

R A D E X

R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM FEBRUAR 1960

INHALT

	Seite
Fortschritte in der Verwendung von Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen Progressi nell'impiego di ossigene al forno Martin <i>Von M. Foresi und G. Massobrio, Genova</i>	3
Die Wasserstoffbestimmung und ihre Nutzanwendung für den Schmelzbetrieb <i>Von A. Schöberl und H. Zitter, Kapfenberg</i>	39
Über das Verhalten von SnO_2 bei hohen Temperaturen und über einige Systeme mit SnO_2 <i>Von A. Dietzel und W. Poch, Würzburg</i>	52
Beitrag zur Bestimmung kleiner Borgehalte in Stahl <i>Von A. J. Leeb, Ternitz, und F. Hedt, Wien</i>	62
Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren Nachtrag zum Aufsatz in Heft 2 (1959) <i>Von H. Eigen, Remscheid-Lennep</i>	67

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.

Fortschritte in der Verwendung von Sauerstoff im Siemens-Martin-Ofen*)

Von M. Foresi und G. Massobrio, Genova

Progressi nell'impiego di ossigeno al forno Martin*)

Di M. Foresi e G. Massobrio, Genova

(Verschiedene, durch die Anwendung von O_2 gegebene Möglichkeiten zur Produktionserhöhung; Versuche mit Anwendung von Sauerstoff zur Entkohlung; Versuche zum intensiven Einblasen von O_2 in das Bad; Versuche mit O_2 -Anwendung für die Verbrennung; Versuche im Ofen mit basischem Gewölbe zur intensiven O_2 -Anwendung für Verbrennung und Entkohlung; erzielte Resultate; verschiedene Betrachtungen über den intensiven O_2 -Betrieb; allgemeine Anforderungen zum Betrieb mit O_2 ; Ausnützungsgrad und Jahresproduktion der Öfen; zukünftige Entwicklungen.)

(Varie possibilità offerte dall'impiego di O_2 per l'incremento della produzione; esperimenti con uso di O_2 per decarburazione forni a volta acida; esperimenti di insufflazione intensiva di O_2 nel bagno; esperimenti con uso di O_2 in combustione; esperimenti al forno a volta basica con uso intensivo di O_2 per combustione e decarburazione; risultati conseguiti; alcune considerazioni sulla marcia intensa a O_2 ; condizioni generali necessarie per la marcia a O_2 ; coefficiente di utilizzazione e produzione annua dei forni; sviluppi futuri.)

(Different methods of increasing furnace output through the use of O_2 ; experiments with the use of oxygen for decarbonization; experiments with intensive blowing of oxygen into the bath; experiments with the use of O_2 for combustion; experiments carried out in a furnace with a basic roof for the intensive use of O_2 for combustion and decarbonization; results obtained; different observations regarding intensive oxygen practice; general requirements for oxygen practice; rate of availability and yearly output of the furnaces; future developments.)

(Diverses possibilités de l'augmentation de la production en utilisant O_2 ; essais de décarburation avec l'oxygène; essais du soufflage intensif de O_2 dans le bain; essais de l'utilisation de O_2 pour la combustion; essais de l'emploi intensif de O_2 pour la combustion et la décarburation au four avec voûte basique; les résultats obtenus; considérations diverses sur la marche intense avec O_2 ; des exigences générales de la marche avec O_2 ; le degré d'efficacité et la production annuelle des fours; développements futurs.)

Einleitung

Es ist bekannt, daß die Verwendung von Sauerstoff im SM-Ofen beachtliche Produktionserhöhungen gestattet. Aus diesem Grunde haben viele Stahlwerke in den letzten Jahren starker Nachfrage an Stahl mit Erfolg praktische Versuche für die Verwendung von Sauerstoff durchgeführt, um ihre Produktion rasch steigern zu können, ohne kostspielige Neuanlagen errichten zu müssen.

In diesem Sinne sind im Stahlwerk „O. Sinigaglia“ der Cornigliano S.p.A. seit 1956 in gesteigertem Maße Versuche durchgeführt worden, um sich von den Möglichkeiten der verschiedenen technischen Verwendungsarten für Sauerstoff ein Bild zu machen.

Das Stahlwerk besteht aus sechs feststehenden SM-Öfen mit basischem Herd, welche im Mittel 235 t Schmelze abstechen. Die Produktion umfaßt großteils Tiefziehstähle mit geringem C-Gehalt, wobei der Einsatz zu einem hohen Prozentsatz aus flüssigem Roheisen besteht.

Das Diagramm der Abb. 1, welches den Anstieg der mittleren Monatswerte der Stundenleistung der Öfen und des spezifischen Sauerstoffverbrauches darstellt, zeigt deutlich den Einfluß des ansteigenden Sauerstoffverbrauches auf die beachtliche Produktionserhöhung.

Introduzione

E' ben noto che l'uso di O_2 al forno Martin permette di conseguire notevoli aumenti di produttività; per tale ragione, nei recenti anni di forte richiesta di acciaio, molte acciaierie hanno sperimentato e adottato, con vario successo, pratiche operative comprendenti l'uso di O_2 per aumentare rapidamente la loro produzione senza dover ricorrere alla lunga e dispendiosa costruzione di nuovi impianti.

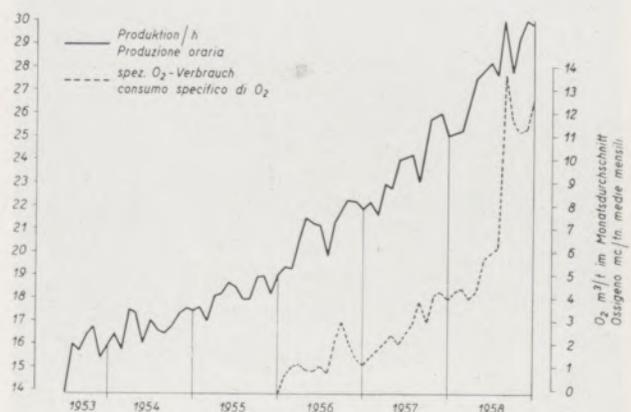


Abb./Fig. 1

Anstieg der Stundenleistung und des spezifischen Sauerstoffverbrauches

Andamento della produzione oraria e del consumo specifico di O_2 dal giugno 1953 al dicembre 1958

*) Tagung am 21. März 1959 auf Initiative des Centro Acciaieria.

*) Conferenza tenuta a Milano il 21 marzo 1959 per iniziativa del Centro Acciaieria.

Zu dieser Steigerung haben auch andere betriebliche Verbesserungen maßgebend beigetragen, die in diesem Zeitraum durchgeführt wurden; (im besonderen: zunehmende Verwendung basischer Gewölbe an drei Öfen, programmgemäße Führung und Kontrolle des Verbrennungsablaufes, Ofenreparaturen, Reinigung der Gitterung, programmgemäßer Ablauf und Kontrolle des Arbeitszyklus, Kontrolle der Temperatur während der Refinement usw.). Die Vervollkommnung der Technik der Sauerstoffverwendung ist jedenfalls ohne Zweifel der wichtigste Faktor.

Mit dieser Arbeit wird beabsichtigt, die mit der O_2 -Anwendung im Stahlwerk „O. Sinigaglia“ erzielten Fortschritte darzustellen. Eine weitere Arbeit wird die anderen Faktoren behandeln, welche mit zur Erhöhung der Produktion beigetragen haben.

Verschiedene Möglichkeiten der Verwendung von Sauerstoff zur Produktionserhöhung

In einem Stahlwerk, welches mit hohem Einsatz an flüssigem Roheisen arbeitet (50 bis 60 %), bietet die Verwendung von Sauerstoff zur Erhöhung der Stundenleistung folgende Möglichkeiten:

1. Entsilizierung oder allgemein Vorfrischen des flüssigen Roheisens.
2. Zufuhr von Sauerstoff zur Verbrennung zur Erzielung höherer Temperaturen.
3. Einblasen von Sauerstoff in das Bad zur Beschleunigung der Entkohlung.

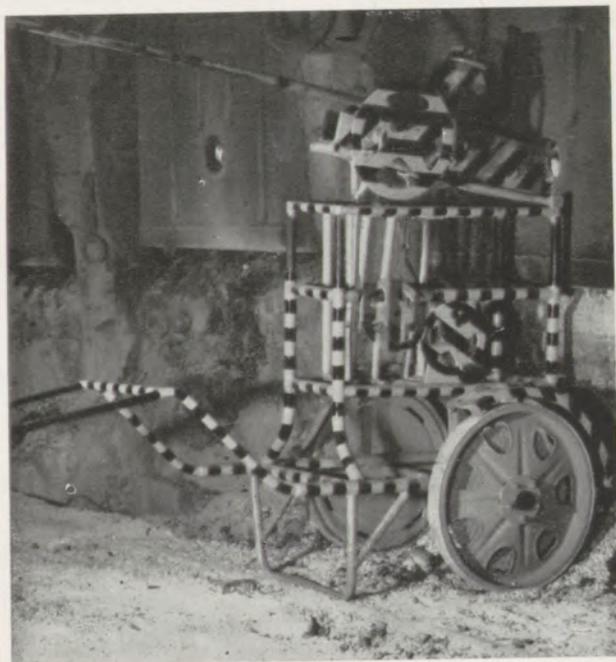


Abb /Fig. 2

Haltewagen für nicht wassergekühlte O_2 -Lanzen
(Einführung durch die Türen)

Corrello-supporto per immersione di lance non rivestite nel bagno

In questo senso, alla Acciaieria dello Stabilimento „O. Sinigaglia“ della Cornigliano S.p.A., sono state condotte, in modo progressivo, a partire dal 1956, prove dirette ad accertare, in via sperimentale, le possibilità offerte dalle diverse tecniche di impiego dell' O_2 .

L'Acciaieria si compone di 6 forni Martin fissi a suola basica, che colano in media 235 t per colata; la produzione è costituita, per la massima parte, da acciai a basso tenore di C per profondo stampaggio, fabbricati con carica ad elevata percentuale di ghisa liquida.

Il diagramma di fig. 1, che mostra l'andamento dei valori medi mensili della produzione oraria dei forni e del consumo specifico di O_2 , indica l'evidente influenza del crescente impiego di O_2 sul notevole aumento della produttività.

A tale aumento hanno contribuito in misura sensibile altri perfezionamenti operativi apportati nel suddetto periodo (in particolare: progressiva adozione delle volte basiche a 3 forni, programmazione e controllo della condotta della combustione, stucaggio dei forni, pulizia impilaggi, programmazione e controllo del ciclo operativo, controllo della temperatura in affinazione, ecc.); tuttavia il perfezionamento della tecnica di impiego di O_2 è senza dubbio il fattore singolo di maggiore rilievo.

Questa relazione si propone di illustrare la successione dei progressi nell'impiego di O_2 nella nostra Acciaieria; una prossima relazione tratterà degli altri fattori che hanno contribuito all'aumento della produttività.

Varie possibilità offerte dall'impiego di O_2 per l'incremento della produzione.

In una Acciaieria che marcia con elevata percentuale di ghisa liquida in carica (50%—60%), l'uso dell' O_2 per l'aumento della produzione orario offre le seguenti possibilità:

1. Desilicizzazione, o, più in generale, preaffinazione della ghisa liquida.
2. Iniezione di ossigeno in combustione per erogare maggiore quantità di calore a più elevata temperatura.
3. Iniezione di ossigeno nel bagno per accelerare la decarburazione.

La preaffinazione della ghisa liquida è stata scartata a priori per diversi motivi:

- a) Necessità di costruzione di un impianto adeguato che permetta di trattare notevoli quantità di ghisa senza ritardarne l'invio ai forni.
- b) Una parte non trascurabile del calore generato per ossidazione diretta dei metallidi si disperde per irraggiamento durante il trattamento e successivi travasi.
- c) Il tenore di Si della ghisa liquida di Cornigliano non è generalmente elevato.

Tutto il lavoro sperimentale è stato perciò rivolto all'iniezione di O_2 nel bagno e in combustione.

Das Vorfrischen des flüssigen Roheisens scheidet von vornherein aus folgenden Gründen aus:

- Notwendigkeit der Errichtung einer Anlage, welche es ermöglicht, entsprechende Roheisenmengen zu behandeln, ohne das Zubringen zu den Öfen zu verzögern;
- ein nicht zu vernachlässigender Teil der durch die direkte Oxydation der Eisenbegleiter freier werdenden Wärme geht durch Abstrahlung während der Behandlung und der darauffolgenden Transporte verloren;
- der Si-Gehalt des flüssigen Roheisens von Cornigliano ist im allgemeinen nicht hoch.

Die gesamte Versuchstätigkeit konzentrierte sich daher auf die Zuführung von O_2 ins Bad und zur Verbrennung.

Versuche zur Verwendung von Sauerstoff zur Entkohlung. Öfen mit saurem Gewölbe

- Mit Lanzen, welche durch die Türen eingeführt werden.

Die ersten Versuche wurden im Juli 1956 mit unverkleideten Stahlrohren durchgeführt, die in das Bad eingeführt wurden.

Der 99,5 %ige Sauerstoff kam mit 10 kg/cm² Druck in einer 4"-Hauptleitung an. Zu den einzelnen Öfen führten Abzweigungen von 2" mit Anschlußstellen vor den Öfen. Von den Anschlüssen gelangte der Sauerstoff durch Gummischläuche, die für 25 kg/cm² ausgelegt und mit vier Leinenseelen verstärkt waren, zu den 1"-Lanzen.

Esperimenti con uso di O_2 per decarburazione Forni a volta acida

- Con tubi immersi dalle porte.

I primi esperimenti furono eseguiti nel luglio '56, a mezzo di tubi di ferro non rivestiti immersi nel bagno.

L'ossigeno al 99,5%, in arrivo a 10 atm, in una tubazione principale da 4", veniva derivato ai singoli forni attraverso tubazioni da 2" e sboccava in pozzetti di presa posti di fronte ai forni. Dai pozzetti veniva portato ai tubi di ferro da 1", per l'iniezione nel bagno, per mezzo di flessibili di gomma da 25 atm a 4 tele inserite.

La regolazione veniva eseguita a mezzo di valvole a tampone per O_2 ed il flusso era ulteriormente controllato mediante valvole di sicurezza a pedale. Ogni forno era munito di apparecchio indicatore-registratore e di manometro.

Il tubo da 1" veniva immerso nel bagno per mezzo di un carrello-supporto, con inclinazione registrabile e dispositivo di avanzamento del tubo (fig. 2); con tale carrello era possibile arrivare a portate di circa 1000—1200 mc/h, superiori ai 500—600 mc/h, ottenibili con i tubi immersi a mano. Il soffiaggio di O_2 a tali portate veniva iniziato con bagno a tenore di C di 0.45% max, salvo poche colate di prova insufflate a maggiori tenori di C.

La limitazione nel tenore di C, a inizio soffiaggio, fu imposta per ridurre soprattutto la proiezione di scoria sulla volta, e conseguente sensibile consumo della volta stessa nonchè l'emissione di „polveri rosse“. Si era riscontrato, invero, mediante osservazioni dirette della colorazione dei fumi al camino,

Tabelle/Tabella 1

Resultate der Versuchschargen zum Vergleich der Frischung mit Erz und mit O_2
Risultati delle colate sperimentali comparative affinate a minerale e O_2

	Chargen- zahl No. Colate	Einlauf-C % C a fusione	kg Frisch- erz Minerale affinazione kg	Fertig- machzeit in min. Tempo affinazione minuti	Zugef. kcal während Fertigm. Calorie usate in affinazione	Mittl. kcal/h beim Fertigm. Cal/h medie in affinazione	t/Charge t per Colata
Mit Erz gefrischte Chargen Colate affinate con minerale	15	0,87	7.200	160	43,37 x 10 ⁶	16,24 x 10 ⁶	221,34
Mit O_2 gefrischte Chargen Colate affinate con O_2	15	0,91	5.100	129	33,28 x 10 ⁶	15,75 x 10 ⁶	225,39

O_2 durch nichtverkleidete 1"-Rohre durch die Türen in das Bad eingeblasen
 O_2 iniettato nel bagno con tubi da 1" non rivestiti immersi attraverso le porte

Die Regelung des O₂ erfolgte durch ein Ventil. Außerdem wurde die O₂-Zufuhr durch Sicherheitsventile kontrolliert. Jeder Ofen hatte ein Anzeige- und Registriergerät und ein Manometer.

Das 1"-Rohr wurde über einen Stützwagen (siehe Abb. 2) in das Bad eingeführt, der mit einem Neigungsanzeiger und einem Vorschubgerät für die Lanze versehen war. Mit diesem Karren war es möglich, die Sauerstoffzufuhr auf 1000 bis 1200 Nm³/h zu bringen, während mit von Hand bedienten Lanzen nur 500 bis 600 Nm³/h in das Bad geblasen werden konnten.

Das Einblasen von Sauerstoff in dieser Menge wurde außer bei einigen Probeschmelzen, die einen höheren C-Gehalt hatten, bei max. 45 % C im Bad begonnen.

Ein maximaler C-Gehalt bei O₂-Blasbeginn wurde festgelegt, um zu verhindern, daß Schlacke auf das Gewölbe gespritzt wird und dort beträchtlichen Verschleiß verursacht und daß es außerdem zur Bildung „roten Rauchs“ kommt. Durch direkte Betrachtung der Rauchgasfärbung am Kamin wurde festgestellt, daß die Staubeentwicklung bei C-Gehalten über 0,45 % im Bad beträchtlich ist. Bei geringeren C-Gehalten ist der Staubanfall normal, d. h. nicht größer als während der Reaktion von Erz und Kalk nach dem Einsatz flüssigen Roheisens.

Allgemein wurde vor dem Beginn des O₂-Blasens eine letzte Erzzugabe (etwa 3000 kg), in Abhängigkeit vom C-Gehalt und eine Kalkzugabe in Abhängigkeit vom S-Gehalt und der Schlackenbeschaffenheit, gegeben. Das O₂-Blasen wurde bis zur Erreichung des gewünschten C-Gehaltes fortgesetzt. Die Brennstoffzufuhr wurde nach der Badtemperatur, die damals geschätzt wurde, geregelt, wobei der notwendige Luftüberschuß gewahrt wurde, um die Verbrennung des durch die C/O₂-Reaktion entstehenden CO zu gewährleisten.

Die Entwicklung von CO im Bad bei einer gegebenen, eingeblasenen Sauerstoffmenge ist ausschließlich eine Funktion des C-Gehaltes. Auf Grund durchgeführter Analysen von Rauchgasen hat man erkannt, daß ein C-Gehalt von 0,40 bis 0,50 % im Mittel etwa 10.000 Nm³/h Verbrennungsluft erfordert.

Wie bereits gesagt wurde, wurde das Sauerstoffeinblasen bei Erreichen des gewünschten C-Gehaltes, der durch Beobachtung des Bades geschätzt oder durch Bruchproben ermittelt wurde, abgebrochen. Die Schmelze wurde etwa 10 Minuten nach Beendigung des Einblasens abgestochen. Diese Zeit ist vom qualitativen Standpunkt aus allgemein erforderlich, um zu vermeiden, daß mit Sauerstoffüberschuß im Bad abgestochen wird.

Die Tabellen 1 und 2 und die Diagramme Abb. 3 und 4 geben die Resultate wieder, die mit den Versuchsschmelzen und deren statistischer Auswertung erreicht wurden. Auf Grund dieser Daten ergibt sich:

1. eine Zeitersparnis von etwa 30 Min./Schmelze;
2. eine Ersparnis an Erz von ca. 2000 kg/Schmelze;
3. eine Ersparnis an Brennstoff von etwa 45.000 kcal/t, davon etwa 85 % auf Grund der kürzeren Raffinationszeit und etwa 15 % auf

che mentre per tenori superiori a circa 0,45% C l'emissione di polveri è notevolissima, per tenori inferiori essa è normale, e comunque non superiore a quella che si verifica durante le reazioni del minerale e calcare successivamente alla carica della ghisa liquida.

Generalmente, prima dell'inizio soffiaggio O₂ veniva effettuata una ultima aggiunta di minerale (circa 3000 kg) in funzione del tenore di C, e di calce, in funzione del tenore di S e dello stato della scoria. Il soffiaggio veniva continuato fino a raggiungere il tenore di C desiderato; l'erogazione di combustibile era regolata sulla base della temperatura del bagno, allora osservata a occhio, mantenendo un opportuno eccesso d'aria per consentire la combustione del CO generato dal bagno a seguito della reazione C-O₂.

1. n = 15; r = 0,74 statist. Sicurezza (signific. al) 99 %
2. n = 15; r = 0,72 statist. Sicurezza (signific. al) 99 %

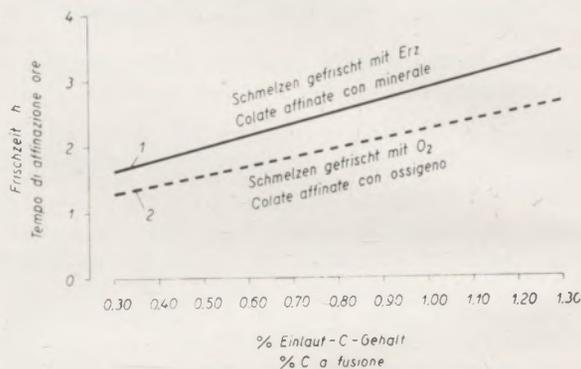


Abb./Fig. 3

Frischzeit als Funktion des Einlauf-C-Gehaltes für Schmelzen gefrischt mit O₂ und Erz

Tempo di affinazione in funzione del % C a fusione per colate affinate a ossigeno ed a minerale

L'emissione di CO dal bagno, per una data portata di O₂ insufflato, è ovviamente funzione del tenore di C. Da analisi eseguite sui fumi si è dedotto che, in media, a tenori di C compresi fra 0,40% C e 0,50% C, essa richiede circa 10.000 mc/h di aria di combustione.

Come abbiamo detto il soffiaggio O₂ veniva interrotto al tenore di C voluto, che era stimato a occhio dall'osservazione del bagno o dall'esame di prove di frattura, e la colata veniva spillata dopo circa 10' da fine soffiaggio. Tale tempo è generalmente ritenuto necessario, da un punto di vista qualitativo, per evitare di colare con eccesso di O₂ nel bagno.

Le tabelle 1 e 2 ed i diagrammi di fig. 3 e 4 riprotono i risultati ottenuti nelle colate sperimentali e mediante la loro elaborazione statistica.

Dai dati suddetti si rileva:

1. Un risparmio di tempo di circa 30' per colata.
2. Un risparmio di minerale di circa 2000 kg per colata.

Grund der geringeren Brennstoffzufuhr während der Raffination selbst;

4. ein Verbrauch von etwa 730 Nm³ Sauerstoff pro Schmelze = 3,1 Nm³/t. Die Umrechnung der vorgenannten Werte von Verbrauch und Ersparnis in Lire ergibt einen Vorteil zu Gunsten der Verwendung von Sauerstoff.
5. Die Entkohlungsgeschwindigkeit ist größer, wenn der C-Gehalt bei Beginn des Sauerstoffblasens höher ist (siehe Abb. 4); in der Praxis wurde aus bereits angeführten Gründen dieser C-Gehalt mit 0,45 ‰ begrenzt.

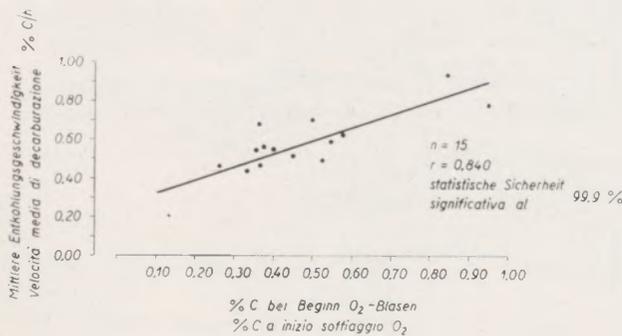


Abb./Fig. 4

Mittlere Entkohlungsgeschwindigkeit als Funktion des C-Gehaltes bei Beginn des O₂-Blasens

Velocità media di decarburazione in funzione del ‰ C ad inizio soffiaggio O₂

Die Entschwefelung erscheint in den mit O₂ gefrischten Chargen gegenüber den mit Erz gefrischten Chargen unverändert, trotz der kürzeren Zeit, in der zwischen Stahl und Schlacke Kontakt herrscht. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich bei O₂-Anwendung die Schlacke rascher bildet und zwischen Schlacke und Metall infolge der kräftigen Badbewegung ein besserer Kontakt herrscht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Zufuhr von O₂ zur Entkohlung durch gewöhnliche in das Bad eingeführte Rohre ein einfaches und wirt-

3. Un risparmio di calorie di circa 45.000 Cal/t dovuto, per l'85‰ circa, alla minore durata della affinazione, e per il 15‰ circa, alla minore erogazione di combustibile durante l'affinazione stessa.

4. Un consumo di circa 730 mc di O₂ per colata, pari a circa 3,1 m³/t. La traduzione in lire di questi valori di consumo e di risparmio dà un margine a favore dell'uso dell'O₂.

5. La velocità di decarburazione è maggiore quando il tenore di C, a inizio soffiaggio O₂ è più elevato (vedi fig. 4); in pratica, per le ragioni già esposte, abbiamo limitato tale tenore a 0.45‰ C. Infine la desolfurazione, nelle colate affinate a O₂, apparve invariata rispetto alle colate affinate a minerale, malgrado il minor tempo di permanenza della scoria a contatto con l'acciaio e ciò perchè, alla più rapida formazione della scoria, si accoppia, nel caso dell'uso di O₂ un maggior contatto fra scoria e metallo, dovuto alla energica lavorazione del bagno.

Concludendo: l'uso di O₂ per decarburazione, a mezzo di tubi nudi immersi nel bagno, costituì un sistema semplice ed economico per conseguire un aumento di produttività dei forni pari a circa il 5‰. La tabella 3 mostra i risultati di esercizio del mese di agosto '56 per colate a O₂ e non O₂, che confermano sostanzialmente i risultati precedenti. Tale tecnica d'impiego di O₂ comporta, d'altra parte, alcuni inconvenienti resisi ben presto evidenti durante la applicazione corrente in esercizio:

1. Il carrello porta-lancia viene piazzato durante la operazione sul binario di carica, antistante ai forni, ed interferisce, quindi, col traffico dei carrelli di carica. Di conseguenza, frequentemente, il soffiaggio non può essere iniziato a valore optimum di 45‰ C, o deve essere interrotto, con conseguente perdita rispetto al guadagno di tempo max potenziale osservato durante gli esperimenti.
2. Il particolare metodo di introduzione dell'O₂ nel bagno si presta male alla insufflazione a elevati tenori di C, e pone quindi un definitivo limite superiore all'aumento di produttività ottenibile con tale metodo.

Tabelle/Tabella 2

Weitere Daten über mit O₂ gefrischte Chargen
Ulteriori dati sulle colate affinate a O₂

% C bei O ₂ -Blasbeginn	% C bei O ₂ -Blasende	% C durch O ₂ -entfernt	Mittl. Blasezeit min.	Mittl. Entkohl. Geschw. Punkte C/h	Zeit v. O ₂ -Blasbeg. bis Abstich	Anzahl d. pro Charge verw. Lanzen	Mittl. Haltb. einer Lanze min.	O ₂ -Menge Nm ³ /h	Gesamt-Verbr. Nm ³ O ₂	Gesamt-Verbr. O ₂ Nm ³ /t	Spez. O ₂ -Verbr. Nm ³ /Pkt. C u. t
% C inizio soffiaggio O ₂	% C fine soffiaggio O ₂	% C eliminato con O ₂	Tempo medio di soffiaggio in minuti	Velocità media di decarburazione punti C/h	Tempo da inizio O ₂ a colata	N° lance O ₂ usate per colata	Durata media di 1 lancia minuti	Portata O ₂ mc/h	Consumo totale O ₂ mc	Consumo totale O ₂ mc/t	Consumo specifico O ₂ mc/punti C e t
0,46	0,061	0,40	40,6	59	66	1,6	25	1080	731	3,24	0,081

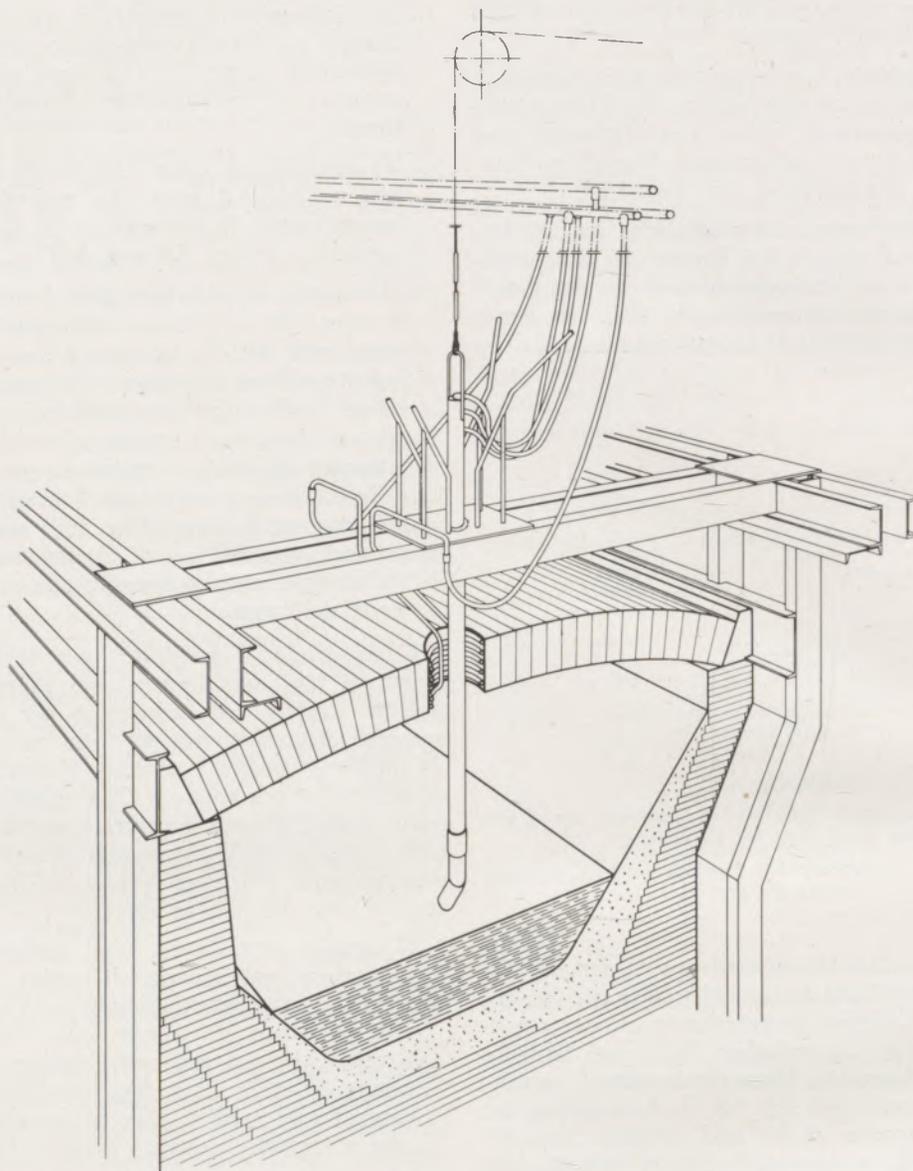


Abb./Fig. 5

Anlage zur Einführung einer wassergekühlten Lanze durch das Gewölbe
 Disposizione generale della lancia raffreddata ad acqua passante per la volta

schaftliches System zur Steigerung der Produktion der Öfen um 5 % darstellt. Tabelle 3 zeigt die Betriebsergebnisse im Monat August 1956 für Schmelzen mit und ohne Sauerstoffverwendung, welche im wesentlichen die vorherigen Resultate bestätigen. Diese Technik der Verwendung von Sauerstoff bringt jedoch andererseits einige Unzulänglichkeiten mit sich, die sich bei ihrer Anwendung im laufenden Betrieb bald zeigten, und zwar:

1. Der Lanzenwagen wird während des Betriebes auf das Chargiergeleise vor den Ofen gestellt und behindert somit den Transport der Muldenwagen. Infolgedessen kann das Einblasen oft nicht beim optimalen Wert von 0,45 % C begonnen oder muß unterbrochen werden; hier-

3. Per il piazzamento del carrello e ricambio dei tubi è richiesto un frequente intervento di personale del forno.

b) Con lance raffreddate ad acqua immerse attraverso la volta.

