen Geschwindigkeit zerfällt und daher die Abnahme der Aktivität nur eine Abnahme der Empfindlichkeit bedingt (7). Die der Sollstärke des Materials entsprechende Strahlungsintensität wird im Zweikammerverfahren durch einen Eichstrahler, dessen Strahlungsintensität nach Durchgang durch das Eichgut in

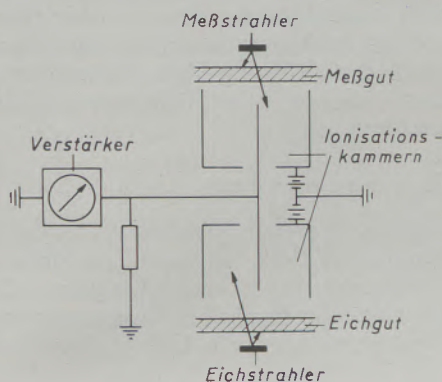


Abb. 1

Kontinuierliche β -Dickenmessung im Zwei-Kammer-System (nach (13))

einer zweiten Ionisationskammer registriert wird, auf Null kompensiert (siehe Abb. 1). Gemessen wird also nur die Abweichung vom Sollwert, die sofort zur Steuerung der Produktion herangezogen werden kann. Statt des Eichgutes kann auch eine verstellbare Blende verwendet werden. Im Einkammersystem (Abb. 2) wird die Meßstrahlung als ganzes registriert und der entsprechende Strom potentiometrisch auf den Sollwert kompensiert. Die erreichbare Meßgenauigkeit beträgt bis zu 1 μ Papierdicke. Als Strahlenquelle

benützt man je nach Flächengewicht meist Krypton, Thallium oder Strontium (13). Eine Zusammenstellung einiger geeigneter β -Strahler und deren Eigenschaften bringt Tabelle 3.

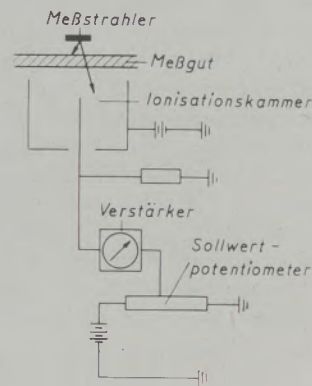


Abb. 2

Kontinuierliche β -Dickenmessung im Ein-Kammer-System (nach (13))

Für sehr dünne Folien oder Filme hat sich einerseits das Rückstrahlverfahren (siehe Abb. 3) als günstig erwiesen, bei dem ebenfalls mit der Nullmethode unter Verwendung von Krypton gearbeitet wird (13). Andererseits ist von einer britischen Firma für Dicken unterhalb von 2 mg/cm² ein α -Teilchen-Dickenmeßgerät entwickelt worden (17). Bei so geringen Flächengewichten ist jedoch die Absorption in den Luftschichten zwischen Meßgut einerseits und Strahlenquelle bzw. -empfänger andererseits schon von Bedeutung, so daß Änderungen in Luftdruck und Temperatur berücksichtigt werden müssen. Diese Empfindlichkeit benützt man ihrerseits zur Bestimmung der Gasdichte auf Grund der Absorption von α -Strahlen (7).

4. Schichtdickenmessung. Eine sehr spezielle Anwendung der Strahlenabsorptionsmethode zur Dickenmessung stellt die Messung von Schichtdecken, z. B. von galvanischen Überzügen im Reflexionsverfahren mit β -Strahlung dar (18). Die Methode ist besonders angezeigt, wenn es sich um unmagnetische Schichten auf unmagnetischen Unterlagen handelt, wo magnetische Verfahren nicht in Frage kommen, wie z. B. bei Chromschichten auf Aluminium, sowie Gold-, Silber- oder Rhodiumschichten auf Messing oder Neusilber (13). Aber auch Zinn und Cadmium auf Stahl sind bis zu einer Dicke von 0,75 μ hinab unter Verwendung von ^{204}Tl als Strahlenquelle auf 0,05 μ genau gemessen worden (12).

Die Intensität einer von der Oberfläche gestreuten β -Strahlung hängt von der Ordnungszahl Z des streuenden Materials ab und ist annähernd proportional zu \sqrt{Z} . Ist die Oberfläche mit einer sehr dünnen Schicht eines anderen Materials überzogen, so ergeben sich Werte, die zwischen denen des reinen Belages und des Grundmaterials liegen. Durch Subtraktion der Strahlung, welche der unbedeckten Oberfläche entspricht, erhält man daher ein Maß für

Tabelle 3
 β -Strahlenquellen zur Dickenmessung (nach (7))

Isotope	Halbwertszeit	Maximalenergie (MeV)	Angenäherte Halbwertdicke mg/cm^2 (Al)	Angenäherte nutzbare Reichweite im Betrieb mg/cm^2
^{35}S	87 d	0,167	2,0	0,5 — 5
^{147}Pm	2,6 a	0,23	4,5	1 — 12
^{204}Tl	4 a	0,77	35	10 — 150
$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	20 a	0,53; 2,2	17; 160	50 — 650
$^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pm}$	280 d	0,30; 3,0 (+ γ -Strahlen)	7,5; 220	100 — 1000
$^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$	1,0 a	0,03; 3,5 (+ γ -Strahlen)	270	130 — 1200

die Dicke des Belages. Das heißt, die relative Streuintensität der von einer solchen Schicht reflektierten β -Strahlung hängt außer von der Ordnungszahl des Elementes nur von der Schichtdicke ab und kann daher zur Bestimmung derselben herangezogen werden. Die Messung kann erfolgen mittels Spezial-

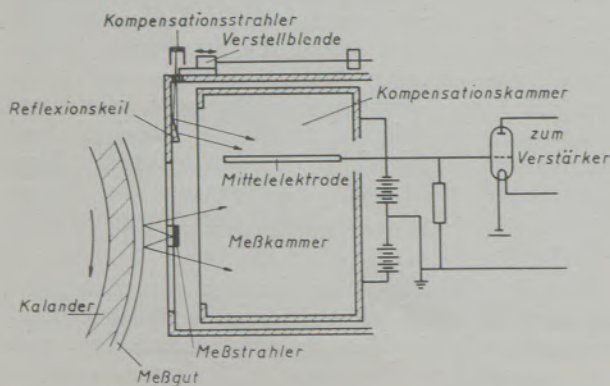


Abb. 3

Rückstrahlverfahren zur Foliemessung mit β -Strahlern (nach (13))

glockenzählrohren (13), in die der Strahler unter Abschirmung gegen das Zählrohr zentrisch versenkt ist (siehe Abb. 4) und welche auf Grund ihrer Bauweise eine konstante Geometrie der Zählung gewährleisten oder man bringt die β -Strahlenquelle ringförmig um den Detektor herum so an (7), daß die Strahlen diesen nicht direkt treffen können (siehe Abb. 5). Die Meßgenauigkeit hängt ab vom Verhältnis der Ordnungszahlen des Schichtmaterials und der Unterlage und beträgt etwa 2 bis 10%. Auf Grund der sehr begrenzten Reichweite der β -Strahler ist das Verfahren auf Schichtdicken bis zu maximal $0,1 \text{ g/cm}^2$ beschränkt.

5. Als letztes sei im Kapitel der Dickenmessungen die Bestimmung der Schneehöhe genannt (19). In den Wassereinzugsgebieten von Kraftwerken ist es wichtig, die jeweilige Schneehöhe zu kennen, um die bei der Schneeschmelze anfallenden Wassermengen vorher abschätzen zu können. Die Messung der Schneehöhe ist nun mit Hilfe einer im Boden verankerten Co-Quelle und einem darüber auf einem Galgen montierten Zählrohr selbst an sehr unzugänglichen Orten leicht möglich geworden. Die Meßwerte mehrerer Geländepunkte können dabei an einer Zentralstelle registriert und abgelesen werden. Diese Methode leitet bereits über zu den Dichtemessungen, da die Strahlungsabsorption einer Schneedecke nicht von der absoluten Höhe als solcher abhängt, sondern vielmehr vom Flächengewicht, d. h. von der Masse pro cm^2 .

C) Dichtemessungen

Die Absorption, die eine Strahlung in einem bestimmten Material erleidet, ist im allgemeinen bei konstanter Weglänge nur von der Dichte dieses Materials, nicht aber von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Man kann daher die Dichte eines Stoffes

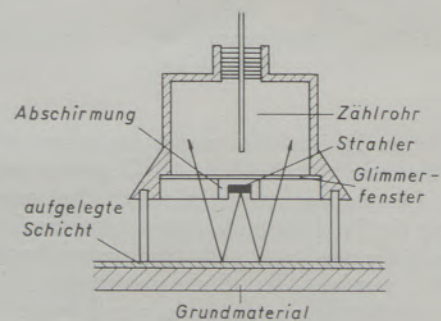


Abb. 4

Zählrohr zur Schichtdickenmessung (nach (13))

durch Messung dieser Absorption bestimmen. Die Genauigkeit einer solchen Messung steigt mit der Meßweglänge bzw. der Größe des Verhältnisses zwischen Anfangs- und Endintensität der Strahlung. Die praktische Meßweglänge ist jedoch begrenzt: bei Verwendung einer β -Strahlung durch die relativ geringe Reichweite derselben und bei Verwendung einer γ -Strahlung durch die Gefährlichkeit von großen γ -Aktivitäten.

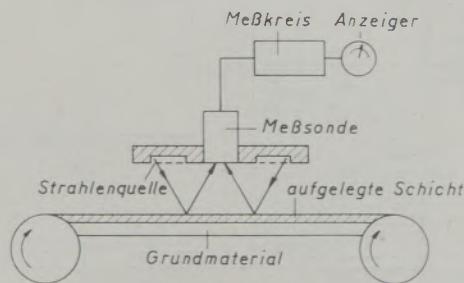


Abb. 5

β -Strahlen-Dickenmeßgerät zur Schichtdickenmessung nach dem Rückstreuprinzip (nach (7))

1. Flüssigkeitsdichte. Nach Untersuchungen von Berthold (13) kann man in Flüssigkeiten der mittleren Dichte 1 Änderungen um $\pm 0,4\%$ sicher registrieren. Diese Genauigkeit gilt für die β -Strahlung des ^{90}Sr bei 6 mm Meßweglänge und für die γ -Strahlung des ^{60}Co bei 1 m Meßweglänge. Die Verwendung des Strontiums ist auf Grund des kürzeren Meßweges vorzuziehen. Abb. 6 zeigt einen Meßkopf zur Bestimmung der Dichte in Flüssigkeiten mittels β -Strahler. Das Meßgut fließt zwischen Strahler und Blende hindurch. Ein solcher Meßkopf kann leicht in jedes Rohr oder jeden Behälter eingeschraubt werden.

2. Gasdichte. Die Bestimmung der Dichte von Gasen ist nur mit energiearmen β -Strahlern, wie ^{204}Tl oder ^{85}Kr möglich (13) oder durch Absorption einer α -Strahlung. Ein solcher α -Gasdichtemesser ist für Drucke von 0,001 bis 0,5 mm Hg entwickelt

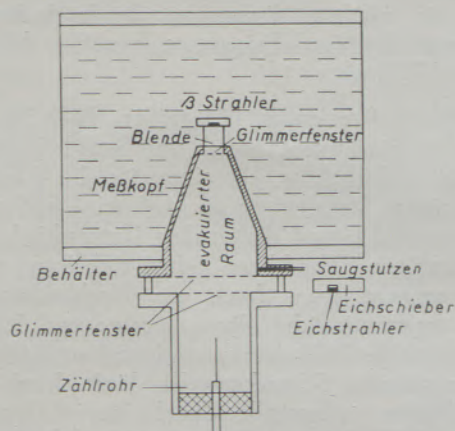


Abb. 6

Meßkopf zur Dichtebestimmung in Flüssigkeiten (nach (13))

worden (7). Wie schon früher erwähnt, eignet sich die α -Absorption auch zur Dickenmessung von dünnsten Schichten mit Flächengewichten unter 2 mg/cm^2 .

3. Als eine besondere Art von Dichtemessung an festem Material sei die in der Zigarettenindustrie durchgeführte Gewichtskontrolle und -steuerung mit Radioisotopen erwähnt (13). Dabei kann der Tabakstrang im Durchstrahlungsverfahren mit ^{90}Sr auf seine mittlere Dichte kontrolliert und der Meßwert zur Steuerung der Tabakzufuhr herangezogen werden. Über ein Relais können außerdem Stellen des Tabakstranges, die extreme Abweichungen vom Sollgewicht aufweisen, ausgeworfen werden. In einem anderen Verfahren wird das Gewicht jeder einzelnen Zigarette auf etwa 2% kontrolliert, jede zu leichte Zigarette ausgeworfen und der Mittelwert der Zigarettengewichte zur Steuerung der Tabakzufuhr verwendet.

D) Füllstandsmessungen

Auf Grund der bei der Durchstrahlung von Stoffen verschiedener Dichte auftretenden Absorptionsunterschiede ist es möglich, Grenzflächen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen festzustellen, sofern eben Dichteunterschiede zwischen diesen Stoffen vorhanden sind. Dieses Prinzips bedient man sich bei den Füllstandsmessungen mit Radioisotopen. Daß die Messungen dabei ohne jede mechanische oder elektrische Verbindung mit dem Behälterinnenraum erfolgen können, das heißt ohne festigkeitsmindernde Durchbrüche bzw. zusätzliche Zweigrohre, ist ein grundsätzlicher Vorzug dieser Methode und sie ist daher besonders geeignet für Behälter unter hohen Drucken und Temperaturen sowie für aggressive, explosible, hochviskose und auch feste Füllungen und auch für verflüssigte Gase und geschmolzene Metalle (13).

Als Strahlenquellen werden meist energiereiche γ -Strahler verwendet, wie ^{60}Co und ^{137}Cs und ausnahmsweise (z. B. zur Füllkontrolle verpackter Kleingüter) auch β -Strahler wie ^{90}Sr . Die Präparatstärke wird zweckmäßig auf Durchmesser und Wandstärke des Behälters abgestimmt, deren Maximalwert mit 6 m bzw. 5 cm dadurch festgelegt ist, daß der Endwert der Strahlenintensität noch deutlich vom Hintergrund unterscheidbar sein muß. Der kleinste, noch zur Messung geeignete Behälterdurchmesser liegt bei etwa 5 cm, da zur Füllstandssteuerung ein Intensitätssprung von mindestens 20% , zur bloßen Messung von mindestens 2% notwendig ist (20).

Je nach Art der Aufgabenstellung ergeben sich verschiedene Anbringungsweisen für Strahlenquelle und Zählvorrichtung, die in den nachfolgenden praktischen Ausführungsformen der Füllstandsmessung beschrieben sind (20) (21).

1. Diskontinuierliche Niveaumessung. Für Behälter, an denen nur von Zeit zu Zeit eine Messung erforderlich ist, wie z. B. für Stahlflaschen, Chlor- oder Laugenbehälter, genügen Batteriegeräte mit akustischer Anzeige. Sie sind leicht transportabel und können daher zur gleichen Zeit für mehrere Behälter verwendet werden. Die Handhabung ist bei den

Geräten mit regelbarem Ansprechwert besonders einfach. Der Ansprechwert wird dabei so eingestellt, daß oberhalb des Flüssigkeitsniveaus gerade noch einige Impulse hörbar sind, die unterhalb des Niveaus völlig verschwinden. Dies ist auch die einzige Methode für Behälter mit kleinem Durchmesser bzw. für Messungen bei nur kleinen Unterschieden der Strahlungsintensität. Die Meßgenauigkeit solcher Geräte beträgt bei ruhigem Flüssigkeitsspiegel etwa ± 5 mm.

Falls die Meßstellen wegen zu großer Höhe des Behälters nicht zugänglich sind, können Präparat und Zählrohr an einem Seilzug befestigt und so auf und ab bewegt werden. Falls der Behälterdurchmesser zu groß ist, um mit einer erlaubten Aktivität noch hinreichende Intensität zu erzielen, kann man unter Umständen durch Anbringung des Präparates an einem Schwimmer im Inneren des Behälters Abhilfe schaffen.

2. Kontinuierliche Niveaumessung. Zur kontinuierlichen Niveaumessung und Steuerung über Füllhöhenunterschiede von 1 bis 150 mm bringt man an einer Seite des Behälters in Höhe des höchstzulässigen Füllstandes ein punktförmiges Präparat an und an der gegenüberliegenden Seite ein Zählrohr. Liegt das Zählrohr dabei horizontal (Abb. 7a), so gibt eine kleine Niveauänderung bereits einen großen Anzeigesprung, die Steuerung ist jedoch nur innerhalb eines sehr kleinen Bereiches von wenigen Millimetern mög-

lich. Vertikale Anbringung des Zählrohrs (Abb. 7b) ergibt Steuerungsmöglichkeit über größere Niveauunterschiede, nämlich bis zur Länge des registrierenden Zählrohrs (etwa 150 mm), jedoch weniger markanten Anzeigesprung.

Für Niveauunterschiede von 150 bis 3000 mm benutzt man stabförmige Strahler in vertikaler Anbrin-

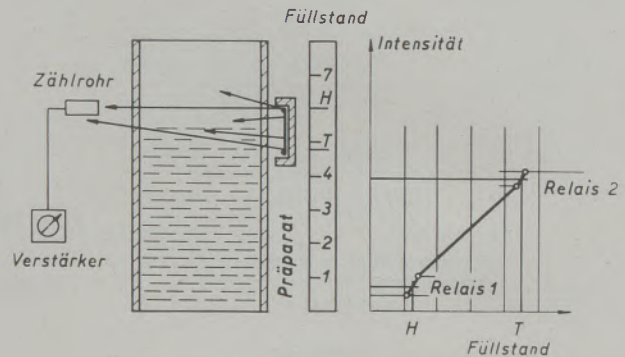
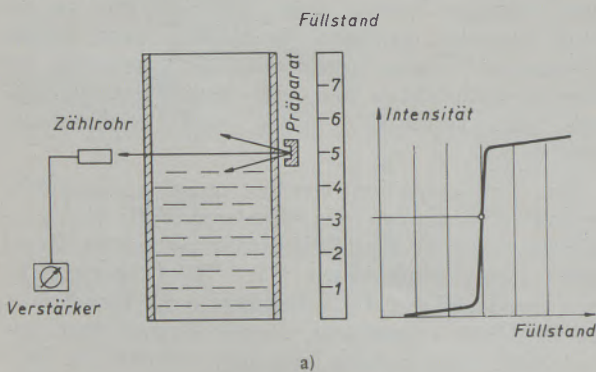


Abb. 8

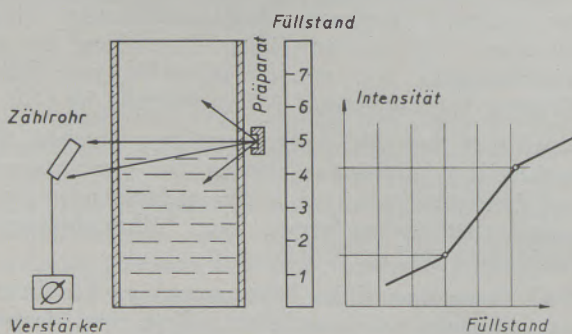
Schema und Anzeigeverlauf einer kontinuierlichen Niveaumessung bei stabförmigem Strahler mit verstärkten Enden (nach (21))

gung (Abb. 8). Die beiden Enden kommen dabei in Höhe des höchst- bzw. tiefstzulässigen Füllstandes zu liegen. Das Zählrohr wird in Höhe des oberen Präparatendes an der gegenüberliegenden Seite des Behälters befestigt. Als Präparat kann man z. B. einen Kobaltdraht verwenden und die Aktivitätsverteilung entlang des Drahtes so wählen, daß die Strahlungsanzeige linear vom Füllstand abhängt. Durch zusätzliche Aktivitäten an den Enden des stabförmigen Strahlers erhält man an den Niveaustandsgrenzen deutliche Intensitätssprünge, die die Sicherheit des Ansprechens der Relais vergrößern. Auch hier kann bei Behältern von großem Durchmesser oder großer Wandstärke der Präparatstab im Inneren nahe an der Wand angebracht werden, um mit geringeren Aktivitäten auszukommen. Die Arbeitsweise mit stabförmigen Präparaten ist auch für unzugängliche (z. B. versenkte) Behälter gut geeignet. Eine andere Arbeitsweise für mittlere Niveauunterschiede bedient sich eines punktförmigen Präparates, benötigt dafür aber mehrere Zählrohre (14).

3. Nachlaufsteuerung. Für größere Füllhöhenunterschiede ist eine fixe Montage von Strahlenquelle und Zählrohr unbrauchbar, da einerseits die Absorption bei schrägem Strahlenweg zu groß wird und sich andererseits auf Grund der großen Unterschiede in der durchstrahlten Wanddicke Schwierigkeiten ergeben. Diese umgeht man durch die Nachlaufsteuerung, welche kontinuierliche Niveauanzeige und Steuerung über beliebige Füllhöhenunterschiede ermöglicht. An einer vertikalen Schneckenwelle läuft hierbei eine den Behälter umfassende Gabel, die in Gegenüberstellung Zählrohr und Präparat trägt (Abb. 9). Bei Änderung der Anzeigintensität ändert sich auch die Drehrichtung der die Schneckenwelle treibenden



a)



b)

Abb. 7

Schema und Anzeigeverlauf einer kontinuierlichen Niveaumessung mit punktförmigem Strahler und horizontal (7a) bzw. vertikal (7b) montiertem Zählrohr (nach (20))

Motors so, daß die Gabel dem Niveau stets nachläuft und der Gabelstand jederzeit unmittelbar den Niveaustand angibt.

4. Feste Füllungen. An Katalysator-Hochbunkern (22) kann man Füllstandskontrollen durchführen, indem man im Bunker einen Präparatstab mit nach unten zunehmender Aktivität 1,5 m von der Behälterwand entfernt vertikal anbringt und das Zählrohr an der oberen Füllstandsgrenze befestigt (Abb. 10).

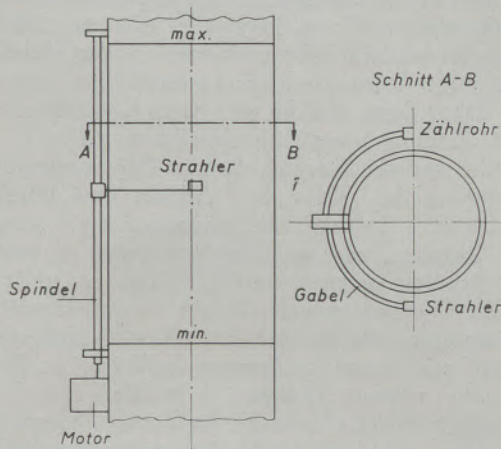


Abb. 9

Niveaumanzeige durch Nachlaufsteuerung (nach (13))

Die Präparatenden können, ähnlich wie bei den Flüssigkeitsbehältern, mit Zusatzstrahlern versehen werden, die bei Höchst- und Tiefststand Warnrelais betätigen.

5. Füllkontrolle an Packungen und Kleinbehältern. Da der Intensitätssprung einer γ -Strahlung bei kleinen Behältern meist zu klein ist, um eine Messung zu ermöglichen, bedient man sich in diesen Fällen einer β -Strahlung. Es handelt sich bei diesen Messungen meist um Kontrollen am laufenden Produktionsband und es wird daher die Meßeinrichtung auf eine bestimmte Sollhöhe eingestellt und von den zu kontrollierenden Packungen durchlaufen. Die erreichbare Genauigkeit beträgt etwa 0,5 mm.

Abschließend sei zur Illustrierung der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von Radioisotopen zu Füllstandsmessungen noch ein spezielles Beispiel erwähnt: An Destillationsblasen von 20 mm Wanddicke (Stahl) wurde über einen Füllhöhenunterschied von 3 m eine registrierende Füllstandskontrolle erfolgreich durchgeführt. Wegen eingebauter Heizschlangen und damit verbundener veränderlicher Absorption war eine Durchstrahlung unmöglich. Es wurde daher ein Präparatstab innerhalb der Heizschlangen angebracht und das Zählrohr schräg darüber befestigt, was brauchbare Ergebnisse lieferte (21).

E) Verschleißmessungen

Die Verschleißmessungen mit Isotopen bieten bezüglich der dabei verwendeten Methodik kein ein-

heitliches Bild. Teilweise finden die Isotope nur als Strahlenquelle Verwendung, indem das Prinzip der Dickenmessung angewendet wird, um die Stärke eines Verschleißes festzustellen, und teilweise als Leitotope, nämlich dort, wo es sich um echte Abriebsmessungen handelt.

1. An Ausmauerungen. Zur ersten Gruppe zählt z. B. eine Verschleißmessung, wie sie an den Steinauskleidungen von Zellstoffkochern durchgeführt wurde (11). Ein großes Vielfachzählrohr oder ein Szintillationszähler wird im Innern des Kochers aufgehängt und die Außenwand des Behälters mit einem kräftigen Kobaltpräparat abgetastet. Auf diese Weise sind Korrosionsfurchen von 3 mm Tiefe in der Ausmauerung noch deutlich nachweisbar.

Auf einem anderen Wege hat man den Verschleiß an den Ausmauerungen von Hochöfen kontrolliert (13). In die einzelnen Mauersteine werden kleine Kobaltpräparate in verschiedener Tiefe eingebracht. Sobald die Korrosion bis zu einem Punkt fortgeschritten ist, an dem sich ein solches Präparat befindet, schmilzt dieses weg. Die vorhandene Gesamtaktivität nimmt daher mit fortschreitender Korrosion schrittweise ab. Auf diese Art kann die Korrosion auch während des Betriebes eines Ofens bequem laufend verfolgt werden.

2. An Schnittwerkzeugen. Die übliche Methode zur Bestimmung der Standzeiten von Schnittwerkzeugen ist der Langzeitversuch unter betriebsgleichen Verhältnissen. Unter Verwendung von radioaktiv markierten Werkzeugen können im Kurzprüfverfahren wesentliche Einsparungen erzielt werden. Dazu

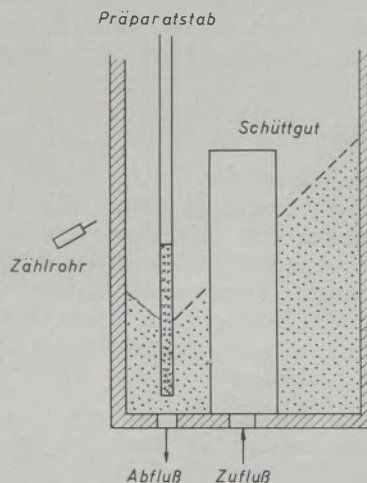


Abb. 10

Füllstandskontrolle bei Schüttgut (nach (13))

werden die Werkzeuge im Atommeiler aktiviert (meist durch ^{60}Co , bzw. bei Verwendung von Wolframkarbidspitzen (7) durch ^{185}W und ^{187}W) und dann zu einem kurzzeitigen Zerspanungsversuch unter betriebsüblichen Bedingungen herangezogen. Die vom Werkzeug abgeriebenen Teilchen haften zu etwa 90 % an den Spänen und es kann daher das

Verschleißvolumen des Werkzeuges durch Bestimmung der Aktivität der Späne gemessen werden (23) (24).

3. An bewegten Teilen. Der Verschleiß von Maschinenteilen, wie Zahnräder, Lager, Achsen, Kolbenringe usw., konnte untersucht werden, indem diese Maschinenteile im Meiler aktiviert wurden (25). Die abgeriebenen Teilchen werden vom zirkulierenden Schmieröl mitgenommen und die Aktivität des Öles, das die Zählanlage ständig durchfließt, wird laufend gemessen. Auf diese Weise können nicht nur das Verschleißverhalten des Werkstoffes, sondern auch die Schmiereigenschaften des Öles untersucht werden. Die Verschleißmessungen mit aktivierten Kolbenringen wurden vor allem zur Klärung der Schmierverhältnisse in Verbrennungsmotoren durchgeführt. Für alle diese Versuche mit Isotopen ist nur etwa ein Hundertstel der Zeit nötig, die andere Methoden erfordern. Außerdem können die Messungen durchgeführt werden ohne eine Maschine in Einzelteile zu zerlegen und sind so auch geeignet, Vergleichsprüfungen mit verschiedenen Schmiermitteln und unter verschiedenen Belastungsbedingungen an der gleichen Maschine vorzunehmen (7). Andererseits ist eine laufende Kontrolle von Teilen, die sich beim Verbraucher befinden, aus Strahlenschutzgründen unmöglich, da der im allgemeinen sehr kleine Abrieb für diese Versuche eine sehr große Aktivität erfordert. Neben Maschinenteilen hat man auch Autoreifen in kürzester Zeit auf ihren Abrieb untersucht, indem man dem Gummi aktiven Phosphor zusetzte (8).

Erwähnt sei noch, daß über die gleitende Reibung grundlegende Versuche durchgeführt wurden, die unter anderen zur Entdeckung des „Steckgleitens“ führten, welches durch oberflächliche Verschweißung der aneinander reibenden Werkstücke auftritt.

F) Ortung

Bei allen Problemen der Ortung geht es im Prinzip darum, einen bestimmten gekennzeichneten Punkt wieder aufzufinden bzw. seine Lageveränderung festzustellen. Im weiteren Sinne kann es sich dabei auch um einen bewegten Gegenstand handeln. Die Anwendung von Radioisotopen auf solche Ortungsprobleme ist äußerst vielseitig und soll durch einige Beispiele illustriert werden.

1. Als erstes muß die Ortung von Vermessungsmarken genannt werden. Im Busch, in den Wanderdünen und im Watt ist die Erstellung verlässlicher Vermessungsmarken sehr schwierig. Durch die Verwendung von radioaktiven Strahlenquellen konnten diese Schwierigkeiten weitgehend eliminiert werden (8).

2. In großem Umfang wurden Messungen von Schlamm- und Sandbewegungen auf dem Meeresboden durchgeführt (26). Die Themsemündung mußte wegen starker Verschlammung häufig freigebaggert werden. Man hat daher borfreies Glas, das gelöstes Scandium enthält, bis zur Teilchengröße des Sandes gemahlen und durch Bestrahlung im Pile zu ^{46}Sc aktiviert (7). Dieser markierte Sand wurde in das Flußbett eingepflanzt und seine Wanderung sodann mit Unter-

wasserzählern verfolgt. Daraufhin konnte die Fließrichtung durch Wellenbrecher so korrigiert werden, daß keine Schlammbanken mehr auftraten. Auch auf dem Gebiet von Kläranlagen, Absetzbecken, wie überhaupt wasserwirtschaftlichen Problemen liegen schon zahlreiche Untersuchungen mit Isotopen vor (8) (27).

3. Zu den Ortungsproblemen zählt auch die sogenannte „Molchsuche“. Als Molche werden die zur Reinigung von Ölleitungen benutzten Schaber bezeichnet, die einfach unter Druck durch die Leitungen gepreßt werden. Dabei kommt es oft vor, daß solch ein Molch steckenbleibt und dann in der viele kilometerlangen Leitung schwer zu finden ist. Man markiert daher diese Molche mit einer Kobaltquelle, die die Auffindung wesentlich erleichtert (28).

4. Ein anderes Beispiel aus der Ölindustrie ist die Markierung der „Ölköpfe“. Schickt man durch ein und dieselbe Leitung hintereinander zwei verschiedene Ölsorten, die am Bestimmungsort in verschiedene Behälter geleitet werden sollen, so stellt man vor der Verzweigungsstelle ein Registriergerät auf und markiert die Spitze (den „Kopf“) der zweiten Ölsorte mit einem geeigneten Indikator (z. B. ^{82}Br oder ein anderer löslicher γ -Strahler). Auf diese Weise läßt sich die Ankunft der neuen Ölsorte leicht feststellen und an Hand der Intensitätsverteilung der Mischungsgrad beider Produkte messen (7).

5. Als weiteres Beispiel eines Ortungsproblems sei das Fallkugelviskosimeter für undurchsichtige Flüssigkeiten erwähnt. Da hier eine optische Beobachtung der Fallkugel nicht möglich ist, markiert man dieselbe mit einer strahlungsaktiven Substanz, bringt an der entsprechenden Stelle zwei Zählrohre an und kann auf diese Weise die Fallzeit trotz Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit genau messen.