Per ovviare agli inconvenienti sopra elencati si è installata una speciale lancia di diametro 1" raffreddata ad acqua immersa attraverso il centro della volta, sviluppata e brevettata dalla „Steel Co. of Wales Ltd.“. L'installazione della lancia è mostrata nella fig. 5.

Da notare che la parte terminale è piegata a 25° sulla verticale, per evitare che gli spruzzi di scoria ostruiscano il foro di efflusso dell'O₂. L'acqua di

aus ergibt sich eine Verringerung der Zeiterparnis, welche bei den Versuchschargen erzielt werden konnte.

2. Diese Art der O₂-Zuführung in das Bad eignet sich schlecht zum Einblasen von Sauerstoff bei höheren C-Gehalten, so daß die Leistungssteigerung durch dieses Verfahren überhaupt nach oben zu begrenzt ist.
3. Für die Aufstellung des Lanzenwagens und das Auswechseln der Rohre ist ein oftmaliges Eingreifen des Ofenpersonales erforderlich.

Tabelle/Tabella 3

Betriebsergebnisse August 1956 (ohne Chargen mit Wiederaufkohlung). Chargen mit und ohne O₂

Risultati di esercizio del mese di agosto 1956 (escluse colate ricarburate). Colate a O₂ e normali

	Mit O ₂ Con O ₂	Ohne O ₂ Senza O ₂
Zahl der Chargen No. colate	168	126
% C erste Probe % C 1 ^o provino	0,86 %	0,88 %
Frischzeit Tempo affinazione	2 h 20'	2 h 45'
Frischerz Minerale affinazione	5250 kg/Charge 5250 kg/col	6580 kg/Charge 6580 kg/col
O ₂ -Verbrauch Consumo O ₂	3,30 Nm ³ /t 3,30 mc/t	0,79 Nm ³ /t 0,79 mc/t

- b) Mit wassergekühlten Lanzen, die durch das Gewölbe eingeführt werden.

Zur Vermeidung der oben angeführten Unzulänglichkeiten wurde eine von der „Steel Co. of Wales Ltd.“ entwickelte und patentierte wassergekühlte Lanze von 1" Durchmesser installiert, welche durch den Gewölbescheitel eingeführt wird. Eine derartige Anlage ist in Abb. 5 gezeigt.

Das Lanzenende ist unter einem Winkel von 25° an die Lanze angesetzt, um eine Verstopfung der O₂-Austrittsöffnung durch Schlackenspritzer zu vermeiden. Das Kühlwasser wird aus dem Meer mit einer für einen Druck von 12 kg/cm² ausgelegten Pumpe gefördert. Die Wassermenge beträgt etwa 700 l/min., welche zur Erreichung einer guten Haltbarkeit des Lanzenkopfes von Bedeutung ist. Die Bewegung der Lanze erfolgt mittels Motor und wird durch Druckknöpfe auf dem Steuerpult vom Schmelzer geregelt.

Sobald der C-Gehalt im Bad auf den gewünschten Wert gesunken ist, wird die Lanze auf eine Höhe von etwa 10 cm über der Schlacke herabgesenkt (die Entfernung, welche die geringsten Schlackenspritzer hervorruft) und das Einblasen von etwa 1000 Nm³ O₂ pro Stunde wird begonnen.

mare di raffreddamento è fornita da una pompa da 12 atm; la portata attraverso la lancia è di circa 700 lt/1', ed è essenziale per avere una buona durata della testa. Il movimento della lancia avviene a motore ed è comandato dal fonditore dal quadro a mezzo pulsante.

Quando il tenore di C del bagno è sceso al valore voluto, la lancia viene abbassata fino a circa 10 cm dalla scoria (distanza che assicura minime proiezioni di scoria) e viene iniziata l'erogazione di O₂ a circa 1000 mc/h.

La determinazione della portata di O₂ e del diametro di efflusso si risolve in una soluzione di compromesso fra la esigenza di assicurare un sufficiente potere penetrante al getto di O₂ (ossia alte velocità) e la esigenza di non provocare eccessive proiezioni di scoria (ossia basse velocità). Tale soluzione di compromesso dipende, evidentemente, dal volume di scoria presente nel bagno, e deve quindi essere determinato volta a volta. Anche in questo caso, prima e durante l'erogazione di O₂ vengono fatte aggiunte di minerale o di calce, a seconda del tenore di C e di S del bagno.

I tempi di affinazione, analizzati in funzione del C a bagno fuso e del C a inizio soffiaggio, sono risultati del tutto paragonabili a quelli ottenibili con insufflazione dalle porte.

Questo tipo di installazione ha effettivamente eliminato l'inconveniente notevole dell'interferenza col traffico dei carrelli di carica ed ha pertanto permesso di usare l'O₂ su una maggiore % di colate e con maggiore efficienza nel cogliere il tenore di C optimum per l'inizio soffiaggio, con relativo risparmio di tempo sull'affinazione (vedi tab. 4).

Esperimenti di insufflazione intensiva di O₂ nel bagno - Forno a volta acida

Con l'installazione descritta (usando una sola lancia) sono stati condotti, nel periodo aprile-maggio '58, esperimenti per l'impiego di O₂ a tenori di C più elevati, spinti fino al caso limite di insufflazione,

Tabelle/Tabella 4

Vergleich der O₂-Zufuhr durch die Türen und durch das Gewölbe

Confronto uso di O₂ dalle porte e dalla volta

	Frischzeit Tempo affinazione	% C bei 1. Probe % C 1 ^o provino
275 Schmelzen mit O ₂ durch die Türen 275 colate con O ₂ dalla porta	2 h 29'	0,85 %
182 Schmelzen mit O ₂ durch das Gewölbe 182 colate con O ₂ dalla volta	2 h 18'	0,94 %

Tabelle/Tabella 5

Ergebnisse der vergleichbaren Versuchsschmelzen unter Verwendung von O₂ während des Frischens und nach dem Einsatz von flüssigem Roheisen

Chargen mit 50 % fl. Roheisen + 7 % festem Roheisen

Risultati delle colate sperimentali comparative con uso di O₂ in affinazione e da ghisa liquida

Colate al 50% di ghisa liquida + 7% di ghisa solida

	n1 (Anzahl d. Chargen) = 18	n2 = 16
	Chargen m. O ₂ -Einblasen durch die Lanze beim Frischen ab 0,39 % C Colate con insufflazione di O ₂ dalla lancia in affinazione da 0,39 % C	Chargen m. O ₂ -Einblasen durch die Lanze nach fl. Roheiseneinsatz Colate con insufflazione di O ₂ dalla lancia a partire da ghisa liquida
Zeit Chargierbeginn bis 1. fl. Roheiseneinsatz	2 h 50'	2 h 52'
Tempo inizio carica — 1 ^a Ghisa liquida		
Zeit zw. 1. Roheisen und 1. Probe	2 h 41'	2 h 12'
Tempo 1 ^a ghisa — 1 ^o provino		
Chargierbeg. bis 1. Probe		
Tempo inizio carica — 1 ^o provino	5 h 31'	5 h 04'
1. Probe bis Abstich		
Tempo 1 ^o provino — colata	2 h 22'	1 h 36'
Erz im Einsatz		
Minerale in carica	24.700 kg	16.100 kg
% C bei 1. Probe		
% C. al 1 ^o provino	0,87 %	0,79 %
Frischerz		
Minerale di affinazione	3.900 kg	3.900 kg
Zeit der O ₂ -Zuführung		
Tempo di erogazione O ₂	— 52'	3 h —
O ₂ -Verbrauch/Charge	801 Nm ³	2.666 Nm ³
Consumo O ₂ per colata	801 mc	2.666 mc
Zeit Abstich bis Abstich		
Tempo da colata a colata	8 h 34'	7 h 19'
kcal/Charge	159,10 x 10 ⁶ kcal	131,64 x 10 ⁶ kcal
Calorie per colate	159,10x10 ⁶ Cal	131,64x10 ⁶ Cal
Stundenleistung		
Produzione oraria	27,64 t/h	32,13 t/h
Spez. O ₂ -Verbrauch	3,37 Nm ³ /t	11,33 Nm ³ /t
Consumo specifico di O ₂	3,37 mc/t	11,33 mc/t
Spez. Wärmeverbrauch	670.855 kcal/t	559.622 kcal/t
Consumo specifico calorie	670.855 Cal/t	559.622 Cal/t

N. B.: Der Unterschied in der Chargenzeit in den beiden Fällen (1 h 15') ist statistisch über 99,9 % zutreffend ($t = 7,017$), sowie auch der Unterschied im Wärmeverbrauch ($27,46 \times 10^6$ kcal; $t = 6,725$).

N. B.: La differenza risultante nei due casi del tempo da colata a colata (1 h 15') è statisticamente significativa oltre il 99,9 % ($t = 7,017$), come pure la differenza del consumo di calorie ($27,46 \times 10^6$ Cal; $t = 6,725$).

Aus der Notwendigkeit einerseits einen genügend starken in das Bad eindringenden Sauerstoffstrahl (hohe O_2 -Geschwindigkeit) zu erhalten und andererseits kein übermäßiges Spritzen der Schlacke zu bewirken (geringe O_2 -Geschwindigkeit), ergibt sich die günstigste Sauerstoffmenge und der Düsendurchmesser auf Grund eines Kompromisses. Diese Kompromißlösung hängt von der Schlackenmenge auf dem Bad ab und muß daher von Fall zu Fall festgelegt werden. Auch bei dieser Methode werden vor und während des Sauerstoffeinblasens, je nach dem C- und S-Gehalt im Bad, Erz und Kalk zugeschlagen.

Die Raffinationszeiten in Abhängigkeit des C-Gehaltes bei der ersten Probe und bei Blasbeginn sind zur Gänze mit jenen vergleichbar, die man beim O_2 -Blasen durch die Türen erhalten kann.

Mit Hilfe der Gewölbelenzen konnten die Unzulänglichkeiten, die bei der Verwendung von bei den Arbeitstüren eingeführten Lanzen im Hinblick auf den Chargierverkehr auftraten, beseitigt werden. Es wurde somit die Verwendung von Sauerstoff bei einer größeren Anzahl von Schmelzen ermöglicht, wobei der optimale C-Gehalt beim Blasbeginn besser eingehalten und eine entsprechende Einsparung in der Raffinierzeit erzielt werden konnte (Tab. 4).

Versuche mit intensivem Sauerstoffblasen in das Bad Ofen mit saurem Gewölbe

Mit der vorherbeschriebenen Einrichtung (bei Verwendung einer einzigen Lanze) sind in der Zeit von April bis Mai 1958 Versuche zur Verwendung von Sauerstoff bei höheren C-Gehalten im Bad durchgeführt worden, die bis zur äußersten Grenze getrieben wurden, wobei das Einblasen von der Beendigung des flüssigen Roheiseneinsatzes bis zum Abstich erfolgte.

Um einen entsprechenden Vergleich mit den üblichen mit O_2 von 0,45 % C bis zum Abstich gefrischten Chargen zu erhalten, wurden diese Versuchschargen fallweise und abwechselnd mit normalen Chargen im gleichen Zeitraum und mit der gleichen Einsatzart durchgeführt. Während der beiden Chargenserien betrug die O_2 -Menge 1000 Nm³/h, nur wurde die Einblasdauer verändert.

Die Resultate gemäß Tabelle 5 sind erheblich und bedeuten eine Produktionserhöhung von etwa 16 % sowie eine Einsparung an spezifischem Wärmeverbrauch von etwa 17 %. Auch hier wurden die technischen Daten ausgewertet und haben für die Schmelzen mit intensiver Sauerstoffverwendung eine Ersparnis gezeigt.

Andererseits konnte man während der Probeschmelzen feststellen, daß der Düsentyp mit einer einzigen 25-mm-Öffnung und mit abgebogenem Lanzenende (25° zur Vertikalen), für die intensive Sauerstoffverwendung gänzlich ungeeignet war. Tatsächlich kam es bei hohen Kohlenstoffgehalten zu übermäßigen Schlackenverspritzungen und zu gefährlichen Temperaturkonzentrationen, was auf die örtliche und intensive Strahlung der CO-Flamme zurückzuführen ist.

Um ein intensives Sauerstoffblasen in das Bad durchführen zu können, mußte die Sauerstoffdüse

a partire da fine carica della ghisa liquida fino a colata.

Allo scopo di avere un confronto significativo con le colate normali affinate a O_2 da 0,45 % C a colata, queste colate di prova sono state opportunamente casualizzate alternandole con colate normali eseguite nello stesso periodo di tempo e con lo stesso tipo di carica. Nelle due serie di colate la portata di O_2 fu di 1000 mc/h e fu variato soltanto il periodo di erogazione.

Werkstoff: Rein-Kupfer mit Bor desoxydiert. Leitfähigkeit 97 %

Rame puro disossidato al Boro. Conduttività 97 %

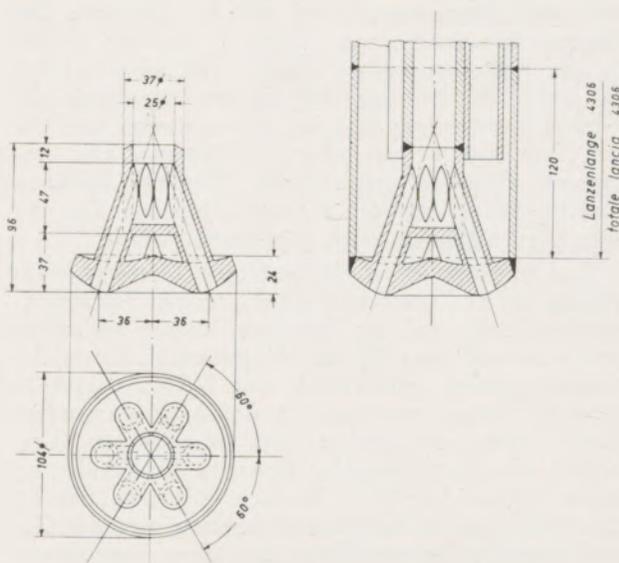


Abb./Fig. 6

Sechslochdüse zum intensiven Aufblasen von O_2 auf das Bad
Ugello a sei fori usato per la tecnica del soffiaggio intensivo di O_2 nel bagno

I risultati produttivi, mostrati nella tabella 5, sono stati rilevanti ed equivalenti ad un aumento di produttività del 16 % circa, con un risparmio di consumo specifico di calorie pari al 17 % circa. Anche qui i dati tecnici sono stati valorizzati ed hanno mostrato un risparmio per le colate a uso intenso di O_2 .

Viceversa, durante le colate di prova, si è potuto riscontrare che il tipo di ugello a foro unico da 25 mm, ad angolo di 25° sulla verticale, era del tutto inadatto a tale tecnica di impiego intensivo di O_2 . Esso dava luogo, infatti, a eccessive proiezioni di scoria agli alti tenori di C, nonché a pericolose concentrazioni di temperatura, risultanti dalla localizzata ed intensa emissione di fiamma da CO dal bagno. Per potere adottare la tecnica del soffiaggio intensivo di O_2 nel bagno, si è dovuto, pertanto, modificare opportunamente l'ugello dell' O_2 e la disposizione delle lance.

L'ugello di nuovo tipo (vedi fig. 6) è stato realizzato con sei fori, disposti secondo le generatrici di

und die Position der Lanze entsprechend geändert werden.

Beim neuen Düsentyp handelt es sich um eine 6-Lochdüse. Die 6 Öffnungen werden entsprechend den Erzeugenden eines Kegels mit einem Öffnungswinkel von 20° angeordnet. Jede Öffnung hat einen Durchmesser von 12 mm, wodurch der Gesamtaustrittsquerschnitt für den O_2 um etwa 50 % erhöht wird. Bei Verwendung dieses Düsentyps dringt der Sauerstoff mit geringerer Wucht und besser verteilt in das Bad ein als bei Einlochdüsen. Schlackenspritzer werden hierdurch weitgehend verhindert und die Reaktionen verlaufen nicht so heftig (Abb. 6).

Die Eindringkraft des Sauerstoffstrahles ist dagegen nur wenig herabgesetzt, wie sich bei Kontrolle des Sauerstoffverbrauches pro Punkt C und pro Tonne in der Raffinationsphase ergibt. Außerdem ist bei der Lanze die 25 %ige Neigung am Lanzenende eliminiert worden und man hat so vermieden, daß die aus dem Bad austretenden CO-Flammen eine bestimmte Richtung gegen einen Ofenkopf bekamen und im Verein mit der Brennerflamme ein Teil des Gewölbes besonders stark beansprucht wurde.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung im Bad und eines gleichförmigen Verschleisses des Herdes und des Gewölbes, ist man schließlich von einer auf zwei Lanzen übergegangen, die in der Ofenlängsachse, symmetrisch zum Zentrum und in einer Entfernung von etwa 2,8 m angeordnet wurden. Diese Änderung erlaubte ohne übermäßigen Verschleiß der Zustellung eine intensive O_2 -Zufuhr bei einem hohen Anteil an flüssigem Roheisen (bis 65 bis 75 %), wobei die erreichte Leistung und der O_2 -Verbrauch im wesentlichen dem oben angeführten entsprachen.

Es hat auch diese letzte Versuchsreihe gezeigt, daß das Silikagewölbe, selbst bei gedrosselter Arbeitstemperatur im Ofen, die mit dem Ofen erreichbare Produktion wesentlich begrenzte. So wurden die letzten Versuche mit intensiver Sauerstoffzufuhr Ende August 1958 endgültig an Öfen mit basischen Gewölben durchgeführt, an denen man seit August 1957 die Technik der Sauerstoffzufuhr an den Brennern entwickelt hatte.

Versuche mit Sauerstoffzufuhr durch die Brenner Öfen mit basischen Gewölben

Die Versuche mit an den Brennern zugeführtem Sauerstoff wurden fast ausschließlich an Öfen mit basischen Gewölben durchgeführt, da diese den hohen Temperaturen am besten standhalten, die sich aus der Verwendung von Sauerstoff an den Brennern ergeben.

Nachstehend die Kennzahlen dieser Öfen:

Ofentyp „Maerz“ mit 2 Luftschächten;

Nennkapazität des Ofens	200 t
mittlere Blockerzeugung pro Schmelze	235 t
Herdabmessungen	16x5 m ²
Herdfläche	80 m ²
Abstand Badoberfläche—Gewölbescheitel	2810 mm
Querschnitt der Luftschächte/Ofenkopf	3 m ²

un cono, con angoli di apertura di 20° ; ogni foro ha un diametro di 12 mm, così che la sezione complessiva di efflusso dell' O_2 viene aumentata del 50 % circa. In tal modo, la penetrazione dell' O_2 nel bagno, risulta meno violenta e più distribuita, e dà luogo a minori reazioni e proiezioni di scoria.

Il potere penetrante del getto di O_2 è, viceversa, di poco diminuito, come è risultato controllando i consumi di O_2 per punto di C e tonnellata nella fase di affinazione. Inoltre, nella lancia è stata eliminata la inclinazione di 25° nella parte terminale, e si è evitato così che la fiamma di CO, emesso dal bagno, avesse una componente direzionale verso una testata del forno che si aggiungeva alla fiamma del bruciatore sollecitando più gravemente una parte della volta.

Infine, per meglio distribuire la temperatura nel bagno e sollecitare più uniformemente, sia la suola che la volta, si è passati da una a due lance, disposte sull'asse longitudinale del forno, simmetriche rispetto al centro e distanti fra loro circa 2,80 m. Tale variazione ha consentito di impiegare l' O_2 in modo intensivo con % elevate di carica liquida (fino al 65 %—75 %) senza incorrere in eccessivo consumo di refrattario, con risultati di produttività e consumo di O_2 sostanzialmente simili a quelli sopra riportati.

Tuttavia, anche in questa serie ulteriore di prove, si è riscontrato che la volta in silice, limitando la temperatura di esercizio del forno, limitava, di conseguenza in modo sostanziale, la produttività ottenibile dal forno stesso. Così che le prove ulteriori di intenso uso di O_2 sono state definitivamente trasferite, a fine agosto 58, ai forni con volta basica, ai quali si era sviluppata, a partire dall'agosto 57, la tecnica per l'iniezione di O_2 in combustione.

Esperimenti con uso di O_2 in combustione - Forni a volta basica

Gli esperimenti con O_2 ai bruciatori furono condotti, quasi esclusivamente, ai forni con volta basica per la loro maggiore resistenza alle elevate temperature risultanti dall'uso di O_2 in combustione.

Le caratteristiche di tali forni sono le seguenti:

Forno tipo Maerz a 2 canali.

Capacità nominale del forno	200 t
Produzione media di lingotti per colata	235 t
Dimensioni della suola	16 m x 5 m
Superficie della suola	80 mq.
Distanza da piano banco (fuso) a centro volta	2810 mm
Sezione dei canali verticali, per testata	3 mq
Volume camera a scorie, per testata	90 mc
Impilaggi a camino chiuso da 135 mm x 135 mm	(12,20 mq/mc)

Tabelle/Tabella 6
 Programm für die Verbrennungsführung
 Programma condotta combustione

Periode Periodo	Umsteuer- Temperatur Temperatura inversioni	Öl Mill. kcal/h Nafta Mil.Cal/h	Teer Mill. kcal/h Catrame Mil.Cal/h	Koksgas Mill. kcal/h Gas ricco Mil.Cal/h	Methan Mill. kcal/h Metano Mil.Cal/h	Dampf kg/h Vapore kg/h	Luft*) Mill. kcal/h Aria*) Mil.Cal/h
Reparatur Wände Muri	—	6	—	—	10	650	Ventilator steht
Riparazione Herd Suola	—	—	—	—	10	—	Ventilatore fermo
Beginn Einsetzen b. 1. fl. Roheisen Inizio carica a 1 ^a Ghisa Liquida	200	6	—	10	12	650	37
Von 1. fl. Roheisen b. 2. fl. Roheisen Da 1 ^a Ghisa Liquida a 2 ^a Ghisa Liquida	100	—	11	—	13	650	37
Von 2. fl. Roheisen b. eingeschmolzen Da 2 ^a Ghisa Liquida a bagno fuso	100—150	—	11	—	13	650	37
Von eingeschmolzen b. letzte Erzgabe Da bagno fuso a ultimo minerale	50—100	—	11	—	13	650	37
Von letzter Erzgabe bis Abstich Da ultimo minerale a colata	100	—	11	—	der Rest il resto	650	Brennstoff + 10 Mill. Combustibile + 10 Mil.

N. B.: Die Brenner sind nach jeder Charge zu reinigen, während des Einsetzens hoch einzustellen und während des Einschmelzens nach und nach zu senken. Bei flachem Bad muß die Flamme in der Achse der ersten Tür auf das Bad auftreffen.

Der Herdraumdruck ist während der ganzen Charge auf 3 mm WS zu halten.

Während des Aufbaues der Dämme ist die Luft auf 30 Mill. kcal/h unter Beibehaltung der ganzen Brennstoffmenge zu reduzieren.

Während dem Roheiseneinleeren Luft- und Brennstoffmenge normal halten und wie üblich umsteuern.

Beim Wechseln der Türen und Türrahmen Luft auf 28 Mill. kcal/h unter Beibehaltung der ganzen Brennstoffmenge reduzieren.

N. B.: I bruciatori devono essere puliti dopo ogni colata e mantenuti alzati durante la carica e abbassati progressivamente durante la fusione. A bagno spianato la fiamma deve lambire il bagno in corrispondenza dell'asse della 1^a porta.

— La pressione in forno deve essere tenuta per tutta la colata a 3 mm di colonna d'acqua.

— Durante la costruzione delle parate ridurre l'aria a 30 Mil.Cal/h tenendo tutto il combustibile.

— Durante il versamento della ghisa tenere l'aria e il combustibile normali e fare le inversioni regolari.

— Per cambiare porte e controporte ridurre l'aria a 28 Mil.Cal/h tenendo tutto il combustibile.

*) Die Luftmenge wird in Mill. kcal des zu verbrennenden Brennstoffes pro h gemessen.

*) La portata dell'aria è misurata in milioni di calorie di combustibile bruciabile/h.

Schlackenammervolumen pro Ofenkopf	90 m ³	Dimensioni impilaggi,	
Glattschachtgitterung 135x135 mm ²	(12,2m ² /m ³)	per testata	9500 x 6500 x 5000 mm
Gitterwerksabmessungen pro Ofenkopf	9,5x6,5x5,0 m ³	Volume impilaggi,	
Gitterwerksvolumen pro Ofenkopf	309 m ³	per testata	309 mc
Gitterwerksheizfläche pro Ofenkopf	3770 m ²	Superficie di scambio degli impilaggi, per testata	3770 mq.

Der Ofen hat ein basisches Hängestützgewölbe klassischer Bauart, basische Köpfe, aufgehängte Luftschachtmündungen und Schlackenammertgewölbe in Ferroclipkonstruktion; die ebene Hängedecke über den Gitterkammern bestehen aus Steinen mit einem Al₂O₃-Gehalt von 44 %.

Gitterung:

- 4 Lagen 62 — 65 % Al₂O₃,
- 4 Lagen 52 — 55 % Al₂O₃,
- 16 Lagen 42 — 44 % Al₂O₃ und die restlichen
- 19 Lagen 36 — 38 % Al₂O₃.

Il forno ha volta basica semisospesa del tipo classico, testate basiche, volte sospese dei canali e pozzi a scorie in costruzione „ferroclip“; la volta piana sospesa dei rigeneratori è al 44% Al₂O₃; gli impilaggi sono al 62—65% Al₂O₃ per 4 corsi, al 52—55% Al₂O₃ per 4 corsi, al 42—44% Al₂O₃ per 16 corsi, al 36—38% Al₂O₃ per i restanti 19 corsi.

Il forno è munito di caldaia di ricupero e tiraggio forzato con estrattore da 70.000 mc/h e 160 mm H₂O; la ciminiera ha un diametro di 1,98 m e una altezza di 65 m. Il ventilatore dell'aria comburente ha una portata di 45.000 mc/h e 130 mm H₂O.

Tabelle/Tabella 7

Programm für die Verbrennungsführung
Programma condotta combustione

Periode Periodo	Umsteuer- Temperatur Temperatura inversione	Öl Mill. kcal/h Nafta Mil.Cal/h	Teer Mill. kcal/h Catrame Mil.Cal/h	Koksgas Mill. kcal/h Gas ricco Mil.Cal/h	Methan Mill. kcal/h Metano Mil.Cal/h	Dampf kg/h Vapore kg/h	Luft Mill. kcal/h Aria Mil.Cal/h	Sauerst. Nm ³ /h Ossigeno mc/h
Reparatur Wände Muri	—	6	—	—	10	650	Ventilator steht	—
Riparazione Herd Suola	—	—	—	—	10	—	Ventilatore fermo	—
Beginn Einsetzen b. 1. fl. Roheisen Inizio carica a 1 ^a Ghisa Liquida	200	9	—	11	12	650	37	1.000
Von 1. fl. Roheisen b. 2. fl. Roheisen Da 1 ^a Ghisa Liquida a 2 ^a Ghisa Liquida	100	—	11	—	13	650	37	1.000
Von 2. fl. Roheisen b. eingeschmolzen Da 2 ^a Ghisa Liquida a bagno fuso	100—150	—	11	—	13	650	37	—
Von eingeschmolzen b. letzte Erzgabe Da bagno fuso a ultimo minerale	50—100	—	11	—	13	650	37	—
Von letzter Erzgabe bis Abstich Da ultimo minerale a colata	100	—	11	—	der Rest il resto	650	Brennstoff + 10 Mill. Combustibile + 10 Mil.	—

Anmerkung s. Tabelle 6. V. Tabella 6

Der Ofen ist mit Abhitzekegel und Saugzug für 70.000 Nm³/h und 160 mm WS ausgerüstet; der Kamin hat einen Durchmesser von 1,98 m und eine Höhe von 65 m. Der Verbrennungsluftventilator hat eine Leistung von 45.000 Nm³/h bei einer Pressung von 130 mm WS.

Infolge des zu geringen Querschnittes der Luftschächte herrscht in der Praxis im Bereich über dem Gitterwerk und in den Luftschächten Überdruck, was in der Folge Luftaustritt verursacht. Demnach kann der Ventilator bei voller Auslastung max. nur etwa 35.000 Nm³/h Verbrennungsluft dem Ofen zuführen.

Der Sauerstoff (99,5 %) wird von der 4"-Hauptleitung mit 12 atü über 3"-Abzweigleitungen den Brennern und den Lanzen zugeführt. Die Brennstoffzufuhr zum Ofen wird im Voraus bestimmt.

Tab. 6 zeigt die Zufuhr der verschiedenen Brennstofftypen in den einzelnen Schmelzphasen, bei Chargen ohne Sauerstoffzusatz. Die gesamte Brennstoffzufuhr erreicht den Höchstwert während des Einsetzens und Niederschmelzens des Schrottes bis zum Einsetzen des flüssigen Roheisens und wird dann allmählich herabgesetzt, wobei die Verbrennungsluftmenge unverändert bleibt, um eine vollständige Verbrennung des CO zu gewährleisten, welches sich bei der Reaktion des flüssigen Roheisens und während der Raffination im Bad entwickelt.

Auf Grund der hohen Einsetzgeschwindigkeit, welche etwa 100 t/h erreicht (entsprechend 1250 kg/m² Herdfläche und Stunde), könnte die max. Brennstoffzufuhr beim Einsetzen (28x10⁶ kcal/h, entsprechend 350.000 kcal/m²·h) erhöht werden, um so das Einschmelzen des Schrottes zu beschleunigen sowie den Einsatz des flüssigen Roheisens vorzuverlegen und endlich die Schmelzzeit zu verkürzen. Dies war aber durch die ungenügende Leistung des Verbrennungsluftventilators und wegen der Schwierigkeit, die erhöhte Brennstoffmenge bei der gegenwärtigen Länge des Herdes völlig zu verbrennen, nicht möglich. Die Erhöhung der maximalen Brennstoffzufuhr ist auch auf Grund des begrenzten Wärmespeichervermögens des Ofens nicht durchführbar, welches gegen eine weitere Erhöhung der Luftzufuhr in die Gitterkammern gerade in der Zeit der größten Abkühlung des Gitterwerkes spricht (von Einsetzbeginn bis Einsetzen flüssigen Roheisens).

Es ist bekannt, daß die Zufuhr von Sauerstoff durch die Brenner bei hoher Geschwindigkeit drei grundsätzliche Wirkungen hat:

- a) Erhöhung der Flammentemperatur und somit
 1. Erhöhung des thermodynamischen Wirkungsgrades des Wärmeaustausches;
 2. Beschleunigung der Wärmeübertragung durch Strahlung und Konvektion;
- b) Erhöhung der Flammenenergie und der Verbrennungsgeschwindigkeit, wodurch in einem bestimmten Herdvolumen eine größere Brennstoffmenge verbrannt werden kann;
- c) Möglichkeit der Erhöhung der Brennstoffzufuhr, ohne die Verbrennungsluftmenge zu erhöhen.

In pratica, data la ristretta sezione canali verticali, la parte superiore degli impilaggi ed i canali verticali sono in pressione, con conseguente fuoriuscita di aria. Di conseguenza, il ventilatore riesce ad inviare in forno al massimo circa 35.000 mc/h, quando marcia a pieno regime.

L'O₂ (al 99,5%) è derivato ora ai bruciatori ed alle lance dalla tubazione principale da 4" a 12 atm attraverso diramazioni da 3".

La condotta della combustione del forno è programmata; la tab. 6 mostra le erogazioni dei vari tipi di combustibile prescritte nelle diverse fasi della colata per colata senza O₂ in combustione. L'erogazione totale di combustibile è mantenuta al valore massimo durante la carica e la fusione del rottame fino all'aggiunta della ghisa liquida, e viene successivamente ridotta, lasciando invariata l'aria comburente, per consentire la combustione del CO che si sviluppa dal bagno durante le reazioni della ghisa liquida e della affinazione.

Data la elevata velocità di caricamento, che arriva a circa 100 t in 1 h (pari a 1250 kg/mqh espressa in kg per mq di suola nell'unità di tempo), l'erogazione massima di combustibile in carica (28 x 10⁶ Cal/h pari a 350.000 Cal/mqh) potrebbe essere aumentata ottenendo così un acceleramento della fusione del rottame, della introduzione della ghisa liquida e quindi della fusione. Tuttavia ciò non era possibile, sia per l'insufficiente capacità del ventilatore dell'aria comburente, sia per la difficoltà di completare efficacemente la combustione di erogazioni maggiori nell'attuale lunghezza di laboratorio, ed infine, per la limitata capacità di rigenerazione del forno, che sconsiglia di aumentare ulteriormente il carico d'aria sugli impilaggi, proprio nel periodo di massimo raffreddamento degli impilaggi stessi (da inizio carica all'introduzione della ghisa).

E' noto che l'O₂ iniettato dai bruciatori ad alta velocità consegue tre effetti fondamentali:

- a) Aumenta la temperatura della fiamma e quindi:
 1. Aumenta il rendimento termodinamico dello scambio termico.
 2. Accelera la trasmissione di calore per radiazione e convezione.
- b) Aumenta la quantità di moto della fiamma e la velocità di combustione, e quindi permette di bruciare maggiori erogazioni di combustibile in un dato volume di laboratorio.
- c) Permette di aumentare l'erogazione di combustibile senza aumentare la portata di aria comburente.

Fino dall'inizio degli esperimenti con uso di O₂ in combustione si è perciò adottato il criterio di sfruttare il suo impiego, al fine di potere aumentare la erogazione di combustibile in carica, ovviando così alle tre accennate limitazioni di impianto. Dopo estesa sperimentazione, a portate minori di O₂, la pratica standard per l'uso di O₂ in combustione si

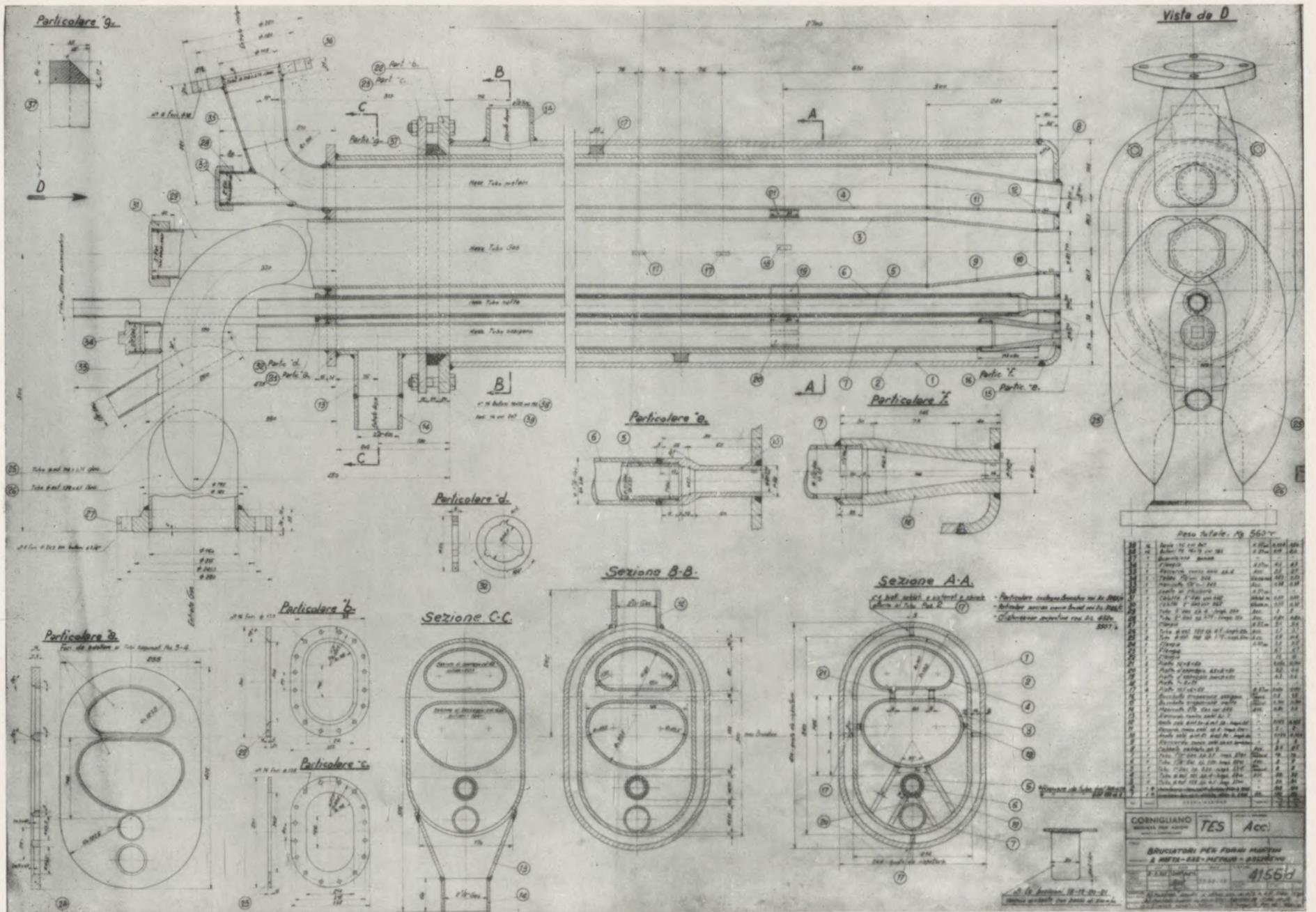


Abb./Fig. 7

Bruciatore con Sauerstoffzuführungsrohr (von oben nach unten: Erdgas-, Gas-, Öl-, Sauerstoff-Düse) — Bruciatore con canna di adduzione O₂ per arricchimento della fiamma

Seit Beginn der Versuche zur O₂-Anwendung bei der Verbrennung wurde diese mit dem Ziel verbunden, die Wärmezufuhr beim Einsetzen zu erhöhen und somit die drei oben angeführten Begrenzungen infolge der gegebenen Verhältnisse auszuschalten. Nach Versuchen mit kleineren O₂-Mengen wurde die Norm für die O₂-Anwendung zur Verbrennung zunächst mit einer O₂-Zufuhr von 1000 Nm³/h bis zum Ende des Roheiseinleerens festgesetzt.

è stabilizzata, come prima tappa, su una erogazione di O₂ di 1000 mc/h nel bruciatore, sino a fine introduzione della ghisa liquida.

La tabella 7 mostra il programma di combustione per tale marcia.

Come si vede l'erogazione in carica è aumentata da 28 x 10⁶ Cal/h a 32 x 10⁶ Cal/h, ossia: in proporzione all'O₂ iniettato; il carico termico specifico

Tabelle/Tabella 8

Ergebnisse der Versuchschargen mit und ohne Anwendung von O₂ zur Verbrennung
Chargen mit 60—65 % flüssigem Roheisen
Risultati delle colate sperimentali comparative con e senza uso di O₂ in combustione
Colate al 60—65 % di ghisa liquida

	n1 = 20	n2 = 20
	Chargen ohne O ₂ zur Verbrennung Colate senza uso di O ₂ in combustione	Chargen mit O ₂ zur Verbrennung v. Einsetzbeginn bis 1. fl. Roheisen Colate con uso di O ₂ in combustione da inizio carica a 1 ^a Ghisa Liq.
Mittl. O ₂ -Menge z. Verbrennung Portata media di O ₂ in combustione	—	1.100 Nm ³ /h 1.100 mc/h
% O ₂ in der Verbrennungsluftmischung % media O ₂ nella miscela comburente	21,0 %	23,4 %
O ₂ -Verbrauch zur Verbrennung Consumo O ₂ in combustione	—	2.398 Nm ³ 2.398 mc
Spezifischer O ₂ -Verbrauch zur Verbrennung Consumo specifico O ₂ in combustione	—	10,93 Nm ³ /t 10,93 mc/t
Gesamtwärme z. Einschmelzen Calorie totali in fusione	138,43 x 10 ⁶ kcal 138,43x10 ⁶ Cal.	125,04 x 10 ⁶ kcal 125,04x10 ⁶ Cal.
Einsetzzeit Tempo di carica	1 h 20'	1 h 14'
Beginn Einsetzen b. 1. fl. RE Tempo iniz. carica — 1 ^a Ghisa Liquida	2 h 37'	2 h 13'
Beginn Einsetzen b. 1. Probe Tempo iniz. carica — 1 ^o provino	5 h 32'	4 h 52'
% C 1. Probe	0,93 %	0,91 %
% C al 1 ^o provino		

N. B.: Eine statistische Nachforschung über Differenzen zwischen den Einschmelzzeiten und den Wärmeverbrauchswerten ergab:

Unterschied im Wärmeverbrauch = 13,39x10⁶ kcal; t = 2,88 (zutreffend bis 99 %)

Unterschied zwischen den Einschmelzzeiten = 40 min.; t = 4,09 (zutreffend bis 99 %)

N. B.: Si è indagato statisticamente sulle differenze tra i tempi di fusione ed i consumi di calorie, con i risultati:

— Differenza tra i consumi di calorie = 13,39x10⁶ Cal; t = 2,88 (signif. al 99 %).

— Differenza tra i tempi di fusione = 40'; t = 4,09 (signif. al 99 %).

Tabelle 7 zeigt das Programm der Brennstoffzufuhr für diese Betriebsart.

Wie man sieht, ist die Brennstoffzufuhr von 28×10^6 kcal/h auf 32×10^6 kcal/h erhöht worden, das heißt in Proportion zur Sauerstoffzufuhr steigt die spezifische Wärmezufuhr von 350.000 auf 400.000 kcal/m²·h. Nach Einsatz des flüssigen Roheisens und Wegnahme des Sauerstoffes wird die Brennstoffzufuhr auf das normale Maß gebracht.

Die Zufuhr an flüssigem Brennstoff ist von 6 auf 9×10^6 kcal/h erhöht worden, weil sich der Sauerstoff sofort mit diesem vermischt (siehe Abb. 7) und bei normaler Zufuhr von 6×10^6 kcal/h die Verbrennung des Nafta oder Teeres praktisch beim Austritt aus dem Brenner erfolgen und die Flamme sofort ihre Leuchtkraft verlieren würde.

Tabelle 8 gibt die Ergebnisse der Verwendung von Sauerstoff an den Brennern bei einer Zufuhr von 1000 Nm³/h wieder und zeigt eine beachtliche Verringerung der Schmelzzeit (entspricht einer etwa 10 %igen Produktionserhöhung) und des Wärmeverbrauches, was ausreicht, die Verwendung von Sauerstoff wirtschaftlich zu rechtfertigen.

Um schließlich eine weitere Erhöhung der Stundenleistung zu erhalten, wurde die Verwendung von Sauerstoff an den Brennern allmählich intensiviert, sei es durch Erhöhung der Zufuhrmengen, sei es durch Verlängerung der Zufuhrdauer, die auf die gesamte Einschmelzzeit ausgedehnt wurde, eingeschlossen die Zeit vom Einsatz flüssigen Roheisens bis zur ersten Probe. Gerade in dieser Probe ist es wegen der starken endothermen Reaktionen der Erze und des Kalkes wichtig, eine genügende Wärmeübertragung auf das Bad zu sichern.

In diesem Sinne wurden demnach ausgedehnte Versuche mit intensiver Sauerstoffverwendung an den Brennern zum Niederschmelzen und mittels Lanzen zum Frischen durchgeführt, die es ermöglicht haben, den Betrieb mit Sauerstoff zu hoher Leistungsfähigkeit zu entwickeln.

Versuche am Ofen mit basischem Gewölbe bei intensiver Sauerstoffverwendung zur Verbrennung und Entkohlung

Allgemeine Betrachtungen

Die Versuche mit intensiver Sauerstoffzufuhr durch Brenner und Lanzen wurden wie folgt durchgeführt:

1. von Beginn Einsetzen bis zur ersten Probe erhöhte Sauerstoffzufuhr an den Brennern bei gleichzeitig maximaler Brennstoffzufuhr;
2. von der ersten Probe bis zum Abstich erhöhte Sauerstoffzufuhr durch Lanzen.

In der Zeit von Ende Einleeren flüssigen Roheisens bis zur ersten Probe könnte man zwei Methoden der Sauerstoffverwendung anführen:

- a) erhöhte Sauerstoffzufuhr an den Brennern;
- b) erhöhte Sauerstoffzufuhr mittels Lanzen.

passa da 350.000 Cal/mqh a 400.000 Cal/mqh. Dopo l'aggiunta di ghisa liquida, togliendo l'O₂, la combustione è riportata alla pratica normale.

La portata di combustibile liquido è aumentata da 6 a 9×10^6 Cal/h, in quanto l'O₂ affluisce immediatamente sotto ad esso (vedi fig. 7) e con la portata normale di 6×10^6 Cal/h la combustione della nafta, o catrame, si completerebbe praticamente alla uscita dal bruciatore e la fiamma perderebbe presto luminosità.

La tabella 8 riporta i risultati dell'uso di O₂ in combustione per una portata di 1.000 mc/h ed indica un sensibile guadagno di tempo di fusione (corrispondente a circa il 10 % di aumento di produttività) e di calorie consumate, sufficienti a giustificare economicamente l'uso dell'O₂.

In fine, per conseguire ulteriori sensibili aumenti di produzione oraria, l'uso di O₂ dai bruciatori fu successivamente intensificato, sia come erogazione oraria, sia come durata di erogazione, estendendolo cioè al periodo compreso fra la carica di ghisa liquida e la fusione completa. In tale periodo, infatti, date le reazioni fortemente endotermiche del minerale e del calcare di carica, è di essenziale importanza assicurare una efficiente trasmissione di calore al bagno.

In questo ordine di idee furono, quindi, condotte estese sperimentazioni con uso intensivo di O₂, attraverso i bruciatori per la fusione e con le lance per l'affinazione, che hanno permesso di mettere a punto una marcia a O₂ ad elevata produttività.

Esperimenti al forno a volta basica con uso intensivo di O₂ per combustione e decarburazione

Considerazioni generali

Le prove con uso intensivo di O₂ attraverso i bruciatori e le lance furono condotte con i seguenti criteri:

1. Nel periodo da inizio carica al primo provino iniezione di O₂ ad elevata portata dal bruciatore, con contemporanea massima erogazione di combustibile.
2. Nel periodo da primo provino a colata, erogazione di O₂ dalle lance, a portata elevata.

Nel periodo da fine carica della ghisa liquida a bagno fuso si potrebbero seguire due metodi di impiego dell'O₂:

- a) erogazione di elevata portata di O₂ dal bruciatore;
- b) erogazione di elevata portata di O₂ dalle lance.

Per accertare, in via sperimentale, la migliore tecnica di impiego dell'O₂, in tale periodo, si sono eseguite alcune colate di prova, opportunamente casualizzate, utilizzando i due sistemi di impiego. Le colate con O₂ dai bruciatori hanno mostrato un lieve guadagno di tempo di colata, peraltro non significativo. Viceversa, nel corso delle prove, è emersa



Abb./Fig. 8

Färbung des Rauches bei O_2 -Zuführung durch den Brenner
Colorazione del fumo durante la reazione della ghisa liquida, con erogazione di O_2 dal bruciatore



Abb./Fig. 9

Färbung des Rauches bei O_2 -Zuführung durch Lanzen
Colorazione del fumo durante la reazione della ghisa liquida, con erogazione di O_2 alle lance



Abb./Fig. 15

Flammenführung bei einer Wärmezufuhr von 28×10^6 kcal/h, ohne O_2
Andamento della fiamma con 28×10^6 Cal/h senza O_2

Abb./Fig. 16

Flammenführung bei einer Wärmezufuhr von 34×10^6 kcal/h und $2000 \text{ Nm}^3 O_2/h$
Andamento della fiamma con 34×10^6 Cal/h e con 2000 mc/h di O_2

Um die beste Methode der O₂-Zufuhr während dieser Zeit festzustellen, wurden einige Versuchsschmelzen gemacht, wobei beide Methoden angewandt wurden. Die Schmelzen mit Sauerstoffzufuhr durch die Brenner haben eine leichte, jedoch unbedeutende Verkürzung der Chargenzeit gezeigt. Andererseits ließ sich jedoch im Laufe dieser Versuche eine sehr interessante Feststellung machen, und zwar die viel geringere Bildung „roten Rauches“, wenn der Sauerstoff durch die Brenner zugeführt wurde.

Abb. 8 (Farbbild) zeigt die Färbung der Rauchgase während der Reaktion des flüssigen Roheisens bei Sauerstoffzufuhr durch die Brenner, und Abb. 9 zeigt die einige Minuten später gemachte Aufnahme bei Sauerstoffzufuhr durch Lanzen. Nachdem die Bildung des „roten Rauches“ u. a. sich auch auf das basische Material auswirkt, wurde es vorgezogen, im Zeitraum zwischen dem Einsatz des flüssigen Roheisens und der ersten Probe den Sauerstoff durch die Brenner und nicht mittels Lanzen zuzuführen.

Praktische Durchführung

Tabelle 9 zeigt die Standard-Praxis der Brennstoffregelung für Schmelzen mit intensiver Sauerstoff-

una circostanza assai interessante, e cioè la molto minore formazione di „fumi rossi“ quando l'O₂ è erogato coi bruciatori.

La fig. 8 (riprodotta a colori), mostra la colorazione del fumo dal camino durante la reazione della ghisa liquida con erogazione di O₂ dal bruciatore; la fig. 9 (riprodotta a colori), quella assunta dal fumo pochi minuti dopo, erogando l'O₂ dalle lance. Poichè l'emissione dei „fumi rossi“, fra l'altro, influisce anche sul consumo del refrattario basico, abbiamo preferito, nella fase dalla ghisa liquida alla fusione, impiegare l'O₂ ai bruciatori anzichè alle lance.

Pratica operativa

La tabella 9 mostra la pratica standard di condotta combustione adottata per le colate con uso intenso di O₂.

L'erogazione di combustibile in carica, e fino alla ghisa liquida, è elevata a 34×10^6 Cal/h, pari a 425.000 Cal/mqh. La portata di O₂ è di 2.000 mc/h.

Tabelle/Tabella 9

Programm für die Verbrennungsführung
Programma condotta combustione

Periode Periodo	Umsteuer- Temperatur	Öl Mill. kcal/h	Teer Mill. kcal/h	Koksgas Mill. kcal/h	Methan Mill. kcal/h	Dampf kg/h	Luft Mill. kcal/h	Sauerst. Nm ³ /h
	Temp. inversione	Nafta Mil.Cal/h	Catrame Mil.Cal/h	Gas ricco Mil.Cal/h	Metano Mil.Cal/h	kg/h Vapore	Aria Mil.Cal/h	Ossigeno mc/h
Reparatur Wände Muri	—	6	—	—	10	650	Ventilator steht	—
Riparazione Herd Suola	—	—	—	—	10	—	Ventilatore fermo	—
Beginn Einsetzen bis 1. fl. Roheisen Inizio carica a 1 ^a Ghisa Liquida	200	12	—	10	12	650	38	2000
Von 1. fl. Roheisen bis 2. fl. Roheisen Da 1 ^a Ghisa Liquida a 2 ^a Ghisa Liquida	100	—	14	—	10	650	40	2000
Von 2. fl. Roheisen bis eingeschmolzen Da 2 ^a Ghisa Liquida a bagno fuso	100—50	—	14	—	10	650	40	2000
Von eingeschmolzen bis letzte Erzgabe Da bagno fuso a ultimo minerale	50—100	—	14	—	10	650	40	—
Von letzter Erzgabe bis Abstich Da ultimo minerale a colata	100	—	14	—	der Rest il resto	650	Brennst. + 10 Mil. Combustibile + 10 Mill.	—

Anmerkung s. Tabelle 6. V. Tabella 6

zufuhr. Die Brennstoffzufuhr ist auf 34×10^6 kcal/h, gleich 425.000 kcal/m²·h, bis zum Einsatz flüssigen Roheisens erhöht worden.

Die Sauerstoffzufuhr beträgt 2000 m³/h. Die flüssige Brennstoffmenge ist entsprechend zu erhöhen, damit die Flamme nicht die Leuchtkraft verliert und nicht zu kurz wird.

Das Einsetzen wird in der kürzest möglichen Zeit durchgeführt, wobei zu diesem Zwecke Mulden mit $1,5$ bis 2 m³ Inhalt (die normalen Mulden haben $1,2$ m³) für das Einsetzen der Zuschläge und der schweren Schrottstücke verwendet werden, wobei zu beachten ist, daß keine Unterbrechung in der Zufuhr der Muldenwagen eintritt.



Abb./Fig. 10

Maschine zur Vorbereitung des Ofens für den Einsatz des flüssigen Roheisens

Mezzo meccanico usato per preparare il forno per la carica della ghisa liquida

Die Vorbereitungen an den Türen für das Einsetzen des flüssigen Roheisens werden mit speziellen, mechanischen Hilfsmitteln schnell durchgeführt, ohne daß die Brennstoffzufuhr reduziert wird (Abb. 10).

Das flüssige Roheisen wird eingeleert, sobald das Einschmelzen des Einsatzes genügend fortgeschritten ist. Nach Möglichkeit soll keine Verzögerung zwischen den einzelnen Pfannen auftreten. Nach Einsatz des flüssigen Roheisens wird die Brennstoffzufuhr auf normale Werte vermindert, während die Sauerstoffmenge unverändert belassen wird, um die vom Bad in erheblicher Menge entwickelten CO-Mengen zu verbrennen. Die flüssige Brennstoffmenge wird weiter erhöht, um der Flamme in dieser Periode, in der rasche Wärmeübertragung durch die Schlacke wesentlich ist, gute Leuchtkraft zu geben.

Il combustibile liquido è opportunamente aumentato in modo che la fiamma non perda luminosità e non diventi troppo corta.

La carica viene eseguita nel più breve tempo possibile, utilizzando allo scopo casse da $1,5$ mc e 2 mc (le casse ordinarie sono da $1,2$ mc) per la carica dei fondenti e del rottame pesante, e curando che non vi sia soluzione di continuità nella successione dei diversi convogli di carrelli.

Le parate sulle porte, per la carica della ghisa liquida, vengono eseguite rapidamente con appositi mezzi meccanici (fig. 10), e senza ridurre il combustibile.

La ghisa liquida viene caricata appena lo stato di fusione della carica è sufficiente, e possibilmente senza ritardo fra una siviera e la successiva. Dopo la ghisa liquida, l'erogazione di combustibile viene ridotta ai valori normali, mentre l'O₂ viene lasciato invariato, per cercare di completare la combustione del CO che si sviluppa dal bagno in notevole misura, a causa della velocità delle reazioni. Il combustibile liquido viene ancora aumentato, per conferire luminosità alla fiamma in questa fase, in cui è essenziale la rapida trasmissione del calore attraverso la scoria.

Il provino di bagno fuso viene prelevato appena comincia ad affiorare, in sensibile misura, la calce proveniente dalla calcinazione del calcare di carica; viene sospesa la erogazione di O₂ dai bruciatori e vengono messe in azione le lance a O₂ con portata complessiva di 1.500 mc/h.

Contemporaneamente alla prova carbometrica viene eseguita una misura di temperatura del bagno con termocoppia al cucchiaino; dai valori di temperatura e di tenore di C, messi a confronto con una opportuna retta di affinazione (fig. 11), si traggono elementi per la condotta dell'affinazione. Se il punto rappresentativo delle condizioni del bagno sta al di sopra della retta di affinazione, la decarburazione viene accelerata con aggiunte di minera-

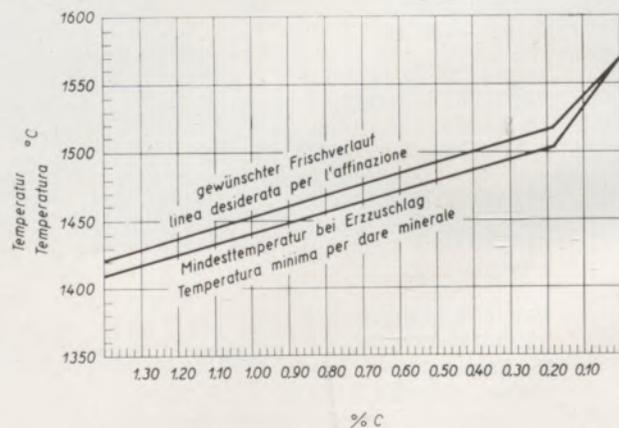


Abb./Fig. 11

Diagramm für die Kontrolle der Badtemperatur beim Frischen
Grafico per il controllo della temperatura del bagno in affinazione

Die Einschmelzprobe wird genommen, sobald in fühlbarer Menge Kalk aus dem Einsatz (Kalkstein) hochkommt; daraufhin wird die Sauerstoffzufuhr durch die Brenner eingestellt und die Sauerstoffanlagen mit einer Zufuhrmenge von insgesamt $1500 \text{ m}^3/\text{h}$ werden eingeführt.

Gleichzeitig mit der Karbometerprobe wird eine Temperaturmessung des Bades mittels Thermoelement im Probelöffel durchgeführt. Temperaturwerte und C-Gehalte werden mit einem entsprechenden Frischdiagramm verglichen (Abb. 11), worauf man Schlüsse auf den Verlauf der Refinement zieht. Wenn die Werte des Bades höher liegen als die des Diagrammes, wird die Entkohlung durch Zuschlag von Erz beschleunigt, anderenfalls wird lediglich das Sauerstoffeinblasen fortgesetzt, um das Bad zu erwärmen und zu entkohlen.

Auf Grund der raschen Temperatursteigerungen und Entkohlung ist es erforderlich, die Badtemperatur und den C-Gehalt oft zu kontrollieren, um bei gefordertem C-Gehalt beim Abstich die gewünschte Temperatur von 1580 bis 1600°C zu erreichen (für weiche unberuhigte Stähle).

Während der gesamten Frischperiode werden sowohl Sauerstoff- als auch Brennstoffzufuhr konstant gehalten und die Temperatur des Bades wird durch Zuschläge von Erz geregelt. Wenn die Schmelze den geforderten C-Gehalt erreicht hat, wird die Sauerstoffzufuhr abgestellt, dann werden die Schlußproben entnommen, Temperatur und Schlacke kontrolliert und schließlich wird abgestochen.

In Anbetracht der raschen Chargenfolge könnte eventuell auch die Verwendung eines Schutzbehälters (Abb. 12) interessieren, der zum Einsetzen des Ausgußsteines in die Pfanne nach dem Gießen dient. Mit diesem Hilfsmittel wird der Ausgußstein $1\frac{1}{2}$ Stunden nach dem Gießen eingesetzt (normal nach 3 Stunden) und das Aufwärmen kann auf Grund der höheren Temperatur der Ausmauerung auf $1\frac{1}{2}$ Stunden verringert werden. Auf diese Weise ist die Pfanne etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden nach Beginn des Einsetzens (normal $5\frac{1}{4}$ Stunden) wieder bereit und man kann daher eine einzige Pfanne verwenden, während sonst am selben Ofen mit zwei Pfannen gearbeitet werden müßte. Das ergibt in der Praxis eine wesentliche Vereinfachung des Pfannenumlaufes in der Gießgrube.

Erreichte Resultate

a) Betriebsergebnisse:

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse von 70 Schmelzen mit intensiver Sauerstoffzufuhr, bei welchen man genügend Sauerstoff verfügbar hatte, und vergleichsweise 20 Schmelzen mit begrenzter Sauerstoffverwendung nur während der Refinement. Letztere wurden während derselben Ofenreise und abwechselnd mit den anderen Schmelzen durchgeführt, um einen besseren Vergleich zu erhalten.

Die wichtigsten erreichten Resultate sind die Erhöhung der Produktion um etwa 53 % und die Verminderung des Brennstoffverbrauches um etwa 30 %.