6. Als relative Ortung kann man die Untersuchungen über die Axialverschiebungen von Gas- oder Dampfturbinenläufern bezeichnen, die mit einer Genauigkeit von 0,2 mm durchgeführt worden sind (29).

Leitotope

Ähnlich wie bei der Indikatorenchemie geht es bei der technischen Anwendung von Leit isotopen einerseits um die Verfolgung von bestimmten Stoffen als solchen, und zwar auf ihrem Wege in technischen Anlagen oder auch in der Natur, und andererseits um die Verfolgung oder Aufklärung bestimmter Reaktionen oder Prozesse, die so kompliziert und undurchsichtig sind, daß man sie mit klassischen Methoden nicht aufklären kann.

Bei der technischen Anwendung von Leit isotopen ist die Halbwertszeit von besonderer Bedeutung. Sie muß so groß sein, daß eine zeitliche Verfolgung des zu untersuchenden Vorganges gut möglich ist, und so klein, daß keinerlei Verseuchungsgefahr besteht, und daß die in den Handel kommenden Produkte keine nennenswerte Aktivität aufweisen. Allgemein gilt, daß die Halbwertszeit mit der Meßdauer vergleichbar sein soll.

A) Verfolgung von Gasbewegungen

Im Bergbau wurden Isotope zur Untersuchung der Wetterströme erfolgreich eingesetzt. Zu diesem Zwecke sind bereits schlagwettergeschützte Radioskope im Handel (8). Auch die Verfolgung von industriellen Abgasen wurde durch Verwendung von Leit isotopen bedeutend erleichtert. Eine unmittelbare Messung der Gasgeschwindigkeit hat man in Hochöfen durchgeführt (8). Im unteren Teil des Hochofens wird Emanation aus Sprengkapseln in Freiheit gesetzt und die entwickelte Aktivität wird im oberen Teil laufend gemessen. Dabei zeigte sich, daß das Gas an den Wänden des Ofens etwa viermal so schnell

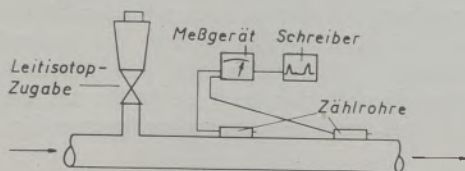


Abb. 11

Durchflußmessung mit zwei Zählrohren (nach (32))

strömt als in der Mitte. Auch die Aufenthaltsdauer der Gase im Ofen läßt sich auf diese Weise ermitteln. Eine prinzipielle Schwierigkeit bei allen Untersuchungen mit Gasen liegt darin, daß nur wenige geeignete gasförmige Indikatoren zur Verfügung stehen.

B) Verfolgung von Flüssigkeiten

Die Untersuchungen von Flüssigkeitsbewegungen mittels Isotopen können in drei Hauptgruppen eingeteilt werden (30):

1. Bestimmung des Fließweges einer Flüssigkeit,
2. Bestimmung der mittleren Fließgeschwindigkeit,
3. Bestimmung der relativen Bewegung verschiedener Flüssigkeitsteile zueinander.

1. Zur ersten Gruppe zählen z. B. die Kennzeichnung und Verfolgung unterirdischer Wasseradern, das Studium von Grundwasserbewegungen und die Lokalisierung von Verunreinigungen im Einzugsgebiet von Wassergewinnungsanlagen (8). Für alle diese Versuche muß das dem Flüssigkeitsstrom zugegebene Leit isotop natürlich wasserlöslich sein und wegen der besonders großen Verseuchungsgefahr darf die Halbwertszeit einige Tage nicht überschreiten. Hauptsächlich wurde daher ^{134}Cs verwendet, daneben eignen sich noch ^{82}Br , ^{86}Rb und ^{24}Na (13).

2. Die Messung der Geschwindigkeit eines Flüssigkeitsstromes (31) kann dadurch erfolgen, daß man an einer bestimmten Stelle das Leit isotop zugibt und die Ankunft desselben an einer anderen Stelle in bekannter Entfernung vom Zugabeort registriert. Wesentlich genauer und auch am gebräuchlichsten ist aber jene Methode, die ein entsprechendes Leit isotop in den Strom injiziert und das auftretende, gut ausgeprägte Aktivitätsmaximum an zwei verschiedenen Punkten des Rohres mittels zweier Zähl-

röhren registriert (Abb. 11). Hierbei werden am besten beide Zählrohre an das gleiche Meßgerät angeschlossen und die Impulse mit einem Schreiber registriert. Die Zeit zwischen den beiden Impulsspitzen ist sodann ein exaktes Maß für die Durchflußgeschwindigkeit. Ist der Querschnitt des Rohres bekannt, kann so auch leicht die Durchflußmenge ermittelt werden.

Fließt an einem Geiger-Müller-Zählrohr eine Gamma-aktive Substanz vorbei, so ist die Summe der registrierten Impulse umgekehrt proportional der Durchflußgeschwindigkeit, denn je größer diese, um so kleiner ist der Prozentsatz der zur Registrierung gelangenden Gesamtaktivität. Auf diesem Prinzip beruht eine neuere Methode für Durchflußuntersuchungen, die mit einem Zählrohr auskommt, aber eine Eichung der Anlage erfordert (32).

3. Zur letzten Gruppe zählen unter anderen hydrodynamische Untersuchungen an laminaren und turbulenten Strömungen, deren Anwendungsparallele bei den Gasen in verschiedenen Versuchen im Windkanal zu sehen ist.

4. Dichtigkeitsprüfungen. Die Feststellung und Lokalisierung von Rohrschäden ist ebenfalls ein Gebiet, in dem Isotope erfolgreich angewendet worden sind. Man preßt eine mit dem aktiven Indikator markierte Flüssigkeit in das Leitungssystem ein und kann dann leicht durch Aktivitätsmessung etwa vorhandene Rohrschäden feststellen. Besonders bei unter der Erde verlegten Überlandleitungen (z. B. Ölleitungen) hat sich diese Methode bewährt. Bei einem neueren Verfahren wird eine aktive Na_2CO_3 -Lösung durch die zu prüfende Leitung hindurchgeschickt, gefolgt von einem mit Batterie betriebenen Zähl- und Registriergerät. Stellen, an denen etwas von der aktiven Lösung in den Boden ausgetreten ist, werden so innerhalb der Rohrleitung nachgewiesen und von der Drahtregistrierapparatur registriert, so daß später eine graphische Darstellung von irgendwelchen Leckstellen möglich ist. Kleine ($200 \mu\text{C}$) ^{60}Co -Drähte, außerhalb der Rohrleitung in bestimmten Intervallen aufgestellt, dienen als Entfernungsmarkierungen. Dieser Apparat wurde für Rohrleitungen bis zu 20 km Länge mit Erfolg verwendet und wird derzeit modifiziert, um seinen Anwendungsbereich für Rohrleitungen bis zu 100 km zu erweitern (7).

Auch Lecks zwischen zwei von Flüssigkeiten durchströmten Systemen, z. B. Undichtigkeiten an Wärmeaustauschern, können mit Hilfe von Indikatoren quantitativ gemessen werden, da im Reaktionsgemisch Heizmittelbeimischungen in der Größenordnung von wenigen Promill noch leicht nachweisbar sind. Dichtigkeitsprüfungen mit Gasen wurden an Gummi durchgeführt, um z. B. die Durchlässigkeit des Gasmaskengummis für die verschiedenen Gase zu untersuchen.

C) Verfolgung von festen Stoffen

1. Die Bestimmung der Durchsatzgeschwindigkeit eines festen Gutes ist in der Technik oft von großer Bedeutung. Auch hier können Isotope erfolgreich an-

gewendet werden. Als Beispiele seien erwähnt: Durchsatzbestimmungen an Drehrohröfen in der Zementindustrie (14) sowie Kontrolle des Regenerierungskreislaufes von Crack-Katalysatoren in der Erdölindustrie (32).

2. Eine der weitestverbreiteten Anwendungen von isotopischen Spurenelementen in der Industrie besteht in der Messung der Gleichmäßigkeit, mit der kleine Beimengungen in industriellen Mischprozessen verteilt werden. Für Untersuchungen dieser Art werden kurzlebige Isotope wie ^{24}Na und ^{56}Mn verwendet, so daß die Aktivität auf eine unbeträchtliche Dosis abklingen kann, bevor das Material der Öffentlichkeit überlassen wird. Als Beispiel sei die Beimengung von Vitaminen in Viehfutter genannt. Dabei werden nur geringe Aktivitäten von 5 mC/to Material benötigt (7).

D) Leitisotope bei chemischen Prozessen

Der besondere Vorteil von Leitisotopen zur Kontrolle von Fabrikationsprozessen liegt darin, daß ihre Anwendung durch chemische Umsetzungen, hohe Temperaturen und hohe Drucke nicht beschränkt ist, und daß auch der Aggregatzustand ohne Belang ist, da ja von einem Leitisotop von vornherein vorausgesetzt wird, daß es sich mit dem Träger völlig ident verhält. Außerdem können die Aktivitätsmeßwerte oft unmittelbar zur automatischen Steuerung eines Prozesses herangezogen werden. Im folgenden seien dafür einige Beispiele angeführt:

1. In der Eisenindustrie hat man die Entschwefelung des Roheisens im Thomaskonverter unter Verwendung von ^{35}S untersucht. Dies ist ein Spezialfall des Problems der Verteilung in Schmelze und Schlacke, das für Leitisotope vielfältige Anwendung verspricht (8).

2. In der Glasindustrie ist es durch Zusatz von ^{24}Na , ^{32}P und ^{131}Ba gelungen, schwierige und sehr langsame Vorgänge in der Schmelze zu verfolgen, die sich mit anderen Mitteln einer Beobachtung entziehen (14) (33).

3. In der Textilindustrie hat man außer bei der noch später zu erwähnenden Ladungsabführung bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes der Viskose erfolgreich Isotope verwendet.

4. In der Seifenindustrie hat man Untersuchungen über Flotationsfähigkeit, Lösungsvermögen, Absorption usw. mit Radioindikatoren vereinfacht durchführen können (8).

5. In der Erdölindustrie ist die Anwendung von Isotopen besonders verbreitet. Sie erfolgte sowohl auf Probleme der Erdölförderung (34) als auch auf Probleme des Raffinerie- und Crackbetriebes (32) (35). Durch Neutronenbestrahlung und Analyse der sekundär entwickelten γ -Strahlung, deren Energie für das absorbierende Element charakteristisch ist, können z. B. öl- und salzwasserführende Bodenschichten unterschieden werden (14).

6. Allgemein kann die Absorption und Streuung von schnellen Neutronen, wie sie durch Po- α -Be- oder Ra- α -Be-Quellen gewonnen werden, zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes eines Mediums herangezogen werden, da diese Neutronen durch Stöße mit Wasserstoffkernen wesentlich stärker gebremst und gestreut werden als durch alle anderen Stoßprozesse (36). Praktisch kann man auf diese Weise auch den Wasser- bzw. Feuchtigkeitsgehalt verschiedener Materialien, vor allem aber von Bodenschichten, bestimmen (7).

Anwendung der Strahlungswirkung

Im letzten Abschnitt seien nun drei Anwendungsarten besprochen, bei denen man sich der Strahlung als solcher, in ihrer Wirkung auf die bestrahlte Materie bedient. Ein Registrieren und Messen der Strahlung ist hierbei nur noch sekundär zu Dosierungs-, Kontroll- und Schutzzwecken notwendig.

A) Ladungsabführung

Die ionisierende Wirkung der Strahlung auf Luft macht man sich zur Ladungsabführung zunutze. Bei der rollenden Herstellung und Verarbeitung von Textilien, Papier und Kunststoffen mit schlechter elektrischer Leitfähigkeit können, besonders bei geringer Luftfeuchtigkeit, Ladungerscheinungen auftreten, die unter Umständen zu gefährlichen Entladungen Anlaß geben. Durch Ionisierung des Luftraumes, der das geladene Gut umgibt, können diese Ladungerscheinungen verhindert bzw. entscheidend verringert werden (37). Als Strahlenquellen finden bandförmige α - oder β -Strahler wie Ra, ^{210}Po , ^{204}Tl , ^{90}Sr und ^{90}Y Verwendung. Die notwendige Aktivität wird mit Werten zwischen 0,1 und 0,5 mC/cm² angegeben (13).

Auch in die Kästen von chemischen Analysenwaagen hat man, um Fehler durch elektrostatische Aufladungerscheinungen zu vermeiden, kleine ^{204}Tl -Quellen mit Erfolg eingebaut (7).

B) Chemische Reaktionen

Ein großer Teil aller chemisch-technischen Prozesse benötigt zu seinem Ablauf die Zufuhr von Energie, um damit eine zwischen Anfangs- und Endzustand eventuell vorhandene Energiedifferenz zu decken oder um damit einen Reaktionsteilnehmer in den notwendigen aktivierten Zwischenzustand überzuführen. Der Einsatz von Druck und Temperatur zu diesem Zweck ist durchaus üblich und weit verbreitet, wogegen die Verwendung von Strahlungsenergie sich bis vor kurzem noch in sehr bescheidenem Rahmen gehalten hat, vor allem wohl deshalb, weil die bislang zur Verfügung stehenden Strahlungsarten wie UV- und Röntgenstrahlung den verschiedenen technischen oder wirtschaftlichen Ansprüchen nicht genügten. Der Einsatz von radioaktiven Strahlenquellen hat hier schon zu sehr positiven praktischen Ergebnissen geführt und es ist in der nächsten Zeit eine sehr weitgehende Entwicklung auf diesem Gebiet zu erwarten (38). Als Beispiel sei die Chlorierung von Benzol zu Hexa-

chlorcyklohexan genannt (39) (40). Diese Reaktion sowie die Chlorierung aromatischer Verbindungen im allgemeinen, die derzeit meist unter Einsatz von UV erfolgt, kann mit einer energiereichen γ -Strahlung (^{137}Cs oder ^{60}Co) unter Vermeidung der der UV-Verwendung anhaftenden Nachteile mindestens ebenso wirtschaftlich oder sogar noch wirtschaftlicher erfolgen. Eine entsprechende Anlage wird in Abb. 12 schematisch gezeigt.

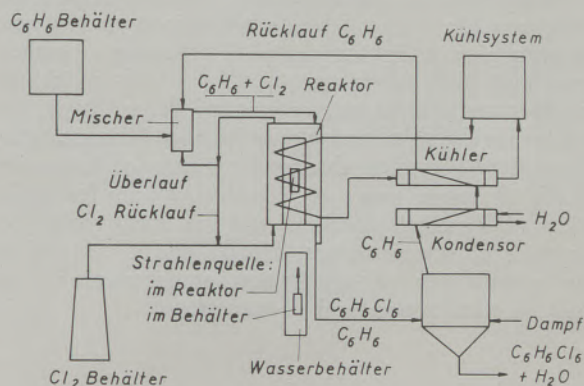


Abb. 12

Schema einer Hexachlorcyklohexan-Anlage mit radioaktiver Strahlenquelle (nach (40))

Die Einwirkung energiereicher Strahlung, vor allem korpuskularer (α , β , p , n , d), aber auch elektromagnetischer (γ) Natur kann zu wesentlichen Änderungen der Eigenschaften der bestrahlten Stoffe führen. Die primäre Wirkung der Strahlung liegt dabei neben der Lieferung von Energie in der Ionisierung von Atomen oder Molekülen, bzw. bei organischen Verbindungen in der Bildung von Radikalen. Die diesbezüglich im Rahmen von Werkstoffprüfungen durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß sich durch die Bestrahlung die Materialeigenschaften auch in einer erwünschten Richtung ändern können. So wurde z. B. bei der α -Bestrahlung von polykristallinem Material ein Ansteigen von Härte, Streckgrenze und Zugfestigkeit beobachtet (41). Unmittelbare technische Verwertungen dieser Vorgänge, die man heute meist unter dem Begriff „Strahlenchemie“ zusammen-

faßt, sind noch kaum bekannt. Auf einem Gebiet liegen jedoch schon zahlreiche Untersuchungen vor, nämlich auf dem Gebiet der Strahlenpolymerisation (42) und der Einwirkung von radioaktiver Strahlung auf Hochpolymere (43), die zu einer wesentlichen Verbesserung der Eigenschaften führen kann. Hier sei aber auf die ausführliche Darstellung von Kaindl (44) verwiesen.

C) Sterilisation und Konservierung

Auf dem Gebiete der Sterilisation und Konservierung von Nahrungsmitteln, pharmazeutischen Präparaten und Geweben mittels ionisierender Strahlen ist in den letzten Jahren besonders am Food-Technology Department des MIT sehr viel gearbeitet worden. Die erforderlichen Strahlenarten und -dosen sind für die meisten Lebensmittel bekannt und es gibt bereits einige praktische Anwendungen (45). Grundsätzlich lassen sich unabhängig vom Medium alle Arten von Mikroorganismen durch ionisierende Strahlen zerstören. Meist treten dabei aber noch unerwünschte Nebenerscheinungen, wie Änderungen im Gewebeaufbau, in Farbe, Geruch und Geschmack ein, so daß bis zur technischen Realisierung dieser Anwendungsmöglichkeit von Radioisotopen noch umfangreiche Versuchs- und Forschungsarbeiten nötig sein werden.

Die vor einiger Zeit in Harwell geschaffene Untersuchungsgruppe, deren Aufgabe es ist, neue Anwendungsgebiete und Möglichkeiten für die beim Reaktorbetrieb anfallenden Nebenprodukte zu suchen, hat im ersten Jahre ihres Bestehens mehr Anwendungsmöglichkeiten für starke Gamma-Strahler entdeckt, als in den nächsten zehn Jahren durch den Anfall an Abfallstoffen realisiert werden können und man hofft daher, einen Reaktor errichten zu können, der ausschließlich der Cobaltherzeugung dienen wird (46). Diese Tatsache beweist wohl am besten, wie sehr die technischen und industriellen Anwendungen von Isotopen erst am Anfang der Entwicklung stehen. In dem Maße, in dem die Produktion von Isotopen sowie die Wirtschaftlichkeit ihrer Erstellung zunehmen und die Industrie über mehr im Umgang mit Isotopen vertrauten Kräften verfügt, wird man den technischen Isotopenmethoden weitere Anwendungsbereiche erschließen.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über die bisher beschriebenen Möglichkeiten der Anwendung von Isotopen in Industrie und Technik gegeben. Die hauptsächlich verwendeten Radioelemente werden mit ihren wichtigsten Eigenschaften angeführt (Art und Energie der Strahlung, Halbwertszeit, Halbwertsdicke bzw. maximale Reichweite). Allgemeine Voraussetzungen für die technische Verwendung von Isotopen sowie die wesentlichen Charakteristika der verschiedenen Strahlungsmeß- und Registriermethoden werden diskutiert.

Die verschiedenen Anwendungsmethoden lassen sich etwa in drei Gruppen gliedern: das Radioelement

kann als Strahlenquelle oder als Leitisotop dienen oder es kann schließlich die Strahlungseinwirkung auf Materie ausgenützt werden. Zur ersten Gruppe zählen Materialprüfung, Radiographie, Dicken- und Dichtemessungen, Füllstands- und Verschleißmessungen und Ortung von Geländepunkten. Die zweite Gruppe umfaßt zunächst die Tracer- oder Indikatormethoden im engeren Sinne, bei denen sogenannte Leitisotope zur Verfolgung oder Aufklärung chemischer Prozesse eingesetzt werden. Im weiteren Sinne gehören hierher auch alle jene Methoden, die sich eines Isotopes zur Verfolgung der Bewegungen von

Gasen, Flüssigkeiten oder festen Gütern bedienen. In die dritte Gruppe lassen sich beispielsweise einordnen: Abführung elektrischer Ladung durch Ionisierung des Luftraumes, Nutzung der Strahlungsenergie zur Aktivierung chemischer Reaktionen und

Verbesserung von Werkstoffeigenschaften durch Bestrahlung. Schließlich wird auf die weite Anwendungsmöglichkeit von Isotopen auf dem Gebiet der Sterilisation und Konservierung verwiesen.

Summary

A survey concerning the possibilities of industrial application of isotopes is given. The radioelements mostly used and their most important properties are cited (kind of radiation, energie of radiation, half-life period, half-thickness or maximum range). General suppositions for industrial use of isotopes and the essential characteristics of the different methods of counting and dedecting of radiation are discussed.

The different methods of application may be divided into three groups: the radioelement can serve as source of radiation or as tracer or one can use the effect of radiation on materials. In the first group one finds testing of materials, radiography, measure-

ments of thickness and density, level control and measurements of deterioration. The second group comprises the tracer methods where isotopes are used to pursue or enlighten chemical processes. Furthermore one finds in this group all methods which use isotopes to control movements of gases, fluids and solids. To the third group may be added for example: disposal of electrical charges by means of ionisation of the air space, usage of radiation energie for activation of chemical reactions and for improvement of qualities of raw materials. Finally one is referred to the possibilities of application of isotopes in the field of sterilization and conservation.

Résumé

On donne un résumé des applications des radioisotopes dans l'industrie et dans la technique qu'on a citées jusqu'à l'instant. On indique les radio-isotopes principalement en usage avec leurs propriétés les plus importantes (genre et énergie du rayonnement, période, parcours maximum). On discute les suppositions générales pour l'application technique d'isotopes, ainsi que les caractéristiques principales des différentes méthodes d'enregistrement et de mesure du rayonnement.

On peut ranger les différentes méthodes d'application en trois categories, les radioélément peut servir comme source de rayonnement ou comme traceur, ou on peut user l'effet du rayonnement sur la matière. Dans la première catégorie on trouve l'exami-

nation du matériel, la radiographie, mesure d'épaisseur et de densité, mesure du degré de remplissage et du degré de détérioration. La seconde catégorie comprend en premier lieu l'usage des isotopes comme traceurs et indicateurs pour éclairer le mécanisme des réactions chimiques. En outre on y compte toutes les méthodes qui servent d'isotopes pour poursuivre le mouvement des gazes, des liquides et des solides. Dans la troisième catégorie on peut ranger: l'élimination des charges électriques par ionisation de l'espace aérien; l'usage de l'énergie du rayonnement pour l'activation des réactions chimiques et pour l'amélioration des différentes matières par irradiation. Finalement on indique les nombreuses possibilités d'application d'isotopes dans le domaine de stérilisation et conservation.

Literaturverzeichnis

1. Aebersold, P. C., Die Umschau 50 (1950) 685.
2. Kaindl, K., Z. österr. Ing. Arch. V. 1954, 109.
3. Broda, E., Hdb. der mikrochem. Methoden, 2. Bd., Wien 1955.
4. Fünfer, E., und H. Neuert, Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe 1954.
5. Berthold, R., O. Vaupel und N. von Wetterneck, Stahl und Eisen 72 (1952) 492.
6. Regler, F., Radex-Rundschau 1952, 166 u. 200.
7. Putman, J. L., Atompraxis 3 (1957) 55.
8. Montens, A., Atompraxis 1 (1955) 2.
9. Stäger, H., Techn. Mitt. 1952, Heft 2.
10. Kohn, A., Radioisotope Conference, London 1954, Vol. II, 68.
11. Berthold, R., A. Trost, VDI 93 (1951) 73.
12. Putman, J. L., S. Jefferson und J. F. Cameron, Radioisotope Conference, London 1954, Vol. II, 147.
13. Berthold, R., Atompraxis 2 (1956) 180.
14. Beckmann, R., Atompraxis 2 (1956) 446.
15. Bosch, J., Werkstatt-Technik und Maschinenbau 2 (1953) 66.
16. Fiebiger, A., Wochenblatt für Papierfabrikation 11, 1954.
17. Shaw, E. N., Radioisotope Conference, London 1954, Vol. II, 140.
18. Berthold, R., VDI 95 (1953) 207.
19. Fischmeister, V., Atompraxis 2 (1956) 113.
20. Berthold, R., und A. Trost, Chemiker-Ztg. 78 (1954) 729.
21. Berthold, R., und A. Trost, Chemiker-Ztg. 78 (1954) 759.
22. Trost, A., Erdöl und Kohle 7 (1954) 302.
23. Colding, B., und L. G. Erwall, Radioisotope Conference, London 1954, Vol. II, 181.
24. Kattwinkel, Fortschritt. Fertigung und moderne Werkzeugmaschinen, hgg. H. Opitz, Essen 1954.
25. Borsoff, Cook und Otvos, Nucleonics 10 (1952) 10.
26. Putman, J. L., u. Mitarbeiter, AERE Report No. 1/R. (1954). 1567.
27. Montens, A., Städtehygiene 1954, 249.
28. Scott, D. B., Nucleonics 9 (1951).

29. Berthold, R., *Maschinenschäden* 25 (1952) 68.
30. Beatty, K. O., J. K. Ferrel und F. M. Richardson, *A/Conf.* 8/P/148.
31. Montens, A., *Die Wasserwirtschaft* 44 (1953) 63.
32. Hull, D. E., *Nucleonics* 13 (1955) 18.
33. Sauerwein, K., *Technische Mitteilungen* 1954, 262.
34. Watkins, J. W., und H. N. Dunning, *A/Conf.* 8/P/161.
35. McMahon, R. E., *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 844.
36. Church, G. R., und D. B. Smith, *AERE Report No. 1/R.* (1954) 1407.
37. Henry, P. S. H., *J. Appl. Phys. Suppl.* 2 (1953) 78.
38. Mayr, H. H., *Atompraxis* 2 (1956) 39.
39. Harmer, D. E., L. C. Anderson und J. J. Martin, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 50 (1954) 253.
40. Anderson, L. C., B. G. Bray und J. J. Martin, *A/Conf.* 8/P/168.
41. Schmid, E., und K. Lintner, *Z. Metallkunde* 46 (1955) 71.
42. Anderson, L. C., und J. J. Martin, *Modern Plastics*, März 1955, 94.
43. Charlesby, A., *A/Conf.* 8/P/465.
44. Kaindl, K., *Österr. Chem. Z.* 56 (1955) 164.
45. Graul, E. H., *Atompraxis* 1 (1955) 20.
46. Seligman, H., *Atompraxis* 2 (1956) 440.

Wachstum und Eigenschaften von Metallfäden

Von F. Blaha, Wien

(Übersicht über Wachstumserscheinungen von Metallfäden; besondere mechanische Eigenschaften von Whiskern; Theorien zur Entstehung der Fäden; Deutung der Festigkeitseigenschaften nach Kristallmodell.)

(Survey regarding the phenomenae of growth of metal filaments; mechanical peculiarities of whiskers; theories about the manner of origin of these filaments; interpretation of the mechanical properties according to crystal model.)

(Résumé sur les phénomènes de croissance des filaments métalliques; caractéristiques mécaniques particulières des whiskers; les théories sur la naissance de ces filaments; interprétation des caractéristiques mécaniques suivant le modèle cristallin.)

In den letzten Jahren haben Einkristall-Metallfäden von nur einigen Mikron Durchmesser die besondere Aufmerksamkeit der Metallphysiker erregt. Es stellte sich nämlich heraus, daß diese dünnen Fäden — im Englischen Whisker genannt — häufig neben anderen interessanten Eigenschaften eine enorme Festigkeit besitzen; so wurde beispielsweise im Falle von Eisen eine Zugfestigkeit von 1340 kp/mm^2 gemessen. Ein solches Verhalten war bis dahin noch bei keinem makroskopischen Metallkristall gefunden worden, und es liegt die Vermutung nahe, daß diese dünnen Fäden Festkörper sind, die dem Idealkristall sehr nahe kommen. Eine praktische Auswertung dieser Eigenschaften liegt zwar noch keineswegs auf der Hand, aber trotzdem besitzen diese Whisker auch jetzt schon nicht nur akademisches Interesse, denn gerade von der Praxis her traten sie — allerdings unerwünschterweise — zuerst in Erscheinung.

An und für sich ist fadenförmiges Wachstum von Metallen seit über 200 Jahren bekannt (1) (2); damals war das Interesse vor allem der Frage zugewandt, ob dieses Metallwachstum mit dem pflanzlichen Wachstum in enger Beziehung stehe. Im Laufe der Zeit begann man allmählich zwischen rein fadenförmigem und dendritischem Wachstum zu unterscheiden. Im vorliegenden Bericht sollen unter Fäden Gebilde zu verstehen sein, die in einer Dimension sehr viel länger sind als in den übrigen, ganz gleich, ob sie nun gerade oder gekrümmt sind und ohne Rücksicht auf die Gestalt des Querschnittes, nur dendritisches Wachstum im engeren Sinn, also Verzweigungen selbst, sollen ausgeschlossen sein. Während sich ältere Berichte über dergestaltige Wachstumserscheinungen in erster Linie mit dem Ausblühen von Chemikalien und ähnlichem befassen (3) (4) (5), erschien im Vorjahr der erste zusammenfassende Bericht über Metallfäden (6), der jedoch infolge der neuesten Versuchsergebnisse über die eingangs erwähnten Whisker schon teilweise als überholt gelten kann.

Da die Zusammenhänge und Ursachen für faden- und haarförmiges Wachstum heute noch in keinem Fall als völlig geklärt gelten können, ist es vielleicht nicht unzumutbar, sowohl von den altbekannten Ergebnissen als auch von den neuesten Forschungen gemeinsam zu berichten, insbesondere, da die äußeren Erscheinungsformen gelegentlich recht ähnlich sind

und möglicherweise manchen gemeinsamen Ursprung haben.

Fadenförmiges Wachstum von Metallen

Silber- und Kupferfäden, die auf Mineralien und Schlacken vorkommen, riefen nachweislich schon 1720 das Interesse der Naturforscher hervor. Haarsilber, wie man diese Ag-Fäden auch nennt, kommt z. B. auf Argentit Ag_2S , Proustit $3 \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ und verwandten Mineralien vor (Abb. 1 bringt ein Beispiel hierfür) und erreicht Längen bis zu 15 cm. Haarkupfer kommt in ähnlichen Dimensionen auf Kupfererzen vor, die im wesentlichen aus Cu_2S bestehen. Im 18. Jahrhundert kam man auch bereits darauf, daß bei Erwärmung an der Luft Argentit Haarsilberfäden treibt (2), und dieser Umstand gab vor allem zu lebhaften Diskussionen Anlaß, ob dieses Haarwachstum nicht eigentlich biologisch-pflanzlichen Ursprunges sei. Seither haben sich viele Arbeiten mit diesen Wachstumserscheinungen befaßt (vgl. (6)), und man kann die heute bekannten experimentellen Umstände, unter denen Haarsilber erhalten werden kann, dahingehend zusammenfassen, daß es sich an Silber-sulfid durch Erhitzen (bei 200 bis 500°C) bei Luftzutritt oder in CO_2 , H_2 beziehungsweise Wasserdampf bildet. Hierbei geht das Wachstum von der Basis aus und die Muttersubstanz erleidet während des Haarwachstums keine sichtbare Formveränderung. Auch bei Silberselenid und -tellurid wird von Haarsilber berichtet, das unter Wasserstoffzutritt bei 440°C an der Oberfläche wächst.

Für Haarkupfer werden ähnliche Bedingungen angegeben. Manchmal wird hier jedoch erwähnt, daß erst nach Umschmelzen des Kupfersulfids, also aus der Kupfersulfidschlacke solche Haare wuchsen. Außerdem sollen auch Silber- und Goldtelluride (8) sowie Doppelsulfide von Kupfer und Silber wirksam sein.

Was die Gestalt dieser Fäden anlangt, sind sie im allgemeinen gekrümmt, an der Basis dicker, im Querschnitt polygonal oder rund und häufig tritt eine Gruppenbildung auf, die manchmal die Form von Knäueln annimmt. Kohlschütter (7) berichtet, daß man um so längere Fäden erhält, je langsamer die Reduktion vor sich geht; bei höherer Temperatur werden sie kurz und dicker, gelegentlich kommt es dann auch zu einer Krustenbildung. Freies Ag im

Innern von Silbersulfid scheint das Haarwachstum zu behindern (es dürfte nämlich innere Wachstumskerne liefern, an denen sich das reduzierte Ag anlagert), an der Oberfläche hingegen wirkt es förderlich, ja das Haarwachstum kann sogar durch äußeren Kontakt mit Silber angeregt werden (5). Hier an der Oberfläche ist auch bei gasförmiger Reduktion in erster Linie die Kernbildung zu erwarten, wenn im Innern des Sulfides kein freies Ag vorhanden ist. Kohlschütter meint, freier Schwefel im Innern begünstigt das Haarwachstum, da er mit dem freien

tung parallel zur Längsachse liegt, daß diese Textur aber bei 900 °C verschwindet (9). Dies ist nicht überraschend, da hier bereits mit starkem Kornwachstum zu rechnen ist. In diesem Sinne ist es auch verständlich, daß natürliches Haarsilber oft viele andere Orientierungen aufweist, da dessen Entstehung viele Jahrhunderttausende zurückreichen kann.