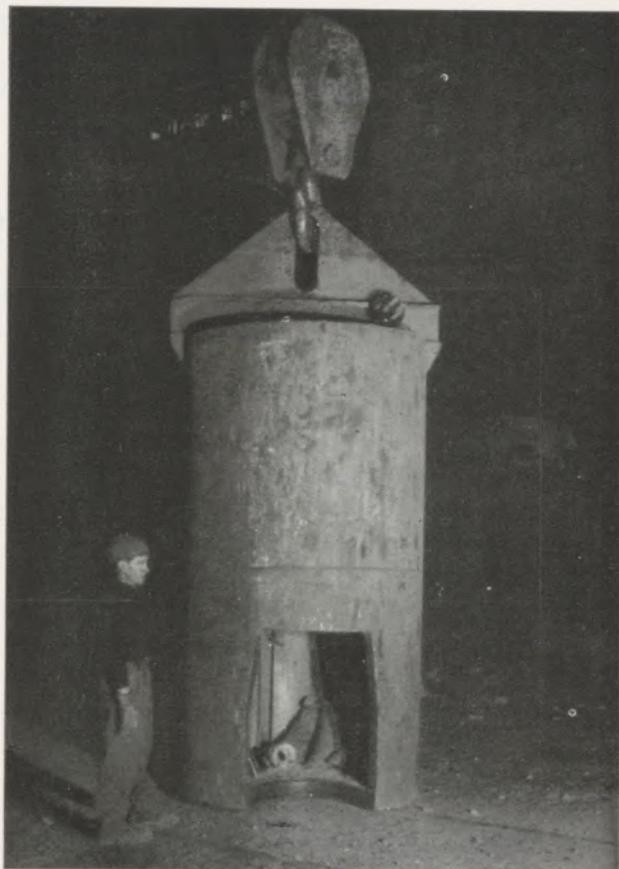


Abb./Fig. 12

Schutzbehälter zum Einsetzen des Ausgußsteines in die Pfanne kurze Zeit nach dem Gießen

Botte di sicurezza per piazzare la sedia nella siviera a breve tempo dalla colata

le, altrimenti viene lasciata la sola insufflazione di O_2 per scaldare e decarburare il bagno.

Dati i rapidi aumenti di temperatura e le rapide decarburazioni, è necessario controllare frequentemente la temperatura ed il C del bagno, per potere arrivare al C di colata con la temperatura voluta di 1580°C — 1600°C (per acciai dolci effervescenti).

Durante tutta l'affinazione, sia l'erogazione di O_2 che quella di combustibile, sono mantenute costanti, e la temperatura del bagno è regolata con l'intensità e la frequenza delle aggiunte di minerale. Quando la colata ha raggiunto il tenore di C richiesto, si sospende l'erogazione di O_2 , si prelevano i provini finali, si controlla la temperatura e la scoria e si cola.

Data la velocità della fusione, può interessare l'uso di una botte di sicurezza (fig. 12) per piazzare la sedia nella siviera a breve tempo dalla colata. Con tale mezzo essa viene sistemata, dopo $1\frac{1}{2}$ h, dalla colata (contro 3 h normali) ed il riscaldamento si può ridurre a $1\frac{1}{2}$ h (da 3 h normali) data la maggior temperatura della muratura circostante. In tal modo la siviera è pronta dopo circa $2\frac{1}{4}$ h dall'inizio

Tabelle/Tabella 10

Vergleich von Chargen nach dem normalen Verfahren und mit intensiver
O₂-Anwendung. Chargen mit 60—65 % flüssigem Roheisen

Risultati comparativi di colate a pratica normale
e con uso intenso di O₂. Colate al 60—65 % di ghisa liquida

	n1 = 20	n2 = 70
	Chargen nach dem normalen Verfahren nur mit O ₂ beim Frischen Colate a pratica normale con limitato uso di O ₂ in affinazione	Chargen mit intensiver O ₂ -Anwendung zur Verbrennung und Frischen Colate ad uso intenso di O ₂ in combustione ed in affinazione
Mittlere O ₂ -Menge bei der Verbrennung Portata media di O ₂ in combustione	—	1,864 Nm ³ /h 1.864 mc/h
% O ₂ in der Verbrennungsmischung (Mittel) % media O ₂ nella miscela comburente	21,0 %	24,9 %
O ₂ -Verbrauch für Verbrennung Consumo O ₂ in combustione	—	6.075 Nm ³ 6.075 mc
Spez. O ₂ -Verbrauch in der Verbrennung Consumo specifico O ₂ in combustione	—	25,55 Nm ³ /t 25,55 mc/t
Mittlere O ₂ -Menge zur Entkohlung Portata media O ₂ per decarburazione	1.127 Nm ³ /h 1.127 mc/h	1.670 Nm ³ /h 1.670 mc/h
O ₂ -Verbrauch zur Entkohlung Consumo O ₂ per decarburazione	909 Nm ³ 909 mc	1.340 Nm ³ 1.340 mc
Spez. O ₂ -Verbrauch zur Entkohlung Consumo specifico O ₂ per decarburazione	3,78 Nm ³ /t 3,78 mc/t	5,72 Nm ³ /t 5,72 mc/t
Spez. Gesamt-O ₂ -Verbrauch Consumo specifico totale O ₂	3,78 Nm ³ /t 3,78 mc/t	31,27 Nm ³ /t 31,27 mc/t
Spez. Wärmeverbrauch Consumo specifico di calorie	799.000 kcal/t 799.000 Cal/t	557.000 kcal/t 557.000 Cal/t
Einsetzzeit Tempo di carica	1 h 20'	1 h 14'
Beginn Einsetzen bis 1. fl. Roheisen Tempo iniz. carica - 1 ^a Ghisa Liquida	2 h 37'	1 h 52'
Beginn Einsetzen bis 1. Probe Tempo iniz. carica - 1 ^a provino	5 h 32'	3 h 18'
% C bei der 1. Probe % C al 1 ^o provino	0,93 %	0,99 %
1. Probe bis Abstich Tempo 1 ^a provino - Colata	2 h 07'	1 h 26'
Einsetzen bis Abstich Tempo carica - colata	7 h 39'	4 h 44'
Abstich bis Abstich Tempo colata - colata	8 h 19'	5 h 23'
Abstichgewicht t per colata	240,18 t	237,76 t
Leistung Abstich bis Abstich t/h colata - colata	28,90 t/h	44,19 t/h
Leistungssteigerung Aumento di produttività	—	52,9 %

b) Qualität des Stahles:

Die Schmelzen für unberuhigten Tiefziehstahl, die mit intensiver Sauerstoffzufuhr erzeugt wurden, sind einer besonderen Qualitätskontrolle unterzogen worden, um einen eventuellen Einfluß des Sauerstoffes auf die Stahlqualität festzustellen. Es zeigte sich, daß weder das Kochen in den Kokillen, noch die Oberflächenqualität der Brammen durch die intensive Sauerstoffzufuhr in besonderer Weise beeinflusst wurden.

Die mechanischen und metallurgischen Eigenschaften des kaltgewalzten Produktes (Härte, Dehnung usw.) sind für die erzeugte Stahlgüte vollkommen zufriedenstellend ausgefallen. Schließlich hat auch die durchgeführte Kontrolle an kaltgewalzten Blechen keinen besonderen Ausschuß durch Lunker oder Einschlüsse ergeben.

c) Steinverbrauch:

Der Betrieb mit intensiver O_2 -Anwendung erfolgte bisher während zweier Ofenreisen, jedoch infolge unzureichender zur Verfügung stehender O_2 -Menge nur während eines Teiles der Gesamtchargenzahl.

Es ist daher verständlich, daß die vorliegenden Erfahrungen noch keine sicheren Schlüsse erlauben. — Dies auch aus dem Grund, da die Gesamtlebensdauer gewisser Ofenteile (zum Beispiel die aufgehängten Gewölbe der Schlacken- und Gitterkammern und die

carica (contro $5\frac{1}{4}$ h normali), e se ne può usare una sola, invece di alternarne due allo stesso forno.

Ciò si traduce, in pratica, in una essenziale semplificazione della rotazione delle siviere alla fossa di colata.

Risultati conseguiti

a) Risultati operativi

La tabella 10 mostra i risultati operativi di 70 colate con uso intenso di O_2 , nelle quali si ebbe una sufficiente disponibilità di O_2 , e di 20 colate di confronto, con uso di O_2 limitato alla sola affinazione. Queste ultime furono eseguite durante la stessa campagna del forno, alternandole con le colate a uso intenso di O_2 , così da rendere più significativo il paragone.

I risultati più importanti ottenuti sono l'aumento di produttività, pari al 53 % circa, e la riduzione di consumo di combustibile, pari al 30 % circa.

b) Qualità dell'acciaio

Le colate di acciaio effervescente da stampaggio, prodotte con uso intenso di O_2 , sono state seguite con cura particolare dal Controllo Qualità, al fine di accertare l'eventuale influenza sulla qualità dell'acciaio. E' risultato che, sia l'effervescenza in lin-

Tabelle/Tabella 11

Steinverbrauch bei normalen Chargen und solchen mit intensiver O_2 -Anwendung
Dati sul consumo di refrattari per colate normali e colate con uso intenso di O_2

	Mittl. Verbrauch bei 3 normalen Ofen- reisen, kg/t Consumo medio su tre campagne di colate normali, kg/t	Mittl. Verbrauch bei 2 Reisen m. intensiver O_2 -Anwendung, kg/t Consumo medio su due campagne con colate ad uso intenso di O_2 , kg/t
Silika Silice	0,301	0,379
Magnesit Magnesite	0,438	1,094
Chrommagnesit und Magnesit-Chrom Cromo-Magnesite e Magnesio-Cromite	3,673	3,983
Basische Gewölbesteine Basici per volta	3,530	3,730
Ferroclip Basici ferroclip	1,143	1,830
Schamotte Alluminosi	1,187	1,453
Gitterung Impilaggi	3,550	4,340
Totale	13,822	16,830

Gitterung) nicht immer nach nur zwei Ofenreisen beendet ist.

Die mit intensiver O_2 -Anwendung erzielten Resultate sind in Tabelle 11 den Ergebnissen der drei Ofenreisen gegenübergestellt.

Der gesamte Steinverbrauch erhöht sich um etwa 21 %. Es ist jedoch vor Augen zu halten, daß diese Erhöhung an einem Ofen eingetreten ist, der in keiner Weise für den Sauerstoffbetrieb geeignet war, weder vom Gesichtspunkt der Dimensionierung des Ofens selbst, noch vom Gesichtspunkt der Steinqualitäten, die in den verschiedenen Ofenteilen eingebaut waren.

Es ist nicht zu vergessen, daß für eine angemessene Haltbarkeit bei Betrieb mit Sauerstoff die höhere Brennstoffzufuhr, die intensivere Gasentwicklung im Bad und die höheren Temperaturen eine Neudimensionierung verschiedener Ofenteile auf Basis der geänderten Betriebsbedingungen fordern. Dies bedingt zum Beispiel den Abstand des Gewölbes von O. K. Schaffplatte und somit das Herdraumvolumen, den Querschnitt der Luftschächte, den Durchgangsquerschnitt von den Schlackenammern zu den Gitterkammern, die Schachtquerschnitte im Gitterwerk und die Gitterungsart. Vom Gesichtspunkt feuerfesten Materials kann es z. B. notwendig sein, bei einigen Teilen des Oberofens von Magnesit auf Chrommagnesit überzugehen; desweiteren: Anwendung von basischen Steinen in einigen Teilen des Arbeitsraumes, Verwendung von Steinen mit höherem Al_2O_3 -Gehalt für die Gitterkammerdecken, weitgehendste Verwendung von Steinen mit hohem Al_2O_3 -Gehalt oder sogar Verwendung von basischen Steinen für die oberen Lagen des Gitterwerkes.

Als Folge der hohen Brennstoffzufuhr und vor allem wegen der starken CO-Entwicklung im Bad ist es schließlich erforderlich, die Leistung des Verbrennungsluftventilators und die des Saugzugventilators dem Betrieb anzupassen, um den günstigsten Herdraumdruck von 3 mm WS beibehalten zu können.

Bei den beiden Versuchsofenreisen hat der Herdraumdruck während der Reaktionsperiode diesen Wert ständig wesentlich überschritten, was höchstwahrscheinlich den größeren Steinverbrauch zur Folge hatte. Es kann daher angenommen werden, daß der in den Versuchsreisen aufgetretene Steinverbrauch einen Maximalwert darstellt, der sicherlich von dem Ofen, der für den O_2 -Betrieb entsprechend ausgelegt wurde und der im April oder Mai in Betrieb gehen soll, nicht erreicht werden wird.

d) Herstellungskosten des Stahles:

Die Frage der Kosten eines unter intensiver Sauerstoffverwendung erzeugten Stahles ist ganz besonders geprüft worden. Zu diesem Zwecke sind 139 Schmelzen überprüft worden, die alle mit 60 % flüssigem Roheisen und mit derselben Sorte Schrott und Zuschlagstoffen durchgeführt worden sind. Für jede dieser Schmelzen wurden die Umwandlungskosten errechnet.

Mit den so erhaltenen Daten hat man den Zusammenhang zwischen den Umwandlungskosten und dem

gottiera, sia la qualità superficiale delle bramme, non sono influenzate in modo significativo dall'uso intenso di O_2 .

Le proprietà meccaniche e metallografiche sul laminato a freddo (inclusioni ASTN, durezza, sneramento, allungamento) sono risultate pienamente soddisfacenti per il tipo di acciaio prodotto. Infine, anche l'ispezione condotta sui lamierini a freddo, non ha messo in evidenza nessuna particolare incidenza di scarti per soffiature o paglie.

c) Consumo di refrattario

La marcia con uso intenso di O_2 è stata, fin qui, applicata a due campagne di forno ma, solo su una parte, sia pure notevole, delle colate totali, a causa della insufficiente disponibilità di O_2 .

E' quindi evidente che l'esperienza raccolta non è tale da potere trarre delle conclusioni sicure; e ciò anche perchè il ciclo di durata di alcune strutture del forno (in particolare volte sospese delle camere a scoria, volte dei rigeneratori e impilaggi) non sempre si conclude su due sole campagne di forno.

I risultati raccolti, confrontati con quelli delle tre campagne precedenti all'applicazione intensiva dell' O_2 , sono presentati nella tabella 11.

Il consumo totale di refrattario aumenta di circa il 21 %. Occorre tenere presente che tale aumento si è verificato su un forno che non era stato in alcun modo predisposto per la applicazione dell' O_2 , nè dal punto di vista del proporzionamento del forno stesso, nè dal punto di vista della qualità di refrattario impiegato nelle sue diverse parti.

Si deve considerare, infatti, che con la marcia a O_2 le maggiori erogazioni di combustibile, i più intensi sviluppi di gas dal bagno e le maggiori temperature, richiedono, per una adeguata durata del forno, un riproporzionamento delle sue varie parti, sulla base delle mutate condizioni di esercizio.

Ciò interessa, ad esempio, la distanza della volta dal piano porte, e quindi il volume del laboratorio, la sezione dei canali verticali, la sezione di passaggio da camere a scoria a rigeneratori, la sezione dei canali di passaggio degli impilaggi, il tipo di impilaggio.

Dal punto di vista refrattario può essere, ad esempio, necessaria la sostituzione della magnesite alla cromo-magnesite per alcune murature del laboratorio; l'estensione dell'uso dei mattoni basici in alcune parti delle pareti delle camere a scoria, l'uso di più elevati tenori di Al_2O_3 per la volta dei rigeneratori, il più largo impiego di alti tenori di Al_2O_3 , o al limite di mattoni basici, nei corsi superiori degli impilaggi.

Infine, sempre in conseguenza dell'aumento di erogazione di combustibile, e soprattutto per effetto dei violenti sviluppi di CO dal bagno, occorre adeguare la portata del ventilatore dell'aria comburente e quella dell'estrattore fumi, per potere mantenere in laboratorio la pressione ritenuta migliore di 3 mm H_2O .

Sauerstoffverbrauch analysiert. Ein erster Vergleich der Daten (Abb. 13) ergibt, daß die Schmelzen entsprechend den beiden verschiedenen Arten der Sauerstoffzufuhr, zwei verschiedenen Gruppen angehören; auch eine erste ungefähre Analyse, die nach dem System der Mittelwerte je Schmelzgruppe durchgeführt wurde, zeigt eine klare Diskontinuität bei etwa $25 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{t}$.

Die Chargen mit einem O_2 -Verbrauch unter $25 \text{ Nm}^3/\text{t}$ wurden vorwiegend mit $1000 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{h}$ erschmolzen, wobei der Sauerstoff bis zum Roheisen-einleeren bei den Brennern zugeführt wurde. Beim Raffinieren wurde Sauerstoff hierbei nur in beschränktem Ausmaß verwendet. Chargen mit höherem Sauerstoffverbrauch sind vorwiegend solche, bei denen bis zum völligen Aufschmelzen $2000 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{h}$ verbraucht und Sauerstoff auch während der gesamten Frischperiode zugeführt wurde.

In Abb. 13 sind die Mittelwerte für die beiden Schmelzgruppen dargestellt. Die Werte der ersten Gruppe ergeben eine Kurve, während die der zweiten Gruppe linear sind. Daraus ergibt sich, daß die Schmelzen mit intensiver Sauerstoffverwendung niedrigere Umwandlungskosten aufweisen als jene mit normaler Sauerstoffverwendung. Den niedrigsten Wert erhält man bei einem Verbrauch von 27 bis

Nelle due campagne sperimentali e nei periodi di reazione, la pressione ha, con continuità, superato sensibilmente tale valore; fattore questo che ha molto probabilmente influito sul maggior consumo di refrattario. Si deve quindi ritenere che i consumi di refrattario ottenuti nelle due campagne sperimentali, rappresentino un valore massimo che certamente non sarà raggiunto al forno che è stato adeguatamente predisposto per la marcia a O_2 e che si prevede andrà in esercizio in Aprile-Maggio.

d) Costo dell'acciaio

La questione del costo dell'acciaio prodotto con la marcia intensa ad O_2 è stata esaminata con cura particolare. A tale scopo si sono prese in esame 139 colate, tutte eseguite con il 60 % di ghisa liquida e con lo stesso tipo di carica di rottame e fondenti; per ognuna di esse la Contabilità ha calcolato il costo di trasformazione.

Con i dati così ottenuti si è analizzata la correlazione esistente fra il costo di trasformazione ed il consumo di O_2 . Da un esame preliminare dei dati (vedi fig.13) risulta che le colate appartengono a due distinte popolazioni corrispondenti a due tecniche diverse di impiego dell' O_2 ; anche una prima analisi approssimata, condotta con il sistema delle

1. Schmelzen mit beschränkter O_2 -Verwendung
(60 % fl. Roheisensatz)
Colate con uso non intenso di O_2 (60 % di ghisa liquida)
 2. Schmelzen mit intensiver O_2 -Verwendung
(60 % fl. Roheisensatz)
Colate con uso intenso die O_2 (60 % di ghisa liquida)
1. $y = 100 - 0,635 x + 0,0182 x^2$ ($n = 49$; $R = 0,409$;
statist. Sicherheit — signific. al 95 %)
 2. $y = 71,8 + 0,662 x$ ($n = 90$; $R = 0,588$;
statist. Sicherheit — signific. al 99,9 %)

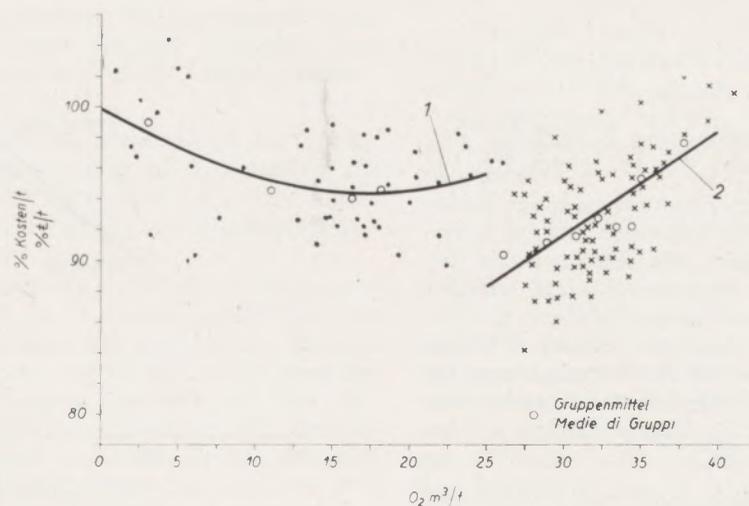


Abb./Fig. 13

Umwandlungskosten des Stahles als Funktion des spezifischen O_2 -Verbrauches

Costo di trasformazione dell'acciaio in funzione del consumo specifico di O_2

32 Nm³/t, was gleich 90 bis 92 % des Wertes bei normalem Betrieb ergibt.

Bei Betrieb mit intensiver Sauerstoffzufuhr und einem Verbrauch von etwa 32 Nm³/t ergibt sich daher eine Verminderung der Umwandlungskosten von 7,2 %. Unter Berücksichtigung des erhöhten Steinverbrauches von 3,1 % auf die Umwandlungskosten ergibt sich für diese eine endgültige Reduzierung von etwa 4,1 %.

Außerdem ist es deutlich, daß die erreichbare Produktionssteigerung schon für sich allein fühlbare Gewinne ergibt, sei es auf Grund der niedrigeren Amortisationskosten, sei es durch die größere Verkaufsmöglichkeiten in Zeiten starker Nachfrage und schließlich durch die Einsparung erheblicher Kosten für andere Anlagen, die sonst für eine Produktionssteigerung notwendig wären.

Einige Betrachtungen zum forcierten Sauerstoffbetrieb

Die erreichten, beachtlichen Produktionsergebnisse waren Grund genug, den Verlauf der Schmelzen bei intensiver Sauerstoffverwendung genauer zu prüfen. Unter Bezugnahme auf Tabelle 11 ist es für Vergleiche vorteilhaft, die Schmelzdauer in drei Abschnitte zu teilen:

a) Herdflickzeit:

Die für Herdreparaturen benötigte Zeit ist für die verschiedenen Betriebsarten fast unverändert.

Dies läßt sich auf die rechtzeitige Entnahme der Einschmelzprobe und auf einen Frischbeginn vor Überhitzung des Bades zurückführen; außerdem erstreckt sich die Kontrolle der Badtemperatur über die gesamte Frischperiode und nicht nur auf das Fertigmachen. Auf diese Weise wird das feuerfeste Material des Herdes nicht viel stärker beansprucht als bei Normalbetrieb.

b) Zeit vom Einsetzbeginn bis zum Aufschmelzen:

Diese Zeitperiode erfährt eine beachtliche Verminderung von 5 h 13' auf 3 h 18', gleich 2 h 14'.

Es ist interessant, diesen Abschnitt nach den beiden Perioden, aus denen er sich zusammensetzt, zu unterteilen, und zwar von Beginn des Einsetzens bis Einsatz flüssigen Roheisens und von Einsatz flüssigen Roheisens bis zur ersten Probe (Tabelle 12). Die Zeit von Einsetzbeginn bis zum Einsatz flüssigen Roheisens erfährt eine beachtliche Verminderung um 45', was teils auf die erhöhte Brennstoffzufuhr beim Chargieren und teils auf die Sauerstoffzufuhr an den Brennern zurückzuführen ist.

Abb. 14 ist diesbezüglich noch kennzeichnender; sie zeigt das bestehende Verhältnis zwischen der spezifischen Schmelzgeschwindigkeit (ausgedrückt in kg des eingesetzten und geschmolzenen Schrotts in der Zeit zwischen Einsatzbeginn und Einleeren des flüssigen Roheisens pro m² Herdfläche und Stunde) und der spezifischen Wärmezufuhr.

medie di gruppo di colate, mostra una evidente discontinuità a circa 2 mc/t.

In effetti, le colate con consumo di O₂ inferiore a 25 mc/t, sono, nella grande maggioranza, colate con O₂ in combustione a 1.000 mc/h fino alla ghisa liquida, e limitato uso di O₂ in affinazione; mentre quelle con consumo superiore sono prevalentemente colate con erogazione di 2.000 mc/h fino a bagno fuso e O₂ per tutta l'affinazione.

In fig. 13 sono riportate le due regressioni ottenute per le due famiglie di punti; il primo ramo ha un andamento curvilineo, mentre il secondo ramo è lineare. Dalle curve di regressione risulta che le colate ad uso intenso di O₂ hanno un costo di trasformazione inferiore a quelle con uso normale; il valore minimo si ha per un consumo di circa 27—32 mc/t e risulta pari al 90—92 % di quello della marcia normale.

Pertanto, con la marcia ad uso intenso di O₂ con consumo di circa 32 mc/t, si ha una riduzione del costo di trasformazione dell'ordine del 7.2 %.

Tenendo conto dell'aumento dovuto al maggior consumo di refrattario, pari al 3,1 % sul costo di trasformazione, ne risulta in definitiva, per questo, una riduzione del 4,1 % circa.

E' inoltre evidente che l'aumento di produzione conseguibile comporta, di per sè, sensibili guadagni, sia per il minor costo di ammortamento, sia per la possibilità di maggiori vendite in periodi di

1. Ohne (senza) O₂ — 28x10⁶ kcal/h
2. 1000 m³/h O₂ — 32x10⁶ kcal/h
3. 2000 m³/h O₂ — 34x10⁶ kcal/h

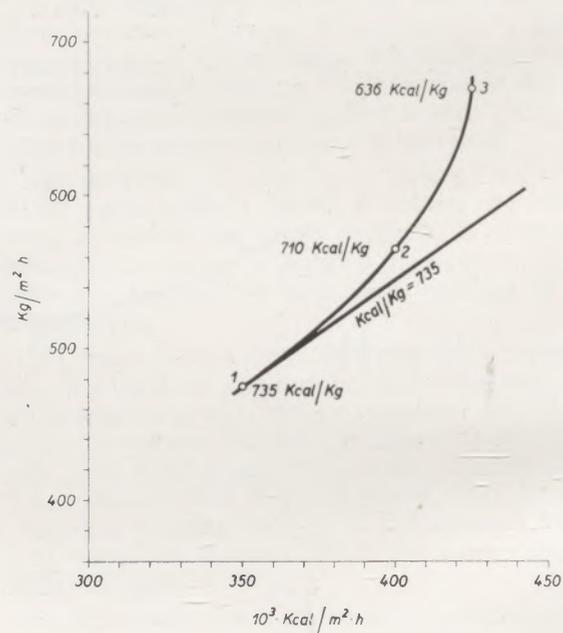


Abb./Fig. 14

Spezifische Einschmelzleistung als Funktion der spezifischen Wärmezufuhr

Velocità specifica di fusione in funzione dell'erogazione termica specifica

Tabelle/Tabella 12

Wirkung der O_2 -Anwendung auf die Zeit vom Einsetzbeginn bis zum flüssigen Roheisen und vom flüssigen Roheisen bis zum völligen Einschmelzen

Effetto dell'uso di O_2 sui tempi da inizio carica a ghisa liquida e da ghisa liquida a bagno fuso

	Zeit Beginn Einsetzen bis fl. Roheisen Tempo inizio carica - ghisa liquida	Zeit fl. Roheisen bis eingeschmolzenes Bad Tempo ghisa liquida - bagno fuso
Normaler Betrieb 28×10^6 kcal/h, ohne O_2 Marcia normale 28×10^6 Cal/h senza O_2	2 h 37'	2 h 55'
Betrieb mit O_2 34×10^6 kcal/h, $2000 \text{ Nm}^3 O_2/\text{h}$ bis fl. Roheisen Marcia a O_2 34×10^6 Cal/h $2000 \text{ mc/h } O_2$ fino a ghisa	1 h 53'	2 h 00'
Betrieb mit O_2 34×10^6 kcal/h, $2000 \text{ Nm}^3 O_2/\text{h}$ bis Einschmelzende Marcia a O_2 34×10^6 Cal/h $2000 \text{ mc/h } O_2$ fino a fusione	1 h 52'	1 h 26'

Die Schmelzgeschwindigkeit erhöht sich auf Grund der Sauerstoffzufuhr durch die Brenner stärker als es der Brennstoffzufuhr entspricht. Mit anderen Worten: Die vertikale Verschiebung der Kurve von der geraden Proportionalitätslinie (welche den Ort der Punkte gleichen spezifischen Wärmeverbrauchs für das Niederschmelzen des Schrottes darstellt), zeigt den Einfluß des Sauerstoffes auf die Schmelzgeschwindigkeit des Schrottes.

Abb. 15 (oben) zeigt das Flammenbild bei 28×10^6 kcal/h ohne O_2 . Abb. 16 zeigt das Flammenbild bei 34×10^6 kcal/h und mit $2000 \text{ Nm}^3/\text{h } O_2$. Die höhere Temperatur und bessere Führung der Flamme mit O_2 -Zusatz ist erkennbar.

Interessant ist festzustellen, daß die Erhöhung der Brennstoffzufuhr und die O_2 -Zuführung während der Periode von Einsetzbeginn bis zum Einsatz flüssigen Roheisens auch zu einer merklichen Verkürzung der Zeit vom Einsatz flüssigen Roheisens bis zum völligen Aufschmelzen führt, und zwar deshalb, weil die bessere Wärmeübertragung auf den Einsatz zu einem schnelleren Ablauf der Reaktionen, die sich nach dem Roheiseneinleeren ergeben, führt.

Tabelle 12 zeigt den Einfluß des O_2 bei der Verbrennung auf die beiden Perioden von Einsetzbeginn bis Einsatz des flüssigen Roheisens und weiter bis zum völligen Aufschmelzen. Das Studium dieser Tabelle zeigt, daß die Verwendung von O_2 bei der Ver-

forte richiesta, sia infine, per il risparmio di forti spese di impianto altrimenti necessarie per realizzare l'aumento della produzione.

Alcune considerazioni sulla marcia intensa a O_2

I notevoli risultati di produttività ottenuti ci hanno indotto ad esaminare più da vicino l'andamento delle colate con uso intenso di O_2 .

Con riferimento alla tab. 11, a scopo di confronto, è opportuno dividere la durata della colata in tre periodi:

a) Tempo riparazione suola

Il tempo riparazione suola è rimasto pressoché invariato per i due tipi di marcia.

Ciò è da attribuirsi alla tempestività con cui si preleva il provino di bagno fuso e si inizia l'affinazione, senza permettere che il bagno si surriscaldi eccessivamente: in secondo luogo, anche, al fatto di avere esteso il controllo della temperatura del bagno all'intera durata dell'affinazione, e non solo alla fase finale, così che il refrattario della suola non viene sollecitato in misura sensibilmente superiore.

b) Tempo da inizio carica a bagno fuso

Questo tempo subisce una diminuzione sensibilissima, da 5 h 32' a 3 h 18', pari a 2 h 14'.

brennung in der Periode zwischen flüssigem Roheiseinsatz und völligem Aufschmelzen zu einem fühlbaren Zeitgewinn beim Einschmelzen führt. Dieser Gewinn ist jedoch wesentlich kleiner als der durch Anwendung von O_2 vom Einsetzbeginn bis zum Einsatz flüssigen Roheisens erzielbare.

Die Abb. 17 zeigt schließlich den Zusammenhang zwischen der Zeit vom Einsetzbeginn bis zum Einschmelzen und der gesamten durch die Brenner zugeführten O_2 -Menge. Sie zeigt, daß im Mittel pro $1000 Nm^3$ durch die Brenner zugeführten O_2 während des Einschmelzens ein Zeitgewinn von etwa 20 Min. erzielt wird.

Es ist zu bemerken, daß in Wirklichkeit die Verteilung des verschiedenen O_2 -Verbrauches nicht gleichmäßig ist, nachdem die Chargen nach drei verschiedenen Verfahren der O_2 -Anwendung erschmolzen wurden, so daß der gezeigte Zusammenhang nur einen Anhaltswert darstellt.

c) Raffinationszeit:

Die Raffinerzeit erfährt durch die intensive O_2 -Anwendung eine Verkürzung um etwa 41 min. auf 2 Stunden 7 Minuten.

Abb. 18 und 19 zeigen die Wirkung des vielfachen Zusammenhanges, der zwischen der Raffinerzeit, dem Einlauf-C und dem O_2 -Verbrauch der Lanzen

E' interessante analysare tale tempo nei due periodi che lo componono, ossia da inizio carica a ghisa liquida e da ghisa liquida a bagno fuso (tabella 12). Il tempo, da inizio carica a ghisa liquida, subisce una diminuzione sensibile di circa 45'; tale riduzione è dovuta, in parte, alla aumentata erogazione di combustibile in carica e, in parte, all'effetto della erogazione di O_2 dal bruciatore.

La fig. 14 è a questo riguardo molto significativa; essa mostra la relazione esistente fra la velocità specifica di fusione (espressa in kg di rottame caricati e fusi nel periodo inizio carica - ghisa liquida per mq di suola e per ora) e l'erogazione termica specifica.

La velocità di fusione aumenta più che proporzionalmente alla erogazione di combustibile, e ciò per effetto dell' O_2 iniettato dal bruciatore; in altre parole: lo scostamento verticale dei punti della curva dalla retta di proporzionalità (che poi rappresenta il luogo dei punti di ugual consumo termico specifico per la fusione del rottame) misura l'effetto dell'influenza dell' O_2 sulla velocità e sulla efficienza di fusione del rottame.

La fig. 15 (riprodotta a colori) mostra l'andamento della fiamma con 28×10^6 Cal/h senza O_2 ; la fig. 16 (riprodotta a colori), quella con 34×10^6 Cal/h e con 2.000 mc/h di O_2 . E' evidente la mag-

$$y = \text{Schmelzzeit (tempo di fusione)}$$

$$x = m^3 O_2 \text{ zur Verbrennung (in combustione)}$$

$$y = 5,43 - 0,349 \times 10^{-3} x$$

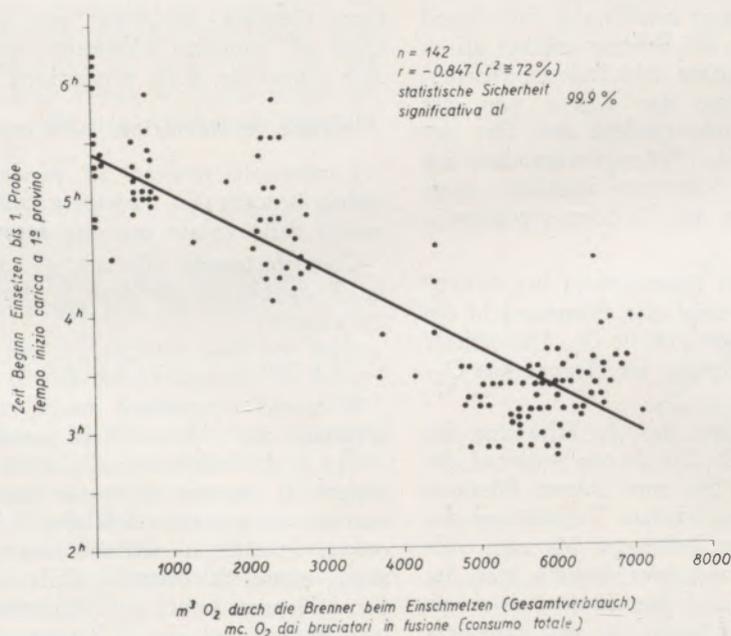


Abb./Fig. 17

Zeit von Einsetzbeginn bis erste Probe in Abhängigkeit des O_2 -Verbrauches durch die Brenner. Chargen mit 57 bis 65 % flüssigem Roheisen

Andamento del tempo di fusione in funzione del consumo di O_2 -Colate al 57-65 % di ghisa liquida

y = Frischzeit (tempo affinazione)
 x_1 = % C bei der 1. Probe (al 1° provino)
 x_2 = m³ O₂ beim Frischen (in affinazione)
 $y = 0.25 + 2,83 x_1 - 1,045 x_2 \cdot 10^{-3}$
 $n = 85$; $R = 0,381$, statist. Sicherheit (signific. al) 99 %
 $r_{y1,2} = 0,342$, statist. Sicherheit (signific. al) 99 %
 $r_{y2,1} = -0,322$, statist. Sicherheit (signific. al) 99 %
 $R^2 = 14,5 \%$

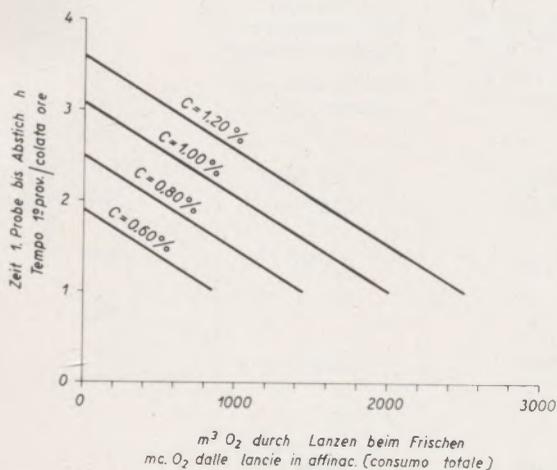


Abb./Fig. 18

Frischzeit als Funktion des O₂-Verbrauches für div. C-Werte bei der 1. Probe. Schmelzen mit 57–65 % fl. Roheiseneinsatz
 Andamento del tempo di affinazione in funzione del consumo di O₂ per vari valori del 6 % C al 1° provino. Colate al 57–65 % di ghisa liquida

beim Raffinieren besteht. Die Auswertung zeigt eine Einsparung von etwa einer Stunde Raffinerzeit für je 1000 Nm³ während des Raffinierens zugeführten O₂. Falls nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, wäre es also von Vorteil, diesen für die Frischphase zu reservieren.

Die gefundenen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Chargenzeiten und dem O₂-Verbrauch sind ferner auch für den Wärmeverbrauch in den verschiedenen Schmelzperioden qualitativ gültig, da das Wärmeangebot für die verschiedenen Abschnitte vorgeschrieben ist.

Eine besondere Bedingung, welche die Chargen mit intensiver O₂-Anwendung von den normalen Chargen unterscheidet, ist die Erhöhung der mittleren thermischen Beanspruchung des Ofens, besonders des Gewölbes und der Gitterung. Die Erhöhung der Gewölbetemperatur ergibt sich aus der verstärkten Wärmezufuhr und der erhöhten Flammentemperatur und wird durch die Wärmeleitfähigkeit der basischen Steine begrenzt. Sie beträgt etwa 40 °C. Ihr Einfluss auf die Geschwindigkeit des Prozesses ist bekannt.

Der Anstieg der mittleren Gittertemperatur (Tabelle 13) ist eine direkte Folge der O₂-Anwendung bzw. der Möglichkeit einer größeren Brennstoffzufuhr bei Sauerstoffverwendung, ohne die Beaufschlagung des Gitterwerkes mit Luft zu vergrößern. Tatsächlich wird dadurch die Rauchgasmenge der abziehenden

giore temperatura e il miglior controllo della fiamma a O₂.

E' interessante notare che l'aumento di erogazione di combustibile e l'iniezione di O₂, nel periodo da inizio carica a ghisa liquida, ha per effetto di ridurre notevolmente anche il tempo da ghisa liquida a bagno fuso; e ciò, evidentemente, in quanto la maggiore trasmissione di calore alla carica predispone un più veloce andamento delle reazioni, che devono completarsi dopo la carica della ghisa.

La tabella 12 indica l'effetto dell'O₂ in combustione sui due periodi, da inizio carica a ghisa liquida e da ghisa a bagno fuso. L'esame di tale tabella mette in evidenza che l'uso di O₂ in combustione, nel periodo ghisa liquida - bagno fuso, dà luogo a ulteriore sensibile guadagno di tempo di fusione; ma che tale guadagno è molto minore di quello che si ottiene usando O₂ da inizio carica a ghisa liquida.

Infine la fig. 17 mostra la correlazione esistente fra il tempo da inizio carica a fusione ed il consumo totale di O₂ dai bruciatori; essa indica che, in media, per ogni 1.000 mc di O₂ erogato dai bruciatori in fusione, si realizza un guadagno di tempo di circa 20'.

E' da notare che, in realtà la distribuzione della variabile consumo di O₂ non è continua, in quanto le colate appartengono a tre tecniche distinte di uso di O₂, così che la correlazione presentata è solo orientativa.

y = Frischzeit (tempo affinazione)
 x_1 = % C bei der 1. Probe (al 1° provino)
 x_2 = m³ O₂ beim Frischen (in affinazione)
 $y = 0.25 + 2,83 x_1 - 1,045 x_2 \cdot 10^{-3}$
 $n = 85$; $R = 0,381$, statist. Sicherheit (signific. al) 99 %
 $r_{y1,2} = 0,342$, statist. Sicherheit (signific. al) 99 %
 $r_{y2,1} = -0,322$, statist. Sicherheit (signific. al) 99 %
 $R^2 = 14,5 \%$

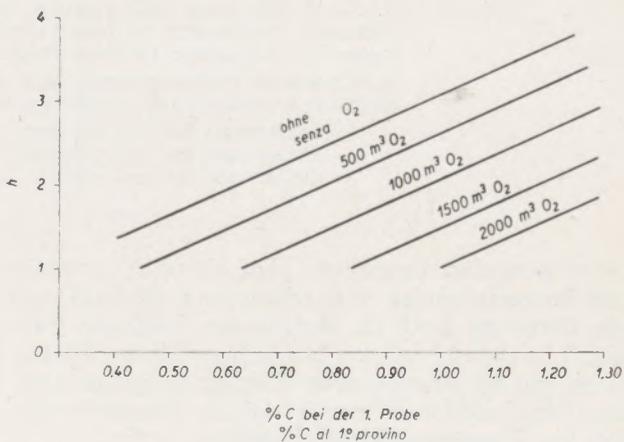


Abb./Fig. 19

Frischzeit als Funktion des C-Gehaltes bei 1. Probe für div. Werte des O₂-Verbrauches. Schmelzen mit 57–65 % fl. Roheiseneinsatz
 Andamento del tempo di affinazione in funzione del % C al 1° provino per vari valori del consumo di O₂. Colate al 57–65 % di ghisa liquida

Tabelle/Tabella 13

Vergleichswerte über Chargen mit intensiver O₂-Anwendung und Chargen mit O₂ beim Fertigmachen

Dati comparativi su colate con uso intenso di O₂ e colate con O₂ in affinazione

	Chargen mit O ₂ beim Frischen Colate con O ₂ in affinazione	Chargen mit intensiver O ₂ -Anwendung Colate con uso intenso di O ₂
Mittlerer O ₂ -Verbrauch Consumo medio O ₂	872 Nm ³ 872 mc	7.256 Nm ³ 7.256 mc
Zeit Einsetzbeginn bis Abstich Tempo inizio carica-colata	7 h 40'	4 h 50'
Niedrigste Temperatur oberste Gitterlagen Temperatura minima sommità impilaggi	1285°	1330°
Höchste Temperatur oberste Gitterlagen Temperatura massima sommità impilaggi	1400°	1438°
Mittlere Temperatur oberste Gitterlagen Temperatura media sommità impilaggi	1350°	1378°

N. B.: Die Zahlen wurden aus zwei aufeinanderfolgenden Serien von je 9 Chargen entnommen, um annehmen zu können, daß die Gitterungen die gleichen Betriebsbedingungen (Staubablagerungen usw.) aufweisen. Statistisch wurden die Unterschiede zwischen minimalen, maximalen und mittleren Gitterwerkstemperaturen mit folgenden Ergebnissen ermittelt:

Unterschied zwischen den Minimaltemperaturen = 45°C; t = 3,69 (zutreffend bis 99%)
 Unterschied zwischen den Maximaltemperaturen = 38°C; t = 6,27 (zutreffend bis 99%)
 Unterschied zwischen den mittleren Temperaturen = 28°C; t = 3,18 (zutreffend bis 99%)

N. B.: I dati sono stati ricavati da due gruppi consecutivi di 9 colate ciascuno, in maniera da poter considerare che gli impilaggi siano nelle medesime condizioni di stato fisico (deposito polveri, ecc.).

Si è indagato statisticamente sulle differenze tra le temperature minime, massime e medie degli impilaggi, con i risultati:

— Differenza tra le t minime = 45°; t = 3,69 (signif. al 99%)
 — Differenza tra le t massime = 38°; t = 6,27 (signif. al 99%)
 — Differenza tra le t medie = 28°; t = 3,18 (signif. al 99%)

Seite wesentlich vergrößert, ohne daß die Luftmenge auf der einziehenden Seite erhöht wird. Dadurch wird die Gitterung durch die abziehenden Rauchgase thermisch beträchtlich stärker beaufschlagt als der Wärmekapazität der einströmenden Kaltluft entspricht. Daraus kann geschlossen werden, daß die Sauerstoffzufuhr bei den Brennern folgende Ergebnisse zeitigt:

- Die Beaufschlagung der Gitterung mit Luft wird nicht erhöht.
- Die mittlere Gitterwerkstemperatur wird merklich erhöht.

Um diese Ergebnisse entsprechend auszuwerten, wurden während der Ofenreise verschiedene Messun-

c) Tempo di affinazione

Il tempo di affinazione subisce, con uso intenso di O₂, una riduzione di circa 41' su 2 h 7'.

Le figg. 18 e 19 rappresentano il risultato della correlazione multipla che lega il tempo di affinazione al % C a fusione ed al consumo di O₂ dalle lance in affinazione. La correlazione indica una riduzione di circa 1 h nel tempo di affinazione per ogni 1.000 mc di O₂ erogati in affinazione. Risulterebbe, quindi, che con limitata disponibilità conviene riservare l'uso di O₂ alla fase di affinazione.

Le relazioni trovate, fra tempi di operazione e consumi di O₂, sono poi valide, in linea qualitativa,

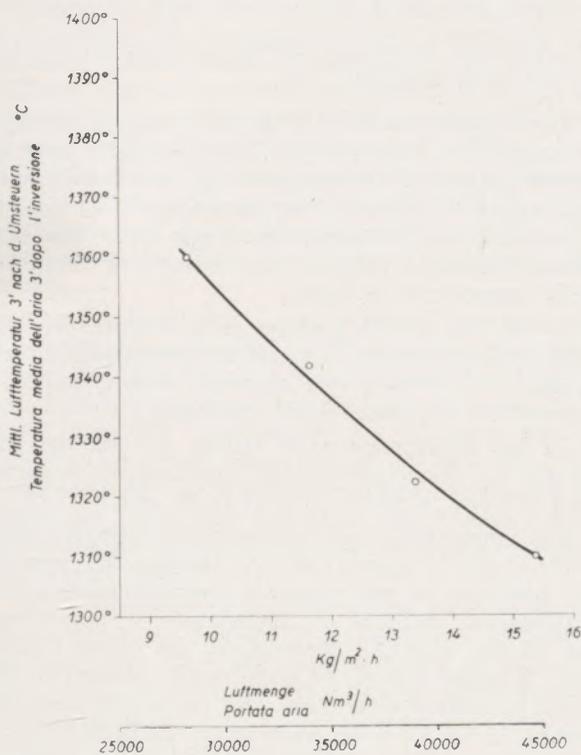


Abb./Fig. 20

Mittlere Werte der Luftvorwärmtemperatur in Abhängigkeit von der Luftmenge entsprechend dem verbrannten Brennstoff
 Valori medi della temperatura di preriscaldamento dell'aria in funzione della portata, a parità di combustibile bruciato

gen der Verbrennungslufttemperatur in den Luftschichten vorgenommen, wobei Ansaugthermoelemente zur Verwendung kamen. Diese Art von Thermoelementen ergibt nicht absolute, sondern nur vergleichbare Meßergebnisse.

Abb. 20 zeigt den Einfluß der Luftmenge auf ihre Temperatur, die der Gitterwerkstemperatur gleichgesetzt wird. Diese zeigt eine wesentliche Verminderung bei einer Erhöhung der Beaufschlagung des Gitterwerkes.

Abb. 21 zeigt den engen Zusammenhang zwischen Gittertemperatur und Lufttemperatur entsprechend der Luftmenge.

Aus der Gegenüberstellung der beiden Zusammenhänge kann man also schließen, daß bei Verwendung von Sauerstoff eine höhere Luftvorwärmung und damit eine fühlbare Verminderung der Chargenzeit erzielt wird. Aus umfangreichen Versuchen in verschiedenen amerikanischen Stahlwerken ist auch bekannt, daß eine Temperaturerhöhung der Luft um 50 °C eine Verkürzung der Chargenzeit um etwa 40 Minuten zur Folge hat.

Im Fall Cornigliano ergibt die Erhöhung der Gittertemperatur eine mittlere Lufttemperaturerhöhung von etwa 45 °C, was einer Zeitersparung von etwa 35 Minuten entsprechen würde. Das bedeutet, daß die Anwendung von O₂ bei der Verbrennung nach diesem Gesichtspunkt ein wirksames Mittel darstellt, die

anche per i consumi di calorie delle singole fasi di operazione, e ciò perchè la condotta della combustione è programmata prescrivendo le erogazioni nelle diverse fasi.

Una circostanza particolare, che distingue le colate a uso intenso di O₂ dalle colate normali, è l'aumento di regime termico medio del forno, in particolare volta e rigeneratori. L'aumento di temperatura della volta deriva dall'aumento di erogazione termica e di temperatura della fiamma ed è limitato dalla conducibilità del mattone basico; esso si aggira su 40 °C. È inutile insistere sulla sua influenza sulla velocità della colata.

L'aumento di temperatura media dei rigeneratori (tabella 13) è una conseguenza diretta della tecnica adottata nell'uso dell'O₂, ossia di valersi dell'O₂ per aumentare l'erogazione di combustibile in carica senza aumentare il carico d'aria sugli impilaggi. Infatti, con tale pratica, si aumenta notevolmente il peso dei fumi in uscita, senza aumentare il peso dell'aria in entrata, così che il rigeneratore, in fase fumi, è alimentato con prodotti di combustione aventi una capacità termica sensibilmente maggiore della capacità termica dell'aria, che alimenta il rigeneratore in fase aria.

Si arriva così alla conclusione che la pratica adottata con l'uso di O₂ in combustione conduce ai seguenti risultati:

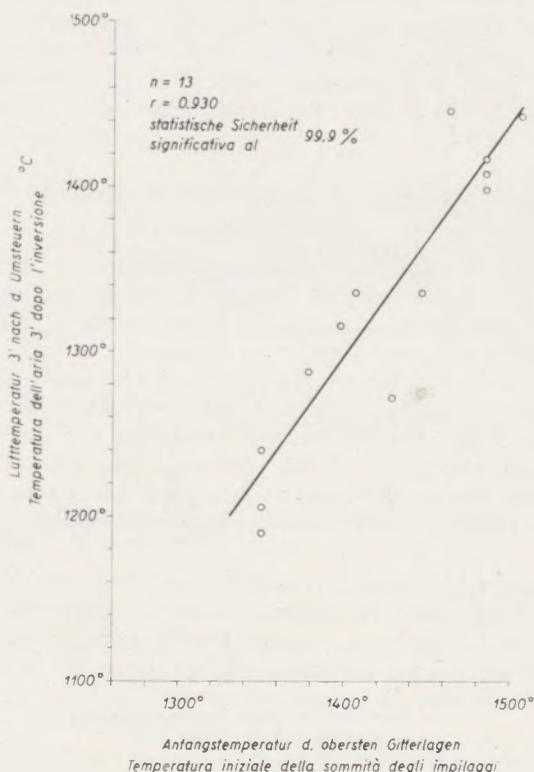


Abb./Fig. 21

Lufttemperatur in Abhängigkeit der Anfangstemperatur des Gitterwerkes

Temperatura dell'aria in funzione della temperatura iniziale degli impilaggi

unzureichende Wärmespeicherfähigkeit eines Ofens auszugleichen, der andererseits größere Luftmengen für die Verbrennung des Brennstoffes und der Reaktionsgase aus dem Bad benötigen würde.

Allgemeine Bedingungen für den O₂-Betrieb

Es soll beachtet werden, daß für die Einführung eines kontinuierlichen Sauerstoffbetriebes bei allen Öfen eines Stahlwerkes es nicht nur erforderlich ist, diesen an sich betriebsreif zu machen, sondern daß es auch unerläßlich ist, die gesamte übrige Anlage und den Betriebsrhythmus des Stahlwerkes an die beschleunigte Chargenfolge der Öfen anzupassen. Mit anderen Worten ausgedrückt, ist also für die Umstellung eines Stahlwerkes auf intensiven Sauerstoffbetrieb weit mehr erforderlich, als die Bereitstellung einer entsprechenden Sauerstoffmenge allein.

In erster Linie muß die Erzeugung an flüssigem Roheisen entsprechend erhöht werden, wenn die Leistungssteigerung der SM-Öfen ein derartiges Maß

$n = 56$; $r = 0,546$, statist. Sicherheit (signific. al) 99,9 %

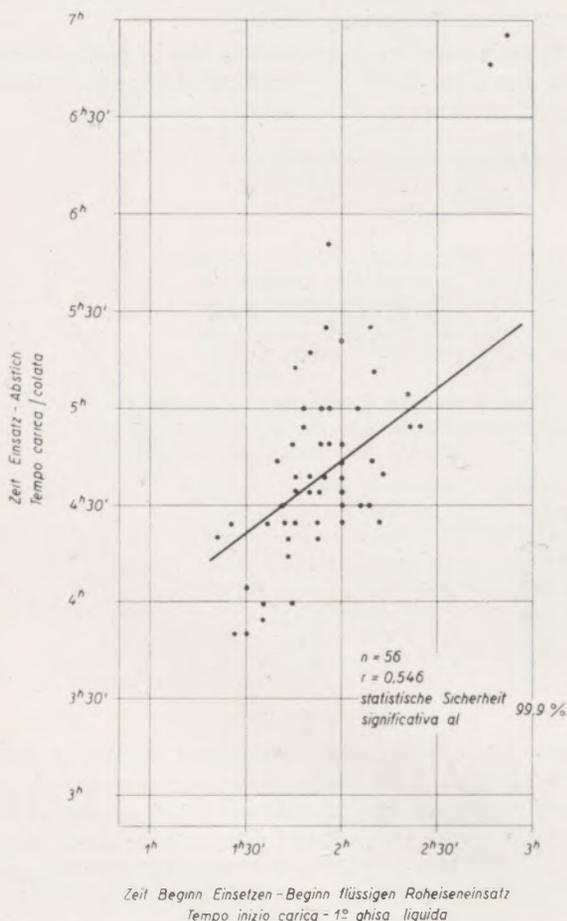


Abb./Fig. 22

Zeit von Einsetzbeginn bis Abstich in Abhängigkeit der Zeit von Einsetzbeginn bis Einsatz flüssigen Roheisens. Chargen mit 60 % flüssigem Roheisen und O₂ zur Verbrennung

Tempo da carica a colata in funzione del tempo da inizio carica a ghisa liquida. Colate al 60 % ghisa liquida e con O₂ in combustione

- Non aumenta il carico d'aria sugli impilaggi.
- Aumenta in modo sensibile la temperatura media degli impilaggi.

Per valutare la portata di tali risultati, durante il corso della campagna del forno, si sono eseguite alcune misure di temperatura di aria comburente agli arrivi, utilizzando una termocoppia ad aspirazione; tale tipo di termocoppia, pur senza dare una misura assoluta, fornisce una misura riproducibile della temperatura dell'aria.

La fig. 20 mostra l'effetto della portata dell'aria sulla sua temperatura, a parità di temperatura di impilaggi, e ne indica una sensibile diminuzione con l'aumentare del carico sugli impilaggi.

La fig. 21 rappresenta la stretta correlazione esistente fra temperatura degli impilaggi e temperatura dell'aria, a parità di portata di aria.

Dall'esame delle due relazioni si può perciò concludere che la marcia ad O₂ adottata ha senz'altro condotto ad una maggiore temperatura di preriscaldamento dell'aria di combustione, e quindi anche ad una sensibile diminuzione del tempo di colata. E' noto, infatti, da estesi studi condotti in diverse acciaierie americane, che, in media, un aumento di 50 °C nella temperatura dell'aria dà una diminuzione di circa 40' nel tempo da carica a colata.

Nel nostro caso l'aumento di temperatura media degli impilaggi dà luogo ad un aumento medio di temperatura di aria di circa 45 °C, che corrisponderebbe ad un guadagno di tempo di colata di circa 35'. Ossia: l'uso di O₂ in combustione costituisce, sotto questo punto di vista, un mezzo termicamente efficiente per supplire alla inadeguata capacità di rigenerazione di un forno che, viceversa, richiederebbe maggiore quantità di aria per la combustione del combustibile e dei gas di reazione del bagno.

Condizioni generali necessarie per la marcia a O₂

E' opportuno osservare che, per estendere con continuità i risultati precedenti a tutti i forni di una acciaieria, occorre non soltanto avere messo a punto la marcia a O₂ al forno preso a sè stante, ma è anche indispensabile potere adeguare il resto dell'impianto, ed il ritmo operativo dell'acciaieria, all'accelerato ritmo di colata dei forni. In altre parole: per la conversione di una acciaieria all'uso intenso di O₂, si richiede ben di più che la semplice fornitura di una adeguata quantità di O₂.

In primo luogo, quando l'aumento di produttività dei forni Martin assume valori così notevoli, la produzione di ghisa liquida deve essere aumentata in proporzione; in caso contrario, la diminuita percentuale di ghisa in carica, riduce sensibilmente la produttività ottenibile in acciaieria. Inoltre, ogni incremento nella produzione di acciaio richiede un corrispondente aumento del rottame caricato, smistato ed infornato nell'unità di tempo. Perciò, se si vuole realizzare in pieno il vantaggio potenziale che deriva dall'uso intenso di O₂, non vi devono essere ritardi di carica di rottame, nè ritardi nell'approvvigionamento della ghisa liquida ai forni.

erreicht; im gegenteiligen Fall würde ein niedriger Roheisensatz die erzielbare Leistung wesentlich vermindern. Ferner bringt die Erhöhung der Stahlproduktion eine entsprechende Vergrößerung der in der Zeiteinheit zu verladenden, zu transportierenden und einzusetzenden Schrottmenge mit sich. Wenn man daher die durch intensive O_2 -Anwendung gegebenen Möglichkeiten voll ausnützen will, dürfen weder Verzögerungen beim Schrotteinsatz, noch bei der Versorgung der Öfen mit flüssigem Roheisen, auftreten.

Abb. 22 zeigt den Zusammenhang zwischen der Zeit von Einsetzbeginn bis Einsatz flüssigen Roh Eisens und der Zeit von Einsetzbeginn bis Abstich. Jede Stunde Verspätung beim Einleeren flüssigen Roh Eisens hat eine Verzögerung des Abstiches um 45 Minuten zur Folge. Hiermit wird die Bedeutung der Anpassung der Einsetzgeschwindigkeit und der Bereitschaft des Ofens zur Aufnahme des flüssigen Roh Eisens für das Schmelzvermögen des Ofens nochmals vor Augen geführt.

In der Praxis ergibt sich daraus die Notwendigkeit einer wirksamen Schrottvorbereitung, um die größtmögliche Dichte in den Chargiermulden zu erzielen, sowie einer sorgfältigen Überprüfung aller Anlagen zur Vorbereitung und zum Transport des Einsatzes und zur Beschickung der Öfen.

Außerdem muß natürlich die Vorbereitung der Gießpfannen und Kokillenzüge der Erzeugungsgeschwindigkeit der Öfen angepaßt werden, wenn man vermeiden will, daß die im Schmelzprozeß gewonnene Zeit durch Wartezeiten vor dem Abstich verlorengeht.

Abschließend muß nochmals unterstrichen werden, daß die durch die intensive O_2 -Anwendung ermöglichte Produktionserhöhung in ihrer praktischen Verwirklichung von dem Grade der Abstimmung zwischen den verschiedenen Hilfseinrichtungen des Stahlwerkes abhängt.

Schließlich muß auch von Seiten des Personals für einen derart gesteigerten Produktionsrhythmus besondere Sorgfalt und Mühe aufgewandt werden. Die menschliche Seite ist also vom Standpunkt der Produktivität in gleicher Weise wie die oben angeführten betrieblichen Faktoren als eine wichtige Bedingung zu beachten.

Ausnützungsgrad und Jahresproduktion der Öfen

Von Interesse ist der Vorhersage der Erhöhung der Jahresproduktion eines Ofens bei intensiver O_2 -Verwendung unter Berücksichtigung sowohl der Veränderung der Stundenleistung, als auch des Ausnützungsgrades (worunter das Verhältnis der Betriebsstunden zu den Kalenderstunden zu verstehen ist). Während man mit genügender Sicherheit annehmen kann, daß bei geringen Veränderungen der Chargenzeit der Ofenausnützungsgrad konstant bleibt, ist dies bei wesentlichen Veränderungen derselben nicht mehr zulässig.

Ferner ist aus dem früher über den Steinverbrauch Gesagten zu folgern, daß auch die Lebensdauer der Zustellung eine gewisse Verringerung erfährt, die vorzeitig mit etwa 15—20 % geschätzt wird, wenn vom

La fig. 22 mostra la relazione esistente fra il tempo da inizio carica a ghisa liquida ed il tempo da carica a colata; ad ogni ora di ritardo nella carica della ghisa liquida corrisponde una perdita di 45' nel tempo di colata. Ciò sta a significare la importanza, a cui si è già accennato, che la velocità di carica e di preparazione del forno per ricevere la ghisa liquida siano proporzionate alla potenza di fusione del forno.

Questo si traduce, in pratica, nella assoluta necessità di una intensiva preparazione del rottame, per ottenerne la massima densità nelle cassette, e di una revisione accurata di tutti gli impianti adibiti alla preparazione e smistamento delle cariche ed al caricamento dei forni. E' altrettanto evidente che anche la preparazione delle siviere acciaio e la preparazione e lo smistamento dei treni di lingotti e lingottiere devono adeguarsi alla velocità di produzione dei forni, se non si vuole che il tempo guadagnato nel processo di fusione sia perduto per attese a colata pronta.

Si deve concludere sottolineando che l'aumento potenziale di produzione, che può derivare dall'uso intenso di O_2 , sarà in pratica realizzato in misura che dipende strettamente dall'equilibrio di proporzionamento fra i vari servizi dell'acciaieria intesa nel suo complesso.

Infine è necessario rilevare che, per un ritmo continuo di produzione così superiore al normale, sono essenziali, da parte del personale addetto, cura ed impiego particolari; in altre parole il fattore umano deve essere considerato condizione fondamentale per il successo, dal punto di vista produttivo, alla stessa stregua dei fattori operativi sopra elencati.

Coefficiente di utilizzazione e produzione annua dei forni

Interessa potere prevedere l'aumento di produzione annua del forno con uso intenso di O_2 , tenendo in conto sia la variazione di produzione oraria, che la variazione del coefficiente di utilizzazione (inteso come rapporto percentuale delle ore operative alle ore solari). Infatti, mentre si può ritenere, con sufficiente approssimazione, che il coefficiente di utilizzazione resti costante per piccole variazioni del tempo di colata, tale ipotesi non è più ammissibile quando questo varia in misura sensibile.