Im Laboratorium hergestelltes Haarkupfer ergibt verschiedene Vorzugsrichtungen, darunter [310], [112] und [722] (es sei erwähnt, daß die beiden letztgenannten normal zur Richtung dichtester Packungen



Abb. 1

Natürliches Haarsilber (Vergr. 2x)

Silber reagiert, das sonst als innerer Kern wirken würde.

Ganz ähnliches gilt auch für Kupfer. Die Ursache, warum einige Kupfersulfide erst nach Schmelzen ein Haarwachstum zeigen, wird damit in Zusammenhang gebracht, daß beim Schmelzvorgang freies Cu entfernt wird, das sonst als innerer Kern fungieren würde.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang ein Experiment, das von Beutell (8) erstmalig angegeben wurde. Bringt man auf einer Glaswand eine Silberkugel (5 mm Durchmesser) auf, die man mit einer Schicht Sulfid überziehen läßt und erhitzt diese Anordnung im Vakuum, so wachsen Silberfäden an der Oberfläche, während gleichzeitig im Innern des Silberkügelchens dort, wo es die Glaswand berührt, ein Hohlraum entsteht. Es findet also ein Transport von Silber durch die Sulfidschicht statt. Überdies zeigt sich, daß bevorzugtes Wachstum der Fäden an den kühleren Stellen erfolgt. Diese Versuche wurden von Kohlschütter bestätigt (7).

Röntgenuntersuchungen über Haarsilber liegen in größerer Zahl vor. Es zeigt sich, daß die [112]-Richtung

liegen); dagegen weist Natur-Haarkupfer meist eine sehr ausgeprägte $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zur Achse auf.

Bei Halogeniden wird ebenfalls von einem Durchwachsen durch eine Deckschicht berichtet. Silber wächst durch eine Silberjodidschicht bei 400 °C mit einer Geschwindigkeit von 10^{-5} cm/sec, etwas langsamer durch Silberbromid- und Silberchloridschichten. Hier konnte eine kristallographische Vorzugsorientierung nicht festgestellt werden, vielmehr sind die Fäden häufig polykristallin.

Silberbromid hat natürlich ein besonderes Interesse vom photochemischen Standpunkt. Der Entwicklungsvorgang, bei dem bekanntlich Ag freigesetzt wird, ist stark von der Art des Entwicklers abhängig. Bei Verwendung von Amidol, Metol, Hydrochinon und anderen mehr, kommt es zur Bildung fadenförmiger, verknäuelter Kristallkonglomerate. Für deren Entstehung existiert auch bereits eine Theorie von Keith und Mitchell (10), die eine Weiterentwicklung der Theorie von Mott und Guerny (11) über die photochemische Reduktion von AgBr darstellt,

doch soll darauf nicht eingegangen werden, ebenso wie auch das Wachstum aus wäßrigen Lösungen und die zahlreichen Erscheinungen fadenförmiger Elektrolytenabscheidung — die besonders ausgeprägt bei niedrigen Stromdichten zur Ausbildung gelangen — wegen ihrer Komplexität hier zu weit führen würden (vgl. (12) (13) (14)).

Die Reduktion von Silberchlorid in Wasserstoff bei 550 °C gibt feine, gerade Silberfäden, die manchmal kapillar sind, polygonalen Querschnitt haben und aus dem Dampf wachsen. Diese Reduktionsmethode, von der schon vor 80 Jahren erstmalig

dimensionale Kristallkeimbildung im Sinne der Kossel-Stranskischen Theorie erforderlich ist (17).

Das Wachstum aus dem reinen Dampf des betreffenden Metalles erbringt in vielen Fällen ebenfalls Whisker, wenn bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden — vor allem darf wieder die Übersättigung nicht zu groß sein. Es wird zum Beispiel von Ag-Fäden berichtet (18), die auf festem Silber aufwachsen, Längen von einigen Millimetern hatten und dadurch ausgezeichnet waren, daß die kristallographische [110]-Richtung parallel zur Nadel- oder Fadenachse lag.



Abb. 2

Fe-Whisker, hergestellt durch Reduktion von Eisenbromid bei 710 °C (S. S. Brenner) (Vergr. 6x)

berichtet wurde (15), ist in neuerer Zeit von Brenner (16) zur Herstellung dünnster Metallfäden von Ag, Fe, Cu, Ni, Co, Pt und Au aus ihren Salzen mit Erfolg wieder aufgegriffen worden (siehe Abb. 2). Besonders das Wachstum von Cu-Fäden aus Kupferjodid wurde zwischen 430 und 850 °C näher untersucht. Es ergab sich, daß zuerst Kupferpartikel mit oktaederförmiger Gestalt entstehen, dann wachsen die Fäden, und zwar in Dicken von 1 bis 200 μ . Bei höherer Temperatur sind sie dicker, nach längerem Verweilen bei niedriger Temperatur zeigt sich eine Tendenz der Fäden in einer zweiten Dimension auszuwachsen, so daß klingenartige Gebilde entstehen. Es handelt sich durchwegs um Einkristalle mit folgenden Achsen parallel zur Fadenlängsrichtung: [111], [110], seltener [100]. Breitseiten der Klingen sind stets (110)-Ebenen. Die Wachstumsgeschwindigkeit liegt zwischen 4 und 20 μ /sec, das Wachstum geht eindeutig von der Spitze aus. Die Übersättigung nahe der Oberfläche der Fäden (oder Whisker) ist sehr hoch — 10^3 wird angegeben —, andererseits darf sie aber wohl nicht größer sein als für eine zwei-

Schöne Fäden von Quecksilber erhält man, wenn es bei -50 °C und $6 \cdot 10^{-6}$ Torr an den Glaswänden eines Gefäßes kondensiert. So erhaltene Kristalle haben nach Sears (19) eine Dicke von $6 \cdot 10^{-6}$ mm und zittern fortwährend unter dem Einfluß der Brown'schen Bewegung. Das Wachstum geht überraschend schnell im Verhältnis zum Dampfdruck und damit der Auftreffwahrscheinlichkeit von Hg-Atomen; offensichtlich spielt hier die Oberflächendiffusion entscheidend mit, wie man ja seit den Versuchen von Volmer (17) weiß.

Coleman und Sears (20) berichten über Zinkhärchen bis zu 2 cm Länge und 2 μ Dicke, die aus dem Dampf in einem Temperaturgradienten erhalten wurden: es scheint also nicht auf die Methode anzukommen, wie die für das Wachstum notwendige Übersättigung erreicht wird.

Kupferfäden wachsen bis zu Zehntelmillimeter Länge auf handelsüblichem reinem Kupferblech an den Kanten, wenn das Kupfer einem thermischen Behandlungszyklus unterworfen wird: 24 Stunden

Aufheizen bis auf 850 °C, dann 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und schließlich 24 Stunden Zeit zum Abkühlen (21). Daß sich auch beim Gießen in Lunkern Cu-Fäden bilden können, wurde schon von mehreren Autoren vermerkt.

Schließlich wären vielleicht auch noch Silicium-Fäden zu nennen, die sich aus dem Dampf bilden, wenn Zn mit verdünnter SiCl_4 bei 800 bis 1000 °C reagiert. Es handelt sich meist um 10^{-4} cm dicke Einkristallfäden mit Richtung [111] entlang der Fadenachse (22).

Damit wären wohl in groben Zügen die wichtigsten Arten fadenförmigen Wachstums aufgezählt, soweit sie auf vorwiegend thermischer beziehungsweise chemischer Basis beruhen.

Tabelle 1

Proben, die innerhalb von 2 Jahren Whisker zeigten (nach Compton, Mendizza und Arnold (23))

Material	Relative Feuchtigkeit	
	etwa 35 %	etwa 90 %
Stahlblech, Überzugdicke	0,0013 mm	Cd Zn ⁺ Sn Cd ⁺ Ag ⁺
	0,005 mm	Cd Zn ⁺ Sn Zn ⁺ Ag ⁺
	0,013 mm	Cd ⁺ Zn ⁺ Cu ⁺ Sn ⁺ Ag ⁺ Sn ⁺ Zn ⁺ Ag ⁺
Metall selbst	Cu ⁺ Ag ⁺	Sn ⁺ Zn ⁺ Ag ⁺

* nur bei Anwesenheit von organischen Verunreinigungen (bei Cu und Ag Hartgummi)

Auf eine recht unliebsame Weise machte sich eine bis dahin nicht bekannte oder zumindest nicht beachtete Art des Metallfadenwachstums in der Praxis vor etwa zehn Jahren bemerkbar. Es traten nämlich in größerem Maße Schäden bei Kondensatoren und auch Überseekabeln auf. Beschwerden vom Verbraucher besagten stets, daß die Kondensatoren irgendwo einen Kurzschluß haben müßten. Nach Rückstellung ins Herstellungswerk konnte häufig nichts gefunden werden bis man schließlich darauf kam, daß die kritischen Luftspalte von winzigen Metallfäden überbrückt waren, die beim Rücktransport oft gebrochen oder verschoben worden waren, so daß deshalb die Reklamationen unberechtigt schienen. Man beobachtete, daß die Whisker besonders dort gut wuchsen, wo Cadmium auf Stahlblech sehr dünn, unregelmäßig aufgetragen und verunreinigt war.

Compton, Mendizza und Arnold (23) untersuchten systematisch, unter welchen Bedingungen diese Fäden oder Whisker zustande kamen, wenn das Metall sich selbst überlassen war. Die Proben waren auf Glasständen untergebracht, die Temperaturen betrug 25 bis 45 °C. Eine diesbezügliche Übersicht bringt

Tabelle 1. Bemerkenswert ist die fördernde Wirkung von Schwefel (Hartgummi).

Analysen ergaben, daß die Fäden rein metallisch sind — ein Umstand, der anfänglich angezweifelt wurde. Zinkfäden wachsen meist normal zur Oberfläche, sind biegsam und erreichen Längen bis zu einem Zentimeter. Sie sind ziemlich gleichmäßig $2 \cdot 10^{-4}$ cm dick, meist jedoch nicht rund, sondern besitzen longitudinale Facetten. Röntgenuntersuchungen zeigen, daß Zn- und Cd-Fäden Einkristalle sind, mit der c-Achse parallel zur Fadenlänge.

Kupfer- und Silberfäden, die nur in Gegenwart von Schwefel-(Hartgummi-)Verunreinigung wuchsen, sahen wesentlich anders aus: sie waren oft dendritisch oder bestanden aus konischen Nadeln und waren überdies sehr steif.

Für Zinn liegt eine Reihe von Beobachtungen anderer Autoren vor. So zeigten elektronenoptische Aufnahmen eines Whiskers in verschiedenen zeitlich aufeinander folgenden Stadien, daß das Wachstum offenbar von der Basis ausgeht, denn zufällige Unregelmäßigkeiten an der Spitze des Whiskers bleiben beim Wachstum erhalten (24). Als Durchmesser der Whisker wird bei Sn $2 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-6}$ cm angegeben; meist sind sie gerade, aber auch gekrümmte Exemplare kommen vor, die stark an die Typen von Haarsilber erinnern. In neuester Zeit wird auch berichtet, daß Zinn-Whisker nicht selten im Innern teilweise hohl sind (25).

Fisher, Darken und Carroll (26) fanden als neues Faktum, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Zinnfäden, die sich an den Kanten verzinnter Eisenbleche bilden, stark durch einen Preßdruck gesteigert werden konnte. Hierbei ergaben sich folgende Beobachtungsmerkmale: Manchmal — aber nicht immer — gibt es eine Inkubationszeit, bis das Wachstum plötzlich einsetzt. Es beginnt mit einer Periode schnellen, ziemlich konstanten Wachstums, dann folgt ein plötzlicher Übergang zu einer viel langsameren Wachstumsgeschwindigkeit. Ferner wurde festgestellt:

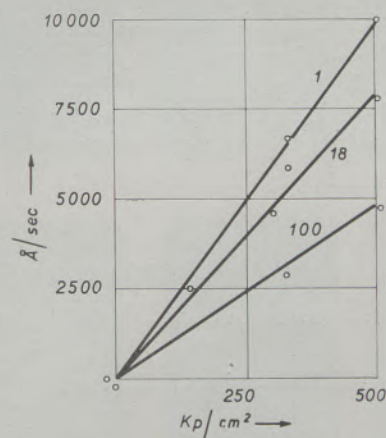


Abb. 3

Einfluß des Druckes auf die Wachstumsgeschwindigkeit von Sn-Whiskern (nach (26)). Die Ziffern bei den Geraden bedeuten die Anzahl der Whisker mit der betreffenden Wachstumsgeschwindigkeit

Je höher der Druck, um so größer ist die Wachstumsgeschwindigkeit und um so kürzer die Periode raschen Wachstums. Die Länge des Whiskers am Ende der raschen Wachstumsperiode wird vom Druck kaum beeinflusst. Die meisten Whisker sind gerade; bei spiralförmig vieleckigen glaubt man aus den auftretenden Winkeln auf Zwillingsbildungen schließen zu können (27). Die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Druckes ergab das in Abb. 3 gezeigte Diagramm.

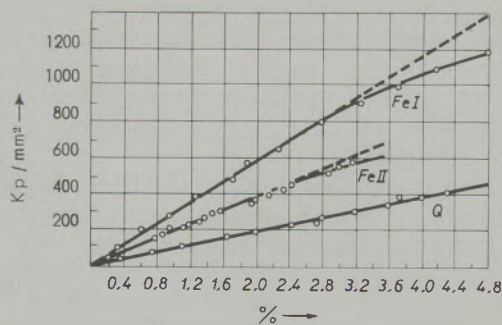


Abb. 4

Spannungs-Dehnungskurven zweier verschieden orientierter Fe-Whisker und vergleichsweise eines Quarzfadens. Durchmesser der Fäden: Fe I = 1,6 μ , Fe II = 3,8 μ , Q = 4,3 μ (nach (31))

Beim größten Druck von etwa 500 kp/cm² entspricht dies 4 mm/h im Vergleich zu einigen mm/Jahr bei spontanem Wachstum (alles bei Raumtemperatur).

Herring und Galt (28) waren die ersten, die die mechanischen Eigenschaften spontan gewachsener Metallfäden untersuchten. Sie bogen Zinn-Whisker mit sehr gleichmäßigem Durchmesser ($1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ cm) um sehr dünne Drähte. Die Fäden zeigten dabei ein elastisches und plastisches Verhalten, das fast einem Idealkristall gleichkommt. Die Streckgrenze von massivem (im Gegensatz zu fadenförmigem) Zinn gibt man meist mit etwa 0,15 kp/mm² an (32), wobei ein Abgleiten bei 10^{-4} (= 0,01 %) erfolgt; die Kriechgeschwindigkeit liegt bei $2 \cdot 10^{-8}$ /sec. für 0,1 kp/mm². Im Gegensatz dazu erlaubten Whisker plastische Maximaldehnungen von mehr als 10^{-2} (das heißt also, die Streckgrenze liegt über 1 %) und die Kriechgeschwindigkeit wurde mit $5 \cdot 10^{-10}$ für größenordnungsmäßig 10 kp/mm² gefunden. Maxi-

male Biegedehnungen von 2 bis 3 % verursachten eine plötzliche Dauerverbiegung, wobei jedoch der Whisker noch immer eine beträchtliche Stärke an der Biegestelle hatte. Über ähnliche Versuchsergebnisse wurde auch bei Fe- und Si-Whiskern berichtet (29) (30).

Noch eindrucksvoller in dieser Hinsicht sind die Ergebnisse von Dehnungsversuchen an Fe- und Cu-Fäden, die kürzlich Brenner (31) veröffentlichte. Die Fäden wurden mittels Reduktion aus ihren Halogeniden gewonnen und in einer eigens konstruierten Mikrodehnungsmaschine in inerter Atmosphäre untersucht. Es stellte sich heraus, daß die dünnsten Whisker erstaunlich große Spannungen aushalten, bevor sie reißen. Das Reißen selbst geht bei Fe plötzlich ohne vorher sichtbare plastische Deformation vor sich. Die beiden abgerissenen Teile ringeln sich

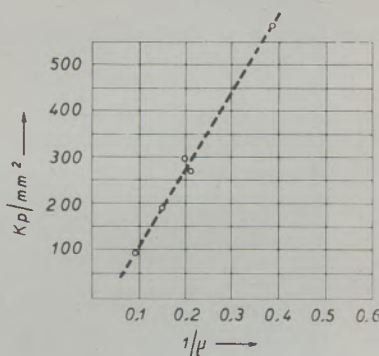


Abb. 5

Stärke von Fe-Whiskern als Funktion ihres reziproken mittleren Durchmessers (nach (31))

häufig irgendwie ein, manchmal erscheinen die Enden dann an der Reißstelle auch eingeschnürt. Cu zeigt hingegen eine, wenn auch geringe plastische Deformation, und Ag eine beträchtliche. Die Tabelle 2 bringt einige Anhaltspunkte für die stärksten bisher untersuchten Whisker. Die angegebenen Werte sprechen wohl für sich selbst. Das Diagramm 4 bringt die Spannung gegen die Dehnung für zwei verschieden orientierte Fe-Kristalle und zum Vergleich einen Quarzfaden von 4,3 μ Durchmesser. Wie schon erwähnt, sind die dünnsten Fäden die stärksten; ver-

Tabelle 2

Stärke einiger Whisker (nach Brenner (31))

Material	Fadenachse parallel zu	Durchmesser in μ	Maximale Spannung	Maximale Schubsp.	Vergleichsweise (32) für massives Material	
			(alles in kp/mm ²)		krit. Schubspannung	äußerste Spannung (Zugfestigkeit)
Fe	[111]	1,6	1340	364	4,5	16 — 23
Cu	[111]	1,25	300	82	0,1	13 — 35
Ag	[100]	3,8	176	72	0,06	

sucht man die Reißstärke der Whisker gegen ihren reziproken Durchmesser aufzutragen, so zeigen sich zwar beträchtliche Streuungen, immerhin ergeben sich aber aus Mittelwerten Kurven, wie sie die beiden nächsten Abb. 5 und 6 erkennen lassen.

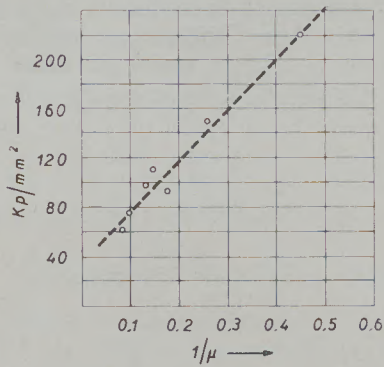


Abb. 6

Stärke von Cu-Whiskern als Funktion ihres reziproken mittleren Durchmessers (nach (31))

Brenner berichtet, daß die Fäden gegen äußere Störungen recht anfällig sind, also zum Beispiel gegen von Anfang an vorhandene Oberflächenfehler wie Löcher, Verzweigungen, Korrosionsflecken und dergleichen. Hingegen sollen kontinuierliche Oxydfilme, wie sie durch Erhitzen an der Luft bei 100 bis 150 °C entstehen, nach seinen Angaben die Festigkeit nicht wesentlich ändern.

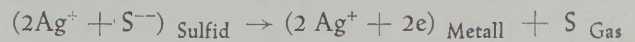
Eine weitere, recht bemerkenswerte Eigenschaft von Cu-Whiskern soll die Bildfolge der nächsten Abb. 7 illustrieren (33). Ein Cu-Whisker wird zuerst in Schleifenform gebogen (a), dann wieder freigegeben: er streckt sich völlig in seine ursprüngliche Form (b). Nun wird er geknickt (c), dann für zehn Minuten bei 1015 °C getempert: dabei streckt er sich neuerlich wieder so weit als ob er nie geknickt worden wäre (d). Das kann man öfter wiederholen (e, f).

Zum Mechanismus der Fadenbildung

Um wieder mit Silbersulfid zu beginnen, wäre zunächst festzustellen, daß es keinen Hinweis gibt, daß das fadenförmige Wachstum unmittelbar kristallographisch mit dem Sulfidgitter verknüpft ist. Ein entscheidender Faktor dürfte aber in den elektrochemischen Eigenschaften des Sulfides liegen. Silbersulfid ist ein Halbleiter und nach den Experimenten von Wagner (34) sowohl ein Elektronen- als auch Ionenleiter, letzteres allerdings nur in geringem Ausmaße, wobei das Ag-Ion sehr beweglich, das S-Ion aber relativ unbeweglich ist und die Leitfähigkeit vom Verhältnis Ag/S abhängt. Bei Temperaturen über 180 °C, wo die α -Phase stabil ist, ist ein Ag-Überschuß gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis vorhanden, wenn das Sulfid in Kontakt mit Ag steht (35) (36). Neuere Experimente und Rechnungen von Wagner ergaben, daß der Koeffizient der Zwischendiffusion von Ag^+ in Ag_2S mehr als tausendmal so groß ist als der der Selbstdiffusion. Das ist

ein außergewöhnlicher Fall, wie er unter anderen noch bei Kupfersulfid, -selenid und -tellurid angetroffen wird.

Für das Wachstum von Haarsilber und -kupfer gibt es mehrere Theorien oder besser gesagt Hypothesen, von denen hier nur die von Kohlschütter und Wagner angeführt sei, da sie derzeit wohl an erster Stelle stehen dürfte. Als treibende Kraft wird hier die Reduktion



angenommen. Wagners Argumente sind nun etwa so (37) (38): Infolge der Beseitigung von S von der Oberfläche (Reduktion) bleiben Ag-Ionen und Elektronen im Überschuß zurück, die im Sulfid wandern bis sie sich an einen Metallkern anlagern können. Sind keine inneren Kerne vorhanden, so wird das Ag an der Oberfläche gebildet (wobei dieser Vorgang eventuell durch Spuren von an der Oberfläche der Probe photochemisch reduziertem Ag unterstützt wird). Hierbei kommt es automatisch zum Basiswachstum, weil die allermeisten Ionen aus dem Inneren zugeführt werden und der Kern ausgestoßen wird. (Dabei geht automatisch die hohe Zwischendiffusion von Ag in Ag_2S mit variabler Zusammensetzung ein.) Als Ursache für die Fadenförmigkeit des Wachstums wird noch die Hypothese einer Steifheit des S-Gitters herangezogen: Zu einem Ausstoßen des Kernes soll es deshalb kommen, weil die Steifheit der Oberflächenschichten laterales Wachstum einschränkt und so ein Metallfaden entsteht. Diese Steifheit, die man mit dem hohen Schmelzpunkt des Ag_2S plausibel zu machen versucht, soll auch die Ursache sein, weswegen sich die äußere Gestalt des Sulfides nicht ändert, sondern sich Hohl-

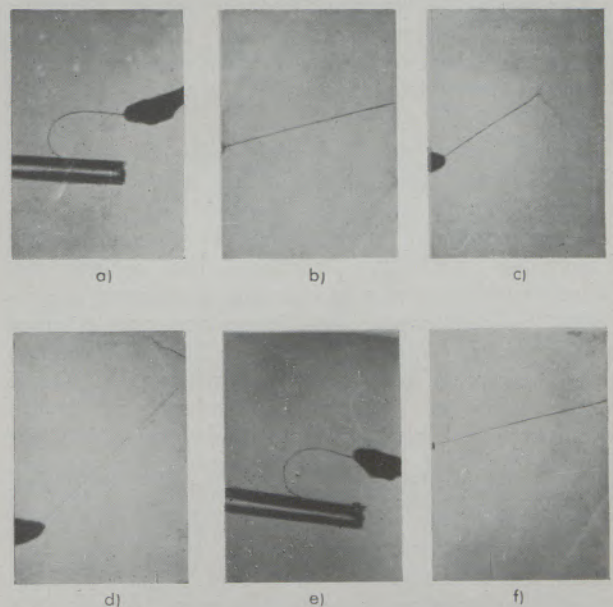


Abb. 7

Deformation und Erholung eines Cu-Whiskers von $2.5 \pm 0.5 \mu$ Durchmesser. Siehe Text (nach (33))

räume während der Reaktion bilden; die Krustenbildung bei höherer Temperatur soll auf ein „Weichwerden“ des S-Gitters zurückgehen. Im übrigen kann auch die Wanderung von S-Ionen, die an der Oberfläche adsorbiert sind, bis sie in die Gasphase gehen, zur Behinderung lateralen Wachstums beitragen.

Die bevorzugte Metallfadenbildung am kälteren Ende von Silber-, Kupfersulfid und anderen mehr, ließe sich auf Grund einer Thermodiffusion im Festkörper deuten (6) (39). Die Diffusion von Ag unter dem Einfluß eines Temperaturgradienten bewirkt eine Beschleunigung der Haarbildung am kälteren Ende. Bei streng isothermen Bedingungen erscheint der Ag-Transport schwerer erklärbar (es müßte wohl ein Konzentrationsgradient vorhanden sein). Das Wachstum von Cu-Härchen in einem Ofen dürfte vielleicht auch mit einem Temperaturgradienten zusammenhängen oder aber auf einen der im folgenden besprochenen Mechanismen für Fadenwachstum zurückgehen.

Für das Wachstum der Metallfäden aus dem Dampf ebenso wie bei der Reduktion von Halogeniden wird als entscheidender Wachstumsmechanismus eine Schraubenversetzung im Grundmaterial angenommen, die während des Wachstums immer erhalten bleibt (19). Aus der übersättigten Dampfatosphäre findet in der Umgebung der Schraubenversetzung Kondensation statt, wobei die absorbierten Atome bei ihrer Oberflächenwanderung leicht im zentralen Teil der Schraubenversetzung eingebaut werden können. Es findet also Spitzenwachstum statt, wie sich an Hand von Aufnahmen nachweisen läßt. Wenn auch, wie schon erwähnt, die durchschnittliche Übersättigung nicht so groß sein darf, daß zweidimensionale Keimbildung einsetzt, so ist sie doch offensichtlich nahe der Oberfläche des Whiskers sehr hoch. Hier sind noch einige Dinge nicht geklärt, insbesondere auch im Falle der Reduktion die Rolle der Fremdgase, die wahrscheinlich wesentlich mitbeteiligt sind (42).

Die bisher bekannten Theorien für die Deutung spontanen Fadenwachstums bei Raumtemperatur ziehen alle den Versetzungsmechanismus heran, der heute in der Kristallphysik überall sehr im Vordergrund zu stehen scheint.

Zuerst nahm man an, daß jeder Whisker eine Schraubenversetzung entlang seiner Achse hätte. Die treibende Kraft sollte die Verminderung der Versetzungsenergie im Innern durch das Einwandern von Leerstellen von der Oberfläche her entlang der Schraubenversetzung sein, um hier bestimmte Atomreihen zu eliminieren. Der Gegenstrom von Atomen auf demselben Weg nach außen sollte das Wachstum des Whiskers an der Oberfläche bewirken. Die Atome sollten also im Zentrum des Fadens nach außen wandern und sich an der Spitze anlagern (42). Diese Theorie ist jetzt durch eine andere ersetzt worden, weil derartige Fäden, wie schon erwähnt, offenkundig von der Basis aus wachsen. Nach Eshelby und Frank soll nun die Oxydation der neu gebildeten Oberfläche die entscheidende Kraft sein, die einer negativen Oberflächenspannung gleichkommt. Eshelby (43) sagt, daß diese Oberflächenspannungskräfte auf einem kleinen Buckel der Oberfläche gerade die richtigen Eigenschaften haben — nämlich einen zentralen Zug

umgeben von einem peripheren Druck —, um in der Mitte des Buckels ein „Drahtziehen“ nach den Vorstellungen des plastischen Fließens zu bewirken (siehe Abb. 8). Es wird eine Frank-Read-Quelle der Länge 1 parallel zur Oberfläche im Abstand 1 unter dem Buckel angenommen. Die Spannungen veranlassen die Quelle, Versetzungen loszulassen, die nach Erreichen einer kritischen Größe unter Mithilfe von Bildkräften vertikal gleiten und auf diese Weise Atomlage für Atomlage zur Basis des Buckels hinzu-

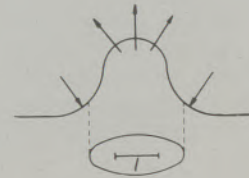


Abb. 8

Zum Mechanismus des Fadenwachstums (nach (43))

fügen. Die Lineargeschwindigkeit des Whiskerwachstums läßt sich dabei größenordnungsmäßig abschätzen (1 bis 10 mm/Jahr), wobei allerdings Oberflächenspannung, Diffusionskoeffizient, Spannungsverteilung usw. alle mit einiger Unsicherheit eingehen. Franks Vorstellung (44) ist etwas anders, wenn auch sie auf der Oxydation als treibender Kraft basiert. Eine im Innern des Kristalles — zum Beispiel an einem Versetzungsknoten — verankerte Versetzungslinie bewegt sich bekanntlich mit ihrem Ende an der Oberfläche so lange, bis sie eine Gleichgewichtslage findet. Wenn sie dabei auf eine Vertiefung an der Oberfläche trifft, wird sie sich im allgemeinen entlang dieser Vertiefung bewegen; hat diese nun die Form eines in sich geschlossenen Weges, und dieser enthält keine Gleichgewichtslage, so läuft die Versetzung immer wieder im Kreise herum. Mit Hilfe der negativen Oberflächenspannung (das ist die Oxydation) bringt jeder Umlauf ein Anheben des umfahrenden Gebietes um die Größe des Burgers-Vektors mit sich, und es entsteht im Laufe der Zeit ein fadenförmiges Gebilde, dessen Achse parallel zum Burgers-Vektor liegt (das ist im allgemeinen eine dichtgepackte Richtung). Eine entsprechende, ziemlich komplizierte Durchrechnung ergibt größenordnungsmäßig befriedigende Resultate; hiebei geht unter anderen der Whiskerradius mit $1/r^2$ ein, das heißt dicke Whisker wachsen viel langsamer.

Von Fisher, Darken und Carroll (26) stammt eine recht einfache Formel für das Whiskerwachstum unter Druck. Diese Autoren meinen, daß die Energiequelle bei spontanem Wachstum unsicher sei (innerer Druck, Oxydation), bei Druckexperimenten sei sie jedoch klar. Für ihre Formel nehmen sie einen Diffusionsmechanismus zur Grundlage. Es zeigt sich allerdings, daß Theorie und Experiment um einige Zehnerpotenzen differieren.

Was die Diffusion durch Oberflächenschichten anlangt, wäre zu erwähnen, daß im allgemeinen das Kation bevorzugt durch das Reaktionsprodukt wan-

dert und Nadeln oder Fäden dort zu erwarten sind, wo der Kationentransport besonders rasch erfolgt. Das könnte zum Beispiel an bestimmten Stellen durch Schraubenversetzungen im darunterliegenden Metall gewährleistet werden (40).

Bezüglich des Wirkungsmechanismus von Verunreinigungen, die manchmal notwendige Voraussetzung zur Whiskerbildung zu sein scheinen, ist bisher nichts Näheres bekannt.

Eine Beurteilung oder Bewertung der verschiedenen Theorien, von denen viele noch stark hypothetischen Charakter besitzen, scheint in Anbetracht der noch völlig im Fluß befindlichen experimentellen Untersuchungen derzeit noch nicht sinnvoll.

Festigkeit der Metallfäden (Whisker)

Die Frage nach der Deutung der außergewöhnlichen Festigkeit der dünnen Einkristallfäden läßt sich, wie schon erwähnt, dahingehend beantworten, daß sie neben anderen Eigenschaften Schubspannungen wie Idealkristalle aufweisen. Eine diesbezügliche Abschätzung läßt sich leicht durchführen: In einem von jeder Gitterstörung freien Kristall (Idealkristall) mit dem Gitterabstand a seien A und B die beiden Atomebenen, die der Gleitebene G benachbart sind. Um nun die obere Kristallhälfte als Ganzes gegen die untere zu verschieben, ist eine Schubspannung s erforderlich, die die Gitterkräfte überwinden muß.