D'altra parte, per quanto si è detto sul consumo di refrattario, si deve ritenere che anche la durata della campagna subisca una certa riduzione, che nel nostro caso si è prudenzialmente assunta di circa il 15—20 %, passando da marcia normale a marcia con uso intenso di O_2 .

La fig. 23 mostra i risultati dei calcoli condotti sulla base di tali ipotesi; calcoli che sono di necessità largamente approssimati ma che forniscono tuttavia un quadro abbastanza chiaro dell'andamento della produzione annua.

Dai grafici si rileva che, con l'uso intenso di O_2 , e con una riduzione del tempo di colata da 8 h 19'

normalen Betrieb auf den Betrieb mit intensiver O_2 -Anwendung übergegangen wird.

Abb. 23 zeigt die mit diesen Annahmen errechneten Ergebnisse. Die Berechnungen sind notwendigerweise als Annäherung zu betrachten, ergeben jedoch ein ziemlich klares Bild über den Verlauf der Jahresproduktion.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß man bei intensiver O_2 -Anwendung und bei einer Reduktion der Chargenzeit von 8 Stunden 19 Minuten auf 5 h 23 Minuten, entsprechend einer Leistungssteigerung von etwa 53 %, eine Erhöhung der Jahresproduktion von etwa 40 % erhält. Letzteres, weil gleichzeitig der Ofenausnutzungsgrad von etwa 87 % auf 78 % fällt.

Bei einem Stahlwerk mit 6 Öfen zu 235 t Abstichgewicht mit basischem Gewölbe, das eine normale Erzeugungskapazität von etwa 1.290.000 t pro Jahr hat, gestattet die intensive O_2 -Anwendung, daher eine Erzeugung von etwa 1.800.000 t pro Jahr, was einer Erhöhung von etwa 500.000 t pro Jahr entspricht.

Wenn die Produktionserhöhung durch den Bau eines neuen Stahlwerkes erreicht werden müßte, so würden sich (im Falle der billigsten Lösung für ein Stahlwerk mit Sauerstoffkonvertern) Ausgaben von etwa 10.000 Lire/Jahrestonne oder etwa 5 Milliarden Lire ergeben.

Zukünftige Entwicklungen

Der bisher erreichte Stand der Technik der intensiven Sauerstoffverwendung im SM-Ofen darf nicht als Schlußpunkt betrachtet werden.

Zahlreiche, während der Versuchschargen und deren Auswertung gemachte Beobachtungen weisen auf Möglichkeiten zur Verbesserung hin, sowohl um den spezifischen O_2 -Verbrauch zu vermindern, als auch um die Stundenleistung zu erhöhen.

Es ist wahrscheinlich, daß eine weitere Erhöhung der O_2 - und Brennstoffzufuhr während der Periode von Einsatzbeginn bis zum Einsatz flüssigen Roh Eisens, im Verein mit noch schnellerem Einsetzen, weitere Einsparungen an Zeit und Brennstoff ergeben wird.

Abb. 24 zeigt den Verlauf der Stundenleistung und des Wärmeverbrauchs in Abhängigkeit des Prozentsatzes von O_2 im Brennstoffluftgemisch (Punkt 1 = ohne zusätzlichen O_2 zur Verbrennung, Punkt 2 = mit 1100 Nm³/h O_2 bei der Verbrennung bis zum Einsatz flüssigen Roheisens, Punkt 3 = mit 2128 Nm³/h O_2 zur Verbrennung bis zum Einsatz flüssigen Roh Eisens).

Der Verlauf dieser Kurven weist weder auf die Erreichung eines Leistungsmaximums, noch eines Minimums im Wärmeverbrauch hin, daß eine weitere Anreicherung des Brennstoffluftgemisches und eine entsprechende Erhöhung der Brennstoffzufuhr weitere Gewinne ergeben wird.

In der Literatur wird andererseits 27 % O_2 als Optimalwert angegeben. Es wurde festgestellt, daß die O_2 -Zuführung durch den Brenner während der

a 5 h 23', si ottiene, con un aumento di produttività del 53 % circa, un aumento di produzione annua del 40 % circa; e ciò perchè contemporaneamente il coefficiente di utilizzazione diminuisce da 87 % circa a 78 % circa.

Per una acciaieria di 6 forni a volta basica da 235 t per colata, avente una capacità di produzione normale di circa 1.290.000 t/anno, l'uso intenso di O_2 permette quindi di arrivare ad una produzione di circa 1.800.000 t/anno, ossia un aumento di circa 500.000 t/anno.

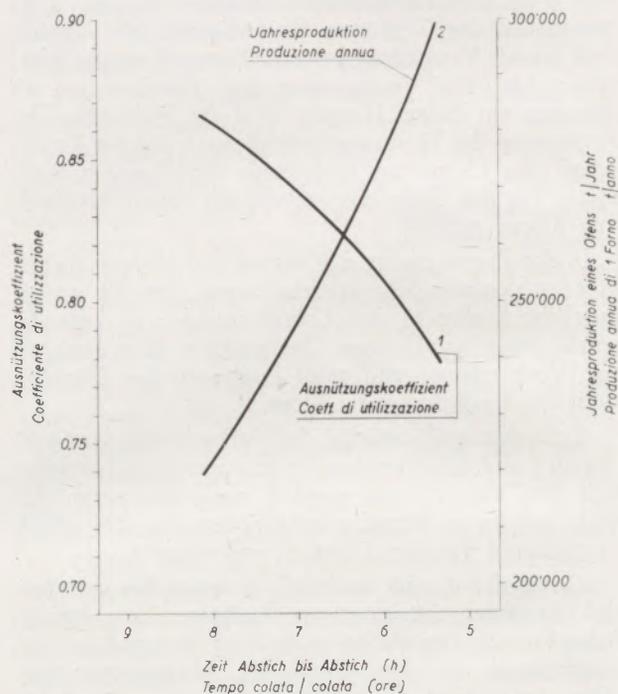


Abb./Fig. 23

Ausnutzungsgrad und Jahresproduktion eines Ofens in Abhängigkeit der Zeit von Abstich bis Abstich

Andamento del coefficiente di utilizzazione e della produzione annua di un forno, in funzione del tempo di colata

Qualora tale aumento di produzione dovesse ottenersi con la costruzione di una nuova acciaieria, si avrebbe una spesa di impianto che si può valutare approssimativamente (nel caso più economico di costruzione di una nuova acciaieria con convertitori a O_2) a circa 10.000 lire/t anno, ossia circa 5 miliardi di lire.

Sviluppi futuri

Lo stadio di sviluppo da noi raggiunto nella tecnica per l'impiego intensivo di O_2 non deve essere considerato come un punto di arrivo.

Numerose osservazioni, eseguite nel corso delle colate sperimentali e durante l'analisi dei dati, indicano che vi è ancora possibilità di perfezionamento, sia per diminuire il consumo specifico di O_2 , sia per aumentare la produzione oraria.

1. Ohne (senza) O_2 zur Verbrennung (in combustione)
2. $1100 \text{ m}^3 O_2/h$ zur Verbrennung nach fl. Roheiseneinsatz (in combustione fino a ghisa liquida)
3. $2128 \text{ m}^3 O_2/h$ zur Verbrennung nach fl. Roheiseneinsatz (in combustione fino a ghisa liquida)

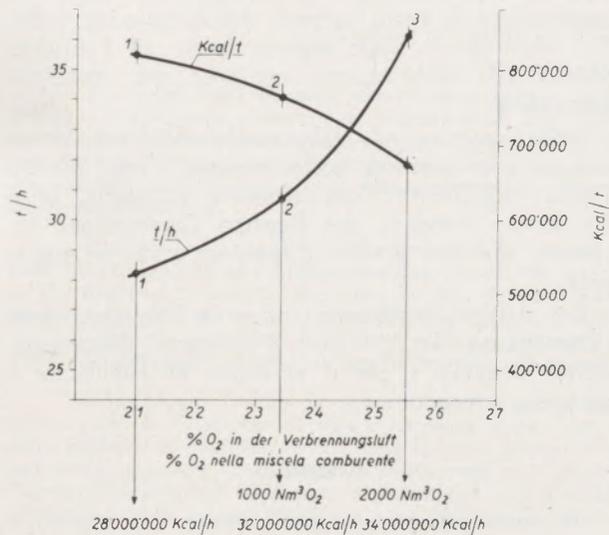


Abb./Fig. 24

Stundenleistung und spezifischer Wärmeverbrauch als Funktion der prozentuellen Anreicherung der Verbrennungsluft

Andamento della produzione oraria e del consumo termico specifico in funzione del % di arricchimento dell'aria di combustione

Periode vom Einsatz flüssigen Roheisens bis zum völligen Aufschmelzen nicht so wirksam ist, wie während des Einschmelzens des Schrottes. Es muß daher überprüft werden, ob es nicht — im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens — günstiger ist, die O_2 -Zuführung zur Gänze oder teilweise in die Periode vom Einsetzbeginn bis zum Einsatz flüssigen Roheisens zu verlegen und sie vom Einsatz flüssigen Roheisens bis zur ersten Probe zu vermindern oder ganz einzustellen.

Aus Beobachtungen und Literaturhinweisen kann auch geschlossen werden, daß in dieser Schlußperiode ein Eintauchen der Lanze bessere Leistungsergebnisse bei gleichzeitiger Verminderung der Bildung des „roten Rauchs“ ergeben kann. Zu diesem Zweck werden Anstrengungen zur Entwicklung einer besonderen, wassergekühlten Lanze zum Eintauchen in das Bad gemacht.

In dieser Periode vom Roheiseneinleeren bis zum Einschmelzen machen ferner die Intensität und die Veränderlichkeit der CO-Entwicklung aus dem Bad eine exakte Regelung der Brennstoff- und Verbrennungsluftmenge praktisch unmöglich. Es wird daher eine kontinuierliche O_2 -Bestimmung aus den Rauchgasen erprobt und die Einrichtung einer automatischen Regelung vorbereitet. Diese Einrichtung sollte während aller Phasen des Prozesses zum wärmetechnisch wirtschaftlichsten Betrieb beitragen, besonders bei der Verbrennung von CO während des Kochens. Es ist denkbar, daß damit auch ein geringerer Steinverbrauch erzielt werden kann, wenn die Möglichkeit

Nel periodo da inizio carica a carica della ghisa liquida è probabile che un ulteriore aumento di erogazione di O_2 e di combustibile, congiunti ad una carica più veloce, diano ulteriori guadagni di tempo e di combustibile; la fig. 24 mostra l'andamento delle curve della produttività e del consumo termico specifico in funzione della % di O_2 nella miscela comburente. Tale andamento non accenna a raggiungere un massimo di produttività, nè un minimo di consumo termico, e ciò lascia supporre che un ulteriore arricchimento della miscela comburente e relativo aumento di combustibile dia ulteriori benefici.

La letteratura indica, d'altra parte, il 27 % come valore optimum dell'arricchimento.

Nel periodo da ghisa liquida a bagno fuso, si è osservato che l'uso di O_2 dal bruciatore non risulta altrettanto efficiente come nella fase di fusione del rottame; occorre accertare perciò se, agli effetti dell'economia generale del processo, non risulti più conveniente trasferire in tutto o in parte l' O_2 al periodo da inizio carica a ghisa liquida, riducendolo, o eventualmente abolendolo, nella fase ghisa liquida-fusione.

In questa stessa fase si ha motivo di ritenere, da osservazioni eseguite e da notizie bibliografiche, che la immersione della lancia possa dare migliori risultati di produttività riducendo al tempo stesso la formazione di „fumi rossi“. A tal fine stiamo studiando una lancia speciale raffreddata ad acqua da immergere nel bagno.

Sempre nella fase ghisa-fusione, la intensità e variabilità di sviluppo di CO dal bagno, rendono praticamente impossibile, attualmente, una corretta regolazione delle portate di aria e combustibile; si sta sperimentando la misura continua dell' O_2 nei fumi, e si prepara l'installazione per la regolazione automatica. Tale installazione dovrebbe contribuire alla economia termica in tutte le fasi della colata, in particolare permettendo la combustione del CO durante le reazioni della ghisa liquida. Si pensa che, conseguentemente, dovrebbe risultare anche un minor consumo di refrattario, in quanto si evita, o si riduce, la possibilità di ambiente riducente.

In affinazione, vi è qualche indicazione che possa esistere una portata optimum di O_2 in relazione al tenore di C del bagno ed anche per questo faremo le opportune prove.

Infine è nostra intenzione estendere le prove con uso intenso di O_2 a cariche con % variabile di ghisa liquida, integrandola con quella solida, per arrivare al 60 % totale.

Si è cercato di esporre lo sviluppo dell'impiego di O_2 ai forni Martin dello Stabilimento „O. Sinigaglia“ della „Cornigliano“ S.p.A.

L'uso di O_2 , come è stato sviluppato, è risultato di quasi tre anni di sperimentazione che ancora continua.

einer reduzierenden Ofenatmosphäre ausgeschaltet oder vermindert wird.

Bezüglich des Raffinierens bestehen einige Hinweise, daß es eine optimale stündliche O_2 -Menge in Abhängigkeit vom C-Gehalt des Bades geben dürfte, und auch in dieser Richtung werden wir entsprechende Versuche machen.

Es ist ferner beabsichtigt, die Versuche mit intensiver O_2 -Zufuhr auf Chargen mit verschiedenen Sätzen von flüssigem Roheisen auszudehnen, wobei zur Erreichung des Gesamtsatzes von 60 % Roheisen der Rest in fester Form eingesetzt wird.

* * *

Abschließend sei der tatkräftigen Mitarbeit des Führungspersonals der verschiedenen Betriebe des Stahlwerks gedacht. Besondere Anerkennung gebührt dem Leiter des Ofenbetriebes, Herrn Elio Montagnoli, und den Meistern des Schmelzbetriebes.

Für ihre wertvolle Mitarbeit bei der Zusammenstellung und Auswertung der Ergebnisse danken wir an dieser Stelle Herrn Ing. Manlio Trotta vom Stahlwerks-Koordinierungsbüro und Herrn P. I. Renzo Antolini von der Stahlwerks-Feuerungsabteilung.

Schließlich danken die Verfasser der Direktion der Cornigliano S.p.A. für ihre ständige Unterstützung und für die Genehmigung, die vorstehende Arbeit zu veröffentlichen.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, die Entwicklung der Verwendung von Sauerstoff bei den SM-Öfen des Werkes „O. Sinigaglia“ der Cornigliano S.p.A. zu beschreiben.

Die Verwendung von Sauerstoff in der dargestellten Art in das Ergebnis einer fast dreijährigen Versuchstätigkeit, die noch weiter fortgesetzt wird.

Die bisher erreichten Resultate sind außerordentlich befriedigend und es wird damit gerechnet, daß sie im weiteren Betrieb bestätigt und noch verbessert werden können.

Summary

The development of application of oxygen in the open hearth furnaces of Cornigliano S.p.A. is described. The results obtained from the use of oxygen by the following different operating methods are described: decarbonization by means of tubes entered through the doors, decarbonization by means of watercooled lances inserted through the roof, enrichment of the air by means of oxygen through the burners.

The authors of the present paper then deal with the limitations of an intensive use of oxygen in open hearth furnaces equipped with silica roofs.

Finally, the experiments with intensive use of oxygen in a furnace with a basic roof are described and the results obtained analyzed.

At the end, the necessary conditions for the transformation of a steel plant to the intensive use of oxygen are set forth and the obtainable results are described.

I risultati finora raggiunti sono assai soddisfacenti e contiamo che essi possano essere confermati e migliorati dal successivo esercizio.

In questa occasione sentiamo doveroso citare l'attiva collaborazione del personale addetto alla supervisione di tutti i reparti dell'Acciaieria; il Sig. Elio Montagnoli, capo reparto forni, ed i maestri addetti alla fabbricazione meritano una menzione particolare.

Nella raccolta ed elaborazione dei dati hanno fornito una preziosa collaborazione l'Ing. Manlio Trotta, dell'Ufficio Coordinamento acciaieria, ed il P.i. Renzo Antolini, del Reparto Combustione acciaieria, che ci è gradito ringraziare anche in questa sede.

Gli Autori ringraziano infine la Direzione della „Cornigliano S.p.A.“ per il costante incoraggiamento ricevuto e per il permesso di pubblicare il presente lavoro.

Riassunto

Si espone lo sviluppo dell'impiego di ossigeno ai forni Martin della Cornigliano S.p.A.

Vengono illustrati i risultati ottenuti con uso di ossigeno secondo diverse tecniche operative: decarburazione con tubi immersi dalle porte, decarburazione con lance raffreddate ad acqua passanti attraverso la volta, arricchimento della fiamma con iniezione dal bruciatore.

Si espongono le limitazioni imposte all'uso intensivo di ossigeno dalla presenza delle volte in silice.

Sono infine descritte le prove con uso intensivo di O_2 ad un forno a volta basica e vengono analizzati i risultati ottenuti.

Si illustrano infine le condizioni necessarie per la conversione di un'intera acciaieria all'uso intenso di ossigeno, e le produzioni ottenibili.

Nell'appendice è trattato il proporzionamento del relativo impianto per la produzione di O_2 .

Résumé

Les auteurs décrivent la mise au point de l'utilisation de l'oxygène aux fours Martin de l'Acierie Cornigliano S.p.A. (Italie).

Les résultats obtenus sont indiqués suivant le processus technique utilisé; la décarburation à l'aide des tubes traversant les portes, la décarburation par des lances refroidies à l'eau passant par la voûte et le enrichissement de la flamme par l'injection de O_2 dans le brûleur.

On montre les limites de l'utilisation intensive de l'oxygène aux voûtes de silice.

Les essais d'une utilisation intense de l'oxygène aux voûtes basiques sont indiqués; les résultats obtenus sont analysés.

A la fin les conditions nécessaires de la transformation d'une aciérie pour utiliser intensivement l'oxygène et les rendements que l'on en atteindra sont représentés.

Die Wasserstoffbestimmung und ihre Nutzenanwendung für den Schmelzbetrieb

Von A. Schöberl und H. Zitter, Kapfenberg

(Wasserstoff als Ursache der Flockenbildung im Stahl; Einflüsse bei der Probenahme in der geteilten Kupferkille: Abkühlungsbedingungen, Durchmesser und Beruhigung mit Aluminium; Verfolgung des Schmelzverlaufes im Siemens-Martin- und Lichtbogenofen; Einfluß der Luftfeuchtigkeit, der Einsatzstoffe und Schlackenbildner; Vergleich von Siemens-Martin- und Lichtbogenofen bezüglich der Wasserstoffaufnahme während der Schmelzföhrung an Hand statistischer Auswertungen und Schmelzbeispiele; Hinweis auf Vakuum-Verfahren als sicherster Weg zur Wasserstoffverminderung.)

(Hydrogen as cause for the formation of flakes in the steel; influences prevailing when samples are taken with the divided copper mould: cooling conditions, the diameter and the use of aluminium for steel killing; control of the melting process in the open hearth furnace and in the electric arc furnace; the influence of atmospherical humidity, of the charge and of the slag-forming constituents; comparison of the open hearth furnace with the electric arc furnace regarding absorption of hydrogen during the melting operation on the basis of statistical interpretations and different examples of heats; reference to vacuum casting as the safest method for the reduction of hydrogen.)

(L'hydrogène comme la cause de la formation des flocons dans l'acier; l'influence du prélèvement des échantillons dans la lingotière de cuivre en deux pièces; les conditions de refroidissement, de diamètre et de l'aluminium pour calmer; le contrôle de la coulée au four Martin et au four à arc; l'influence de l'humidité de l'air sur la charge, soit métallique soit scorifiante; la comparaison du four Martin avec le four électrique à arc quant à l'absorption de l'hydrogène pendant le fusion à l'aide des interprétations statistiques et d'exemples de coulée; références sur les procédés à vide comme moyen le plus efficace de la diminution de l'hydrogène.)

Als im Jahre 1935 durch Forschungsarbeiten der Firma Krupp (1) im Wasserstoff die Ursache für das Auftreten von Flocken im Stahl erkannt wurde, ist dem Stahlwerker erstmalig ein Weg gewiesen worden, Maßnahmen zur Verminderung dieses im Stahl löslichen Gases zu treffen. Neben Wasserstoff begünstigen unter anderem Umwandlungsspannungen beim Abkühlen des Werkstoffes nach der Warmformgebung, Anreicherung von nichtmetallischen Einschlüssen und Seigerungen die Flockenbildung. Abb. 1 zeigt eine mit Flockenrissen behaftete Ätzprobe eines Cr-Ni-legierten Baustahles.

Die Flocken entstehen je nach Zusammensetzung des Stahles und dessen Umwandlungsverhalten beim Abkühlen etwa im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C. Die bei diesen niedrigen Temperaturen geringe Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffes führt zu Drücken, welche die Festigkeit des Stahles überschreiten und dadurch Risse hervorrufen. Je nach Größe und Häufigkeit der Flocken ist meist ein Verwerfen des Werkstückes die Folge.

Die Löslichkeit des Wasserstoffes im Eisen, dessen Menge in Ncm^3 je 100 g Metall ausgedrückt wird, ist nach Sieverts (2) (Abb. 2) von der Temperatur und dem Druck abhängig. Die durch Druckerniedrigung stark verminderte Löslichkeit des Wasserstoffes (in Abb. 2 strichliert eingetragen) kommt bei der Vakuum-Behandlung des Stahles zur praktischen Anwendung. Die Flockenfreiheit im Stahl ist bei einem maximalen Wasserstoffgehalt von etwa $3 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$ gewährleistet. Dieser niedrige Gehalt wird bei den üblichen Stahlherstellungsverfahren jedoch nicht erreicht. Maßnahmen zur Verminderung des Wasserstoffgehaltes sind daher notwendig. So kann z. B. durch stärkeres Verformen des Werkstückes ein Verschweißen der Risse begünstigt oder durch Sonder-Wärmebehandlungen eine Diffusion des Wasserstoffes erleichtert werden.

Basisch erschmolzener Stahl neigt besonders zu Flocken, während sauer erzeugte Stähle im allgemeinen dagegen unempfindlicher sind. Der Grund liegt in der höheren Aufnahmefähigkeit der basischen kalkreichen Schlacke für Wasserstoff. Dieser Umstand hat trotz der gütetmäßig schlechteren Beurteilung des sauren Stahles, der gegenüber basischem geringere Zähigkeitseigenschaften in der Querrichtung und einen erhöhten Einschlusgehalt aufweist, zu einer breiten Anwendung des sauren Schmelzverfahrens besonders bei flockenempfindlichen Qualitäten geführt.

Legierungselemente, die für Wasserstoff eine hohe Lösungsfähigkeit besitzen, sind vor allem Nickel



Abb. 1

Flocken in einem Cr-Ni-legierten Baustahl

und Mangan. So sind zum Beispiel nickelhaltige Stähle, wie Cr-Ni-Einsatz- und Baustähle — durch Wolframzusatz wird diese Wirkung noch verstärkt — besonders flockenanfällig. Auch verzugsarme Werkzeugstähle mit Mn-Gehalten von 1—2 % neigen

werden verwendet und hat sich gut bewährt. Dabei werden jedoch mitunter maßgebende Einzelheiten in der Handhabung verschieden durchgeführt, so daß von einem einheitlichen Verfahren noch nicht gesprochen werden kann.

Das betrifft vor allem die Abkühlungsbedingungen, den Probendurchmesser und die Art der Beruhigung im Gießlöffel. Einen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse hat auch die Bestimmung selbst.

a) Abkühlungsbedingungen

Von einigen Werken wird die Kokille mit der eben erstarrten Probe an Luft geöffnet, die Probe mit einer Zange entnommen und erst dann in Wasser gekühlt. An anderer Stelle wird die Kokille über dem bereitstehenden Wassergefäß geöffnet und die Probe fallen gelassen. In beiden Fällen wird die Abkühlungsgeschwindigkeit durch jede Verzögerung bei der Entnahme der Probe stark herabgesetzt. Selbst die zur Probenahme notwendigen Zeiten werden recht unterschiedlich angegeben. Es genügt auch nicht, die Zeiten vom Gießende der Probe bis zum Einlegen in das Kühlmittel festzulegen. Wesentlich wichtiger erscheint jede irgendwie mögliche Abkürzung der Verweilzeit bei den höheren Temperaturen, wo die Wasserstoffverluste am größten sind. Das geht schon aus dem Vergleich der Diffusionskoeffizienten hervor, nach denen innerhalb derselben Zeit bei 1000 °C mehr als die zehnfache Menge Wasserstoff verlorengeht als bei 100 °C (3).

Die Proben wurden daher bei allen hier beschriebenen Versuchen möglichst rasch mit der Kokille in Wasser eingebracht und die Kokille dort geöffnet. Daß hierbei eine wesentlich höhere Abkühlungsgeschwindigkeit erreicht wird, kann durch folgende Versuche belegt werden:

Aus Schmelzen von etwa 1600 °C wurden in Kupfer-Kokillen von 8, 10 und 12 mm Durchmesser Proben gegossen und verschieden lange in der Kokille belassen. Zum Vergleich wurden Proben sofort

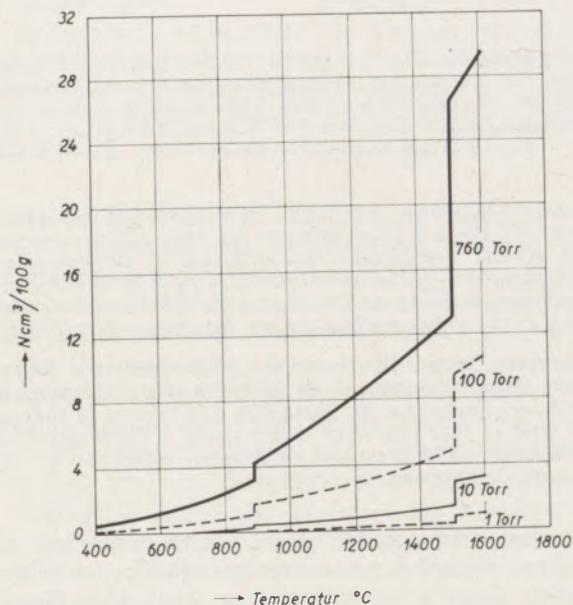


Abb. 2

Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen nach A. Sieverts

bei höheren Wasserstoffgehalten zu Flocken. Umwandlungsfreie austenitische und ferritische Qualitäten, wie korrosionsbeständige Cr-Ni-Stähle, zwölfprozentiger Mangan-Stahl für verschleißfeste Bauteile usw. sind dagegen selbst bei höheren Wasserstoffgehalten flockenfrei. Auch in ledeburitischen Stählen, z. B. Schnellarbeitsstahl, wurden Flocken nicht festgestellt.

Trotz Kenntnis der beschriebenen Zusammenhänge wird eine Überwachung des Schmelzbetriebes durch Probenahme und Bestimmung sehr erschwert.

In Kapfenberg ist eine Apparatur für die Wasserstoffbestimmung und ebenso eine Probenahme entwickelt worden, die Analysen während der Schmelzföhrung gestattet. So kann in Fällen, wo unzulässig hohe Wasserstoffgehalte auftreten, auf ein flockenunempfindliches Erzeugnis umgestellt werden.

2. Probenahme und Bestimmung von Wasserstoff im Stahl

Die Ermittlung des Wasserstoffgehaltes in flüssigem Stahl wird weitgehend durch die Art der Probenahme und das Bestimmungsverfahren beeinflusst.

Aus Gründen der Einfachheit wurde die Probenahme in einer geteilten Kupfer-Kokille (Abb. 3) einer Saugmethode vorgezogen. Die Kupfer-Kokille wird heute von den meisten europäischen Stahl-

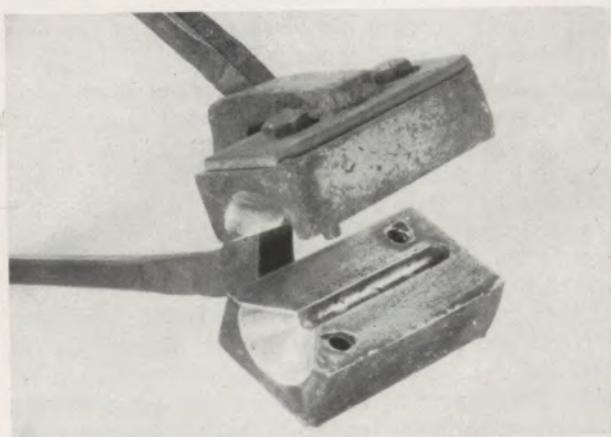


Abb. 3

Teilbare Kupferkokille mit Zange für Stahlproben zur Wasserstoffbestimmung

Tabelle 1
Einfluß des Probendurchmessers auf den Wasserstoffgehalt
bei verschiedener Verweilzeit in der Kokille

Chemische Analyse d. Stahles	Verweilzeit i. d. Kokille in sec.	∅ 8 mm		∅ 10 mm		∅ 12 mm	
		Einzel- werte	Mittel- werte	Einzel- werte	Mittel- werte	Einzel- werte	Mittel- werte
C = 0,3 % Cr = 0,6 % Ni = 2,5 % Mo = 0,5 %	2	4,21	4,26	4,14	4,11	4,15	4,27
		4,31		4,08		4,39	
Cr = 0,6 % Ni = 2,5 % Mo = 0,5 %	5	4,43	4,53	4,53	4,79	4,32	4,42
		4,63		5,06		4,52	
Mo = 0,5 %	10	4,16	3,97	3,73	3,67	3,89	3,92
		3,78		3,61		3,96	
C = 0,3 % Cr = 0,8 % Ni = 3,5 %	5	2,94	2,99	3,50	3,25	2,79	3,31
		3,04		3,00		3,83	
Ni = 3,5 %	20	3,87	3,70	3,42	3,46	3,22	3,32
		3,53		3,50		3,43	
C = 0,5 % Cr = 0,7 % Ni = 1,7 % Mo = 0,3 %	2	3,76	3,76	4,00	4,05	4,00	4,00
		3,76		4,09		—	
Ni = 1,7 % Mo = 0,3 %	10	3,63	3,92	4,31	4,15	3,58	3,62
		4,21		4,00		3,67	
C = 1,0 % Cr = 1,5 %	10	2,87	3,00	3,79	3,89	3,58	3,63
		3,14		3,99		3,69	
C = 1,0 % Cr = 1,5 %	2	4,32	4,23	4,35	4,30	4,23	4,18
		4,14		5,25		4,13	
Mittelwerte			3,47		3,57		3,47
Prozent			97,2		100,0		97,2

aus der Kupferform entnommen und an Luft liegen gelassen. Von allen Proben wurde die Oberflächentemperatur pyrometrisch in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Kokille bzw. an Luft gemessen. Die so erhaltenen Kurven sind in Abb. 4 wiedergegeben, aus dem für alle Probendurchmesser eine wesentlich raschere Abkühlung in der Kupferform gegenüber Luft hervorgeht. Bei den an Luft gelegten Proben konnte sogar ein Ansteigen der Temperatur in Probenmitte durch Wärmeabgabe des stärkeren und daher heißeren verlorenen Kopfes beobachtet werden.