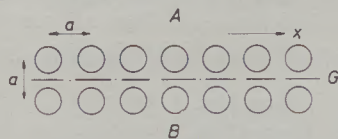


Abb. 9

Zum Gleitvorgang beim Idealkristall

Die in Abb. 9 gezeichnete Situation entspricht einer Gleichgewichtslage, hier ist also $s = 0$. Dasselbe ist auch der Fall, wenn die obere Kristallhälfte um einen ganzen Atomabstand a in Richtung x verschoben worden ist. Eine dritte, allerdings labile Gleichgewichtslage gibt es noch vorher, wenn sich die obere Hälfte nach Verschieben um $a/2$ gerade in einer symmetrischen Zwischenlage befindet. Die einfachste Funktion, die diese Bedingungen für s erfüllt (sie muß periodisch in a sein), ist der Sinus

$$s = k \cdot \sin(2\pi x/a).$$

In diesem Ansatz ist noch die Konstante k zu bestimmen. Sie läßt sich leicht finden, da s für kleine Verschiebungen, wo der Sinus durch das Argument ersetzt werden kann ($s = k \cdot 2\pi x/a$), dem Hook'schen Gesetz ($s = \mu \cdot x/a$) genügen muß. Daraus folgt $k = \mu/2\pi$ und somit für den ursprünglichen Ansatz $s = \frac{\mu}{2\pi} \sin(2\pi x/a)$. Entscheidend für das Verschieben der beiden Kristallhälften ist nun das Maxi-

mum der Schubspannung, das sich einfach zu $\mu/2\pi$ ergibt. Eine genauere Untersuchung zeigt zwar, daß die oben gemachte Annahme eines sinusförmigen Verlaufes von s nur eine erste und keineswegs sehr gute Näherung darstellt, aber auch unter verbesserten Annahmen kommt man nicht unter $\mu/30$ für das Maximum von s . Das sind aber gerade größenordnungsmäßig die Werte, die man für die kritischen Schubspannungen von Whiskern erhält. Im Prinzip scheint also das verwendete Modellbild richtig zu sein (45).

Im Gegensatz dazu ergeben Messungen für massive Metallkristalle bekanntlich einen viel kleineren Wert, nämlich $s = 10^{-4}\mu$. Die Ursache für diesen überaus niedrigen Wert wird heute allgemein auf Gitterbaufehler, und zwar im besonderen auf Versetzungen zurückgeführt, die beim Abgleiten der beiden Kristallhälften die Gleitebene durchwandern, so daß hier das oben verwendete Bild einer homogenen Parallelverschiebung der Atomebenen A und B gegeneinander nicht mehr zutrifft, sondern das Gleiten räumlich nebeneinanderfolgend aufgelöst erscheint.

Die enorme Festigkeit und hohe elastische Dehnbarkeit der Whisker dürfte also daher kommen, daß diese entweder frei von beweglichen Versetzungen sind oder — was wahrscheinlicher ist — die wenigen vorhandenen Versetzungen sich nicht so leicht vervielfachen können, daß ein beobachtbarer Gleitbetrag in Erscheinung tritt. Die beträchtliche Streuung der Stärke von Whiskern gleicher Abmessungen weist auf einen Einfluß statistisch verteilter Fehler hin. Somit ist die Whiskerstärke vermutlich auch eine Funktion der Wachstumsbedingungen, der Reinheit usw. (31). Daß Oxydfilme zur Stärke von Whiskern entscheidend beitragen, ist kaum anzunehmen, da auch Steinsalz-Whisker diese außergewöhnlich hohen Festigkeiten aufweisen (46).

Das heutige Wissen über Fadenwachstum ist noch zu unvollständig, um daraus eine in weitem Maße befriedigende Theorie ableiten zu können. Es bleibt auch abzuwarten, welche der verschiedenen Erscheinungsformen von Fadenbildungen, die unter allen möglichen Umständen zustande kommen, auf einen gemeinsamen, prinzipiellen Mechanismus zurückgehen.

Jedenfalls hat aber die neuere Forschung gezeigt, daß sich Metallkristalle realisieren lassen, deren mechanische Eigenschaften ganz erstaunlich sind. Man ist heute noch weit davon entfernt, einen Weg für die praktische Auswertung dieser außergewöhnlichen Möglichkeiten zu sehen, aber das war ja bei den meisten Entdeckungen zunächst immer so.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über fadenförmige Wachstumserscheinungen von Metallen gegeben, beginnend mit dem altbekannten Haarsilber und -kupfer. Verschiedene Entstehungsarten werden diskutiert mit besonderer Berücksichtigung der heutigen Herstellungsverfahren extrem dünner Metallfäden (Whisker), deren außergewöhnliche Festigkeitseigenschaften besprochen werden. Zur Erklärung dieser Wachs-

tumserscheinungen gibt es verschiedene Theorien, unter denen heute die Mehrzahl einen Versetzungsmechanismus heranzieht. Die mechanischen Eigenschaften der Whisker lassen vermuten, daß sie fast störungsfreie Einkristalle sind.

Summary

Survey of the phenomenon of filamentary growth of metals, beginning with the well known capillary silver and capillary native copper. Various manners of origin are discussed, with particular consideration of the present methods for producing the very finest specimen of whiskers as well as their extraordinary mechanical properties. Various theories are offered for explanation of these phenomena of growth, the majority of which is based upon a mechanism of dislocation.

The mechanical properties of whiskers would indicate, that they are practically undisturbed monocrystals.

Résumé

L'auteur donne un résumé des phénomènes de croissance capillaire des métaux commençant par l'argent et le cuivre capillaires bien connus. On discute les différents modes de formation prenant en considération la fabrication actuelle des filaments métalliques les plus minces (whiskers) et leur résistance mécaniques particulières. Pour expliquer ces phénomènes de croissance il y a des théories diverses dont la majorité basent sur un mécanisme de déplacement. La résistance mécanique des whiskers semble indiquer qu'il s'agit des monocristaux pratiquement sans troubles.

Literaturverzeichnis

- Henkel, J. F., Pyritologia oder Kieshistorie als des vornehmsten Minerals. Neuausgabe, Groß Leipzig 1754.
- Schreiber, J. G., Observations sur la Physique, sur l'Histoire Naturelle et les Arts 24, 380 (1784).
- Lehmann, O., Molekularphysik 1, 714 (1888).
- Mügge, O., Neues Jahrb. Mineral., Geol. u. Paläont. 58A, 303 (1928).
- Ostwald, W. O., Kolloid-Zeitschr. 102, 35, 181 (1943).
- Hardy, H. K., Progr. Metal Phys. 6, 45 (1956).
- Kohlschütter, H. W., Zeitschr. Elektrochem. 38, 345 (1932).
- Beutell, A., Centralbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. 14 (1919).
- Schenk, R., R. Fricke u. G. Brinkmann, Zeitschr. Phys. Chem. A 139, 32 (1928).
- Keith, H. D., u. J. W. Mitchell, Phil. Mag. 44, 877 (1953).
- Mott, N. F., u. R. W. Guernsey, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, Oxford 1947.
- Buckley, H. E., Crystal Growth, Wiley & Sons, New York 1951.
- Fischer, H., Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer Berlin 1954.
- Heiling, H. M., Metall 8, 438 (1954).
- Liversidge, A., Chem. News 35, 68 (1877).
- Brenner, S. S., Acta Met. 4, 62 (1956).
- Volmer, M., Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf Leipzig 1939.
- Howey, J. H., Phys. Rev. 55, 578 (1939).
- Sears, G. W., Acta Met. 1, 457 (1953).
- Coleman, R. V., u. G. W. Sears, 4, 214 (1956).
- Wakelin, R. J., Bull. Inst. Metals 1, 186 (1951/3).
- Johnson, E. R., u. J. A. Amick, Journ. Appl. Phys. 25, 1204 (1954).
- Compton, K. G., A. Mendizza u. S. M. Arnold, Corrosion 7, 327 (1951).
- Koonce, S. E., u. S. M. Arnold, Journ. Appl. Phys. 24, 365 (1953).
- Thomas, E. E., Acta Met. 4, 94 (1956).
- Fisher, R. M., L. S. Darken u. K. G. Carroll, Acta Met. 2, 368 (1954).
- Levy, P. W., u. O. F. Kammerer, Journ. Appl. Phys. 26, 1182 (1955).
- Herring, G., u. J. K. Galt, Phys. Rev. 85, 1060 (1952).
- Sears, G. W., A. Gatti u. R. F. Fullman, Acta Met. 2, 727 (1954).
- Eisner, R. L., Acta Met. 3, 419 (1955).
- Brenner, S. S., Journ. Appl. Phys. 27, 1484 (1956).
- Schmid, E., u. W. Boas, Kristallplastizität, Springer, Berlin 1935.
- Brenner, S. S., Acta Met. 4, 89 (1956).
- Wagner, C., Journ. Chem. Phys. 21, 1819 (1953).
- Rahlf's, P., Zeitschr. Phys. Chem. 31, 157 (1936).
- Jost, W., Diffusion u. Reaktion in festen Stoffen, Steinkopf, Leipzig 1937.
- Wagner, C., Zeitschr. Phys. Chem. 21, 25 (1933); 23, 469 (1933); 32, 447 (1936).
- Wagner, C., Trans. Faraday Soc. 34, 851 (1938).
- Jellinek, K., Lehrbuch d. Phys. Chemie, Enke, Stuttgart 1928.
- Hardy, H. K., Journ. Inst. Metals 79, 497 (1951).
- Brenner, S. S., u. G. W. Sears, Acta Met. 4, 268 (1956).
- Peach, M. O., Journ. Appl. Phys. 23, 1401 (1952).
- Eshelby, J. D., Phys. Rev. 91, 755 (1953).
- Frank, F. C., Phil. Mag. 44, 854 (1953).
- Cottrell, A. H., Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Clarendon Press, Oxford 1953.
- Gyulai, Z., Zeitschr. Phys. 138, 317 (1954).

Die Energiewirtschaft der österreichischen Schwerindustrie

Von A. V a c e k, Donawitz

(Historische Einleitung; energiewirtschaftlich nicht tragbare Projekte; gegenwärtige Lage der Energiewirtschaft; Kohlen-, Öl- und Erdgaslager; derzeitige Förderungen; Stromerzeugung seit 1918, Wasser- und Wärmekraft; Entwicklung des Stromverbrauches und der Stromeigenerzeugung der Industrie seit 1952, unterteilt nach Industriezweigen und Bundesländern; Ausbau der Wasserkraft- und kalorischen Kraftwerke bis 1960; Maßnahmen zur Streckung der kalorischen Vorräte; Rationalisierungen in Köflach (Zentralsortierungs- und Trocknungsanlage), neuer Hochdruckkessel für Abfallkohle in Fohnsdorf, Mischung von Gichtgas und Generatorgas zwecks Einsparung von Generatorkohle; metallurgische Verwertung von Gichtgas durch Beimischung zum Erdgas; Aufstellung eines Gichtgasturbogebälases in Kombination mit Elektrogenerator; Abhitzeverwertung im SM-Stahlwerk und Blasstahlwerk; Einsparungen durch Gleichrichterantrieb schwerer Walzenstraße; vertragliche Abmachungen mit der Tschechoslowakei; „Interalpen“-Projekt.)

(Historic review; projects which are incompatible with the present state of supply of energy; present situation regarding supply of energy; deposits of coal, oil and natural gas; present output; production of electric current since 1918, hydraulic and caloric energy; development of consumption of current and of production of current by the industry since 1952, subdivided according to different branches of industry and provinces; extension of hydraulic and caloric power plants until 1960; measure for stretching the caloric reserves; rationalization in Köflach; (central dressing and drying plant) new high-pressure boiler for waste coal from Fohnsdorf, mixing of blast furnace gas and producer gas in order to save coal for producers; metallurgical utilization of blast furnace gas by admixture of natural gas; erection of a turbine blower for blast furnace gas in combination with an electric generator; utilization of waste heat for the open hearth process and for converters; economy by a rectifier for a heavy strand of rolls; contracts with Czechoslovakia: "Interalpen"-project.)

(Revue historique; projets d'énergie non rentables; état actuel sur le secteur d'énergie; gisements de charbon, de mazout, et de gaz naturel; les exploitations actuelles; production de courant depuis 1918, force hydraulique et force calorifique; développement de la consommation de courant et de la production propre de courant de l'industrie depuis 1952 subdivisé suivant les branches d'industrie et les différentes provinces de l'Autriche; l'agrandissement des usines hydrauliques calorifiques et d'électricité jusqu'à 1960; les mesures prises pour économiser les réserves calorifiques; rationalisation à Köflach; (classement central et installation de séchage); chaudière nouvelle à haute pression pour les déchets de charbon à Fohnsdorf; mélange de gaz de hauts-fourneaux et de gaz de gazogène pour économiser du charbon de générateur; utilisation métallurgique du gaz de hauts-fourneaux par l'addition avec du gaz naturel; installation d'un turbo-compresseur de gaz de hauts-fourneaux combinée avec un générateur électrique; l'utilisation de la chaleur d'échappement dans l'aciérie Martin et dans l'aciérie avec soufflerie à l'oxygène; économies par l'installation de redressement des laminoirs lourds; contrats avec la Tchécoslovaquie; le projet de les „Interalpen“.)

In den Anfängen der österreichischen Industrie war unser Land auf dem Energiesektor vollkommen autark. Man hatte die reichen Wälder, die zur Erzeugung von Holzkohle herangezogen wurden, und hatte zahlreiche Gebirgsflüsse, deren Gefälle unmittelbar zum Antrieb der Industrieanlagen ausreichte. Diese Zeiten sind schon lange vorbei.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts setzte eine stürmische Entwicklung der Industrie ein, die sich bis in unsere heutigen Tage in immer stärkerem Ausmaße fortsetzte. Derzeit können die Anforderungen der Industrie nur mehr zum Teil befriedigt werden. Wir besitzen wohl eine Reihe von Braunkohlenflözen, es wurden in den letzten Jahrzehnten auch die Wasserkräfte sehr stark ausgebaut, aber Koks bzw. Kokskohle muß zur Gänze aus dem Ausland bezogen werden, Stromkohle, ja sogar Generatorenkohle in erheblichem Maße.

Das letzte Jahrzehnt brachte wohl eine Entlastung der Energiewirtschaft durch die Aufdeckung von Öl- und Erdgaslagern, doch kommt man trotzdem kalorisch schon in den nächsten Jahrzehnten vollkommen zum Erliegen, wenn nicht neue Energiequellen entdeckt werden. Dies auch unter der kaum vorstellbaren Voraussetzung, daß die Erfordernisse der Industrie nicht weiter steigen werden. Wie schwierig die Situation in Österreich ist, soll an Hand von nur 2 Vorschlägen erläutert werden, die in erster Linie daran scheiterten, daß unsere kalorische Decke einfach nicht reicht.

Zuerst soll der Elektro-Niederschachtofen erwähnt werden, der den Kokshochofen ersetzen sollte. Ein Saisonbetrieb kam nicht in Frage; aber auch eine gelenkte Arbeitsweise durch Verschiebung des Schwerpunktes in die Nachtschicht oder auf Sonn- und Feiertage führte nicht zum Ziel, da der Strompreis und damit der Elektro-roheisenpreis zu hoch gewesen wäre. Es darf nicht übersehen werden, daß unsere Wasserstromerzeugung zum großen Teil auf dem Angebot der Gebirgsflüsse beruht, welches in den Wintermonaten bis auf ein Fünftel der Normalwassermenge absinken kann. Man ist also in immer größerem Maße gezwungen, die Winterlücken kalorisch auszufüllen. Es wurden wohl Kaprun und andere Speicherwerke kleineren Ausmaßes gebaut, doch genügen diese kaum, plötzliche Ausfälle in den Wintermonaten zu übertauchen. Ein zweites Kaprun zu bauen, würde unsere finanziellen Kräfte übersteigen. Es soll nun kurz ziffernmäßig zusammengefaßt werden, was ein Elektro-Niederschachtofenbetrieb kohlennmäßig bedeutet hätte:

Pro Tonne Elektro-roheisen ist auf Basis heimischer Lignitkohlen als Reduktionskohlenstoff eine Rohkohlenmenge von 1.2 t erforderlich. Diese Rohkohle muß vorgetrocknet werden, was wiederum 0.05 t Rohkohle erfordert. Wird weiter angenommen, daß mindestens 3000 Stunden pro Jahr der Strom kalorisch erzeugt werden muß (im Regeljahr rechnet man mit 3500 Stunden) und daß pro Tonne Roheisen 2600 kWh gebraucht werden, so entspricht dies einer

Kohlenmenge von 1.08 t. Der Gesamtkohlenbedarf pro Tonne Elektrohoheisen ergibt sich daher mit 2.33 t. Laut Plan 1957 soll die Roheisenerzeugung in Österreich auf 2.000.000 t gesteigert werden. Hiefür müßten 4.66 Millionen Tonnen Lignitkohlen aufgewendet werden, was angesichts der geringen Vorräte allein völlig indiskutabel ist. Es genügt der Hinweis, daß die Gesamtförderung in Österreich im Jahre 1955 keine 7 Mio t erreichte.

Der zweite Vorschlag beinhaltet die Erzeugung von Starkgas nach dem bekannten Lurgi-Sauerstoffdruckverfahren auf Basis steirischer Lignitkohlen. Da unser Land dünn besiedelt ist, hätte den überwiegenden Teil dieses Starkgases die Industrie übernehmen müssen. Sauerstoffherzeugung bedeutet aber bekanntlich bis zu 70 % Stromerzeugung. Es hätten sich hier also genau dieselben Schwierigkeiten ergeben, wie beim Elektro-Niederschachtofen (das Gas wäre für die Industrie zu teuer gewesen); weiters muß darauf noch hingewiesen werden, daß unsere wasserreichen Rohkohlen unmittelbar für die Lurgi-Vergasung nicht hätten verwendet werden können, sie hätten vorgetrocknet werden müssen, was wiederum einen Mehrbedarf an Kohle bedeutet hätte. Gleichzeitig hätte aber noch Importkohle für Gewerbe und Haushalt ersetzt werden sollen, was wieder eine Mehrbeanspruchung unserer Lagerstätten zur Folge gehabt hätte.

Es könnte noch auf weitere Vorschläge hingewiesen werden, z. B. auf den Sauerstoff-Niederschacht-

ofen, der aus den gleichen Gründen abgelehnt werden mußte. Nach dieser kurzen Einleitung soll an Hand von Schaubildern und Tabellen kurz zusammengefaßt werden, wie die derzeitige Energiewirtschaft aussieht:

Tabelle 1 zeigt die Kohlenvorräte mit Stichtag 1. 1. 1954. Wenn die zum Großteil lignitischen Kohlen auf Normalkohle von 7000 Cal. umgerechnet werden, so ergibt die Gesamtsumme 127.35 Mio t.

Tabelle 2 zeigt die Kohlenförderung des Jahres 1955. Sie betrug insgesamt 6,794.000 t und ist inzwischen weiter gestiegen.

Was den Schwerpunkt der Kohlenvorräte anbelangt, so liegt dieser in den Bundesländern Steiermark, Salzburg und Oberösterreich und besteht aus Braunkohlen. Steinkohlenlager sind bedeutungslos. Abb. 1.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Erdöl- und Erdgasvorräte mit demselben Stichtag angeführt. Es ist daraus ersichtlich, daß für die Erdöllieferung in erster Linie Matzen in Frage kommt, alle anderen Lager sind bedeutungslos, und daß die Gesamtvorräte mit 58.5 Mio t angesetzt werden.

Für das Erdgas ist in erster Linie Zwerndorf maßgebend mit 14 Milliarden m³, in Summe ergeben sich 17.52 Milliarden m³.

Was die Stromerzeugung in Österreich anbelangt, so entwickelte sich diese seit dem Jahre 1918 mit

Tabelle 1

Kohlenvorräte mit Stichtag 1. Jänner 1954
(sicher und wahrscheinlich)

	Vorrat Mill. t	Wärmeeinheiten WE	Vorräte, umgerechnet auf Normalkohle von 7000 kcal Mill. t
Langau (N.Ö.)	2,0	3000	0,66
Wolfsegg-Traunthal	50,0	3000	21,40
Salzach-Kohlenbergbau	32,0	3800	17,40
Ratten	2,3	3000	0,98
Fohnsdorf	21,1	5200	15,70
Seegraben	1,9	5000	1,06
Lavanttal	40,0	3500	20,00
Wiesenu (Vorarlberg)	4,0	3000	2,06
Köflach Karlschacht	20,7	3400	10,00
Zangtal	14,3	3400	6,96
Marienschacht	0,8	3200	0,36
Oberdorf	14,6	3400	7,10
Piberstein	5,0	3800	2,70
Barbara-Friedrich	0,2	3300	0,09
Bergla	6,8	4100	4,00
Tauchen	5,0	3400	2,42
Zillingdorf	30,0	2800	12,00
Grünbach	3,0	6000	2,46
			Summe 127,35

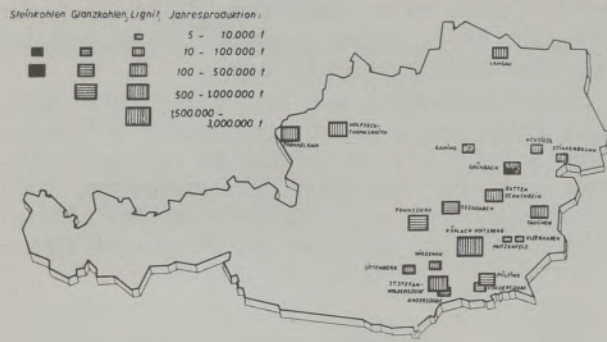


Abb. 1
Der Kohlenbergbau in Österreich

insgesamt 1765 GWh auf 10.571 GWh im Jahre 1955. Tabelle 4 gibt Aufschluß über die Gesamtentwicklung und den Anteil in Prozenten an Wasser- und Wärmekraft. Wenn man beispielsweise das Jahr 1948 herausgreift mit einer Gesamterzeugung von 5326 GWh und das Jahr 1955 mit der bereits genannten Erzeugung von 10.571 GWh, so folgt daraus, daß bereits in sieben Jahren eine Verdoppelung der Stromerzeugung eintrat. Der prozentuelle Anteil an Wasserkraft betrug i. J. 1948 83.3 % gegenüber einem Wärmekraftanteil von 16.7 %. Im Jahre 1955 erfolgte eine Verschiebung zuungunsten der Wasserkraft mit 73.5 %, woraus deutlich zu ersehen ist, daß die Winterlücke immer schwieriger zu überbrücken ist. Was die Aufteilung der Dampfkraftwerke in Österreich anbelangt, so gibt hierüber Abb. 2 Aufschluß. Noch vor wenigen Jahren war

der Schwerpunkt der Wasserstromerzeugung im Westen gelegen, so daß die Übertragungsverluste bis zu den Verbrauchern, die im wesentlichen mehr östlich gelagert sind, außerordentlich hoch waren. Sie betragen bis zu 20 % der Gesamtwasserstromerzeugung. Durch den Ausbau der Enns- und anderer Kraftwerke, etwa in der Mitte Österreichs, wurden die Stromübertragungsverhältnisse bereits wesentlich günstiger, so daß derzeit etwa mit 12 % Verlusten zu rechnen sein dürfte. Mit der Fertigstellung von Persenbeug an der Donau werden sich die Verhältnisse weiter verbessern.

Über den gesamten Stromverbrauch der Industrie im Jahre 1955 gibt die Tabelle 5 Aufschluß. Die wichtigsten Stromverbraucher sind die Eisenerzeugung mit 925.529 MWh, die Metallindustrie mit 1.284.893 MWh, die chemische Industrie mit 696.933 MWh, und die Papierindustrie mit 712.788 MWh.



Abb. 2
Die Kraftwerke Österreichs

Tabelle 2
Kohlenförderung in Tonnen (1955)

Kohlenbergbau		Förderung t
Österreichisch Alpine Montangesellschaft	Fohnsdorf	640 646
	Seegraben	260 600
Graz-Köflacher Eisenbahn- und Bergbaugesellschaft	Karlschacht, Barbara	1 360 535
	Zangtal	365 215
	Oberdorf	300 000
	Pölfing	189 875
Steirische Kohlenbergwerke A. G.	Marienschacht	176 000
	St. Kathrein	125 550
Lankowitzer Kohlen-Compagnie	Piberstein-Franzens.	209 954
	Friedrichschacht	289 759
Wolfsegg-Traunthaler Kohlenwerks A. G.	Gruben im Hausruckviertel	1 000 859
Lavanttaler Kohlenbergbau G. m. b. H.	St. Stefan, Wiesenau	639 560
Sirius Grünbach A. G. f. Ind. u. Steinkohlenbergbau	Grünbach	147 287
Bergbau-Betriebs G. m. b. H.	Langau	250 350
Salzach-Kohlenbergbau G. m. b. H.	Trimmelkam	519 300
Neusiedl u. private Kohlenbergbaue	Neusiedl u. a.	318 510
Gesamtförderung		6 794 000

Tabelle 3

Die Erdöl- und Erdgasvorräte Österreichs (1955)

Erdöl	Vorrat Mill. t	Erdgas	Vorrat Mrd. m ³
Matzen	54,00	Matzen	2,50
Aderklaa	0,60	Zwerndorf	14,00
Mühlberg	1,90	Mühlberg	0,70
Gaiselberg	0,85	Enzersdorf	0,20
übrige	1,15	Kagran	0,12
	58,50		17,52

Insgesamt betrug der Stromverbrauch der Industrie im Jahre 1955 5,579.706 MWh. Dem gegenüber steht eine Eigenerzeugung der Industrie (Tabelle 6) von insgesamt 2,221.668 MWh im selben Zeitraum. Die Haupterzeuger sind die Eisenindustrie mit 665.279 MWh und die Papierindustrie mit 498.801 MWh. Das Energieflußbild für die Gesamtversorgung Österreichs hat einen Verlauf wie er in Abb. 3 gezeigt

wird. Daraus ist zu entnehmen, daß die Industrie etwa 32,8 % der Fremderzeugung benötigt, und daß die Eigenerzeugung 16,6 % beträgt.

Entwicklungsmäßig seit dem Jahre 1952 geben über die Steigerung des Stromverbrauches und Strombezuges die Abb. 4 und 5 Aufschluß, und zwar unterteilt nach den wichtigsten Industriezweigen. Nach Ländern unterteilt ergibt sich, wie aus den nächsten Abb. 6 und 7 zu entnehmen ist, der gesamte Strom-

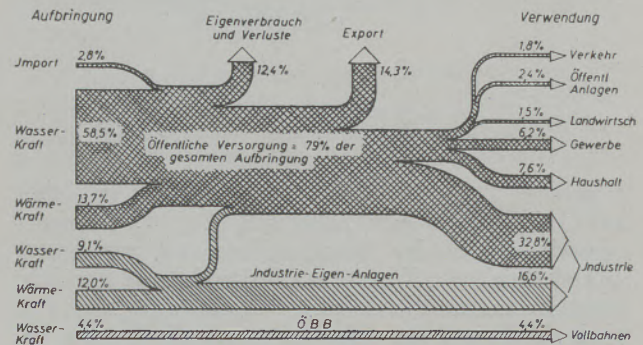


Abb. 3

Energieflußbild für die Gesamtversorgung Österreichs

Tabelle 4

Entwicklung der Stromerzeugung in Österreich (unterteilt nach Wasser- und Wärmekraft)

	Erzeugung in GWh			Anteil in %	
	Wasserkraft	Wärmekraft	Insgesamt	Wasserkraft	Wärmekraft
1918	895	870	1 765	50,7	49,3
1936	2 182	397	2 579	84,6	15,4
1937	2 390	500	2 890	82,7	17,3
1938	2 407	587	2 994	80,4	19,6
1939	2 595	824	3 419	75,9	24,1
1940	2 676	1 135	3 811	70,2	29,8
1941	2 723	1 481	4 204	64,8	35,2
1942	2 836	1 846	4 682	60,6	39,4
1943	3 073	2 027	5 100	60,3	39,7
1944	4 033	1 774	5 807	69,5	30,5
1945	2 326	854	3 180	73,1	26,9
1946	3 148	655	3 803	82,8	17,2
1947	3 228	841	4 069	79,3	20,7
1948	4 435	891	5 326	83,3	16,7
1949	4 212	1 294	5 506	76,5	23,5
1950	4 976	1 375	6 351	78,3	21,7
1951	5 684	1 691	7 375	77,1	22,9
1952	6 370	1 662	8 032	79,3	20,7
1953	6 430	2 334	8 764	73,4	26,6
1954	7 258	2 589	9 847	73,7	26,3
1955	7 905	2 846	10 571	73,5	26,5

Tabelle 5
Gesamter Stromverbrauch der Industrie in Österreich im Jahre 1955

Industrie	Verbrauch in MWh
Kohlenbergbau und Salinen	135 757
Sonstiger Bergbau	162 513
Erdölgewinnung und Verarbeitung	61 732
Großwäschereien	7 665
Spiritusindustrie	4 782
Zuckerfabriken	35 579
Molkereien	18 399
Brotfabriken	37 089
Sonstige Lebensmittel	50 009
Mühlen	37 739
Lagerhäuser und Gutshöfe	7 413
Gastgewerbe	29 097
Eisenerzeugung	925 529
Metallindustrie	1 284 893
Gießereien	37 066
Stahl- und Eisenbau	58 245
Maschinenindustrie	56 429
Fahrzeugindustrie	112 807
Eisen- und Metallwaren	122 872
Elektroschwachstrom	30 093
Elektrostarkstrom	38 122
Steine und Erden	67 327
Zementindustrie	214 778
Ziegelindustrie	28 105
Bauindustrie u. s. Baustellen	3 545
Holzindustrie	56 654
Sägeindustrie	19 626
Glasindustrie	53 549
Chemische Industrie	696 933
Papierherzeugung	712 788
Papierverarbeitung	2 972
Lederherzeugung	12 435
Lederwaren	981
Schuhindustrie	4 801
Textilindustrie	277 477
Bekleidungsindustrie	4 583
Graphik	12 119
Brauereien	38 061
Tabakfabriken	4 317
Sonstige Industrie	114 881
Summe	5 579 706

verbrauch und Strombezug aus dem öffentlichen Netz, ebenfalls seit dem Jahre 1952.

Interessant ist der Tagesbelastungsablauf im Sommer und Winter, siehe Abb. 8. Es ist daraus zu ent-

nehmen, daß im Regeljahr der Dampfstrom im Sommer geringfügig ist, während er in den Wintermonaten wesentlich ansteigt.

Was die Entwicklung und Abdeckung des Strombedarfes in der Zukunft anbelangt, so will sich der Autor bis zum Jahre 1960 beschränken, da bis dahin ungefähre Prognosen aus dem bisherigen Verlauf gegeben werden können. Wie schon erwähnt, hat sich in den Jahren 1948—1955, also in sieben Jahren, der Strombedarf etwa verdoppelt. Dies entspricht

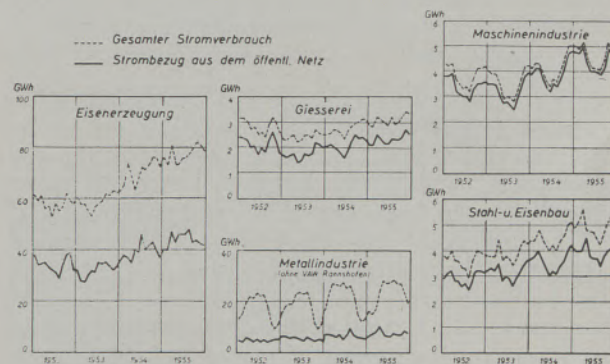


Abb. 4

Gesamter Stromverbrauch und Strombezug der wichtigsten Industriezweige (1952 - 1955)

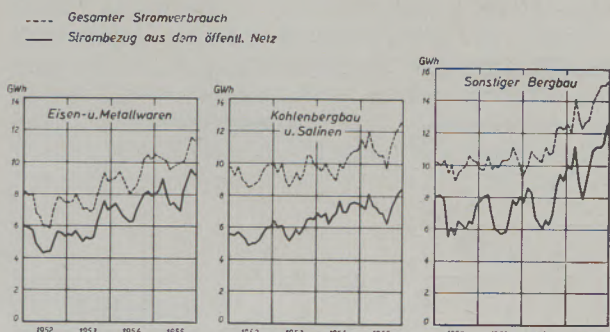


Abb. 5

Gesamter Stromverbrauch und Strombezug der wichtigsten Industriezweige (1952 - 1955)

einem Steigerungssatz von etwa 13.7 % im Jahr. Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß es sich teilweise um einen Nachholbedarf handelt, und daß wir gleich wie die übrige Welt, etwa mit einer Verdoppelung in zehn Jahren künftighin rechnen können. Dies entspricht einer Jahreszunahme von 7.2 %. Unter diesen Voraussetzungen wird sich der Verbrauch bis zum Jahre 1960 auf etwa 13.700 GWh erhöhen.

Was das Ausbauprogramm hierfür anbelangt, so wird man wasserseitig etwa mit folgenden zusätzlichen Leistungen rechnen können. Nach heutigen Gesichtspunkten können in Österreich insgesamt etwa 40.000 GWh wirtschaftlich ausgebaut werden. Bisher ausgebaut wurden über 7000 GWh mit einer

Leistung von etwa 2000 MW. Das Arbeitsvermögen der im Bau oder in Erweiterung befindlichen Kraftwerke beträgt etwa 2700 GWh mit einer Leistung von rund 700 MW. In der Tabelle 7 sind die wichtigsten Daten angeführt. Das bedeutendste Kraftwerk hiervon ist Ybbs-Persenbeug mit einer Leistung von 192 MW und mit einem Gesamtarbeitsvermögen von 1274 GWh. Hievon im Winter 550 und im Sommer 724 GWh. Insgesamt wird laut dieser Tabelle die Mehrleistung 722 MW betragen und das zusätzliche Arbeitsvermögen 2757 GWh. Es muß aber in Rech-

Tabelle 6

Stromerzeugung der Industriebetriebe mit Eigenanlagen im Jahre 1955

Industriebetriebe mit Eigenanlagen	Erzeugung in MWh
Kohlenbergbau und Salinen	71 755
Sonstiger Bergbau	49 651
Erdölgewinnung und Verarbeitung	1 937
Spiritusindustrie	2 833
Zuckerfabriken	43 258
Molkereien	2 451
Brotfabriken	358
Sonstige Lebensmittel	4 112
Mühlen	6 407
Lagerhäuser und Gutshöfe	2 363
Gastgewerbe	1 638
Eisenerzeugung	655 279
Metallindustrie	229 772
Gießereien	8 836
Stahl- und Eisenbau	16 842
Maschinenindustrie	2 634
Fahrzeugindustrie	8 675
Eisen- und Metallwaren	33 107
Elektrostarkstrom	2 890
Steine und Erden	3 196
Zementindustrie	110 794
Ziegelindustrie	792
Holzindustrie	8 591
Sägeindustrie	10 895
Glasindustrie	6 201
Chemische Industrie	126 325
Papierherzeugung	498 801
Papierverarbeitung	350
Lederherzeugung	5 943
Lederwaren	185
Schuhindustrie	284
Textilindustrie	190 428
Bekleidungsindustrie	221
Brauereien	3 979
Tabakfabriken	707
Sonstige Industrie	70 602
Insgesamt	2 193 137
Geschätzte Kleinbetriebe	28 531
S u m m e	2 221 668

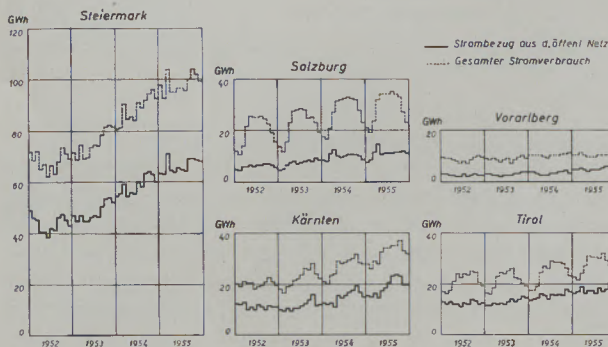


Abb. 6

Gesamter Stromverbrauch und Strombezug aus dem öffentlichen Netz

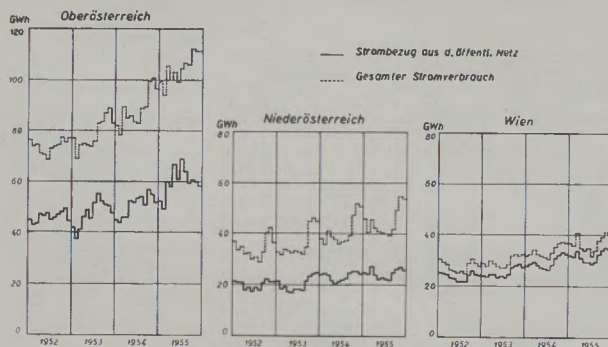


Abb. 7

Gesamter Stromverbrauch und Strombezug aus dem öffentlichen Netz

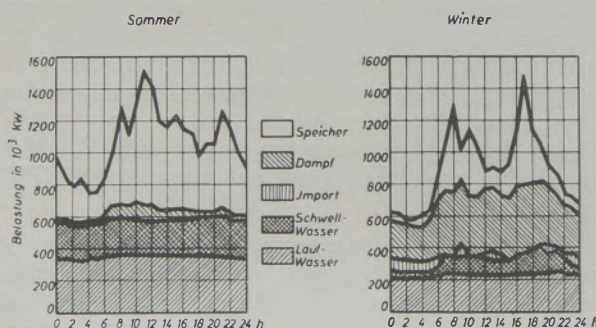


Abb. 8

Tagesbelastungsablauf

nung gestellt werden, daß vertragliche Verpflichtungen für den Export bestehen. Die Deckung des Inlandbedarfes verringert sich bis zum Jahre 1960 daher auf etwa 2650 GWh im Regeljahr. Nach Fertig-

stellung dieser Werke wird das österreichische Wasserkraftpotential etwa zu einem Viertel ausgebaut sein.

Das kalorische Bauprogramm beinhaltet die Erweiterung des Dampfkraftwerkes Voitsberg um ein Aggregat von 65 MW, die Vergrößerung des Werkes St. Andrä um 110 MW; weiter soll in der Nähe Wiens ein Erdgaskraftwerk mit einer Leistung von 150 MW aufgestellt werden. Bei Zillingsdorf soll noch ein Dampfkraftwerk von 100 MW errichtet werden. Eventuell kommt noch Fohnsdorf dazu mit einer Leistung von 120 MW. Aus diesen Bauvorhaben errechnet sich insgesamt eine Leistung von 545 MW. Bei einer mittleren Ausnutzungsdauer von 3500 Stunden im Jahr beträgt dann die durchschnittliche Erzeugung 1900 GWh. Das Ausbauprogramm der Wasserkraftwerke und der Wärmekraftwerke zusammengenommen, wird instande sein, die Anforderungen bis zum Jahre 1960 gerade zu erfüllen unter der Voraussetzung, daß in der Zwischenzeit keine finanziellen Schwierigkeiten und Verzögerungen entstehen. Kalorischerseits sind wir dann aber am Ende unserer Kräfte. Zur weiteren Deckung des Energiebedarfes müßte das Ausland in Anspruch genommen werden, wobei noch offen bleibt, ob es sich um die Belieferung von Brennstoffen handelt oder ob bis dahin mit der Atomenergie gerechnet werden kann.

Die Schaubilder und Tabellen haben aufgezeigt, daß unsere Energiebasis keineswegs rosig ist. Es muß daher alles vermieden werden, was stromintensiv ist und auf solche Bauvorhaben beschränkt bleiben, die mit dem geringsten spezifischen Energiebedarf verbunden sind, beziehungsweise nur das in Angriff genommen werden, was geeignet erscheint, unsere bescheidenen Vorräte zu strecken.

Es möge nun an Hand einiger Beispiele aufgezeigt werden, daß man bereits auf diesem Gebiet namhafte Erfolge erzielen konnte, daß aber vielfach mit den Vorräten noch Raubbau getrieben wird. Es ist hier bestimmt nicht mangelndes Verständnis von Seiten der Industrie festzustellen; es handelt sich hier einfach darum, daß es vielfach unmöglich ist, so schnell zu rationalisieren, wie es erforderlich wäre. Es soll mit dem Köflacher Revier begonnen und hier vor allem auf die neue Zentralsortierung hingewiesen werden. Ist die zentrale Erfassung dreier Flöze an sich eine Rationalisierung großen Ausmaßes, so war die Zentralsortierung eine Vorbedingung für den Bau einer neuen zentralen Trockenanlage.

Die seinerzeit von Fleißner entwickelte Trockenanlage am Karlschacht in Köflach arbeitete bekanntlich mit Satttdampf von etwa 14 atü. Der Trocknungseffekt mit 38 % Feuchtigkeit auf 15 % Feuchtigkeit reichte vollkommen aus, und zwar sowohl für die Hüttenindustrie als auch für das Gewerbe und den Haushalt. Die Trockenanlage hatte aber konstruktive Mängel — sie war ja aus einer Versuchsanlage hervorgegangen — und war in letzter Zeit wohl auch schon stark überlastet, so daß der Dampfbedarf für die Trocknung außerordentlich hoch war. Er betrug etwa 300 bis 320 kg pro t Trockenkohle. Beim Bau der Neuanlage wurden alle jahrzehntelangen Erfahrungen mit der Erstanlage berücksichtigt, so daß es gelang, den Dampfbedarf wesentlich abzusinken. Durch konstruktive Verbesserungen bestand die Möglichkeit, bei der Beaufschlagung der Dämpfer einen starren Zyklus einzuführen, wodurch die Restwärme des ersten Dämpfers nutzbringend für die nachgeschalteten Dämpfer verwendet werden konnte. Wesentlich war auch die Erhöhung des Dampfdruckes

Tabelle 7

In Bau befindliche Wasserkräfte Österreichs
(Stand vom 1. Jänner 1957)

	Leistung MW	Arbeitsvermögen		
		Gesamt GWh	Winter GWh	Sommer GWh
Ybbs-Persenbeug	192	1274	550	724
1/2 Jochenstein (Eintiefung)	7	60	34	26
Reißeck Speicherstufe	60	72	72	—
Reißeck Laufwerk (Fertigstellung)	—	47	7	40
Reißeck-Kreuzeck	40	156	47	109
Reißeck-Rieckenbach	8	16	4	12
Schwarzach	120	482	166	316
Putz-Imst	80	451	140	311
Ottenstein vorl.	30	34	19	15
Lünersee	185	165	209	— 44
	722	2757	1248	1509

von 14 atü auf max. 23 atü, was gleichfalls die Trocknung günstig beeinflusste. Durch regeltechnische Maßnahmen gelang es weiter, trotz der stoßartigen Beaufschlagung der Dämpfer, dauernd den Dampfdruck konstant zu halten, während in der alten An-

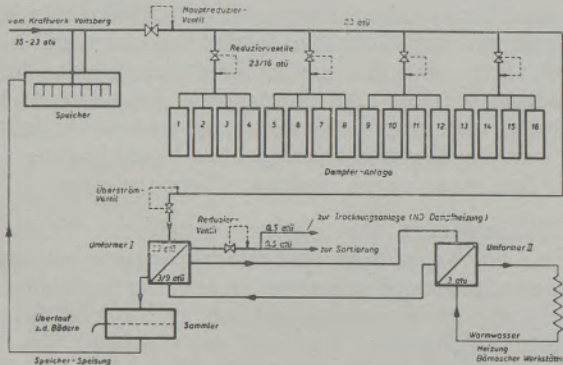


Abb. 9

Dampfwirtschaft der Kohlentrocknungsanlage Bärnbach

lage Dampfdruckschwankungen von mehreren Atmosphären die Regel waren, was den Trocknungseffekt ungünstig beeinflusste. Durch alle diese Maßnahmen erreichte man, daß nur mehr etwa 170 kg/t Trockenkohle benötigt werden, was als entscheidender Erfolg angesehen werden kann. In Abb. 9 ist die Wirkungsweise der Trockenanlage schematisch zu ersehen. Der Dampf wird aus dem Dampfkraftwerk Voitsberg bezogen, und zwar über eine Leitung von 1200 m Länge. Unmittelbar vor der Trockenanlage ist eine Ruthsspeichergruppe vorgesehen, welche im Druckgebiet von 35 auf 23 atü arbeitet. Unmittelbar vor der Trockenanlage hält eine Zentralreduzierstation den Dampfdruck konstant. Hinter der Trockenanlage befindet sich ein automatisches Überströmventil, welches nur dann an Sekundärverbraucher, das sind Heiz- und Sanitäranlagen der Bärnbacher Werkstätten, überströmen läßt, wenn es gerade für den Betrieb der Dämpfer zweckmäßig ist. Dadurch entsteht eine Entlastung der Speicheranlage und der Reduzierstation.

Auch in Fohnsdorf gelang es, Kohlen einzusparen. Bekanntlich hat die Fohnsdorfer Kohle sehr schlechte Schlackeneigenschaften, da das teigige Intervall abnormal groß ist. Die Folge davon sind lavaartige Ansätze im Feuerraum des Dampfkessels, die nur sehr schwer zu entfernen sind und erhöhte Reparaturen bedingen. Durch das oftmalige Abstellen des Kessels wird der Wirkungsgrad verringert. Es gelang nun durch Rückführung von Rauchgasen, das teigige Intervall der Schlacke zu unterschreiten, so daß eine vollkommen trockene Asche anfällt, die keinerlei Schwierigkeiten mehr bereitet. Mit der Rückführung von Rauchgasen ist aber keine Leistungseinbuße des Kessels verbunden. Man konnte im Gegenteil feststellen, daß je nach Kesselbauart eine Leistungssteigerung von 5 bis 25 % erreichbar ist. Chemisch gesehen handelt es sich hier um die Vorschaltung eines Vergasungsvorganges vor den eigentlichen Ver-

brennungsvorgang, und zwar derart, daß die Kohlen-säure des Abgases mit dem Kohlenstaub in Reaktion tritt, wodurch CO gebildet wird. Dieses CO verbrennt erst dann, wenn es mit der Sekundärluft in Berührung kommt. Auf Grund der Erfahrungen auf diesem Gebiete, wurde nun in Fohnsdorf ein Hochdruckkessel aufgestellt, der nur mit Abfallkohle arbeitet, also mit einem Schlackenanteil bis zu 50 %, und einen Wirkungsgrad von 84 % aufweist. Nach einem mehr als zweijährigen Betrieb konnten bisher nicht die geringsten Ansätze im Feuerraum festgestellt werden. Früher mußte hochwertige Verkaufskohle im Kessel mitverbrannt werden, um ihn auf Leistung zu halten. Diese hochwertige Kohle wird nun zum Verkauf frei, wodurch eine Streckung der Kohlen-vorräte in Fohnsdorf bedingt ist. Aus Abb. 10 ist die Rauchgasrückführung links an einem Rostkessel und rechts an einem Kohlenstaubkessel in Donawitz zu ersehen.

Auch auf dem Gebiete der Vergasung steirischer Braunkohlen konnte man wertvolle Erkenntnisse sammeln. Der Kerpely-Generator wurde seinerzeit für die Vergasung hochwertiger Braunkohlen, in erster Linie für Seegrabner Kohle, entwickelt und entspricht schon lange nicht mehr den derzeitigen Anforderungen, da der Vergasungsanteil minderwertiger, lignitischer Kohlen immer größer wurde. Es wurde durch Großversuche festgestellt, daß minderwertige Braunkohle eine Schütthöhe bis zu 5 m benötigt, um eine

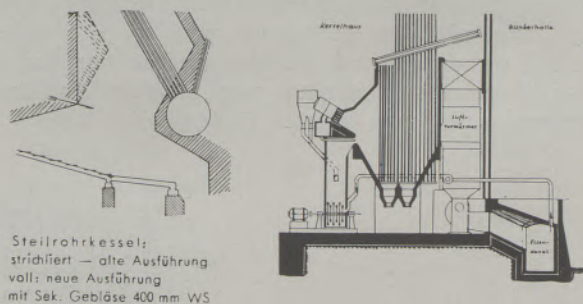


Abb. 10

Rauchgasrückführung an Stelle von Sekundärluft an einem Steilrohrkessel mit Pluto-Stoker Rostfeuerung
Rauchgasrückführung an einem Strahlungskessel mit Mühlenfeuerung

einwandfreie Vergasung zu erzielen und bei Forcierung Oberfeuer zu vermeiden. Es wurde weiter festgestellt, daß durch Vorwärmung der Vergasungsluft über das bisher übliche Maß hinaus, also bei Drehrostgeneratoren auf etwa 200 bis 300 Grad C, eine Verbesserung der Gasqualität erzielbar ist und daß, was finanziell noch wichtiger ist, eine wesentliche Steigerung der Schachtbelastung zu erreichen ist. Voraussetzung hierfür ist allerdings ein trockener Aschenaustrag mit Aschenabstreifern. Der bisher übliche Abschluß mit einer Wasserschüssel ergibt bekanntlich durch die Austragsschaufel eine unregelmäßige Vergasung und beim Forcieren ein Schiefgehen des Generators, da die Schüttung einseitig

unter Druck steht. Durch alle genannten Maßnahmen kann somit neben der Verbesserung der Gasqualität eine wesentliche Forcierung des Vergasungsvorganges erzielt werden oder mit anderen Worten, bei Neuanlagen kann mit wesentlich geringeren Investitionen gerechnet werden. Aus finanziellen Gründen war man bisher nicht in der Lage, eine Erneuerung der Gasgeneratoren in obigem Sinne durchzuführen. Später wirkte sich auch die Möglichkeit hemmend aus, auf Öl oder Erdgas überzugehen. In letzter Zeit wurden

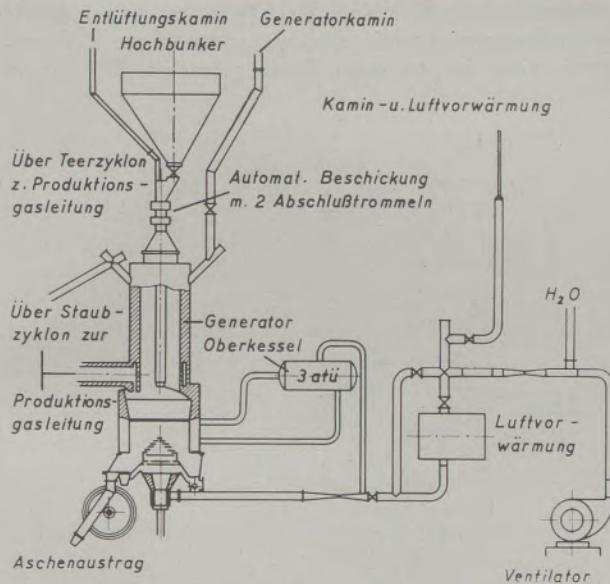


Abb. 11

Versuchsanlage für die neue Zentralgeneratorenanlage in Donawitz

aber die Erwartungen wieder stark zurückgeschraubt, da diese hochwertigen Brennstoffe für verschiedene Zwecke doch teurer zu stehen kommen als Generatorgas. Es wird daher doch von Fall zu Fall zu überlegen sein — man denkt dabei in erster Linie an Walzwerksbetriebe — ob nicht der Neubau von Generatoren günstiger erscheint. In Abb. 11 ist dargestellt, in welcher Form der Neubau von Gasgeneratoren für lignitische Kohlen vorgesehen wird.

Auch das Mischen von Gasen kann zur Einsparung von Kohlensubstanz führen. Es soll hier der Fall Donawitz herausgegriffen werden. Das Gichtgas fällt aus metallurgischen Gründen mit einem Heizwert von nur 750 WE an, dieser kann aber bis auf 650, ja bis auf 600 Cal. absinken. Eine unmittelbare Verwertung in metallurgischen Öfen ist daher nicht möglich, auch wenn Gas und Luft aufgewärmt werden. Es wurde nun eine neue Tiefofenanlage aufgestellt und für diese eine Lurgi-Gasreinigung vorgesehen. Es steht also Generatorkaltgas von etwa 1550 Cal. zur Verfügung. Man hat nun Gichtgas- und Generatorgas im Verhältnis 40 : 60 gemischt, wobei sich ein Mischgasheizwert von etwa 1150 bis 1200 Cal. ergibt. Dieses Gas ist für Wärmeöfen vollkommen ausreichend. Es bringt noch überdies den betrieb-

lichen Vorteil, daß wegen der größeren Abgasmengen leichter der Druck im Herdraum konstant gehalten werden kann. Durch die Beimischung von Gichtgas wird also wertvolle Generatorenkohle eingespart.

Der Großteil des übrigen Gichtgases wird heute noch in Gaskolbenmaschinen, also in Gasdynamomaschinen verwertet. Diese Gasmaschinen wurden seinerzeit für einen Heizwert von 800 Cal. ausgelegt, so daß sie heute nur selten die volle Leistung haben und fallweise auf Leerlauf gestellt oder sogar abgeschaltet werden müssen, wenn der Heizwert des Gichtgases absinkt. Um hier tragbare Verhältnisse zu schaffen, stellte man ein Gichtgasturbogebälde für die Hochofenanlage auf, das in Kombination mit einem Elektrogenerator eine Leistung von etwa 14.000 kW haben wird. Aus Gründen der Schaufelhaltbarkeit darf die Heizgastemperatur in einer Gasturbine 700 Grad C im Dauerbetrieb nicht überschreiten. Es ist also das hier anfallende schlechteste Gichtgas immer noch zu gut für die Beaufschlagung einer Gasturbine, da noch immer mit überhöhtem Luftüberschuß gefahren werden muß, um die Grenztemperatur in der Turbine nicht zu überschreiten. Da der Wirkungsgrad der Gasturbine vorgenannter Leistung etwa dem der Gaskolbenmaschine entspricht, wird das Gichtgas auch bei niedrigstem Heizwert voll ausgenutzt und indirekt damit Kohle eingespart.

Durch den bereits zugesicherten Anschluß eines Teiles der steirischen Industrie an das Erdgasnetz ergeben sich auch neue Perspektiven für die metallurgischen Öfen des Werkes Donawitz. Es besteht hier die Möglichkeit, das gesamte Restgichtgas, welches heute unter Dampfkesseln verbrannt wird, metallurgisch auszunützen. Die Beimischung von Gichtgas zum Erdgas hat aber noch den weiteren Vorteil, daß der allzu konzentrierte Brennstoff aufgelockert und dadurch die Verbrennungscharakteristik des Erdgases verbessert wird. Erschwerend für die Entscheidungen ist die Tatsache, daß die Mineralölverwaltung nur für zehn Jahre die Erdgaslieferung garantiert. Es ist aber zu hoffen, darüber hinaus wenigstens für die Stahlwerke das Erdgas zu bekommen. Es wurde geltend gemacht, daß nur der SM-Betrieb geeignet ist, eine gleichmäßige Abnahme des Erdgases zuzusichern. Alle anderen Erdgasverbraucher, sei es als Ersatz für das Stadtgas oder für Stromzwecke, haben einen sehr schwankenden Bedarf, und zwar sowohl Tag und Nacht, Winter und Sommer. Es wurde weiter darauf aufmerksam gemacht, daß das Erdgas als einer der wenigen Brennstoffe schwefelfrei ist, was besonders beim Stahlprozeß zwecks Erhöhung der Qualität des Stahles von besonderer Wichtigkeit ist.

Ein weiteres Kapitel der Energieeinsparung ist die Abhitzeverwertung. Auf diesem Gebiet hat man gerade im Stahlwerk Donawitz jahrzehntelange Erfahrungen. Zuerst wurden Wasserrohrkessel gebaut, dann liegende Rauchrohrkessel, welche sich oft nach wenigen Tagen schon so verlegten, daß sie zum Putzen abgestellt werden mußten und den Stahlwerksbetrieb störten. Es wurde daher eine neue, stehende Bauart vor etwa sechs Jahren entwickelt

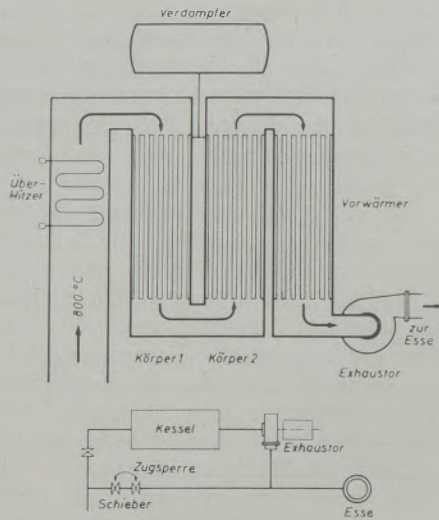


Abb. 12

Rauchrohr-Abhitzeessel stehender Bauart mit Doppelschieber-Umsteuerung

und die Rauchrohre so dimensioniert, daß man mehrere Wochen auskommt, ohne daß der Kessel zum Putzen abgestellt werden muß. Dies erfolgt dann jeweils an Sonntagen, so daß der Stahlwerksbetrieb nicht mehr gestört ist. In Abb. 12 ist der Kessel schematisch dargestellt. Um eine Überlastung des Exhaustors zu vermeiden, wurde im Kurzschluß zum Schornstein eine Zugsperre vorgesehen, welche einen vollkommen dichten Abschluß gewährleistet.

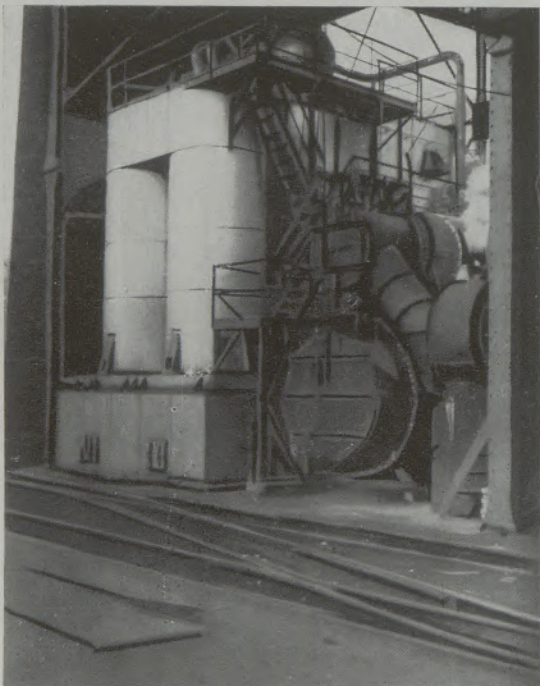


Abb. 13

SM-Abhitzeessel links neue, rechts alte Bauart

Auf der Abb. 13 sind nebeneinander ein Kessel neuer Bauart und ein alter MAN-Kessel zu sehen. Man ist jetzt dabei, die Abhitzeverwertung durch eine Heißkühlung der Türrahmen und Brennerköpfe zu ergänzen, womit dann weitere 10 0/0 der eingebrachten Wärmemenge zurückgewonnen werden. Beide Anlagen sind für einen Dampfdruck von 50 atü vorgesehen, so daß ein direkter Anschluß an das Hochdruckdampfnetz erfolgen kann.

Noch anschaulicher ist aber der Wärmerückgewinn in dem neuen Blasstahlwerk. Durch die Entfernung des Stickstoffballastes, also durch das Arbeiten mit reinem Sauerstoff, fallen die Abgase mit einer Maximaltemperatur an, die eine wirtschaftlichste Abhitzeverwertung auf engstem Raum gestattet. Es wird in

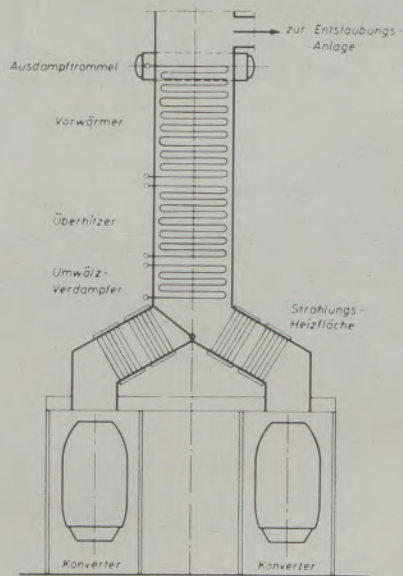


Abb. 14

Abhitzeessel für Konverter des Blasstahlwerkes

den Schornstein des Konverters ein Zwangsumlaufkessel eingebaut, und zwar ebenfalls für einen Betriebsdruck von 50 atü, so daß auch dieser Kessel parallel mit dem vorgenannten auf die Hochdruckschiene arbeitet. In Abb. 14 ist das Einbauschema angeführt. Von dieser Dampfschiene aus wird ein Dampfturboaggregat beaufschlagt, welches den Luftkompressor der Sauerstoffanlage antreibt. Unter diesen Bedingungen beträgt der Wärmebedarf pro Tonne Blasstahl etwa 150.000 Cal. einschließlich des Energiebedarfes für die Sauerstoffanlage. Da andererseits pro Tonne Blasstahl etwa 230.000 Cal. nutzbringend anfallen, ergibt sich eine positive Wärmebilanz mit etwa 80.000 Cal., welche anderweitig zur Stromerzeugung Verwendung finden kann. Es genügen also der Kohlenstoff des Roheisens und die übrigen Beimengungen, um den Wärmehaushalt mit Überschuß zu führen. Bei Ein-Konverterbetrieb muß allerdings Sorge getragen werden, daß der wellenförmig anfallende Dampf im Dampfnetz untergebracht werden kann. In diesem Falle wurde daher mit der Dampf-

schiene (siehe Abb. 15) die zentrale Warmwasserheizung des Werkes kombiniert, welche die Spitzen im Dampfanfall aufnimmt. Bei Mehrkonverterbetrieb in Hintereinanderschaltung der Blasperioden genügt ein Wärmepuffer geringeren Ausmaßes. Wenn man den Wärmehaushalt der übrigen Stahlerzeugungsarten dem Blasstahlwerk gegenüberstellt, so scheidet hier das Thomasverfahren und das Elektrostahlverfahren von vornherein aus, weil hier keinerlei Abhitzeverwertung bisher üblich ist. Zum Vergleich bleibt somit nur das SM-Verfahren übrig, bei welchem durch die Abhitzeverwertung mittels Abhitzekeessels und Heißkühlung etwa 400.000 Cal. SM-Stahl rückgewonnen

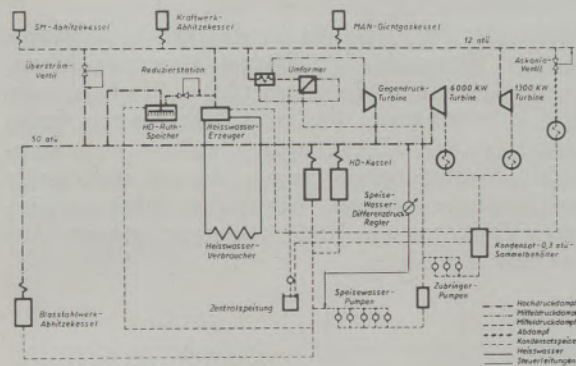


Abb. 15

Hoch- und Niederdruckdampfschema der Hütte Donawitz

werden können, so daß also hier die Wärmebilanz mit einem Manko von 600.000 Cal./t SM-Stahl abschließt, wenn mit einem Wärmebedarf von 1 Mio./t Stahl gerechnet wird.

Auch auf elektrischem Gebiet gelang es, Energie einzusparen. Vor etwa sechs Jahren stand man vor der Entscheidung, für die neue Profilstraße, und zwar für die beiden Fertigstrecken, entweder Leonardsätze oder Gleichrichter vorzusehen. Es wurde für letztere entschieden, was zweifellos damals eine Pionierleistung war, da es sich um Abschaltmomente von 200 und 130 mt handelte und um Motoren von je 6400 PS. Die Verbundgesellschaft hatte schwere Bedenken wegen unzulässiger Spannungseinbrüche. Ein mehrjähriger Betrieb hat jedoch erwiesen, daß das Verbundnetz stark genug ist, um die Gleichrichterstöße ohne merkliche Rückwirkungen zu übernehmen. In Abb. 16 wurden die Antriebe der Strecken gegenübergestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß der Wirkungsgrad des Gleichrichterantriebes wesentlich höher ist als der der Leonardsätze, so daß sich in diesem Falle eine Stromersparnis von über 20% ergibt. Diese günstigen Erfahrungen mit den Fertigstrecken waren der Grund, auch die Fördermaschine des neuen Hochofens mit Gleichrichtern auszustatten. Man hatte in keinem Falle irgendwelche Betriebschwierigkeiten zu verzeichnen gehabt.