Aus diesem Vergleich ergibt sich für die Probenahme eindeutig, daß die Proben aus der Kupferform nicht an Luft gelegt und dann erst in Wasser geworfen, sondern daß die Kupferform direkt im Wasser geöffnet werden soll.

Die Bedenken, daß die glühende Probe bei der Abkühlung in Wasser Wasserstoff aufnehmen kann, wurden bereits in früheren Vergleichsversuchen in Quecksilber (4) zerstreut.

b) Einfluß des Probendurchmessers

Über den Durchmesser der gegossenen Probestäbe besteht ebenfalls keine einheitliche Meinung. In

früheren Versuchen wurde ein Probendurchmesser von 7 mm gewählt, wogegen andere Stahlwerke meist Proben mit größerem Durchmesser verwenden. Vergleichsversuche mit Proben von 8, 10 und 12 mm Durchmesser waren deshalb notwendig.

Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß jeweils drei Proben mit genau derselben Verweilzeit in der Kokille verglichen werden konnten. Nach Tabelle 1 sind die erhaltenen Wasserstoffgehalte bei gleichen Probenahmebedingungen vom Probendurchmesser unabhängig.

Für die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes während des Schmelzverlaufes war außerdem die Frage von Bedeutung, in welchem Maße die Entgasungsdauer vom Probendurchmesser abhängt.

Eine Gegenüberstellung des Entgasungsverlaufes für 8, 10 und 12 mm starke Proben ist in Abb. 5 in einfach logarithmischem Maßstab wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß bei 650 °C zur Entgasung von mehr als 98 % des in der Probe enthaltenen Wasserstoffes folgende Zeiten benötigt werden:

8-mm-Probe . . .	20 Minuten
10-mm-Probe . . .	25 Minuten
12-mm-Probe . . .	30 Minuten.

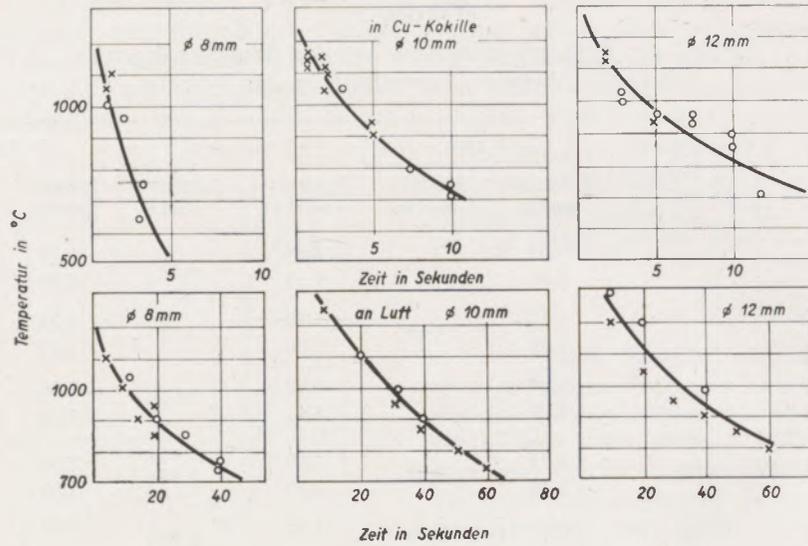


Abb. 4

Abkühlung gegossener Zylinderproben verschiedener Durchmesser

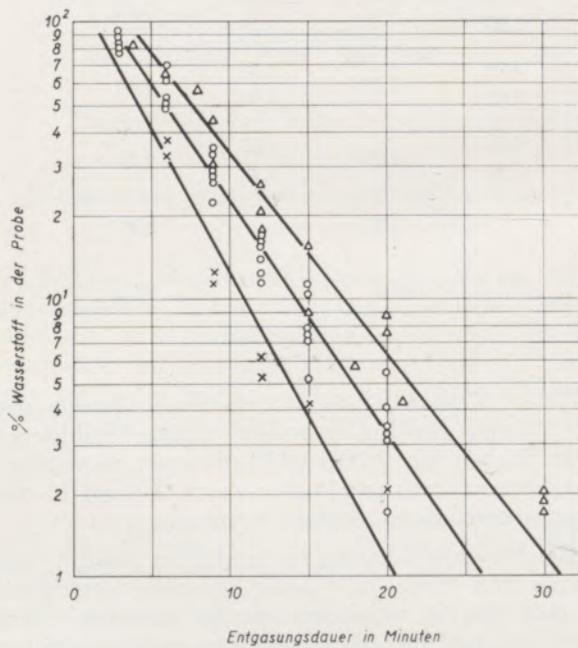


Abb. 5

Entgasungsverlauf von Eisen bei 650 °C, von Zylinderproben 8 mm ϕ , 10 mm ϕ und 12 mm ϕ

Die gegenüber der Theorie verkürzten Entgasungszeiten bei den stärkeren Proben sind auf eine verzögerte Temperaturannahme im Vakuum zurückzuführen.

c) Lage und Aufarbeitung der Einzelproben

Vom Probestab werden meist nur die mittleren Stücke zur Wasserstoffbestimmung herangezogen. In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß die Was-

serstoffwerte der mittleren Probe gegenüber dem Boden nicht differieren, während der Schopfteil geringere Gehalte zeigt (Tabelle 2).

Das Teilen des Gußstäbchens in Einzelproben macht besonders bei niedriggekohten Stählen mitunter Schwierigkeiten. Die Proben lassen sich auch ohne Kerben abschlagen, wenn man anstatt mit

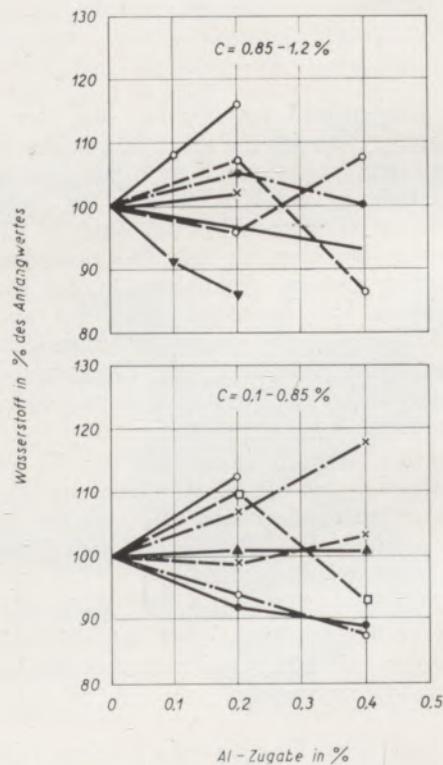
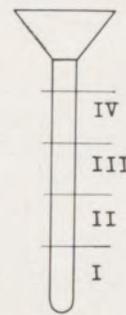


Abb. 6

Einfluß von Al-Zusätzen im Löffel

Tabelle 2
Einfluß der Lage der Proben im gegossenen Stab

Stab	Wasserstoffgehalte in Ncm ³ /100 g			
	Boden Probe I	Mitte Probe II	Mitte Probe III	Schopf Probe IV
1	3,23	3,27	4,28	3,28
2	4,17	3,35	4,51	
3	4,72	4,71	4,86	
4	3,58	3,53	4,34	3,78
5	3,26	3,09	3,10	3,36
6	3,43	3,62	3,55	3,47
7	3,50	3,60	3,34	3,22
8	3,34	3,22	3,05	
9	3,35	3,12	3,19	
10	3,90	3,70	3,60	3,77
11	3,95	3,84	3,56	
12	4,53	3,97	3,98	
13	3,28	2,85	3,44	
14	3,92	4,08	3,97	
15	4,60	4,42	4,58	
16	4,13	3,98	4,12	
17	3,90	3,83	3,70	
18	4,90	4,63	4,70	
19	5,94	5,68	5,80	
20	3,30	3,31	3,30	
Mittelw.	3,95	3,79	3,95	3,61
Prozent	100	96	100	92



Kohlensäure und Azeton mit flüssiger Luft kühlt. Viele Stahlwerke verwenden jedoch Kokillen mit Rillen oder eingelegten Ringen, wodurch die Probestäbchen Kerben erhalten.

d) Beruhigung des Stahles im Löffel

Es war anzunehmen, daß der Wasserstoffgehalt der Probe durch die Beruhigung im Löffel verändert wird.

Die im Aluminium selbst enthaltenen Wasserstoffmengen werden zu vernachlässigen sein. Dagegen erscheint es nicht ausgeschlossen, daß durch die Temperatursteigerung bei der Desoxydation Wasserstoff

aus dem flüssigen Stahl entweicht. Diese Annahme wird durch Versuche von K. Saupe bestätigt (5), der mit steigenden Al-Zugaben abnehmende Wasserstoffgehalte feststellen konnte.

Eigene Versuche ergaben bei unberuhigten Stählen poröse Proben, die große Streuungen im Wasserstoffgehalt zeigten. Die weiteren Proben wurden daher mit Silizium beruhigt und Aluminium in abgestuften Gehalten zugesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 6 für verschiedene Kohlenstoffgehalte von 0,1 bis 1,2 % wiedergegeben. Die Wasserstoffgehalte der Probe ohne Aluminium-Zugabe wurden dabei gleich 100 % gesetzt. Es wurden nur gleichmäßige Streuungen festgestellt.

Eine Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt der untersuchten Schmelzen konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

e) Bestimmung von Wasserstoff

Die Bestimmung von Wasserstoff wurde durch eine Entgasung der Proben im Hochvakuum bei 650°C durchgeführt. Auf eine Trennung des Wasserstoffes

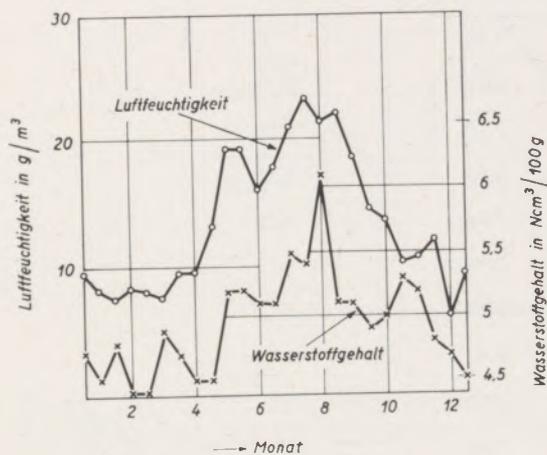


Abb. 7

Jahreszeitlicher Verlauf von Luftfeuchtigkeit und Wasserstoffgehalt der Pfannenprobe

von anderen Gasen wurde hierbei verzichtet, da das erhaltene Gas bei dieser Temperatur nach übereinstimmenden Angaben (6) — (10) zu mehr als 90% aus Wasserstoff besteht. Die Einzelheiten der Probenvorbereitung und Bestimmung wurden bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben (4).

3. Betriebsergebnisse

Bei basischen Schmelzen aus dem Lichtbogen- und SM-Ofen ist das Verhalten des Wasserstoffes vom Einschmelzen bis zum Block verfolgt worden. Die Stähle aus den 12- bzw. 18-t-Lichtbogenöfen wurden nach dem Aufbauverfahren mit zwei Schlacken erzeugt. Die mit Generatorgas und Öl beheizten SM-Öfen haben ein durchschnittliches Abstichgewicht von 30 t. Als Einflußgrößen für die Abgabe von Wasserstoff an die Schmelze kommen in erster Linie die Luftfeuchtigkeit, dann verrosteter Schrott, ölige Späne, Zusätze, wie Erz, Kalk und Flußmittel, Ferro-Legierungen, feuerfeste Stoffe und Kokillen-Anstrichmittel in Betracht. Aus dem Rost des Einsatzes als Eisen-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindung werden erhebliche Wassermengen frei, die jedoch während des Niederschmelzens weitestgehend verdampfen. Bei der Herstellung flockenempfindlicher Qualitäten besonders für Schmiedestücke, an die hohe qualitative Anforderungen gestellt werden, ist trotzdem auf die Schrottauswahl Rücksicht zu nehmen. Die Zusätze, und das gilt vor allem für den gebrannten Kalk, können erhebliche Mengen von Wasserstoff an die Schmelze abgeben.

Kalk hat je nach Lagerzeit schon im Anlieferungszustand bis zu 4% Wasser, beim Zerfallen sind 20% Wasser und mehr festgestellt worden. Eine aus der Kühlzone eines Hochleistungs-Kalkbrennofens entnommene Probe hatte z. B. einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,18% ergeben. Diese Menge entspricht etwa der eines mangelhaft geglühten Kalkes. In gasgefeuerten Vorwärmöfen werden bei Rotglut Feuchtigkeitsgehalte von wenigen Hundertstel Prozent erreicht. Diese Zahlen belegen eindringlich die Notwendigkeit, dem Zustand des gebrannten Kalkes vor der Zugabe in den Schmelzöfen besondere Bedeutung beizumessen. Dies gilt vornehmlich während der Des-

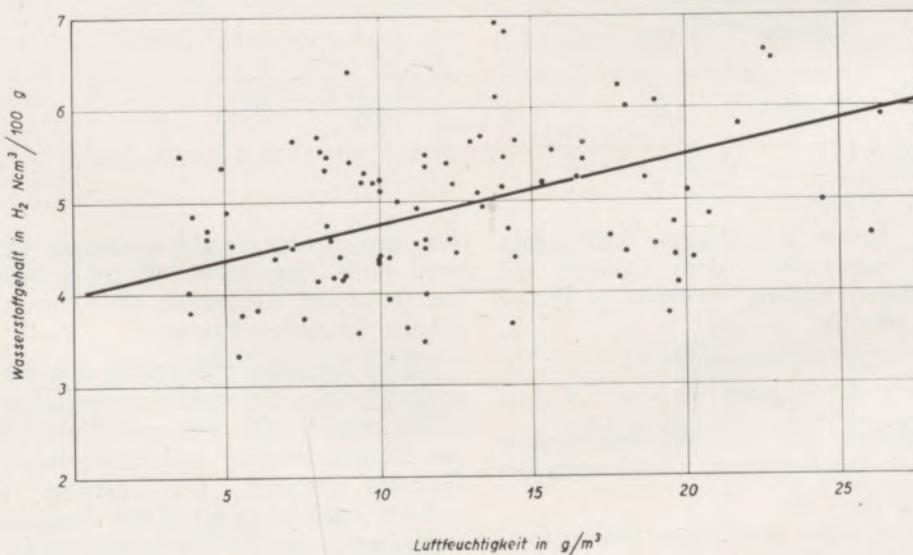


Abb. 8

Abhängigkeit der Wasserstoffgehalte von der Luftfeuchtigkeit
Werte von 100 Einschmelzproben aus dem SM-Ofen

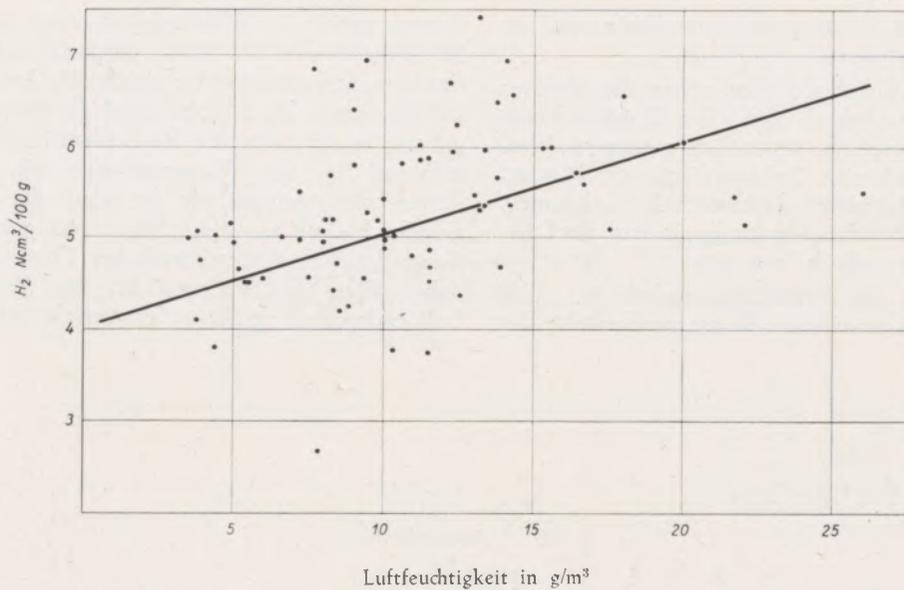


Abb. 9

Abhängigkeit der Wasserstoffgehalte von der Luftfeuchtigkeit
Werte von 100 Abstichproben aus dem SM-Ofen

oxydationsperiode im Lichtbogenofen, nach der eine Entgasung durch entweichendes CO nicht mehr möglich ist.

Für die Aufnahme von Wasserstoff aus der Feuchtigkeit können die Reaktionsgleichungen

$\text{H}_2\text{O} + \text{Fe} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{FeO}$ oder $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}$
angenommen werden. Dieser Vorgang wird, wie die Diffusion des Wasserstoffes in das Metall, mit steigender Temperatur erhöht.

Beim SM-Ofen kommt als Wasserstoffträger in erster Linie der Wasserdampf als Bestandteil der Ver-

brennungsgase in Betracht. Die Ofenatmosphäre enthält einmal den aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff-Verbindungen entstehenden Wasserdampf und die Feuchtigkeit aus der Verbrennungsluft und der angesaugten Falschluff. Bei einer möglichen Gleichgewichtseinstellung zwischen Metall, Schlacke und Atmosphäre wäre durch diesen Dampfzusatz ein enorm hoher Wasserstoffgehalt im Stahl zu erwarten. Gebremst wird diese Reaktion jedoch durch die Schlacke, welche die Wasserstoffübertragung verzögert. Dagegen können bei einem intensiven Kochvorgang Stahlspritzer von der wasserdampfhaltigen

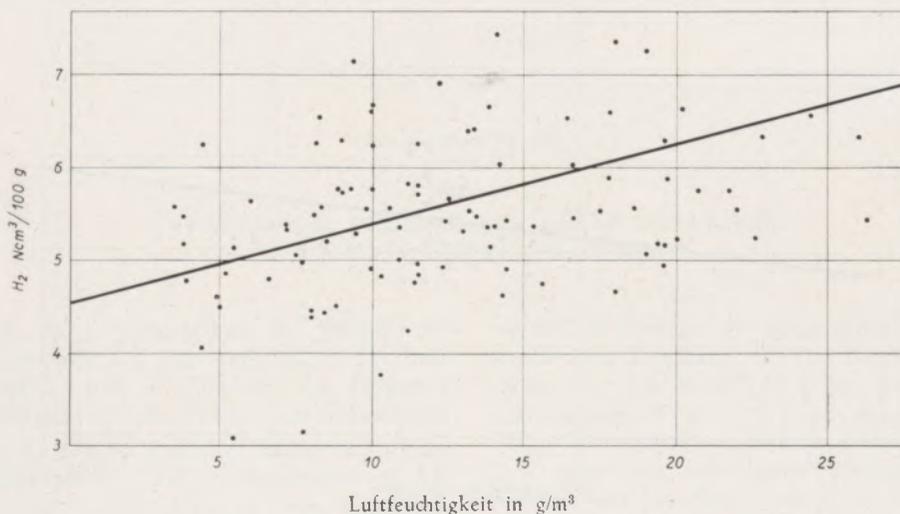


Abb. 10

Abhängigkeit der Wasserstoffgehalte von der Luftfeuchtigkeit
Werte von 100 Pfannenproben, SM-Stahl

Atmosphäre direkt Wasserstoff aufnehmen und an die Schmelze übertragen.

Beim basischen Lichtbogenofen gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten, jedoch mit der Einschränkung, daß die Ofenatmosphäre wesentlich geringere Wasserdampfgehalte aufweist. Dadurch liegen die Wasserstoffwerte von basischen Elektrostählen allgemein niedriger. Eine deutliche Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit bleibt jedoch bestehen.

In Abb. 7 ist der Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der durchschnittliche Wasserstoffgehalt der

Pfannenprobe in Abhängigkeit von der Jahreszeit für Elektro- und SM-Stähle dargestellt. Es wurden in feuchten Sommermonaten durch die hohe Luftfeuchtigkeit von z. B. 20 g/m³ und darüber Wasserstoffgehalte in der Schmelze bis 6 Ncm³/100 g gefunden, während in den Wintermonaten mit Luftfeuchtigkeiten von weniger als 10 g/m³ die Wasserstoffgehalte bis auf etwa 4,5 Ncm³/100 g absinken. Die Herstellung flockenempfindlicher Qualitäten bereitet daher allen Stahlwerkern in den Monaten hoher Luftfeuchtigkeit größere Schwierigkeiten.

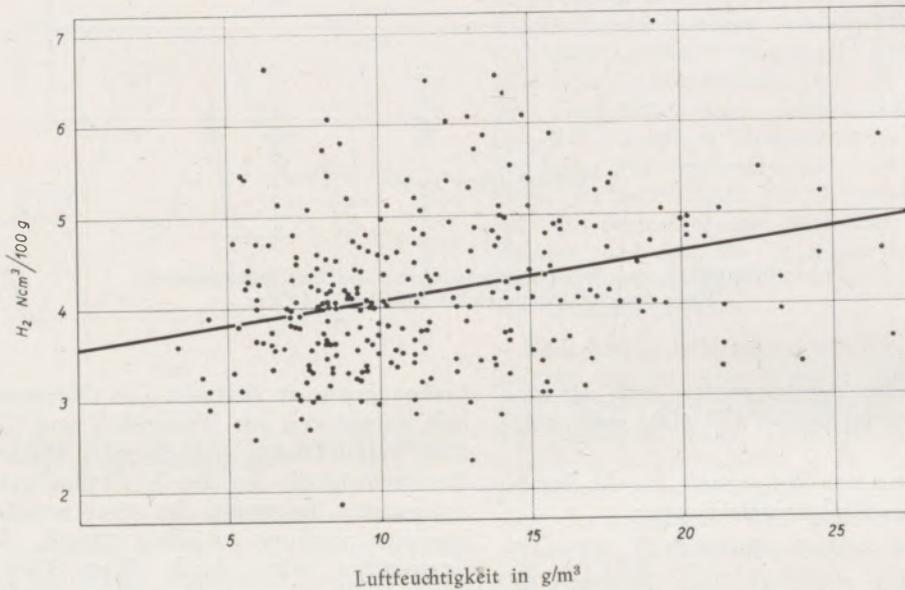


Abb. 11

Abhängigkeit der Wasserstoffgehalte von der Luftfeuchtigkeit
Werte von 250 Einschmelzproben aus dem Lichtbogenofen

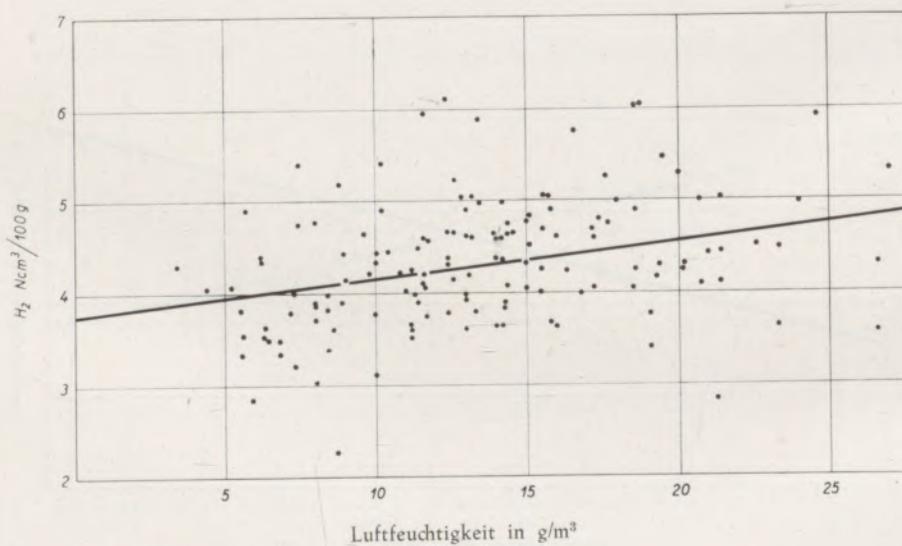


Abb. 12

Abhängigkeit der Wasserstoffgehalte von der Luftfeuchtigkeit
Werte von 250 Proben am Ende der Frischperiode aus dem
Lichtbogenofen

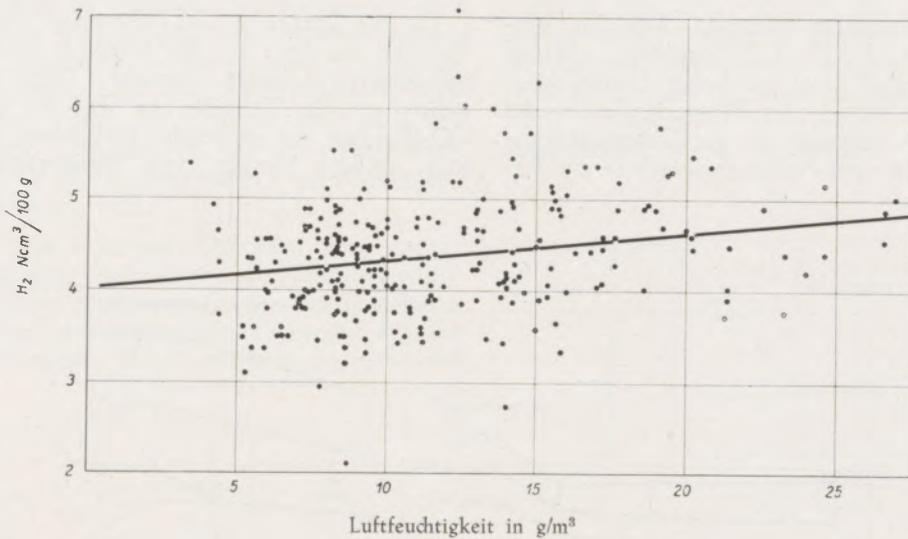


Abb. 13

Abhängigkeit der Wasserstoffgehalte von der Luftfeuchtigkeit
Werte von 250 Fertigproben aus dem Lichtbogenofen

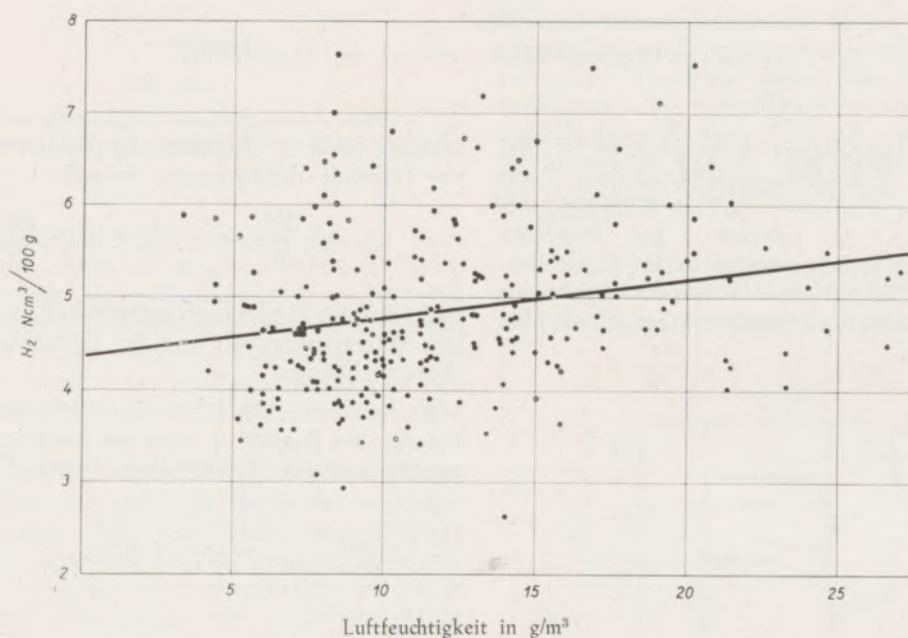


Abb. 14

Abhängigkeit der Wasserstoffgehalte von der Luftfeuchtigkeit
Werte von 250 Pfannenproben, Elektro Stahl

Die Abb. 8 bis 10 beschreiben die Wasserstoffgehalte mit zunehmender Luftfeuchtigkeit bei hundert Proben nach dem Verflüssigen des Einsatzes, vor dem Abstich und aus der Pfanne von SM-Stählen.

In den Abb. 11 bis 14 sind die Wasserstoffgehalte für je 250 Schmelzen aus dem Lichtbogenofen in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit beim Einschmelzen, am Ende der Oxydationsperiode, vor dem Abstich und in der Pfanne wiedergegeben.

Der Anstieg der Wasserstoffgehalte mit der Luftfeuchtigkeit ist wie zu erwarten beim Elektroofen

wesentlich geringer als beim SM-Ofen. Bei ersterem wurde eine Zunahme von $0,4 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$, bei letzterem von $0,9 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$ bei einer Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 10 g/m^3 festgestellt. Aus ähnlichen Messungen an Elektrostählen von J. H. Stoll (11) geht bei niedrigeren Wasserstoffgehalten ein Anstieg von $0,8 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$ für eine Feuchtigkeitszunahme von 10 g/m^3 hervor.

Aus den Kurven in Abb. 15 ist der mittlere Verlauf des Wasserstoffgehaltes während der Schmelzföhrung im Lichtbogen- und SM-Ofen für verschie-

dene Luftfechtigkeiten zu erkennen. Aus dem Vergleich geht hervor, daß im Lichtbogenofen während der Oxydationsperiode nur bei hoher Luftfeuchtigkeit ein geringer Abfall des Wasserstoffes in der Schmelze eintritt, während in der Desoxydationsperiode unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt ein An-

Für die Entgasung der Schmelzen durch die Entkohlung werden in der Literatur (12) (13) auch quantitative Angaben gemacht. Diese Gleichungen gehen von der Tatsache aus, daß die aufsteigenden CO-Bläschen mit steigender Entkohlungsgeschwindigkeit größere Mengen von Wasserstoff aufnehmen

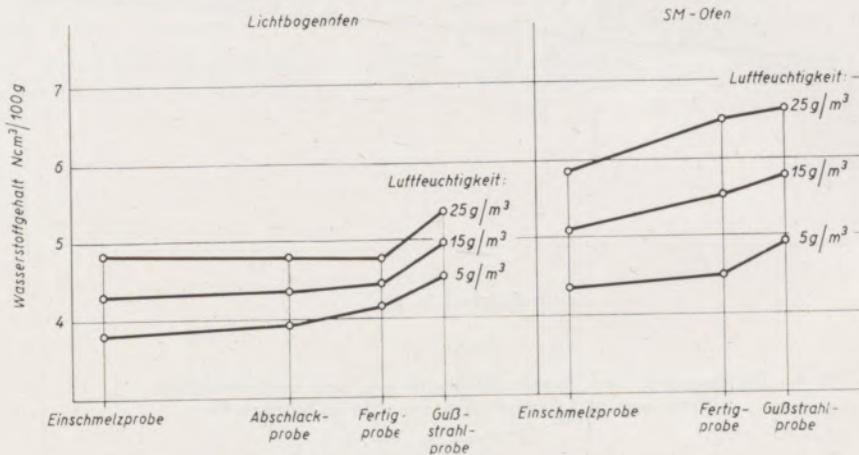


Abb. 15

Verlauf des Wasserstoffgehaltes während der Schmelzföhrung

stieg des Wasserstoffgehaltes zu beobachten ist. Bei einer mittleren Entkohlungsgeschwindigkeit von 0,25 % je Stunde war eine stärkere Abnahme des Wasserstoffgehaltes zu erwarten. Bei mehreren Schmelzen aus dem Lichtbogenofen ist bei dieser Entkohlungsgeschwindigkeit eine Wasserstoffabgabe bis zu 1,5 Ncm³ je 100 g und Stunde festgestellt worden (Abb. 16 bis 18).

können. Epstein, Chipman und Grant (12) entwickelten folgende differenzierte Formel:

$$-\frac{dH}{dt} = 4 \cdot 10^{-4} [H]^2 \frac{dC}{dt} \quad [1]$$

nach der die Entgasungsgeschwindigkeit vom jeweiligen Wasserstoffgehalt und der Entkohlungsgeschwindigkeit abhängt.