Die Stromsituation im Winter wird sich ab 1. Mai 1959 verbessern, da von diesem Tage an ein Ab-

kommen mit der Tschechoslowakei anläuft, wodurch ein Austausch unseres überschüssigen Sommerstromes gegen kalorischen Winterstrom oder Stromkohle erfolgen wird. Erwähnenswert ist noch das Projekt „Interalpen“ (Studiengesellschaft für die Alpen-

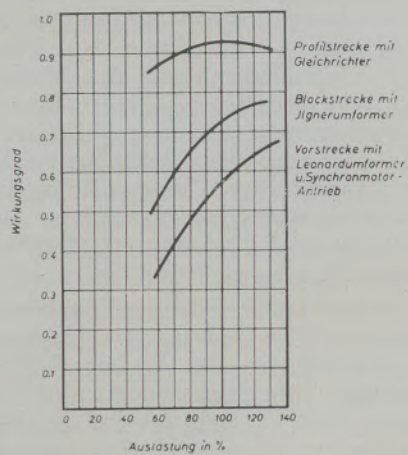


Abb. 16

Wirkungsgrad der Walzwerks-Antriebe

Wasserkräfte G. m. b. H.), an welchem sich Deutschland, Frankreich, Italien und Österreich beteiligen wollen. Hierbei handelt es sich um die Ausnützung der Bregenzer Ach in Vorarlberg, der Ötz in Westtirol und der Isel in Osttirol. Das Gesamtprojekt sieht Kraftwerke mit einer Leistung von 2037 MW und einer Jahreserzeugung von 4660 GWh im Endausbau vor. Für die erste Ausbaustufe sind 540 MW und 1472 GWh in Aussicht genommen. Es ist zu hoffen, daß dieses Projekt verwirklicht wird, da auch dadurch eine Entlastung auf der kalorischen Seite erfolgt.

Abschließend soll noch kurz auf die automatischen Regler als Rationalisierungsfaktor hingewiesen werden. Es ist heute wohl selbstverständlich, daß jeder neue Dampfkessel und jeder neue Wärmeofen mit einer Vollautomatik ausgestattet wird. Nur auf dem Gebiet der Schmelzöfen gibt es noch fallweise Neuland. Es möge in diesem Zusammenhang auf das

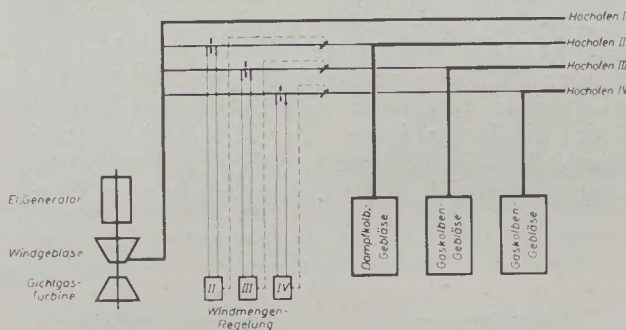


Abb. 17

Windzusatzregelung für die drei alten Hochöfen des Hüttenwerkes Donawitz

bereits erwähnte Gichtgasturbogebläse für den neuen Hochofen hingewiesen werden, und zwar auf die Windseite. Die Leistung des Gebläses ist so groß gewählt, daß es imstande ist, neben dem zugeordneten Hochofen noch die drei alten Hochöfen zusätzlich zu versorgen, deren Gebläsemaschinen nicht ausreichen. Diese Aufgabe ist aber nur mit vollautomatischen Windmengenreglern durchzuführen, wie auf der vorigen Abb. 17 angedeutet ist. Vom neuen Gebläse ist je eine Zuleitung zu den Windleitungen der übrigen drei Hochöfen geführt, in denen je eine Windmengenregelung eingebaut ist. In Wirklichkeit erfolgt die Erfassung der Windmenge nicht durch Staublenden, sondern durch Venturi-Rohre, um keine unnötigen Druckverluste zu verursachen. Auf Kommando kann dann die jeweilig erforderliche Windmenge jedem Ofen zugeteilt werden.

Da hiemit ein Ausgleich in den Maschinenleistungen erfolgt, ist diese Arbeitsweise gleichbedeutend mit Energieersparnis. Es gibt allerdings Fälle, wo die Vorbedingungen für eine moderne Vollautomatik nicht gegeben sind. Es soll der Fall Kindberg aufgezeigt werden, wo ein neuer Stoßofen gebaut wurde und nur Generatorrohgas mit einem Druck von 10 mm WS zur Verfügung stand. Ein derartig niedri-

ger Druck ist für eine Vollautomatik ungeeignet. Es wurde daher eine Druckerhöhungsstation mit automatischer Umlaufregelung eingebaut, welche den Gasdruck um etwa 100 mm WS erhöhte. Mit diesem Druck erzielte man eine ausgezeichnete Regelautomatik für den neuen Stoßofen. Ersparnisse bis zu 25 %! Als angenehme Begleiterscheinung konnte man hierbei feststellen, daß der Bläser gleichzeitig als Teerabscheider dient. Es werden dadurch die verkrackten Teerbestandteile vom Ofen ferngehalten und damit die Betriebssicherheit der Regelung erhöht. Weitere Beispiele von Rationalisierungen sind: Zweicowpersystem in Donawitz mit 30 % Einsparung und zentrale Warmwasserheizung im gleichen Werk. Aus Zeitgründen kann aber darauf nicht mehr eingegangen werden.

Dieser Bericht bezweckt, auch auf die schwache Basis der österreichischen Energieversorgung hinzuweisen, die zwingt, die bescheidenen Vorräte sparsamst zu verwenden. Vielleicht hilft letzten Endes die Atomenergie. Diese setzt allerdings eine überstaatliche Verteilerstelle voraus, da wir auch hierfür keine Rohstoffe besitzen. Wir dürfen daher im günstigsten Falle auf die Rationalisierung unserer Anlagen nicht verzichten.

Zusammenfassung

Einleitend wurde darauf hingewiesen, daß die kalorische Decke in Österreich nicht ausreicht, um Projekte, wie Elektroniederschachtofen, Lurgistarkgaserzeugung, Sauerstoffniederschachtofen, auf Basis unserer hauptsächlich zur Verfügung stehenden Lignitkohlen wirtschaftlich durchzuführen. An Hand von Schaubildern und Tabellen wurde der gegenwärtige Stand der Energiewirtschaft vorgeführt. Die schwache kalorische Basis zwingt uns, nur solche Investitionen durchzuführen, die mit geringstem spezifischen Energieverbrauch verbunden sind und alle Maßnahmen zu treffen, die geeignet sind, unsere Vorräte zu strecken. Als Beispiele hierfür wurden angeführt: Die neue Trocknungsanlage in Köflach, die den Dampfverbrauch von 320 auf 170 kg/t Trockenkohle senkte. In Fohnsdorf gelang es, der Schlackenschwierigkeiten Herr zu werden und mit einem neuen Hochdruckkessel bei 50 % Aschenanteil der Kohle einen Wirkungsgrad von 84 % zu erreichen. Durch Beimischung von heizschwachem Gichtgas zum Generator-Kaltgas in Donawitz wurde ersteres metallurgisch verwertbar gemacht und hochwertige Generatorenkohle eingespart. Ein Gichtgasturbogebläse gestattet eine wirtschaftlichere Verwertung des Gichtgases als bisher in Gichtgaskolbenmaschinen. Der in Aussicht gestellte Anschluß an das Erdgasnetz ergibt neue Perspektiven auch auf dem Gebiet der Gichtgasbeimischung. In der

Abhitzeverwertung wurden bemerkenswerte Erfolge erzielt. Im Stahlwerk Donawitz wurden neue Abhitze-kessel stehender Bauart aufgestellt, die gegen Verschmutzung wesentlich unempfindlicher sind als bisherige Typen. Im Blasstahlwerk befindet sich ein Lamont-Abhitze-kessel in Montage, durch welchen es möglich sein wird, den Wärmehaushalt einschließlich der Sauerstofferzeugung positiv zu gestalten, und zwar etwa 80.000 kal/t Blasstahl für Stromerzeugung abzuführen. An zwei Walzenstrecken von 200 mt und 130 mt (Motoren je 6400 PS) ergab der Einbau von Gleichrichtern eine Ersparung von 20 % an Energie. Der automatische Regler als Rationalisierungsfaktor wurde gestreift und auf zwei Sonderfälle hingewiesen: das vorgenannte Gichtgasturbogebläse ermöglicht neben dem zugeordneten Hochofen 3 andere Hochöfen in der Gebläseleistung zu unterstützen, und zwar mittels drei automatischer Windmengenregler. In einem anderen Falle war eine Gasdruckerhöhungsstation die Vorbedingung für den Einbau einer Vollautomatik an einem Stoßofen.

Mit der Tschechoslowakei wurde ein Vertrag zwecks Austausch unseres Sommerüberschusses gegen Winterenergie abgeschlossen. Das Projekt „Inter-alpen“ eröffnet neue Möglichkeiten, unsere Winterlücke zu verkleinern.

Summary

Caloric reserves of Austria are not sufficient in order to economically carry out such projects as: Electric low-shaft furnaces, production of Lurgi rich gas, oxygen low-shaft furnaces on the basis of the

available lignite; the present situation of the supply of energy is demonstrated in diagrams and tables. The modest reserves make it imperative to invest only in those projects, which warrant a minimum of

specific consumption of energy and to take all measures which appear appropriate for stretching our reserves; the following examples are quoted: The new drying plant in Köflach, with reduced consumption of steam from 320 to 170 kg/ton of dried coal. In Fohnsdorf the problem of clinkers was overcome and it was made possible to run a high pressure boiler with an efficiency of 84 %, despite a coal with 50 % ashes. By admixing blast furnace gas of low calories to the cold producer gas, Donawitz succeeded in making the former suitable for metallurgical purposes, and in this manner saving producer coal. A turbo blower for blast furnace gas gives much better economy than the piston engines for blast furnace gas used up to the present time. The connection with the long distance supply of natural gas, which is expected in the near future opens up new perspectives regarding the admixture of blast furnace gas. Remarkable results were obtained in the utilization of waste heat. The Donawitz steel mill erected vertical boilers for waste heat, which were found considerably less sensitive against pollution than the types used previously. In the

oxygen steel plant a Lamont type boiler is in erection, which will make it possible to obtain a positive balance of energy for this entire division of the steelmaking plant, including the production of oxygen, by supplying approximately 80.000 cal/ton of steel produced by oxygen blowing for the generation of electric current. The installation of rectifiers on two roll strands of 200 mt and 130 mt (electric motors of 6400 HP each) resulted in a saving of 20 % of energy. Automatic regulation as a means of rationalization also was mentioned by quoting two examples: The above mentioned turbine blower for blast furnace gas makes it possible to assist in supplying of three other blast furnaces with blast over 3 automatic blast regulators — besides supplying blast for the furnace itself. In another case a compressor plant for gas made it possible to install the automation of a pusher type furnace.

A contract for exchange of our excess energy in summer against energy in winter was signed with Czechoslovakia. The "Interalpen" project opens new prospects for overcoming our deficiency of current during winter time.

Résumé

Dans l'introduction, l'auteur constate que les réserves calorifiques de l'Autriche se basant principalement sur les gisements de lignite à notre disposition, ne permettent pas de réaliser d'une manière économique des constructions projetées comme p.e. le four électrique à cuve basse; la production des gaz riches au procédé Lurgi; le four à cuve basse à l'oxygène; la situation actuelle au secteur énergie est démontrée à l'aide des diagrammes et des tableaux. Les modestes réserves dont nous disposons nous forcent de n'effectuer des placements de capitaux que pour les projets qui garantiront la moindre consommation spécifique d'énergie et de prendre toutes les mesures convenables pour économiser les réserves. Nous citons les exemples suivants: la nouvelle installation de séchage à Köflach qui permettait de réduire la consommation de vapeur de 320 à 170 kg/tonnes de charbon pulvérisé. A Fohnsdorf, le problème difficile des scories fut résolu par la construction d'une chaudière à haute pression dont le rendement est de 84 % malgré l'utilisation d'un charbon à une teneur en cendres de 50 %. En mélangeant le gaz de hauts-fourneaux à basses calories avec le gaz froid de gazogène l'Österreichische Alpine Montangesellschaft à Donawitz réussit à utiliser ce gaz-là pour des applications métallurgiques et par conséquent à économiser du charbon de générateur de meilleure qualité. Un turbo-compresseur pour hauts-fourneaux permet une utilisation plus économique que les machines à piston pour les gaz de hauts-fourneaux utilisées jusqu'à présent. L'alimen-

tation de gaz naturel à longue distance que l'on mettra au point prochainement permet d'ouvrir de nouvelles perspectives en ce qui concerne un mélange avec du gaz de hauts fourneaux. On a obtenu des résultats excellents par l'emploi des gaz d'échappement. L'aciérie de Donawitz construisit des chaudières à chaleur d'échappement verticales plus insensibles à l'encrassement que les types employés jusqu'à présent. Dans l'aciérie avec soufflage à l'oxygène on va installer une chaudière de récupération système Lamont, qui permettra d'obtenir un bilan thermique positif pour toute l'aciérie y compris la production d'oxygène par l'apport d'environ 80.000 cal par tonne d'acier élaboré par soufflage à l'oxygène pour la génération de courant. De l'installation des redresseurs sur deux trains de laminoir (des électro-moteurs de 6400 CV chacun) il en résultait une épargne de 20 % d'énergie. On mentionnait également le régulateur automatique comme facteur de rationalisation et on indique deux cas particuliers. Le turbo-compresseur de gaz de hauts-fourneaux précité permet à l'aide de 3 régulateurs de soufflet, de fournir le vent nécessaire à trois autres hauts-fourneaux. Dans l'autre cas l'installation d'un compresseur pour gaz permettait de mettre au point l'automatisation d'un four poussant. L'Autriche a fait un contrat avec la Tchécoslovaquie pour échanger l'excédent de courant en été contre de l'énergie produite en hiver. Le projet dit „Interalpen" laisse entrevoir des nouvelles possibilités qui pourraient réduire la manque d'énergie en hiver.

Staub als Ladungsträger

Begriffe der Staubtechnik, IV.

Von E. Feifel, Wien

(Staubförmig verteilte Beimengungen eines Gasstroms, die auf eine Strömungsberandung aufprallen, an einer solchen entlanggleiten oder von ihr abgerissen werden, zeigen sich elektrisch geladen; neben den kontaktelektrischen Eigenschaften der Berührungspartner bestimmt vorwiegend der Staubgehalt des Gases die Höhe der Ladungssumme aller Teilchen; diese kann ihrerseits bei passender Versuchsanordnung als Maß für den Staubgehalt dienen; die folgenden Betrachtungen gelten vor allem der Frage, wie die Körnung des Staubes in seiner Ladefähigkeit und in dem Ergebnis einer elektrostatischen Staubgehaltmessung zum Ausdruck kommt.)

(Finely distributed admixtures to a flow of gas, which bounce against the delimitation of a flow, or glide along same, or are torn away from it will be found electrically charged; besides the static electric properties of the two bodies in contact, the contents of dust of the gas principally determine the intensity of the charge of all particles; providing adequate installations for these tests, the later may serve as a measure for the contents of dust; the following observations in the first place deal with the question in how far the size of grain influences the electric capacity of dust and the results of an electrostatic measurement of dust contents.)

(Les additions d'un courant de gaz distribuées en forme de poussière qui rebondissent sur une délimitation de courant, y glissent le long d'elle où en sont dérivées, se présentent électriquement chargées; à part des caractéristiques électrostatiques des deux corps qui se contactent, l'intensité de la charge de toutes les particules est déterminée par la teneur en poussière du gaz; lors d'une disposition convenable de ces essais l'intensité de la charge peut servir de mesurer la teneur en poussière; les considérations suivantes traitent le problème de quelle manière la granulation de la poussière et sa charge électrique sont représentées par les résultats d'un mesurage électrostatique de la teneur en poussière.)

1. Die Ladefähigkeit des Einzelkorns

Da die Kapazität jedes einzelnen Staubteilchens, also auch jene der ganzen vom Gasstrom geführten Staubfracht begrenzt ist, bleibt vor der Frage nach Herkunft, Wirkung und Schicksal der Ladung jene nach ihrem theoretischen Höchstwert zu prüfen. Wie und bis zu welchem Höchstbetrag ein Staubteilchen kontaktelektrisch — sei es im Stoß- oder im Abreißeffekt — Elementarladungen aufnimmt, ist noch sehr wenig geklärt. Eine erste Vorstellung vermitteln die Anschauungen, die für den anders gearteten Ladungsvorgang im Sprühfeld einer Koronaentladung Geltung erlangt haben und dort auch experimentell bestätigt sind. Im diesbezüglichen Schrifttum ist die Ladungsgrenze q_{\max} , bis zu der ein Teilchen in seine Nähe kommende Ionen zu binden vermag, eingehend behandelt, mit dem übereinstimmenden Ergebnis, daß sie von einer bestimmten Teilchengröße ab einen Wechsel der Betrachtungsweise nahelegt.

Den einen Weg beleuchtet Mierdel (1) an Hand eines Zahlenbeispiels. Aus der Vorstellung eines „Abstoßungswalles“ um ein schon teilweise vorgeladenes Staubteilchen und aus der Überlegung, daß nur jene Ionen das Teilchen weiter aufzuladen vermögen, deren kinetische Energie infolge ihrer Wärmebewegung groß genug ist, um den Abstoßungswall zu überwinden, wird in Anlehnung an Arendt und Kallmann (2), auf

$$q_{\max} = \varphi_1(a) = 10^2 \cdot a \quad \text{Elementarladungen (kurz EL)} \quad [1]$$

geschlossen, wobei a den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in Mikron (μ) bedeutet.

Zu einem anderen Grenzwert führt unter Beschränkung auf die Kräfte eines Außenfeldes eine Überlegung von Ladenburg (3). Die auf die negativen

Ionen der Raumladungswolke wirkende elektrische Feldkraft treibt solange negative Ionen auf das Teilchen, bis das äußere Feld E durch das kugelsymmetrische Feld der Teilchenladung kompensiert ist, das heißt, bis die elektrische Triebkraft gleich der Coulomb'schen Abstoßungskraft geworden ist. Aus dieser Gleichgewichtsbedingung folgt eine Grenzladung

$$q_{\max} = \varphi_2(a) = 1.75 \cdot 10^{-2} E a^2 \text{ EL} \quad [2]$$

mit a in μ , E in V/cm .

Eine etwa von 1 abweichende Dielektrizitätskonstante D des Teilchens wird noch durch einen Beiwert

$$k = \begin{cases} = 1 & \text{für } D=1; \text{ Luft} \\ = 2 & \text{für } D=4; \text{ Isolator} \\ = 3 & \text{für } D=\infty; \text{ metallische} \\ & \text{Leitfähigkeit} \end{cases} \quad [2a]$$

berücksichtigt, so daß

$$q_{\max} = \varphi_2(a) = 1.75 \cdot 10^{-2} k E a^2 \text{ EL} \quad [2b]$$

Unter üblichen Bedingungen, also etwa für $E = 1500 \text{ V/cm}$, $k = 2$, gehen die Gültigkeitsbereiche der Gleichung [1] und der Gleichung

$$q_{\max} = \varphi_2(a) = 5.25 \cdot 10^1 a^2 \text{ EL} \quad [2c]$$

bei etwa $a = 2 \mu$ ineinander über. Für kleine Teilchen ist die Aufladung durch Ionendiffusion infolge der ihnen innewohnenden thermischen Geschwindigkeiten nach Gleichung [1] bestimmt und proportional a , für größere Teilchen durch die elektrische Triebkraft nach Gleichung [2] proportional a^2 . Wie sich aber mikroskopisch kleine Teilchen in einem kontaktelektrischen Aufladungsvorgang verhalten, entzieht sich, wie schon erwähnt, heute noch rechnermäßig

unserer Kenntnis; P. Böning, L. B. Loeb, W. B. Kunkel und andere haben Ansätze zu einer Theorie der Erscheinungen versucht (4). Immerhin kann die Übernahme von Erfahrungen der Makrophysik einen gewissen Aufschluß vermitteln. Wir setzen voraus, daß auch sehr kleine kugelförmige Teilchen bis zu jener Grenze gleichmäßig beladen werden können, an der die Durchbruchfeldstärke, bei Luft also 30.000 V/cm erreicht ist, und setzen dementsprechend (vgl. 5)

$$q_{\max} = \varphi_B(a) = 5.25 \cdot 10^{+2} a^2 \text{ EL} \quad [3]$$

2. Die Teilchenzahl einer Staubwolke

Die Untersuchung hat von einer Beschreibung des Staubes auszugehen, wie sie üblicherweise im Ergebnis einer Körnungsanalyse als Körnungslinie (Kennlinie) $R = f(a)$ vorliegt, wobei R jenen prozentualen Gewichtsanteil einer Staubprobe bedeutet, der auf einem Sieb mit der reellen oder ideellen Maschenweite a zurückbleibt.

Unter der notwendigen, aus den Fallgesetzen der Staubtechnik bekannten idealisierenden Voraussetzung kugelförmiger Teilchen ist die Teilchenzahl einer zwischen den Korngrenzen a_{\min} und a_{\max} liegenden Staubprobe von Gewicht G und vom spezifischen Gewicht γ_s gegeben durch

$$N = \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} \frac{dN}{da} da = \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} \frac{G}{100} \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} \frac{1}{a^3} \frac{dR}{da} da$$

$$= \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} \frac{G}{100} \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} \frac{1}{a^3} f'(a) da \quad [4]$$

Die obere Integrationsgrenze a_{\max} ist aus dem Staubbildungsprozeß beziehungsweise aus der Körnungslinie meist unschwer mit hinreichender Sicherheit bekannt und im übrigen, wie sich zeigen wird, für das Ergebnis von Gleichung [4] zumeist von untergeordneter Bedeutung. Schwieriger ist die Wahl von a_{\min} . Bei Aufgaben mit hygienischer Zielsetzung gilt eine Korngröße von 1 bis 2 Mikron im allgemeinen als biologisch günstige Grenzziehung. Auch in den Aufgaben der Entstaubungstechnik liegt hier die übliche Interessengrenze, weil noch kleinere Teilchen im Ausscheidungsgut meist nur mit einem verschwindend kleinen Gewichtsanteil vertreten sind, der gelegentlich optisch, durch Schwärzung der Rauchfahne unangenehm auffällt, aber infolge der weittragenden Flugfähigkeit seiner Teilchen nur in Sonderfällen zu einer Belästigung oder Schädigung in der Nachbarschaft der Staubquelle führt.

Hinsichtlich der elektrischen Ladefähigkeit einer Staubwolke aber ist nicht zu übersehen, daß auch die allerkleinsten Teilchen unter etwa 1μ infolge ihrer großen Zahl einen beachtlichen Beitrag zur Gesamtladung liefern können, wenn sie im einzelnen vielleicht auch nur eine oder einige Elementarladungen binden.

Dem unteren Grenzwert $q = 1 \text{ EL}$ entspricht

$$\text{nach Gleichung [1]} \dots a_{\min} = 0.01 \mu \quad [5a]$$

$$\text{und nach Gleichung [3]} \dots a_{\min} \approx 0.04 \mu \quad [5b]$$

Mit einem dieser Werte wird man die Teilchenzählung beginnen, wenn die Wahl zwischen Gleichung [1] oder [3] auf Grund der jeweiligen Versuchsbedingungen — in Fragen der kontaktelektrischen Aufladung also zugunsten von Gleichung [3] — getroffen ist.

Da mit zunehmendem Dispersitätsgrad des Staubes aber nicht nur die Schwierigkeiten der Untersuchung, sondern auch schon jene der Sammlung einer repräsentativen auswertbaren Staubprobe wachsen, ist zu prüfen, ob beziehungsweise auf welchem Wege eine Körnungslinie $R = f(a)$ überhaupt einigermaßen zutreffend in diese Kleinwelt vorgetrieben werden kann.

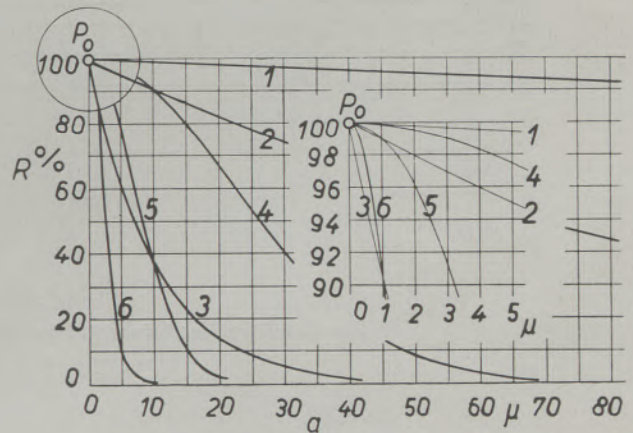


Abb. 1

Die Kennlinien (Körnungslinien) der ideellen Stäube 1 bis 6 im a-R-Netz

Wo mit dem Auftreten Brown'scher 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 angewiesen. An die Stelle der gravimetrischen Kornanalyse muß häufig die Auszählung unter dem Lichtbeziehungsweise Elektronenmikroskop treten. Eine Verlegung solcher Feinmessungen aus dem Laboratorium etwa an eine industrielle Staubquelle begegnet natürlich erheblichen Schwierigkeiten. Jedenfalls wird man statt des a-R-Netzes der Abb. 1 für die Körnungslinie $R = f(a)$ eine Darstellungsart wählen, die das Gebiet mit $a < 1 \mu$ zeichnerisch deutlicher aufschließt. Als brauchbar empfiehlt sich (vgl. 6) in dieser Hinsicht das $\lg a - \lg(100-R)$ -Netz oder das bekanntere $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz der Abb. 2

Um schließlich kontinuierliche Staubspektren möglichst verschiedener Staube unabhängig von Zufällig-

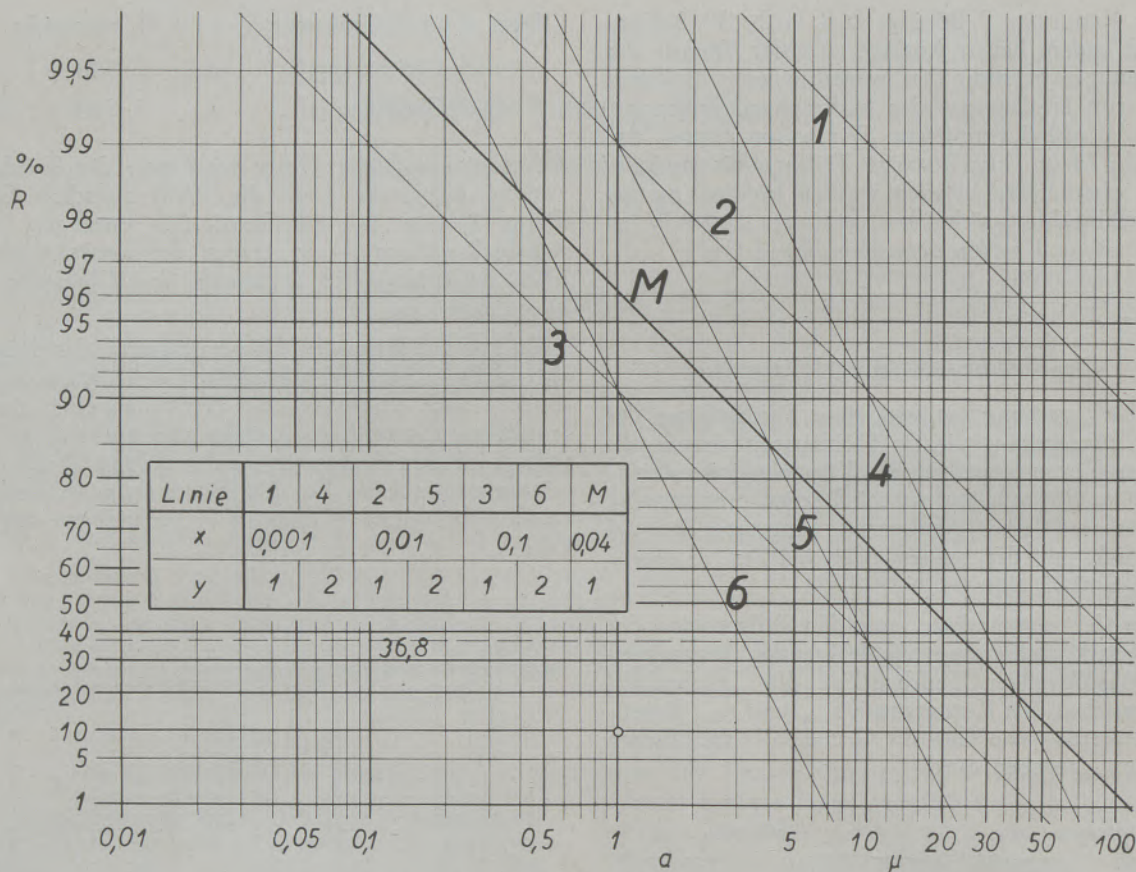


Abb. 2
Die Kennlinien der Stäube 1 bis 6 und eines reellen Staubes (Flugasche)
M im $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ - Netz

keiten der Staubbildung und Staubsammlung bis in das Feinstkorngebiet verfolgen und vergleichen zu können, mögen zunächst vorbehaltlich einer späteren Überprüfung mit einem reellen Staub an die Stelle versuchsmäßig ermittelter Körnungslinien die „Kennlinien“ ideeller Stäube in der bewährten Form treten

$$R \% = f(a) = 100 e^{-x a^y} \quad [6]$$

$$\text{bzw. } \left| \frac{dR}{da} \right| = |f'(a)| = x y a^{y-1} R \quad [7]$$

Den einschneidenden Einfluß der Exponenten x und y auf die Gestalt der Kennlinien zeigt Abb. 1. Wegen der Wichtigkeit, die der Umgebung des Punktes P_0 für vorliegende Betrachtungen zukommt (Abb. 3), sei auch daran erinnert, daß Linien mit $y > 1$ in diesem Punkt parallel zur a -Achse einmünden, nachdem sie zuvor einen Wendepunkt durchlaufen haben, während dort Linien mit $y < 1$ ohne Wendepunkt tangential an die Ordinatenachse anlaufen. Dem Wert $y = 1$ entspricht in P_0 noch ein von x abhängiger Winkel $\vartheta_0 \geq 90^\circ$, entsprechend $\frac{dR}{da} = -100 x$. Die Auswirkung der verschiedenen

Exponenten, speziell im Feinkorngebiet ($a < 1 \mu$), ist besonders in Abb. 2 deutlich zu verfolgen.

In die aus Gleichung [4] mit [6] für $G = 1 \text{ g}$ folgende Aussage:

$$N = 10^{-2} \cdot \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} x y \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} R a^{y-4} da \quad \text{Teilchen (T/g)} \quad [8]$$

ist im Einklang mit Gleichung [6] die Teilchengröße a in μ einzusetzen und ein für γ_s wie üblich in g/cm^3 genannter Wert durch Multiplikation mit 10^{-12} in g/μ^3 überzuführen. Dann folgt

$$N = 10^{10} \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} x y \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} R a^{y-4} da \quad \text{T/g} \quad [9]$$

Statt auf 1 g des Staubes kann man die Teilchenzahl auch auf die Volumeneinheit des Gases beziehen. Bezeichnet k_Q den Staubgehalt des Gases wie üblich in g/m^3 , so entfallen auf 1 cm^3 nur $10^{-6} k_Q$ Gramm, und es wird

$$N = 10^4 \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} k_Q x y \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} R a^{y-4} da \quad T/cm^3 \quad [9a]$$

$$N = 10^4 \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} k_Q x y \sum_{a_{\min}}^{a_{\max}} R a^{y-4} \Delta a \quad T/cm^3 \quad [10a]$$

Die mit R gemäß Gleichung [6] anzusetzenden Gleichungen [9] und [9a] sind nicht geschlossen integrierbar. Für eine Stufenrechnung wählt man angemessene Stufenbreiten $\Delta a = a' - a''$ (Abb. 3) mit den Stufenmitten $a = \frac{1}{2} (a' + a'')$. Mit den zu a gehörigen Rückständen aus Gleichung [6] erhält man dann

mit a und Δa in μ ; k_Q in g/m^3 ; γ_s in g/cm^3 ; R in $\%$.

Beispiel: Für den Staub Nr. 4 (Abb. 2) ist $x = 0.001$; $y = 2$. Mit $\gamma_s = 2 \text{ g/cm}^3$ wird in dem beispielsweise Bereich zwischen $a_{\min} = 0.01 \mu$ und $a_{\max} = 100 \mu$

$$N = 10^{10} \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} x y \sum_{a_{\min}}^{a_{\max}} R a^{y-4} \Delta a \quad T/g \quad [10]$$

$$N = 10^{10} \frac{6}{\pi \cdot 2} \cdot 0.001 \cdot 2 \sum_{0.01}^{100} R a^{-2} \cdot \Delta a \quad T/g$$

$$= 1.91 \cdot 10^7 \sum_{0.01}^{100} R a^{-2} \cdot \Delta a \quad T/g.$$

bzw.

Man wählt die Gruppeneinteilung

Gruppe 1 von μ bis	Gruppe 2 von μ bis	Gruppe 3 von μ bis	Gruppe 4 von μ bis
0,01 0,02	0,1 0,2	1 2	10 20
0,09 0,1	0,9 1,0	9 10	90 100
d. h. $\Delta a = 0,01 \mu$	$\Delta a = 0,1 \mu$	$\Delta a = 1 \mu$	$\Delta a = 10 \mu$

und erhält zum Beispiel in Gruppe 1

Stufe von μ bis	a μ	Δa μ	R für a	$\Delta N = 1,91 \cdot 10^7 \frac{R}{a^2} \cdot \Delta a$
0,01 0,02	0,015	0,01	100 %	$8,488 \cdot 10^{10}$
0,02 0,03	0,025	0,01	100 %	$3,056 \cdot 10^{10}$
0,09 0,1	0,095	0,01	100 %	$0,212 \cdot 10^{10}$

$$\sum_{0,01}^{0,1} \Delta N = 15,945 \cdot 10^{10}$$

$$= 1,594 \cdot 10^{11} T/g$$

und hieraus folgende Zusammenstellung:

Gruppe 1, d. h. 0,01 μ bis 0,1 μ ... $1,594 \cdot 10^{11}$, d. s. 90,05 %
Gruppe 2, d. h. 0,1 μ bis 1,0 μ ... $0,159 \cdot 10^{11}$, d. s. 9,01 %
Gruppe 3, d. h. 1,0 μ bis 10 μ ... $0,016 \cdot 10^{11}$, d. s. 0,89 %
Gruppe 4, d. h. 10 μ bis 100 μ ... $0,0009 \cdot 10^{11}$, d. s. 0,05 %

$$\sum_{0,01}^{100} \Delta N = 1,770 \cdot 10^{11} T/g = 100 \%$$

Das Ergebnis, daß auf die Feinkornstufen mit $a < 1 \mu$ schon rund 99 % aller Teilchen entfallen, ist um so bemerkenswerter, als diese Fraktionen gemäß Abb. 2 nur etwa 0.1 % des Gesamtgewichtes aller Korngruppen von 0.01μ bis 100μ beanspruchen.

Die Abb. 2 zeigt auch, daß der Rückstand $R = 100 a^{-x} a^y$ im Feinkorngebiet mit großer Näherung gleich 100 % gesetzt werden kann. Solange z. B. (vgl. die Linien 2 und 5) der für die Variationsbreite

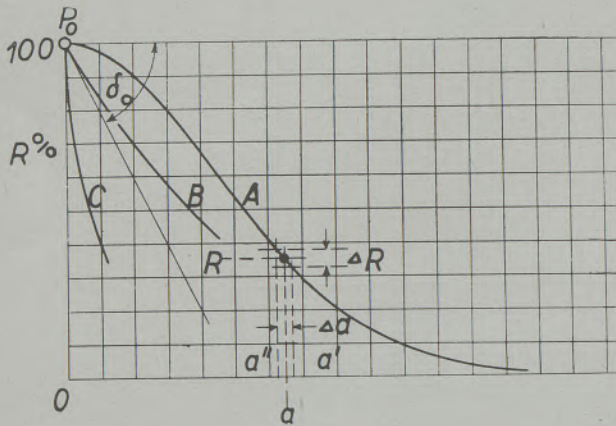


Abb. 3

Der Einmündungswinkel δ_0 im Punkt P_0 des a-R-Netzes wird vom Exponenten y der Kenngleichung [6] bestimmt

der Körnung maßgebende Exponent x den Wert 0.01 nicht überschreitet, bleibt der Fehler unter 1 %.

Es ist aber nicht zu verkennen, daß für eine relative Wertung verschiedener Staube und ihrer Fraktionen oder gar für einen auch nur einigermaßen zutreffenden Schätzwert der Kornzahlen aus dem logarithmischen Bild (Abb. 2) kaum mehr zu gewinnen ist als aus dem einfachen a-R-Bild (Abb. 1). Für die somit nicht zu umgehende Rechnung wird man freilich an Stelle der umständlichen Stufenrechnung einen anderen Näherungsweg bevorzugen, sofern sich beide Rechnungsarten im Ergebnis nicht allzusehr unterscheiden.

Als solche Näherung sei im folgenden versucht, die Integration der Gleichung [9] dadurch zu ermög-

lichen, daß ihr Faktor R nicht aus Gleichung [6], sondern aus

$$R = 100 - \frac{63.2}{a_e} a \quad [11]$$

bestimmt wird, gleichbedeutend mit dem Ersatz der Exponentiallinie durch die Gerade P_0P_e (Abb. 4). Die zu P_e gehörige Korngröße ist a_e , der Rückstand $R = \frac{100}{e} = \frac{100}{2.718} = 36.8 \%$; e ist die Basis der natürlichen Logarithmen.

Für Staube, deren Kenngleichung [6] vorliegt, ist (vgl. 6) $a_e = \left(\frac{1}{x}\right)^{1/y}$. Aus einer durch Körnungs-

analyse gewonnenen Rückstandslinie entnimmt man a_e bei $R = 36.8 \%$. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszissenachse bestimmt auch die obere Integrationsgrenze $a_{max} = 100 \frac{a_e}{63.2} = 1.58 a_e$. Im

Beispiel des Staubes Nr. 4 ist $a_e = \left(\frac{1}{0.001}\right)^{1/2} = 31.6 \mu$ und $a_{max} = \frac{31.6}{63.2} \cdot 100 = 50 \mu$.

Mit den übrigen für diesen Staub schon eingeführten Werten liefert also Gleichung [9] zwischen $a_{min} = 0.01 \mu$ und $a_{max} = 50 \mu$ die Kornzahl

$$N = 10^{10} \cdot \frac{6}{\pi \cdot 2} \cdot 0.001 \cdot 2 \int_{0.01}^{50} (100 - 2a) a^{-2} da$$

$$= 1.91 \cdot 10^7 \left[-\frac{100}{a} - 2 \ln a \right]_{0.01}^{50} \approx 1.92 \cdot 10^{11} \text{ T/g}$$

also gegenüber der Stufenrechnung ein Mehr von rund 8 %.

In ähnlichem Verhältnis stehen sich die beiden Rechnungsarten bei anderen Stauben gegenüber. Wenn man im Sinne der Gleichungen [3] beziehungsweise [5b], das heißt für kontaktelektrische Ladungsvorgänge, die Teilchenzählung nicht bei 0.01μ , sondern bei 0.04μ beginnt und jeweils bis $1.58 a_e$ fortsetzt, ergeben sich zum Beispiel folgende Verhältnisse:

Staub Nr. 4	$\int_{0.04}^{50} dN$	$\sum_{0.04}^{50} \Delta N$	$= \frac{4.73 \cdot 10^{10}}{4.60 \cdot 10^{10}} = 1.03 : 1$
Staub Nr. 6	$\int_{0.04}^5 dN$	$\sum_{0.04}^5 \Delta N$	$= \frac{4.56 \cdot 10^{12}}{4.47 \cdot 10^{12}} = 1.02 : 1$
Staub M	$\int_{0.04}^{39.6} dN$	$\sum_{0.04}^{39.6} \Delta N$	$= \frac{1.195 \cdot 10^{13}}{1.14 \cdot 10^{13}} = 1.04 : 1$

Wenn in Sonderfällen eine höhere Zählgrenze a_{max} als $1.58 a_e$ wünschenswert erscheint, um auch noch die Rückstände der größeren Fraktionen zutreffender zu erfassen als dies mit der über P_e hinaus verlängerten Geraden $\overline{P_0 P_e}$ möglich ist, wird man P_e mit einem frei wählbaren a_{max} auf der Abszissenachse geradlinig verbinden, in Abb. 4 beispielsweise mit 70μ . Für dieses Ersatzstück der Exponentiallinie ist dann

$$R\% = 36.8 \frac{a_{max} - a}{a_{max} - a_e} \quad [12]$$

und die Kornzahl zwischen a_{min} und a_{max} folgt aus

$$N = C \left[\int_{a_{min}}^{a_e} \left(100 - \frac{63.2}{a_e} a \right) a^{y-4} da + \int_{a_e}^{a_{max}} \left(36.8 \frac{a_{max} - a}{a_{max} - a_e} \right) \cdot a^{y-4} da \right] \quad [13]$$

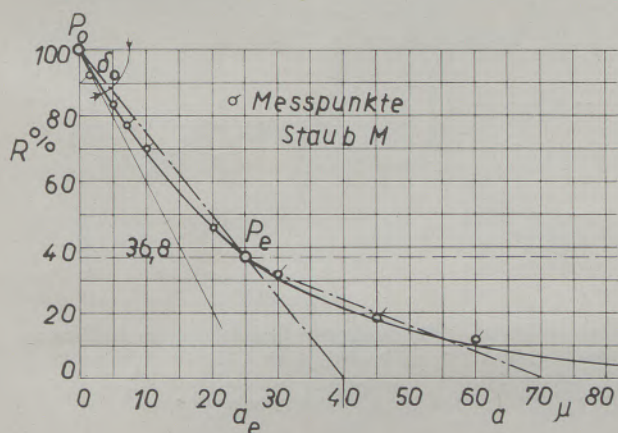


Abb. 4

Die Kennlinie der Flugachse M im a-R-Netz und ihr geradliniger Ersatz

3. Die Grenzladung einer Staubwolke

Aus der Zuordnung eines Rückstandes R gemäß Gleichung [11] und einer Teilchenladung q_{max} gemäß Gleichung [3] zu jeder Korngröße a folgt für die zwischen $a_{min} = 0.04 \mu$ und $a_{max} = 1.58 a_e$ liegende Dispersion eine theoretische Höchstladung

$$Q = 5.25 \cdot 10^{12} \cdot \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} x y \cdot \int_{0.04}^{1.58 a_e} \left(100 - \frac{63.2}{a_e} a \right) a^{y-2} da \quad \text{EL/g} \quad [14]$$

oder bei einem Staubgehalt des Gases von $k_Q \text{ g/m}^3$

$$Q = 5.25 \cdot 10^6 \cdot \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} k_Q x y \cdot \int_{0.04}^{1.58 a_e} \left(100 - \frac{63.2}{a_e} a \right) a^{y-2} da \quad \text{EL/cm}^3 \quad [15]$$

Beispiel: Der Staub Nr. 4 zeigt somit die spezifische Höchstladung

$$Q = 5.25 \cdot 10^{12} \cdot \frac{6}{\pi \cdot 2} \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot \int_{0.04}^{50} \left(100 - \frac{63.2}{31.6} a \right) da = 2.5 \cdot 10^{13} \quad \text{EL/g}$$

bzw. für beispielsweise $k_Q = 1 \text{ g/m}^3$

$$Q = 2.5 \cdot 10^7 \quad \text{EL/cm}^3$$

Bemerkenswert ist noch die Aufteilung dieser Gesamtladung auf die Fraktionen unter bzw. über $a = 1 \mu$; es ist

$$Q \Big|_{0.04}^1 = 10^{10} \left[100 a - a^2 \right]_{0.04}^1 \approx 9.5 \cdot 10^{11} \quad \text{EL/g}$$

und

$$Q \Big|_1^{50} = 10^{10} \left[100 a - a^2 \right]_1^{50} \approx 240 \cdot 10^{11} \quad \text{EL/g}$$

Ein fast 25faches ladungsmäßiges Übergewicht der Fraktionen mit $a > 1 \mu$ findet sich aber nicht etwa bei allen Stäuben. Wie Abb. 5c zeigt, können sich selbst Kornverteilungen, denen man auf Grund der üblichen Darstellungsweise nach Abb. 1 etwa gleiche Ladewilligkeit zuschreiben würde, nicht nur hinsichtlich der rechnermäßigen Gesamtladung, sondern auch im Verhältnis der Ladefähigkeit des gröberen und feineren Kornes wesentlich verschieden verhalten. In Abb. 5c steht zum Beispiel dem Wert $f_E \approx 25$ des Staubes Nr. 4 ein $f_E \approx 0.8$ bei Staub M gegenüber; es verteilt sich also bei M eine fast fünfmal höhere Gesamtladung als jene des Staubes Nr. 4 um die Korngröße $a = 1 \mu$ nicht mehr im Verhältnis von 25 : 1, sondern wie 0.8 : 1.

Die Abb. 5a und 5c zeigen die Ergebnisse für die Staube 1 bis 6 und M, und man erkennt: Die maßgebende Umgebung des Punktes P_0 ist in der Darstellung der Abb. 1, d. h. im einfachen a-R-Netz in der Tat viel zu undurchsichtig, um verschiedene Staube hinsichtlich ihrer spezifischen Teilchenzahl oder Grenzladung rein anschauungsmäßig, ohne Rechnung abschätzen oder miteinander vergleichen zu können. Aber auch andere, sonst recht aufschlußreiche Netze, zum Beispiel das $\lg a - \lg \lg \frac{100-R}{R}$ Netz nach Art von DIN 4190 oder in der vom Verfasser vorgezogenen Form (Abb. 2)*), lassen solche

*) Siehe die Begründung in (6), S. 246.

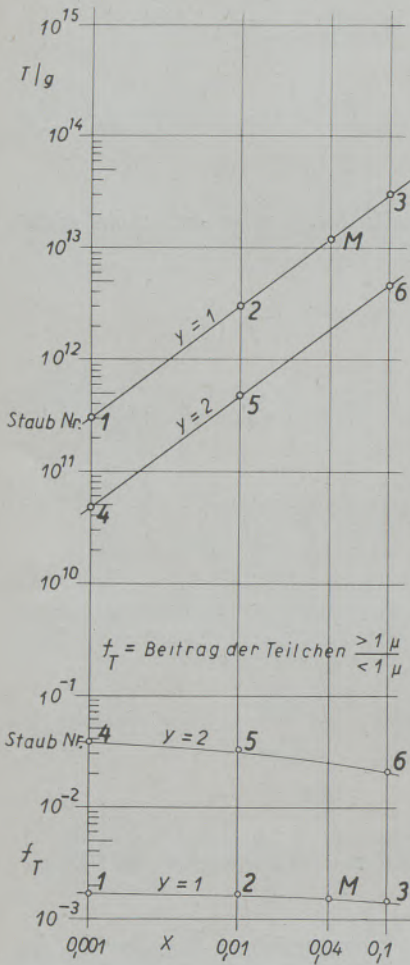


Abb. 5a

Die Teilchenzahlen je Gramm (T/g) der Stäube 1 bis 6 und M

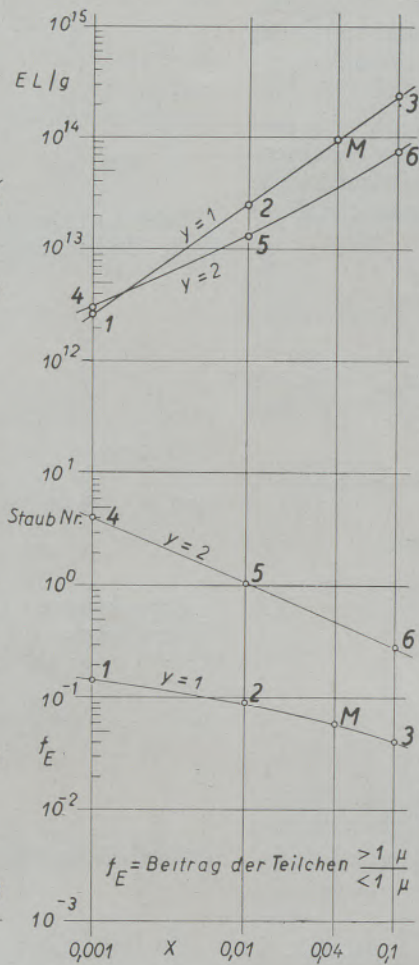


Abb. 5b

Die errechneten Gesamtladungen je Gramm (EL/g) der Stäube 1 bis 6 und M unter Verwendung der Gleichung [1] für $a < 1 \mu$ und der Gleichung [2c] für $a > 1 \mu$

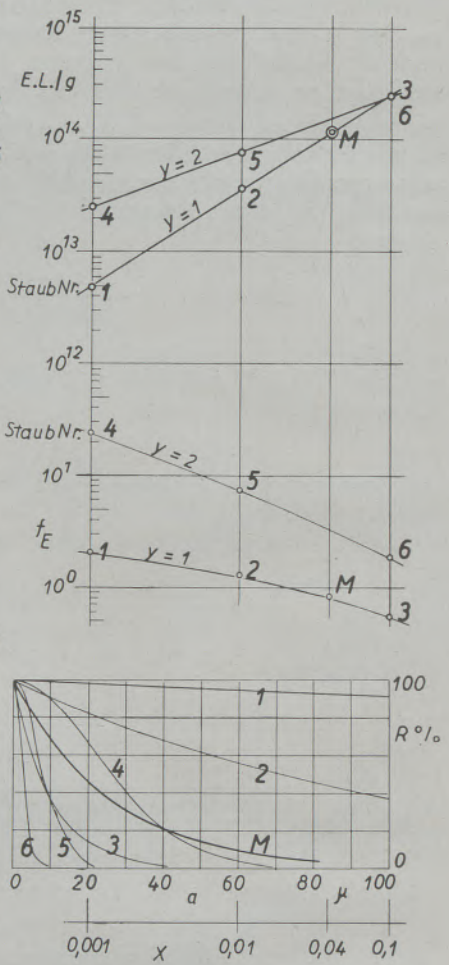


Abb. 5c

Die errechneten Gesamtladungen je Gramm (EL/g) der Stäube 1 bis 6 und M unter Verwendung der Gleichung [3] für alle Teilchen a_{min} bis a_{max} .

Fragen nicht ohne Rechnung beurteilen. Man wird also bei einem realen Staub, zum Beispiel bei der Flugasche M einer Kohlenstaubfeuerung vor dieser Aufgabe stehend etwa folgendermaßen vorgehen:

Die in eines der genannten Netze eingetragenen Meßpunkte der Körnungsanalyse werden sorgfältig ausgemittelt, um zunächst auf eine der bekannten Arten (6) die Exponenten x und y der möglichst gut ausgleichenden Kenngleichung zu bestimmen. Der Abb. 4 ist zum Beispiel zu entnehmen:

$$a_e \left| \begin{array}{l} R = 368 \% \\ R = 50 \% \end{array} \right. = 25 \mu; a_z \left| \begin{array}{l} R = 368 \% \\ R = 50 \% \end{array} \right. = 17.5 \mu;$$

also folgt

$$\text{aus } \frac{a_z}{a_e} = 0.7 = (\ln 2)^{1/y} \quad y = 1, \text{ und}$$

$$\text{aus } a_e = \left(\frac{1}{x}\right)^{1/y} \dots \dots \dots x = 0.04, \text{ so daß}$$

$$R = 100 e^{-0.04 a}, \text{ als Ersatzgerade}$$

$$R = 100 - \frac{63.2}{25} a \text{ und als obere Grenze der Näherungsrechnung}$$

$$a_{max} = 1.58 \cdot 25 = 39.6 \mu.$$

Für diesen Staub liefert also Gleichung [9] die Kornzahl

$$N = 10^{10} \cdot \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} \cdot 0.04 \cdot 1 \cdot \int_{0.04}^{39.6} (100 - 2.53 a) \cdot a^{-3} da = 1.19 \cdot 10^{13} \text{ T/g,}$$

und aus Gleichung [14] folgt die Ladung

$$Q = 5.25 \cdot 10^{12} \cdot \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} \cdot 0.04 \cdot 1 \cdot \int_{0.04}^{39.6} (100 - 2.53 a) a^{-1} da = 1.185 \cdot 10^{14} \text{ EL/g} \quad [14a]$$

Wie für die ideellen Staube 1 bis 6 ist auch für den realen Staub M das spezifische Gewicht $\gamma_s = 2 \text{ g/cm}^3$ in die Gleichungen eingeführt. Damit fügen sich deren Ergebnisse in die Reihe der Staube 1, 2 und 3, deren Exponenten y ebenfalls gleich 1 angenommen ist.

Die Werte der Abb. 5c können, dies sei hier resümierend festgehalten, als Ergebnis ideeller kontakt-elektrischer Aufladungsvorgänge gelten, solange mangels anderweitiger überzeugender Grundlagen der Wert $q_{\max} = \varphi_3(a)$ als maßgebend für die Grenzladung des Einzelkorns erachtet wird. Ein diesbezügliches Kriterium ist nur von zuverlässigen Aufladungsmessungen zu erwarten. Dies gilt sinngemäß natürlich auch für andere Ladungsquellen, z. B. für die in einem Sprühfeld an eine Staubwolke übergehende Ladung. Wenn hierfür die geläufigen Vorstellungen von q_{\max} (Gleichungen 1 und 2) versuchsmäßig auch schon besser gestützt sind, so ist die zuverlässige Messung der Gesamtladung Q wohl noch schwieriger als beim Kontaktvorgang.

Wenn obiger Rechnungsgang für die Fraktionen

$$a < 1 \mu \text{ mit } q_{\max} = \varphi_1(a) = 10^2 a \text{ und}$$

$$a > 1 \mu \text{ mit } q_{\max} = \varphi_2(a) = 5.25 \cdot 10^1 a^2$$

durchgeführt wird, ergibt sich unter sonst gleichen Bedingungen

$$Q \left| \begin{array}{l} 1.58 a_e \\ 0.04 \end{array} \right. = Q \left| \begin{array}{l} 1 \\ 0.04 \end{array} \right. + Q \left| \begin{array}{l} 1.58 a_e \\ 1 \end{array} \right.$$

$$= 10^{12} \cdot \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} \times y \int_{0.04}^1 \left(100 - \frac{63.2}{a_e} a \right) a^{y-3} da$$

$$+ 5.25 \cdot 10^{11} \cdot \frac{6}{\pi \cdot \gamma_s} \times y \cdot \int_1^{1.58 a_e} \left(100 - \frac{63.2}{a_e} a \right) a^{y-2} da \text{ EL/g}$$

Die Ergebnisse sind für alle Staube 1 bis 6 und M in Abb. 5b zusammengestellt. Die individuelle Behandlung der beiden Körnungsbereiche ($a < 1 \mu$ bzw. $a > 1 \mu$) in einem und demselben Staubspektrum führt demnach besonders bei dem höheren Wert $y = 2$, das heißt bei Kennlinien mit Wendepunkt, auf kleinere Gesamtladungen als die einheitliche Besetzung aller Korngrößen mit $q_{\max} = \varphi_3(a)$ in Abb. 5c. Bemerkenswert ist auch bei allen derart behandelten Stäuben der Rückgang der Verhältniszahl f_E , die die Beiträge der Fraktionen über und unter 1μ miteinander vergleicht, bei Staub Nr. 4 beispielsweise der Rückgang von rund 25 (in Abb. 5c) auf 4 (in Abb. 5b).

4. Aufladungsmessungen und Folgerungen

Unabhängig zunächst vom Weg einer experimentellen Überprüfung der Rechnungswerte von Abb. 5c leuchtet ein, daß von den dort erfaßten Stäuben nur der reale Staub M herangezogen werden kann, weil die Realisierung der Staube 1 bis 6, das heißt die willkürliche Züchtung von Stäuben mit bestimmten

Exponenten x und y bei sonst gleichbleibenden chemischen und physikalischen, hier also insbesondere Kontaktelektrischen Eigenschaften, natürlich nicht möglich ist.

Ferner ist klar, daß ein Meßwert, wie er sich auch etwa zu dem in Abb. 5c doppelt umrahmten Rechnungswert stellen mag, nur beschränkt Rückschlüsse auf andere Staube erlauben kann, weil bei der Frage nach der Grenzladung einer Staubwolke und nach ihrer Abhängigkeit von der Staubkörnung nur diese als Parameter in die Rechnung eingeführt wurde, während andere Eigenschaften der betrachteten Staube ebenso wie die Natur der Ladungsquelle zunächst dahingestellt bleiben muß.

Um trotzdem aus dem Versuchsstaub M mehr als etwa nur eine größenordnungsmäßige Bestätigung der theoretischen Gesamtladung $— 1.23 \cdot 10^{14} \text{ EL/g} —$ zu gewinnen, bietet sich folgender Weg:

Aus M lassen sich, z. B. durch Windsichtung, bei sonst unveränderten Staubeigenschaften neue Staub-

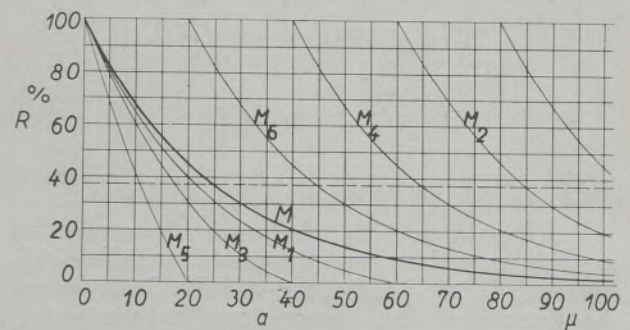


Abb. 6

Staub (Flugasche) M und seine errechneten „Rumpfstäube“ M_1 bis M_6 im a-R-Netz

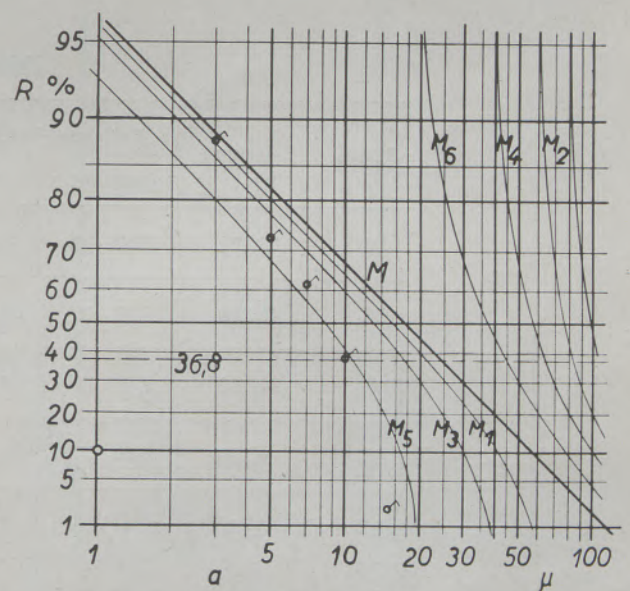


Abb. 7

Staub M und seine errechneten „Rumpfstäube“ M_1 bis M_6 im $\lg a — \lg \lg \frac{100}{R} —$ Netz.

sorten mit anderen Körnungsbereichen ausziehen, z. B. (Abb. 6) die „Rumpfstaube“ M_1 bis M_6 . Ihre im a-R-Netz der Abb. 6 und im $\lg a - \lg \lg \frac{100}{R}$ -Netz der Abb. 7 dargestellten Kennlinien hängen mit ihrer „Stammlinie“ M durch die allgemein, auch für $a_2 = 0$, $R_2 = 100$ % brauchbare Beziehung zusammen (Abb. 8a):

$$R^x = 100 \frac{R - R_1}{R_2 - R_1} = 100 \frac{f(a) - R_1}{R_2 - R_1} \quad [16]$$

Alle aus Gleichung [4] gezogenen Folgerungen für die Berechnung der Teilchenzahlen und weiterhin der Elementarladungen je Gramm der Staube bleiben auch für die neuen Staube gültig, nachdem ihr Faktor $\frac{dR}{da} = f'(a)$ durch

$$\begin{aligned} \frac{dR^x}{da} &= \frac{100}{R_2 - R_1} f'(a) = \frac{100}{R_2 - R_1} \\ &\cdot x y a^{y-1} (100 e^{-xa^y}) \\ &= \frac{100}{R_2 - R_1} x y a^{y-1} R \quad [17] \end{aligned}$$

ersetzt ist.

Um die umständliche tabellarische Stufenrechnung zu umgehen und zu einer integrierbaren Differentialgleichung für die Teilchenzahl und die Gesamtladung der Rumpfstaube zu kommen, wird man wieder R statt aus der Exponentiallinie aus einer oder mehreren zweckmäßig gewählten Ersatzgeraden entnehmen. Dementsprechend ist die Kennlinie M für den Aufbau der Abb. 8 bzw. für die Tabelle 1 durch einen

hinreichend anschmiegsamen Linienzug ersetzt, der sich wie folgt zusammensetzt:

$$\begin{aligned} \text{von } a = 0 \quad \text{bis } a = a_e = 25 \mu \\ \text{aus der Geraden } R = 100 - 2.53 a, \\ \text{von } a = 25 \mu \text{ bis } a = 60 \mu \\ \text{aus der Geraden } R = 56 - 0.76 a, \\ \text{von } a = 60 \mu \text{ bis } a = 100 \mu \\ \text{aus der Geraden } R = 16.7 - 0.11 a. \end{aligned}$$

Der hier skizzierte Rechnungsgang sucht also den praktisch möglichen Fall wiederzugeben, daß am Rande des Staubspektrums Fraktionen aus irgendeinem Grund ausfallen, so daß z. B. im Staub M_1 die Teilchen größer als 60μ , im Staub M_6 jene unter 20μ fehlen. Die von der Rechnung dabei vorausgesetzte Trennschärfe ist zwar weder im technologischen Staubbildungsprozeß noch von der Wind-sichtung im Laboratorium zu erwarten. In dem so wenig erschlossenen Problem der kontaktelektrischen Staubaufladung erscheint aber auch schon eine mehr qualitative Klärung der Frage nicht überflüssig, wie sich Körnungsänderungen der erwähnten Art in der Ladefähigkeit eines Staubes auswirken.

Schon v. Walther und Franke (7) haben nachgewiesen, daß sich beim Durchgang durch eine 6 mm weite, 1 m lange Glasröhre ein durch das Sieb mit 2100 Maschen/cm² gehender Kohlenstaub höher auf-lud als sein Rückstand auf diesem Sieb. Dieses aus seiner größeren spezifischen Teilchenzahl (T/g) bzw. aus seiner größeren Gesamtoberfläche erklärliche Verhalten des feineren Staubes wird durch die Rechnung bestätigt. Die spezifische Grenzladung (EL/g) des Staubes M steigt in der Reihenfolge, in der sich sein Kornbereich zum Feinkorn hin verschiebt, das heißt wie folgt:

Tabelle 1

Staub	Körnung μ	Teilchen je Gramm		Elementarladungen je Gramm	
		absolut	relativ	absolut	relativ
M_2	60/100	$7,83 \cdot 10^5$	$6,57 \cdot 10^{-7}$	$8,85 \cdot 10^{12}$	0,07
M_4	40/100	$7,56 \cdot 10^6$	$6,35 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{13}$	0,09
M_6	20/100	$3,40 \cdot 10^7$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{13}$	0,13
M	0/100	$1,19 \cdot 10^{13}$	1	$1,23 \cdot 10^{14}$	1
M_1	0/60	$1,31 \cdot 10^{13}$	1,1	$1,32 \cdot 10^{14}$	1,07
M_3	0/40	$1,49 \cdot 10^{13}$	1,25	$1,49 \cdot 10^{14}$	1,21
M_5	0/20	$2,16 \cdot 10^{13}$	1,83	$2,07 \cdot 10^{14}$	1,68

Im Rahmen eines praktischen Staubbildungsprozesses dürften so radikale Körnungsänderungen wie die Unterdrückung jeglichen Feinkorns ($M_2; M_4; M_6$) oder wie etwa der Übergang aus dem Vollstaub M zu M_5 , kaum eintreten, ohne daß gewollte oder ungewollte Verschiebungen in den Betriebsbedingungen eine Überprüfung der ganzen Staubsituation, also z. B. auch eine Nacheichung nahelegen, falls die Staubaufladung, wie eingangs erwähnt, als Grundlage einer Staubgehaltsmessung dient. Für ein weniger krasses Ausbleiben von Grobkorn, also z. B. für den Übergang aus M zu M_1 oder M_3 , bleibt auch die rechnermäßige Reaktion eines elektrostatischen Staubgehaltsmeßgerätes in tragbaren Grenzen ($+ 7\%$ bzw. $+ 21\%$; Abb. 8).

Vor der Wiedergabe einiger die Rechnung kennzeichnender Meßwerte einige Worte zum Meßverfahren selbst. Es handelt sich dabei um eine Abwandlung des in Abb. 9 skizzierten Verfahrens einer elektrostatischen Staubgehaltsbestimmung (8).

Wie hoch man die Grenzladung q_{max} des Einzelkorns bei weiterer Klärung kontaktelektrischer Ladungsvorgänge bei Stäuben auch ansetzen wird, als

Grundlage einer Staubgehaltsbestimmung kann das Phänomen nur dienen, wenn es gelingt, möglichst alle jeweils ladefähigen Teilchen zur Berührung mit einer Strömungsberandung zu bringen, um dem theoretischen Grenzwert auch versuchsmäßig nahezukommen. Die Anordnung nach Abb. 9 bedient sich hierzu starker Fliehkräfte an den Teilchen.*) Das Gas-Staubgemisch wird vor seinem Eintritt in ein „Erregerrohr“ c durch eine Leitvorrichtung d auf hohen Drall gebracht. Die als Ergebnis im folgenden genannten Ladungs- oder Stromwerte lassen allerdings nur mittelbar auf die Vorgänge an den Staubeilchen schließen. Es sind nämlich die von der Wand des isoliert gelagerten Erregerrohres abgenommenen Werte, dem Betrag nach gleich, im Vorzeichen entgegengesetzt jenen Werten, die — meßtechnisch weniger einfach — von den Staubeilchen unmittelbar zu gewinnen wären.

Wenn unter der Wirkung eines Druckgefälles h (Abb. 9) ein bestimmtes sekundliches Luftvolumen das Erregerrohr durchströmt, und wenn gleichzeitig

*) Vgl. hierzu auch Österreichisches Patent Nr. 169.031 vom 15. Februar 1951.

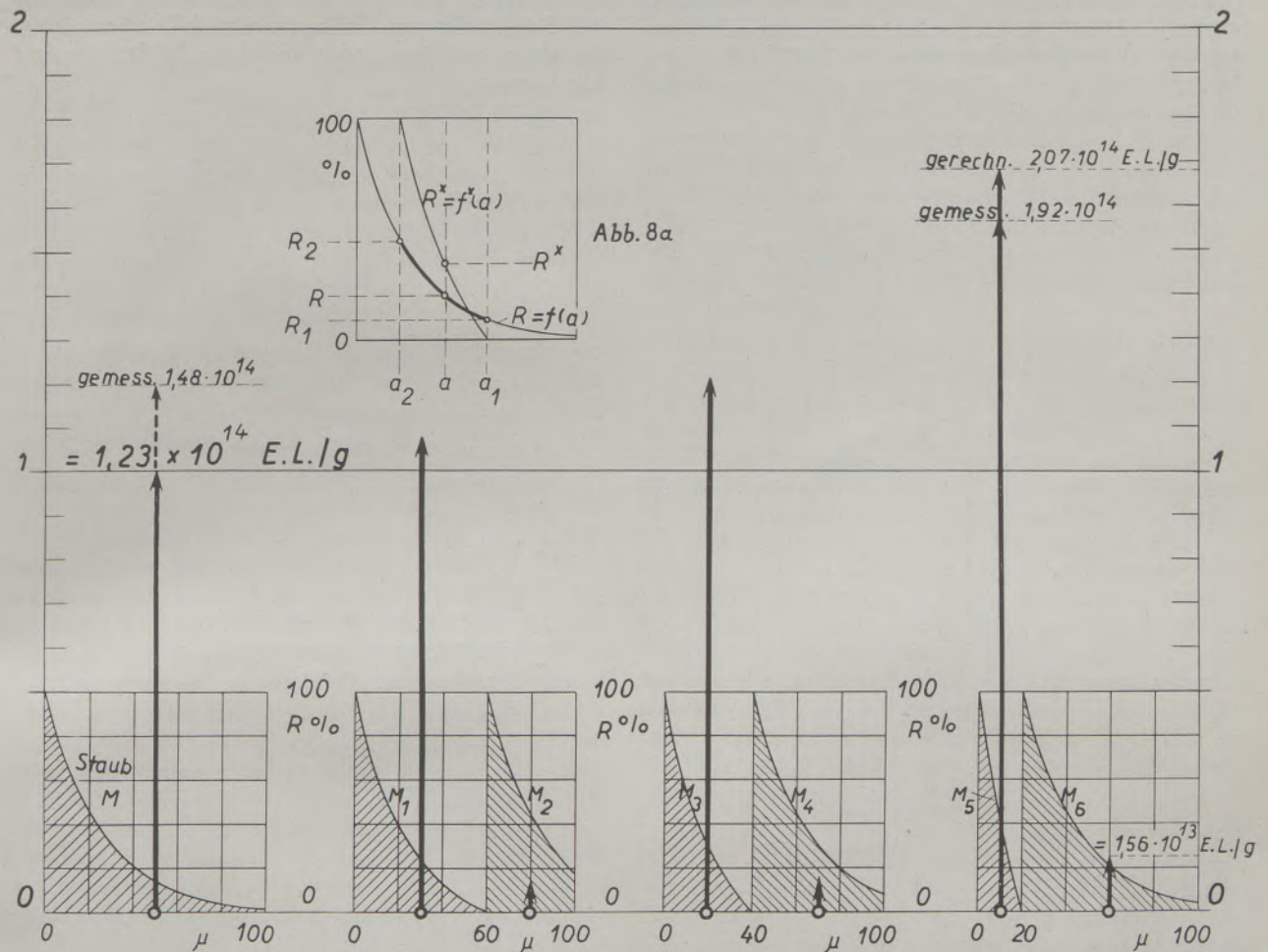


Abb. 8

Errechnete Gesamtladungen je Gramm (EL/g) des Staubes M und seiner Rumpfstäube M_1 bis M_6 und Meßweite für M und M_5

mittels der Dosiervorrichtung a eine bestimmte Staubmenge eingeführt wird, wenn m. a. W. ein Luft-Staubgemisch seinen bekannten Staubgehalt an die Erregerrohrwand zwecks Aufladung abgibt, und wenn von dieser Wand ein Ableitstrom J Ampère über das Galvanometer o zur Erde abfließt, so entspricht dies einer Staubladung von $6.3 \cdot 10^{18} \cdot J$ EL/s.

Bei einem Versuch mit dem Vollstaub M war beispielsweise der Luftdurchsatz bei $h = 300$ mm WS rund 10 Sekundenliter, der sekundliche Staubzusatz 0.01 g. Dem hiebei gemessenen mittleren Ableitstrom $J = 2.35 \cdot 10^{-7}$ A entspricht also eine spezifische, das heißt auf 1 g Staub bezogene Staubladung von

$$\frac{1}{0.01} \cdot 2.35 \cdot 10^{-7} \cdot 6.3 \cdot 10^{18} = 1.48 \cdot 10^{14} \text{ EL/g.}$$

Bei einem Versuch mit Staub M_5 stieg unter sonst unveränderten Bedingungen der Ableitstrom auf $3.5 \cdot 10^{-7}$ A, entsprechend einer spezifischen Staubladung von

$$\frac{1}{0.01} \cdot 3.05 \cdot 10^{-7} \cdot 6.3 \cdot 10^{18} = 1.92 \cdot 10^{14} \text{ EL/g.}$$

Beide Meßwerte sind in Abb. 8 den Rechnungswerten $1.23 \cdot 10^{14}$ EL/g, das sind unter den genannten Versuchsbedingungen $1.95 \cdot 10^{-7}$ A, bzw. $2.07 \cdot 10^{14}$ EL/g oder $3.29 \cdot 10^{-7}$ A gegenübergestellt.

Der bei solchen Messungen an kontaktelektrisch aufgeladenen Stäuben anfallende Strom ist in Wirklichkeit das Ergebnis eines sehr komplexen Vorgangs. Neben dem Staubgehalt und neben der Staubkörnung noch mitsprechende mechanische, chemische und physikalische Größen vereinigen sich auf einem Versuchsfeld, das erst in seinen Randgebieten bearbeitet ist. Eine Übersicht über die bislang im Schrifttum greifbaren und beim Verfasser und seinem Mitarbeiter, Herrn Rudolf Prohazka, angefallenen Ergebnisse muß einem weiteren Bericht vorbehalten bleiben. Einige kritische Bemerkungen zu Abb. 8 seien aber doch vorweggenommen, denn die unter so einschneidenden Voraussetzungen erzielte Annäherung der Meßwerte an die Rechnungswerte muß überraschen und gleichzeitig nahelegen, eben diese Voraussetzungen wenigstens kurz zu diskutieren.

Die überlegungs- und rechnungsmäßig zu erwartende Erhöhung der spezifischen Ladefähigkeit (EL/g) bei zunehmender Staubfeinheit ist durch die Versuche offensichtlich bestätigt. In Anbetracht der auf die Strommessungen verwandten Sorgfalt dürfen diese als zuverlässig gelten. Eine etwaige Unstimmigkeit zwischen Versuch und Rechnung geht also zu Lasten der letzteren, wobei in dem Ergebnis der Gleichung [14] beide Faktoren, Teilchenzahl und Teilchenladung, mit einem positiven oder negativen Fehler behaftet sein können.

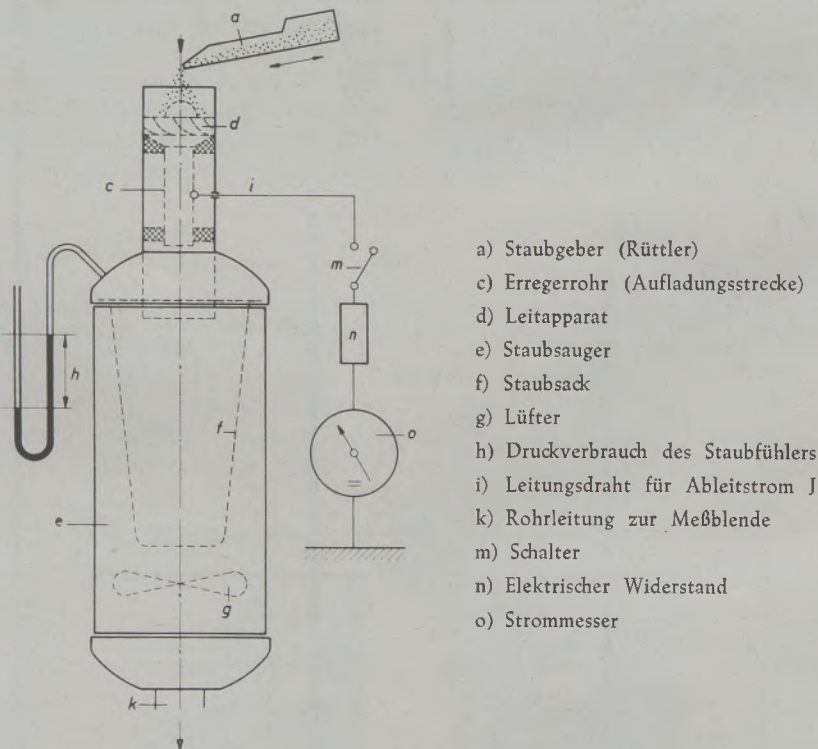


Abb. 9

Schema einer Ladungsmessung. In das isoliert gelagerte Erregerrohr c tritt die vom Lüfter g angesaugte Luft mit dem vom Rüttler a zugeleiteten Staub durch den Leitapparat d mit starkem Drall ein. Die kontaktelektrische Aufladung von c wird im Strommesser o gemessen; sie bildet ein Maß für den Staubgehalt des Gases (vgl. Lit. 8)

Unter diesem Blickpunkt sei zunächst die Diskrepanz bei Staub M ($1.48 \cdot 10^{14}$ gegenüber $1.23 \cdot 10^{14}$ EL/g) betrachtet. Entnimmt man aus Abb. 5a für Staub M den Wert $f_T = 1.68 \cdot 10^{-3}$, so besagt dies, daß zu der gesamten Teilchenzahl in 1 Gramm, das heißt zu $1.19 \cdot 10^{13}$ T/g, die Fraktionen unter 1μ einen rund 600mal größeren Betrag leisten als jene über 1μ . Eine zuverlässigere als diese „wahrscheinliche“ Aufteilung ist weder von einer Schlemmanalyse noch von einer Auszählung zu erwarten. Solange man also die Grenzladung eines kontaktelektrisch geladenen Teilchens durch die Gleichung [3] festlegt, ist der Schluß zwingend, daß das Feinkorn unter 1μ nicht nur an der gerechneten Gesamtladung von M, das heißt an $1.23 \cdot 10^{14}$ EL/g, sondern auch am Meßwert $1.48 \cdot 10^{14}$ EL/g ausschlaggebend beteiligt ist.

Das Gleiche gilt für den Staub M_5 (Abb. 8), das heißt für den feinsten windgesichteten Auszug aus M, dessen Schlemmanalyse den in Abb. 7 bewimpelt eingetragenen Meßpunkten entspricht. Solange man für die Teilchenladung q_{\max} die Gleichung [3] und das spezifische Gewicht $\gamma_s = 2 \text{ g/cm}^3$ in Gleichung [14] als stichhaltig annimmt, könnte man für diesen Staub folgerichtig schließen, daß die in Abb. 7 angedeutete geringe Verschiebung der errechneten Körnung zum Grobkorn hin den Ladungs- bzw. Strommangel von $(2.07 - 1.92) \cdot 10^{14}$ EL/g schon hinreichend erklärt.

In Anbetracht aber der experimentell noch so wenig gestützten Gleichung [3], das heißt der Frage, wie und wie hoch mikroskopisch kleine Teilchen kontaktelektrisch tatsächlich aufgeladen werden, erscheint es ratsamer, aus Vorstehendem zunächst keinen weitergehenden Schluß als die Erkenntnis abzuleiten, daß in dem für viele Staube der Praxis zweifellos repräsentativen Staub M die gewichtsmäßig so gut wie vernachlässigbaren Feinstteilchen aufladungsmäßig eine maßgebende Rolle spielen.

Meßtechnisch wichtig ist aber auch, daß diese Feinstteilchen in einem Staubgehaltsmeßgerät nach dem Schema der Abb. 9 offenbar Gelegenheit zu einer wirksamen Begegnung mit der Erregerrohrwand und dort zu einem Elektronenaustausch finden.

In diesem Gesamtbild und im Zusammenhang mit der Gleichung [3] bedarf unter anderen ein Punkt noch weiterer Klärung durch den Versuch. Die Meßwerte in Abb. 8, das heißt die Werte $1.48 \cdot 10^{14}$ EL/g bei Staub M, und $1.92 \cdot 10^{14}$ EL/g bei Staub M_5 , sind bei dem willkürlich wählbaren und meßtechnisch in einfacher Weise konstant zu haltenden Druck h (Abb. 9) gewonnen. Nun steigen oder fallen aber (vgl. 8) die spezifische Staubladung und der Ableitstrom unter sonst gleichen Bedingungen in hier nicht näher zu definierender Weise, jedenfalls aber ausgeprägt, eindeutig und genau reproduzierbar mit dem Druck h . Dies besagt, daß man in Abb. 8 die Meßwerte mit den Rechnungswerten durch eine geringe Änderung von h hätte zur Deckung bringen können. Zwingend ist dann die Folgerung, daß die Zu- oder Abnahme der spezifischen Ladung oder des Ableitstroms nur die Folge einer Ladungsänderung der einzelnen Teilchen sein kann, da ja bei gleichbleibendem

sekundlichem Staubzusatz die Anzahl der aktiven Teilchen unverändert bleibt.

Hiemit zeigen sich die Gleichung [3]

$$q_{\max} = 5.25 \cdot 10^2 a^2 \text{ EL}$$

und ihre Voraussetzungen in einem neuen Licht. Der kontaktelektrische Aufladungsvorgang an einem Staubeilchen erscheint — zumindest während der Kontaktdauer — nicht eindeutig durch die Durchbruchfeldstärke des frei im Gasstrom schwebenden Teilchens begrenzt, sondern durch im einzelnen noch unerforschte Einflüsse, in denen neben den sonstigen Eigenschaften der Berührungspartner auch die Geschwindigkeit und der Anpreßdruck des Teilchens eine Rolle spielen.

Die aus der Berührung resultierende Ladung wird von der unmittelbar oder über einen Strommesser (Abb. 9) geerdeten Erregerrohrwand laufend abgeleitet. Das Schicksal der gleich großen, im Vorzeichen entgegengesetzten Ladung des Staubeilchens, ist meßtechnisch uninteressant. Sie kann zum Beispiel nach dem Verlassen der Wand auf einen der angenommenen Durchbruchfeldstärke (30.000 V/cm) entsprechenden Betrag zurückgehen, wenn sie während der Berührung diesen Betrag überschritten hat. Sie kann dann diesen oder einen beliebig kleineren Wert beibehalten, bis es auf dem weiteren Weg des Staubeilchens durch Begegnung mit anderen Teilchen oder an irgend einer geerdeten Strömungsberandung zu einer Entladung kommt. Für eine etwaige, zum Beispiel filtertechnische Verwertung einer kontaktelektrisch gewonnenen Staubladung bleibt jedenfalls die Tatsache beachtenswert, daß diese Ladung den theoretischen und praktischen Grenzwert anderer Ladungsquellen erreichen und unter Umständen erheblich überschreiten kann.

In diesem Zusammenhang ist auch noch ein weiterer Schluß erlaubt. Die am Strommesser in Abb. 9 zum Ausdruck kommende Ladung des Erregerrohres ist unter Umständen eine „Überschußladung“. Es ist nämlich nicht gesagt, bei inhomogenen Stauben nicht einmal wahrscheinlich, daß alle Staubeilchen Ladungen gleichen Vorzeichens aus dem Erregerrohr entführen. Bei den zahlreichen untersuchten Stauben sind — heute allerdings noch ohne klar erkennbare Gesetzmäßigkeit — etwa gleich häufig positive oder negative Ableitströme aufgetreten, je nach den kontaktelektrischen Eigenschaften der Berührungspartner. Soweit es sich dabei tatsächlich um Überschlußladungen gehandelt hat, ist in Anbetracht ihrer hohen Beträge anzunehmen, daß die jeweils schwächere Komponente wirklich nur in verschwindendem Maße an der resultierenden Ladung beteiligt war.

Andererseits dürfte natürlich aus einem kleinen oder gar fehlenden Ableitstrom nicht ohne weiteres auf mangelnde Ladewilligkeit des betreffenden Staubes geschlossen werden, weil sich in diesem positive und negative Ladungen etwa das Gleichgewicht halten können. Als Objekt einer Elektrofilterung müßte deshalb ein solcher kontaktelektrisch scheinbar nur mäßig ladefähiger Staub nicht unbedingt enttäuschen,

wenn er in ein starkes elektrisches Feld zwischen Niederschlags Elektroden gelangt und dort, je nach dem Vorzeichen seiner Ladung, einer der beiden Elektroden zustrebt.

Unabhängig übrigens von der Richtung, in der die einzelnen Teilchen in einem solchen Filter den Feldlinien folgen, ist damit zu rechnen, daß das Gewicht des gesamten Niederschlags an beiden Elektroden von den Fraktionen unter 1μ in der Regel nicht merkbar beeinflusst wird, obgleich ihr Beitrag sowohl zu der gesamten Teilchenzahl (Abb. 5a) als auch zur Gesamtladung (Abb. 5c und 5b) eine wesentliche Rolle spielt. Dieser Beitrag bleibt mit anderen Worten ohne nennenswerte Folge für den Wirkungsgrad des Filters, der ja üblicherweise ein Gewichtsverhältnis (Bunkerstaub zu Rohstaub) nennt. Die Ladungsquelle eines Filters erfüllt ihre Aufgabe um so besser, je kleiner der Aufwand für die praktisch meist so wenig interessanten Fraktionen unter 1μ ist.

Im Schrifttum des Elektrofilters findet sich gelegentlich das Bild der „Ionenlawine“, die von der Sprühelektrode ausgehend die Staubwolke überschwemmt. Diese Vorstellung geht wohl auf die Erfahrung zurück, daß bei der Übertragung der Ionenenergie der Hauptanteil weniger auf eine gerichtete Bewegung der Gasmoleküle bzw. auf den Transport der Staubfracht als auf eine ungerichtete Bewegung, für die Erwärmung der Elektroden und des Gases verwendet wird, so daß man glaubt, den von Gasionen getragenen Filterstrom im allgemeinen etwa hundertfach höher einschätzen zu müssen als den von den Staubteilchen getragenen Strom (9).

Die „Ionenlawine“ stempelt nun offenbar die Koronaentladung auch dann zu einem im Grunde sehr unökonomischen Vorgang, wenn man an Hand einer

„wahrscheinlichen“ Kornverteilung im Feinkorngebiet annimmt, daß ein wesentlicher Anteil des von der Sprühelektrode ausgehenden Ionenstroms u. a. auch von allerfeinsten Staubteilchen absorbiert wird, die im Staubgewicht auf den Niederschlags Elektroden, letzten Endes also im Filterwirkungsgrad gar keine Rolle spielen.

Die kontaktelektrische Ladungsquelle darf in dieser Hinsicht günstiger beurteilt werden, weil von ihr nicht mehr Ladungen erwartet bzw. geliefert als von der Staubwolke am Ende der Aufladungsstrecke getragen werden.

Die Möglichkeit, ja sogar Wahrscheinlichkeit, daß sich in vielen Stäuben feinste Anteile finden, die wohl außerhalb des routinemäßigen Interesses des Staubtechnikers liegen, als Ladungsträger aber nicht zu unterschätzen sind, berührt auch noch das wichtige Problem der Funkenbildung in staubigen Betrieben.

Wo aus irgendeiner Quelle stammende Ladungen aus einem Staubbiederschlag nicht zur Erde abfließen können, weil neu ankommende Staubteilchen auf eine als Isolator wirkende Staubschicht von hohem spezifischem Widerstand treffen, baut sich eine Spannung auf, die namentlich an und gegenüber Ecken und Spitzen zu hohen Feldstärken bis zur Funkenentladung führen kann. An der Schaffung einer solchen gefährlichen Situation können allerfeinste Teilchen eines zündfähigen Staubes beteiligt sein, ohne daß eine ungewöhnlich „staubige“ Luft im Betrieb oder ein auffallend dicker Staubbelaag zu besonderer Vorsicht mahnen. Im kleinen, freilich sehr störenden Maßstab, beim Rücksprühen des Cottrellfilters, findet sich die Erscheinung unter Umständen schon bei Staubschichten, deren Dicke nur nach Zehntelmillimetern zählt.

Zusammenfassung

Die kontaktelektrische (reibungselektrische) Aufladung einer Staubwolke in einem vom Gas-Staubgemisch mit starkem Drall durchströmten Rohr läßt sich in einfacher Weise messen, indem das isoliert gelagerte „Erregerrohr“ über ein Galvanometer geredet wird. Der „Ableitstrom“ bildet ein Maß für die Gesamtladung der dem Erregerrohr in der Zeiteinheit zugeführten Staubteilchen.

Die im Schrifttum vertretenen Anschauungen bezüglich der Grenzladung, die den einzelnen Staubteilchen aus einer solchen Ladungsquelle zuströmen kann, bedürfen noch weiterer experimenteller Bestätigung.

Unter der Voraussetzung ihrer Gültigkeit lassen sich die am Erregerrohr gewonnenen Meßwerte nur durch die Annahme erklären, daß an den verhältnismäßig hohen Gesamtladungen von Staubwolken auch feinste Fraktionen des Staubes maßgebend beteiligt sind, die im übrigen außerhalb des Interessenkreises der staubtechnischen Praxis liegen.

Aus den bislang vorliegenden umfangreichen Messungen an verschiedenen Stäuben werden die Ergeb-

nisse einer Flugasche einer Kohlenstaubfeuerung als Beispiel für den Rechnungsgang und für die Meßgenauigkeit mitgeteilt.

Wenn die „wahrscheinliche“ Teilchenzahl eines Staubes im Feinstkorngebiet an Hand des bekannten Exponentialgesetzes für die Kornverteilung errechnet und mit den Grenzladungen der einzelnen Teilchengrößen kombiniert wird, erlaubt der Vergleich zwischen Versuch und Rechnung auf die Brauchbarkeit des gewählten Meß- und Berechnungsverfahrens zu schließen.

Änderungen in der Kornverteilung, wie sie etwa der Betrieb einer industriellen Staubquelle mit sich bringt, machen sich in der Gesamtladung eindeutig geltend. Solange sie selbst in praktisch üblichen Grenzen liegen, bleibt auch die Reaktion des Meßgerätes im Rahmen der sonstigen Fehlergrenzen staubtechnischer Messungen. In seiner Verwendung als elektrostatisches Staubgehaltsmeßgerät wird also eine Nacheichung nur in besonders krassen Fällen von Körnungsänderungen erforderlich.

Summary

Static electric charge of a cloud of dust in a gas/dust mixture which moves in a pipe with a whirling spiral motion can be measured in a simple manner by grounding the "exciter pipe" — which must be electrically isolated — over a galvanometer. This "carried off" current represents a measure for the total electric charge of the particles of dust, which have come in contact with the exciter pipe. The view, found a literature, regarding limit values of this charge, originating from such a source, which may be carried by dust particles, needs further confirmation by experiments.

Assuming the validity of this assumption, the values measured on the exciter pipe can only be explained by the hypothesis, that in the comparatively high total charge of clouds of dust the very finest particles also play a decisive part, which however is of no interest to the engineer dealing with dust problems.

So far exhaustive measurements were taken on various types of dust and the results obtained from quick ash, originating from a coal dust firing in-

stallation are communicated as a sample for the method of calculation and for the accuracy of the measurement.

If the "probable" number of particles of a type of dust of the finest granulation is calculated by the well known law of exponents for the distribution of particles and combined with the limit charges of the individual sizes of particles, the comparison between experiment and calculation gives a possibility to draw conclusions regarding the usefulness of the methods of measuring and calculation.

Variations of the granulation, such as are inevitable e.g. in connection with the operation of a technical source of dust are of unquestionable influence to the total charge. As long as they stay within the customary practical limits, the indications of the measuring device also will remain within the permissible limits of tolerances for measuring dust. An additional calibration of an electrostatic instrument for measuring dust will only prove necessary in particularly pronounced cases of variations of granulation.

Résumé

La charge électrostatique d'un nuage de poussière d'un mélange de gaz/poussière circulant dans un tuyau avec un mouvement spiral tourbillonnaire peut être facilement mesurée en reliant à la terre le „tuyau excitateur“ qui sera isolé, sur un galvanomètre. Le courant de dérivation présente la mesure de la charge électrique totale des particules de poussière contactant le tuyau excitateur. Les considérations souvent représentées dans la littérature concernant les valeurs limites d'une charge électrique et qui sont fournies aux particules de poussière doivent être confirmées expérimentalement. Admettant la validité de cette considération les valeurs mesurées sur le tuyau excitateur ne s'expliquent que par la hypothèse que dans une charge totale relativement élevée de nuages de poussière les particules les plus fines jouent également un rôle décisif qui toutefois n'intéresse pas le technicien s'occupant des problèmes de poussière. Jusqu'à présent de larges mesures ont été faites sur des poussières de toute nature et les résultats obtenus d'une cendre volante provenant d'un chauffage au pulvérisé sont communiqués

comme exemple de la méthode de calcul et de l'exactitude du mesurage.

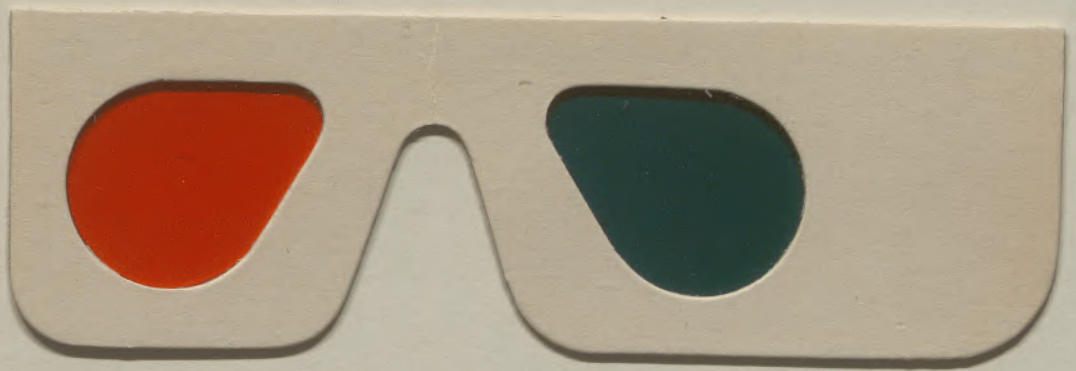
Lorsque le nombre probable des particules d'une poussière de la granulation la plus fine est calculé à l'aide de la loi exponentielle bien connue pour la répartition des particules et combiné avec les charges limites de la grandeur individuelle des particules, la comparaison entre l'expérience et le calcul permet de tirer de conclusions sur l'utilité de la méthode de mesurage et du calcul.

Les changements de la granulation inévitables au cours des opérations avec des sources de poussière influencent d'une manière parfaitement déterminée la charge électrique totale. Autant que ces changements restent dans les limites pratiques habituelles, les indications du dispositif de mesurage se maintiendra dans les limites d'erreur possible. Un calibrage additionnel d'un appareil de mesurage électrostatique pour la teneur du gaz en poussière ne serait nécessaire que dans les cas particulièrement prononcés des variations de granulation.

Literaturverzeichnis

1. Mierdel, G., Z. techn. Physik, Bd. 13 (1932), 566.
2. Arendt, P., u. H. Kallmann, Z. Physik, Bd. 35 (1926), 421.
3. Ladenburg, R., Ann. Physik, Bd. 4 (1930), 863.
4. Böning, P., Z. techn. Physik, Bd. 8 (1927), 385.
Loeb, L. B., Science Vol. 102 (1945), 573.
Kunkel, W. B., Journ. of Applied Physics Vol. 21 (1950), 820.
Bodenstedt, E., „Über die elektrische Aufladung aufgewirbelter Staubwolken“. Z. Angew. Phys. 6 (1954), S. 297/303.
Mirgel, K. H., „Elektrostatische Aufladung von Stauben“. VDI-Berichte 19 (1957), S. 49/57.
Klumb, H., u. A. Schütz, „Untersuchungen über die elektrische Aufladung von Aerosolen“. Z. Aerosol-Forschung und -Therapie 6 (1957), S. 40/53.
5. Neubert, U., „Elektrostatik in der Technik“, Verlag R. Oldenbourg, München, 1954, S. 70.
6. Feifel, E., „Kennlinie, Kenngleichung, Kennbruch“. Begriffe der Staubtechnik. I., Radex-Rundschau (1952), Heft 6, 235/254.
7. Walther, R. v., u. W. Franke, Braunkohle, Bd. 28 (1929), 789.
8. Feifel, E., u. R. Prochazka, „Neues elektrostatisches Staubgehalts-Meßgerät“, VDI Z, Bd. 97 (1955), 113/117.
9. Mierdel, G., u. R. Seeliger, Arch. Elektrotechnik, Bd. 29 (1935), 155.

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



Farbbrille
für
Anaglyphenbilder

Rotes Filter: linkes Auge - Grünes Filter: rechtes Auge