J. A. Verö (13) föhrt eine Näherungsformel an, bei der die Entgasung auch als Funktion vom Sättigungsgehalt des Wasserstoffes dargestellt wird:

$$\% C_{\text{Abbrand}} = \frac{[H_{\text{Sätt}}]^2}{1860} \left(\frac{1}{[H]_{\text{Ende}}} - \frac{1}{[H]_{\text{Anfang}}} \right) \quad [2]$$

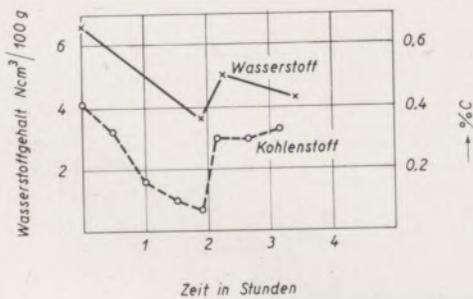


Abb. 16

Verlauf des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes während der Erschmelzung eines Mn-legierten Baustahles im Lichtbogenofen

Bei Schmelzen aus dem SM-Ofen wurde für Luftfechtigkeiten von 5 bis 25 g/m³ ein stetiger Wasserstoffanstieg festgestellt, der bei hohen Luftfechtigkeiten stärker hervortritt (Abb. 15). Da während des ganzen Schmelzverlaufes allgemein höhere Entkohlungsgeschwindigkeiten als im Lichtbogenofen vorliegen, ist damit schon eine stärkere Wasserstoffaufnahme bewiesen. In den Abb. 19 und 20 ist dies für zwei Schmelzen belegt..

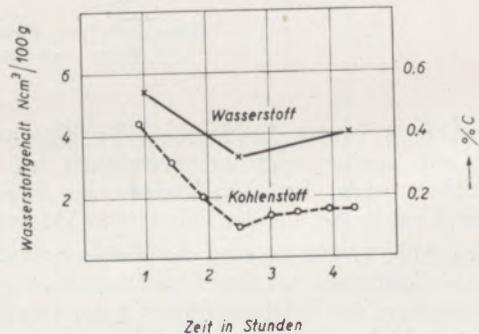


Abb. 17

Verlauf des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes während der Erschmelzung eines Cr-V-legierten Baustahles im Lichtbogenofen

Beide Gleichungen ergeben bei Entgasungszeiten von etwa einer Stunde eine beträchtliche Senkung des Wasserstoffgehaltes, wobei sie stark voneinander abweichen. Rechnet man mit diesen niedrigen Wasserstoffgehalten weiter, so entfernt man sich von den wirklichen Verhältnissen, da der Wasserstoffgehalt während der Erschmelzung wesentlich geringere Veränderungen zeigt.

Legt man einen kurzen Zeitraum von einigen Minuten zugrunde, nach denen die Endwasserstoffgehalte noch den Verhältnissen der Praxis entsprechen, so werden nach beiden Formulierungen ziemlich gut übereinstimmende Werte erhalten. So ergab sich

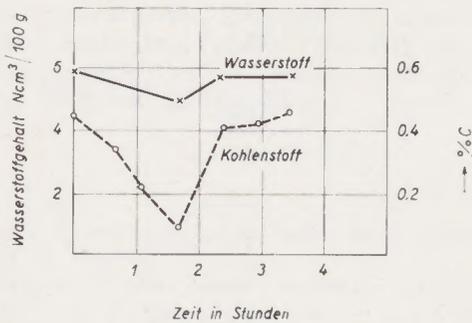


Abb. 18

Verlauf des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes während der Erschmelzung von Cr-Ni-Mo-Gesenkstahl im Lichtbogenofen

bei einem durchschnittlichen Wasserstoffgehalt beim Einschmelzen im Lichtbogenofen von 4,3 Ncm³/100 g bei einer Entkohlungsgeschwindigkeit von 0,25 ‰ C/h eine Entgasung von etwa 7 Ncm³/100 g·h. Beim SM-Ofen mit einem mittleren Einschmelzwert von 5,1 Ncm³/100 g und einer Frischgeschwindigkeit von 0,4 ‰ C/h wurde eine Wasserstoffabgabe von etwa 14 Ncm³/100 g·h erhalten.

Aus dem gegenüber diesen Werten praktisch gleichbleibenden Wasserstoffgehalt während der gesamten Erschmelzungsdauer würde eine ebenso hohe Wasserstoffaufnahme durch die Schlacke folgen. Diese erscheint beim SM-Ofen eher verständlich als beim Lichtbogenofen. Theoretisch wäre eine so starke Übertragung des Wasserstoffes über die Schlacke durchaus möglich, da in Schlacken sehr hohe Wasserstoffgehalte festgestellt wurden (14).

Betrachtet man aber die äußerst geringe Wasserstoffaufnahme während der Feinungsperiode, in der keine Wasserstoffabgabe mit dem entweichenden CO eintreten kann, so erscheinen die nach obigen Formeln errechneten Werte viel zu hoch.

In Tabelle 3 sind Wasserstoffgehalte von Ferrolegierungen, die in der Edelstahl-Schmelztechnik Verwendung finden, enthalten. Die erhaltenen Werte sind je nach Hersteller und Lagerzeit recht unterschiedlich.

Die feuerfesten Stoffe und Massen, wie Abstichrinne, Pfanne, Trichter, Untergußsteine usw. enthalten in den Porenräumen Feuchtigkeit und auch

chemisch gebundenes Wasser, die als Wasserstoff in flüssigen Stahl übergehen können. Aus Abb. 15 ist der ziemlich beträchtliche Anstieg des Wasserstoffgehaltes aus dem Feuchtigkeitsgehalt der keramischen Stoffe — besonders der Pfanne — zu ersehen. Die dargestellten Werte entsprechen der durchschnitt-

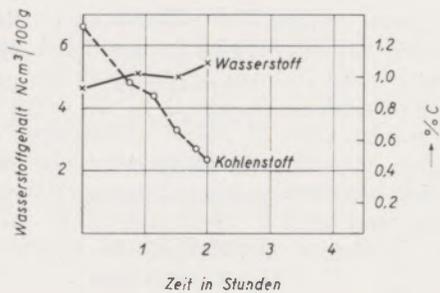


Abb. 19

Verlauf des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes während der Erschmelzung eines unlegierten Baustahles im SM-Ofen

lichen Wasserstoffaufnahme in der Pfanne. Bei neu zugestellten und nicht ausreichend geheizten Pfannen wurde ein Wasserstoffanstieg bis etwa 2 Ncm³/100 g beobachtet, der bei länger in Gebrauch stehenden verschlackten Pfannen bis auf wenige Zehntel gedrückt werden konnte. Auf diesen Umstand ist bei der Erzeugung flockenempfindlicher Stähle besonders zu achten.

Aus den angeführten Beispielen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß trotz sorgfältiger Beachtung aller im Schmelzprozeß verwendeten Roh- und Hilfs-

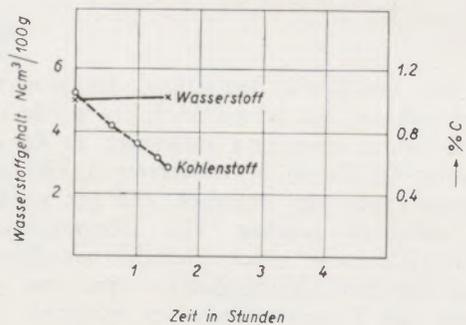


Abb. 20

Verlauf des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes während der Erschmelzung eines Cr-Ni-legierten Gesenkstahles im SM-Ofen

stoffe jedem Schmelzverfahren ein Wasserstoffgehalt anhaftet, der keine Sicherheit auf Flockenfreiheit im Werkstoff gewährleistet. Die Erkenntnis, daß durch Druckverminderung die Lösungsfähigkeit des Wasserstoffes in der Schmelze auf unschädliche Gehalte gesenkt werden kann, hat inzwischen im Vakuum-Schmelz- und -Gießverfahren praktische Anwendung

Tabelle 3
Wasserstoffgehalte von Ferro-Legierungen und Nichteisenmetallen

Bezeichnung	Durchschnittsanalyse	Lieferfirma	Mittl. Wasserstoffgehalt in Nem ³ /100 g
Ferro-Chrom	0,05 % C, 70 % Cr	A	4,0
Ferro-Chrom	0,05 % C, 70 % Cr	B	7,8
Ferro-Chrom	0,2 % C, 70 % Cr	A	4,0
Ferro-Chrom	1,5 % C, 70 % Cr	C	9,0
Mond-Nickel	mind. 99 % Ni	D	5,3
Kathoden-Nickel	mind. 99 % Ni	E	10,0
Ferro-Silicium	75 % Si	F	6,5
Calcium-Silicium	30 % Ca, 60 % Si	G	11,0
Ferro-Mangan	6 % C, 78 % Mn	H	16,0
Mangan affinée	1,6 % C, 86 % Mn	I	13,2
Ferro-Molybdän	71 % Mo		3,5
Aluminium	99 % Al		4,8

gefunden und Betriebsreife erlangt. Ihre Einführung in das Eisenhüttenwesen darf als Pionierarbeit ersten Ranges bezeichnet werden.

Wenn auch im Stahlwerk Kapfenberg die Schwierigkeiten durch Flocken durch betriebliche Maßnahmen von untergeordneter Bedeutung sind, so besteht in der Anwendung der Vakuum-Verfahren verständliches Interesse. So ist vorgesehen, eine Vakuum-Gießanlage nach dem Bochumer Verfahren

zu erstellen und im kommenden Jahr in Betrieb zu nehmen.

Bei dem vielseitigen Edelstahlprogramm soll der Einfluß der Vakuum-Behandlung auf die Primärkristallisation, Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, Verformbarkeit usw. nicht nur von großen Schmiedeblocken untersucht werden. Es wird Aufgabe einer späteren Arbeit sein, über diese Ergebnisse zu berichten.

Zusammenfassung

Für eine verlässliche Beurteilung des Wasserstoffgehaltes während des Schmelzverlaufes wurde vorerst die Probenahme eingehend untersucht. In der geteilten Kupfer-Kokille ist bei raschster Abkühlung der beruhigten Probe ein einfaches und gut wiederholbares Verfahren gegeben. Die Überwachung des Schmelzverlaufes an einer Vielzahl von Schmelzen aus dem basischen Lichtbogenofen ergab eine geringe Änderung des Wasserstoffgehaltes, während im SM-Ofen ein stetiger Anstieg festzustellen ist. Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit ist in beiden Fällen von

wesentlicher Bedeutung. Sorgfältige Trocknung aller Zusätze und feuerfesten Stoffe ist die unbedingte Voraussetzung gegen jedes weitere Ansteigen des Wasserstoffgehaltes. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen verbleiben im Stahl schädliche Wasserstoffgehalte, die nur durch langwierige und kostspielige Wärmebehandlung vermindert werden können. Für eine restlose Entfernung des Wasserstoffes kommt nur ein Schmelz- oder Gießverfahren unter Anwendung des Vakuums in Frage.

Summary

In order to make a reliable determination of the hydrogen content during the melting process, the method of sampling was thoroughly tested beforehand. In the divided copper mould, permitting the quickest cooling of the killed sample, a simple and easily repeated process is possible. The control of the melting process on the basis of a great number

of heats performed in the basic electric arc furnace revealed an insignificant variation of the hydrogen content, while in the open hearth furnace a constant increase can be observed. The influence of atmospheric humidity is in both cases of considerable importance. In order to eliminate any further increase of the hydrogen content, it is absolutely ne-

cessary carefully to dry all the fluxes and refractory materials. In spite of all precautions, there remains in the steel a harmful hydrogen content, which can be reduced only through an extensive and costly

heat treatment. A complete elimination of the hydrogen content can be obtained only through a melting or casting process under vacuum.

Résumé

L'examen préalable des échantillons prélevés permet la détermination exacte de la teneur en hydrogène. La coquille du cuivre en deux pièces permettant le refroidissement le plus rapide de l'échantillon calmé présente un procédé simple et facilement à répéter. Du contrôle de la marche du coulé d'un grand nombre de coulées du four à arc basique il en résultait seulement un changement insignifiant de la teneur en hydrogène, tandis que l'on en constatait une augmentation constante au four Martin. Dans tous les deux cas l'influence de l'humidité de l'air est d'une

importance considérable. Le séchage soigneux de toutes les additions et des réfractaires présente la condition indispensable d'éliminer toute augmentation ultérieure de la teneur en hydrogène. Malgré toutes les précautions prises il reste toujours dans l'acier des teneurs en hydrogène dont la diminution ne sera possible que par des traitements thermiques coûteux et de longue durée. L'hydrogène sera éliminé seulement en utilisant un procédé à vide de coulage.

Literaturverzeichnis

1. Bennek, H., H. Schenck und H. Müller; Stahl und Eisen 64 (1935), S. 321/331.
2. Sieverts, A., Z. Phys. Chemie 77 (1911), S. 591/613.
3. Sykes, C., H. H. Burton, C. C. Gegg, J. Iron Steel Inst. 156 (1947), S. 155/180, 157 (1947), S. 377/381, 158 (1948), S. 437/447.
4. Zitter, H., und H. Krainer, Archiv f. Eisenhüttenwesen 29 (1958), S. 401/410.
5. Vortrag in der 49. Vollsitzung des Chemikerausschusses des VDEh am 17. 4. 1958. Düsseldorf.
6. Spight, G. E., R. M. Cook, J. Iron Steel Inst. 160 (1948), S. 397/406.
7. Newell, W. C., J. Iron Steel Inst. 148 (1943), S. 278.
8. Newell, W. C., J. Iron Steel Inst. 141 (1940), S. 243.
9. Amberg, K., S. Kämpinge, Jernkont. Ann. 135 (1951), S. 177/184.
10. Keel, C. G., Schweizer Archiv 19 (1935), S. 153/168.
11. Stoll, J. H., J. Iron and Steel Inst. 191 (1959), S. 67/80.
12. Epstein, H., J. Chipman, N. J. Grant, J. of Metals 9 (1957), S. 605/608.
13. Verö, J. A., Neue Hütte 2 (1957), S. 605/606; Z. Metallkunde 35 (1943), S. 213.
14. Walsh, J. H., J. Chipman, T. B. King, N. J. Grant, Trans. Am. Inst. Mining and Metallur. Engrs. 194 (1956), S. 1568, s. a. ASTM Spec. Techn. Publ. 222 (1958), S. 12.

Über das Verhalten von SnO_2 bei hohen Temperaturen und über einige Systeme mit SnO_2

Von A. Dietzel und W. Poch

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(SnO_2 hat den großen Vorteil eines niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und einer hohen Wärmeleitfähigkeit; diese und andere wertvolle Eigenschaften veranlaßten eine genauere Untersuchung dieses Oxydes: als feuerfester Werkstoff stört vor allem die starke Verdampfung; mit der Ruff'schen Federwaagenmethode wurde die Sublimationstemperatur in N_2 zu 1670 °C gefunden, wobei es nach $\text{SnO}_{2\text{fest}} = \text{SnO}_{\text{gasf.}} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ verdampft; in O_2 -Atmosphäre oder aus festen Lösungen ist erwartungsgemäß die Sublimationstemperatur höher; Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen zeigen die Monomorphie von SnO_2 ; im System SnO_2 - ZrO_2 besteht bei 1500 °C zwischen 17 und 85 Mol-% SnO_2 eine Mischungslücke, es tritt keine Verbindungsbildung ein; aus dem Sinterverhalten von SnO_2 errechnet sich nach der Tammann'schen Beziehung F_{SnO_2} , etwa 2300 °C; der verzögernde bzw. beschleunigende Einfluß von Oxydzusätzen auf die Sinterung von SnO_2 wird näher behandelt; $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SnO}_2$ sind bis etwa 1800 °C stabil; vom System SnO_2 - TiO_2 - CaO werden die Phasenzusammensetzungen bei 1300 °C und 1600 °C sowie die Erweichungstemperaturen bis 1750 °C angegeben; CaO wirkt auf $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ entmischend.)

(SnO_2 has the great advantage of a low coefficient of expansion and of a high thermal conductivity; on account of these and other valuable properties, these oxides have been examined more thoroughly; due to the strong evaporation, the use of these oxides as refractory material is limited; by means of the spring balance method following Ruff, the sublimation temperature in N_2 was found at 1670° Centigrade, evaporating according to the equation: SnO_2 solid = SnO gaseous + $\frac{1}{2} \text{O}_2$; as expected, the sublimation temperature is higher in O_2 atmosphere or in solid solutions; x-ray photographs at high temperatures show the monomorphism of SnO_2 ; at 1500° a miscibility gap can be found in the system SnO_2 - ZrO_2 between 17 and 85 mol % SnO_2 ; the formation of a compound could not be proved; on account of the sintering behaviour of SnO_2 , F_{SnO_2} can be calculated with approx. 2300° according to the Tammann relation; the retarding and accelerating influence respectively of oxide additions on the sintering behaviour of SnO_2 is discussed; $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SnO}_2$ are stable up to 1800°; the phase diagram at 1300° and 1600° as well as the softening temperatures up to 1750° of the system SnO_2 - TiO_2 - CaO are indicated; CaO has an exsoluting effect on $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$.)

(SnO_2 possède le grand avantage d'un bas coefficient de dilatation et d'un coefficient élevé de conductibilité de chaleur; ces propriétés et autres caractéristiques importantes furent la cause d'un examen exact de ces oxydes; l'utilisation comme matériau réfractaire est limitée par la forte évaporation; à l'aide de la balance à ressort de Ruff, la température de sublimation dans N_2 fut trouvée à 1670 °C où il s'évapore après SnO_2 solide = SnO gazeux + $\frac{1}{2} \text{O}_2$; comme il était à supposer, la température de sublimation est plus élevée dans l'atmosphère de O_2 ou des solutions solides; des radiographies à température élevée montrent la monomorphie de SnO_2 ; dans le système SnO_2 - ZrO_2 il y a une lacune de miscibilité à 1500 °C entre 17 et 85 mol % SnO_2 , une formation d'un composé ne se présente pas; du comportement, des calcination de SnO_2 on calcule suivant la relation de Tammann F_{SnO_2} à environ 2300 °C; l'effet retardant ou activant des additions d'oxydes sur la calcination de SnO_2 est traité en détail; $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SnO}_2$ sont stables jusqu'à 1800 °C environ; les compositions des phases à 1300 °C et 1600 °C ainsi que les températures de ramollissement jusqu'à 1750 °C du système SnO_2 - TiO_2 - CaO sont indiquées; CaO décompose $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$.)

Einführung

SnO_2 diente früher in der Keramik nur als Trübungsmittel und in Verbindung mit Cr_2O_3 als Pink-Farbkörper für Glasuren. Im Laufe der letzten 20 Jahre wurden auch Keramiken auf SnO_2 -Basis hergestellt und deren Verwendung für Wannensteine, Häfen, Schmelzelektroden in der Glasindustrie sowie für Isolatoren und Dielektrika empfohlen (1) bis (7).

Vergleicht man die Eigenschaften von SnO_2 mit denen anderer keramischer Stoffe, so fällt vor allem der niedrige Ausdehnungskoeffizient und die sehr große Wärmeleitfähigkeit auf (vgl. Tab. I), die zusammen eine ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit ergeben.

SnO_2 besitzt ferner eine kleine, praktisch temperaturunabhängige Dielektrizitätskonstante von 11 bei 1 kHz und einen kleinen Verlustwinkel. Die elektrische Leitfähigkeit läßt sich durch entsprechende Zusätze in weiten Grenzen verändern (8). SnO_2 wird auch bei höheren Temperaturen weder von sauren noch von basischen Stoffen nennenswert angegriffen.

Tabelle I

Linearer Ausdehnungskoeffizient β und Wärmeleitfähigkeit λ keramischer Werkstoffe (nach H. Salmang — Keramik, 3. Aufl., Springer-Verlag 1954 und (8)).

	$\beta \cdot 10^6$ (20—900 °C)	λ [cal/sec · cm · °C]
SnO_2	5	0,07
Sintertonerde	8	0,06
ZrO_2 stab.	11,3	0,005
Porzellan	etwa 5,8	etwa 0,007
Schamotte	etwa 6	etwa 0,001

Die Verwendbarkeit von SnO_2 -Keramiken wird allerdings durch zwei Eigenschaften stark eingeschränkt: SnO_2 sublimiert merklich oberhalb 1500 °C und ist unter reduzierenden Bedingungen ab etwa 400 °C nicht mehr beständig.

Trotzdem erschien es lohnend, sich mit diesem Stoff näher zu befassen, da sein Verhalten bei hohen

Temperaturen verhältnismäßig wenig untersucht ist und über verschiedene Fragen noch Unklarheit herrscht.

Experimentelles

An Chemikalien wurden SnO_2 und TiO_2 rein, weiß der Firma E. Merck (Verunreinigung an Schwermetallsalzen = 0), im übrigen p. a. Merck-Substanzen verwendet. Zur Herstellung von Mischungen wurden die Ausgangsstoffe auf 0,1 % genau abgewogen und unter Alkoholzusatz in einer Achat-Kugelmühle vermahlen.

Für die Versuche bei hohen Temperaturen stand neben einem Tammann-Ofen der Firma Ruhstrat ein 1800°Rh -Rohröfen mit Temperaturregler der Firma Hereaus, Hanau, zur Verfügung. In Verbindung mit einem Ir/IrRh-Thermoelement war mit dem Rh-Ofen eine Temperaturkonstanz von $\pm 10^\circ\text{C}$ zu erzielen.

Die Röntgen-Pulverdiagramme wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem Zählrohrgoniometer mit Diagrammschreiber nach Berthold aufgenommen, die Ausdehnungskurven mit einem Leitz-Bollenrath-Dilatometer.

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes erfolgte bei kontinuierlich ansteigender Temperatur mit Hilfe einer Philips-Meßbrücke „Philiscop“. Dem Vergleichswiderstand war eine veränderliche Kapazität parallel geschaltet.

Zur Ermittlung des Dampfdruckes nach der Ruff'schen Methode wurde der Gewichtsverlust der Sub-

stanzen mit einer auf 1 mg genau anzeigenden Torsionswaage bestimmt.

Stäbchen für Sinterversuche wurden aus den Pulvern mit einem Druck von 250 kg/cm^2 gepreßt.

Kristallform von SnO_2

In der kristallographischen Literatur wird nur eine tetragonale Modifikation von SnO_2 , Cassiterit (Rutiltyp), beschrieben. An anderer Stelle (9) (10) (11) findet man Angaben über zwei weitere, stabile Modifikationen. Die Umwandlungstemperaturen sollen bei 430°C und 540°C liegen.

Zur Nachprüfung der unterschiedlichen Feststellungen wurde reines, geglähtes SnO_2 3 h bei 350 , 400 , 480 , 600 und 1000°C auf dem heizbaren Präparatträger eines Zählrohrgoniometers (12) getempert und bei jeder dieser Temperaturen das Pulverdiagramm aufgenommen. Diese Diagramme, sowie das einer von 1500°C abgeschreckten Probe sind untereinander identisch, die Interferenzen stimmen mit den für die tetragonale Form berechneten überein.

Die im Bereich zwischen 20 und 900°C aufgenommene Ausdehnungskurve liefert ebenfalls keinen Hinweis auf Kristallumwandlungen.

Von SnO_2 ist demnach, zumindest im untersuchten Temperaturgebiet und bei Normaldruck, nur die tetragonale Form beständig.

Sublimation von SnO_2

1500°C wird allgemein als die Temperatur angegeben, oberhalb der SnO_2 sublimiert. Nach H. Spindler (13) verdampft SnO_2 unter einem Druck von 200 at (Luft) bei 2000°C , eine exakte Angabe über den Dampfdruck macht E. Feiser (14), der ihn bei 1400°C zu 0,2 Torr bestimmte.

Es lag nahe, daß sich SnO_2 wie SiO_2 und GeO_2 über das Me(II)-Oxyd verflüchtigt, daß für den Dampfdruck also das Ausmaß der Dissoziation $\text{MeO}_{2f} \rightarrow \text{MeO}_g + \frac{1}{2}\text{O}_2$ bestimmend ist. Ob SnO_2 nach diesem Schema sublimiert, sollte die Berechnung der molaren freien Enthalpie ΔG dieser Reaktion zwischen 1100 und 1700°C ergeben. Es wurden hierzu die in der Literatur (9) (15) bis (19) zu findenden thermodynamischen Daten benutzt. Wegen der Ungenauigkeit verschiedener C_p -Werte bei höheren Temperaturen, der Verwendung einiger geschätzter Größen (geschätzt wurde: $C_{p, \text{SnO}_{fl}}$ zu 15 cal , C_{p, SnO_g} zu 8 cal ; $dH_{\text{SnO}_{fl} \rightarrow fl}$ wurde nach der Näherung von Richardson berechnet) und gewisser Vernachlässigungen in der Rechnung ist nur ein annähernd genaues Ergebnis zu erwarten. In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit der in dG_{vor} und $dG_{\text{nach Diss.}}$ aufgeteilten dG -Werte dargestellt. Es ergibt sich, daß bei etwa 1750°C ΔG der Reaktion $\text{SnO}_{2f} = \text{SnO}_g + \frac{1}{2}\text{O}_2$ gleich Null ist (Schnittpunkt der Kurven II und III). Oberhalb 1750°C liegt unter Standardbedingungen das Gleichgewicht praktisch völlig auf Seiten der Dissoziation. Es ist also wahrscheinlich, daß die Sublimation wie angenommen über SnO_g erfolgt.

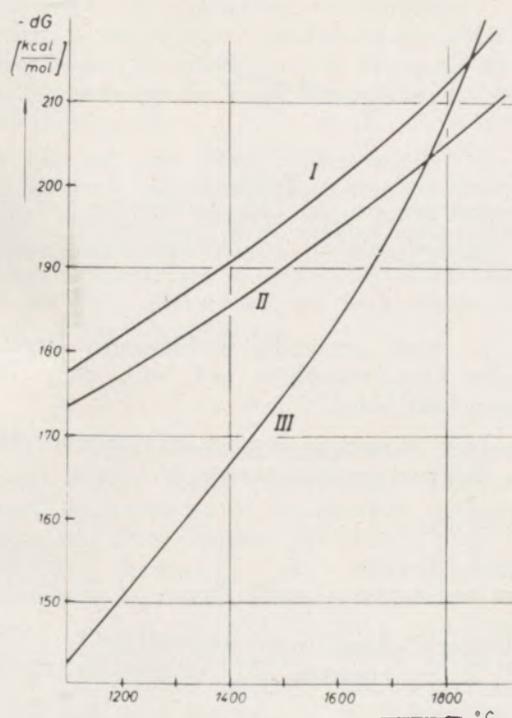


Abb. 1

Temperaturabhängigkeit der molaren freien Enthalpie von SnO_2 in fester Lösung, $\gamma = 0,5$ (I), SnO_2 rein (II) und $\text{SnO}_g + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (III)

Bringt man SnO_2 in feste Lösung, so muß der SnO_2 -Dissoziationsdruck kleiner sein als von reinem SnO_2 ($dG_{\text{SnO}_2, f. \text{Lsg.}} = dG_{\text{SnO}_2, \text{rein}} + RT \ln \gamma_{\text{SnO}_2}$, $\gamma =$ Molenbruch von SnO_2 ; ΔG wird positiver). In Abb. 1 sind die dG -Werte für SnO_2 in fester Lösung, $\gamma = 0,5$ für den Fall der idealen Mischung eingetragen (Kurve I). Man sieht, daß durch Mischkristallbildung im Verhältnis 1 : 1 die Gleichgewichtstemperatur um rund 100°C hinaufgesetzt wird (Schnittpunkt der Kurven I und III).

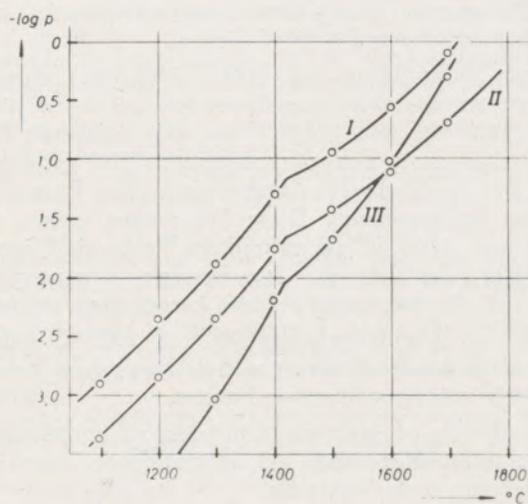


Abb. 2

Berechnete Dissoziationsdrücke (in at) von SnO_2 rein (I) und SnO_2 in fester Lösung, $\gamma = 0,5$ (II) unter dem eigenen Dampfdruck, sowie von SnO_2 rein in O_2 -Atmosphäre (III). Die Knickpunkte der Kurven sind bedingt durch $K_p \text{SnO} = 1420^\circ\text{C}$

Aus der Beziehung $\Delta G = -RT \ln K_p$ wurde der Dissoziationsdruck ($p_{\text{SnO}} + p_{\text{O}_2}$) von reinem SnO_2 in ein Vakuum (bzw. angenähert in inerte Atmosphäre) und in Sauerstoff-Atmosphäre, sowie von SnO_2 f. Lsg., $\gamma = 0,5$ in inerte Atmosphäre berechnet. Die berechneten Dampfdrücke sind in Abb. 2 aufgezeichnet. SnO_2 würde demnach in inerte und in O_2 -Atmosphäre einen Dissoziationsdruck von 1 at bei etwa 1720°C , SnO_2 f. Lsg., $\gamma = 0,5$ in inerte Atmosphäre 1 at erst bei etwa 1820°C erreichen.

Die Berechnung des Dissoziationsdruckes in O_2 -Atmosphäre erfolgte für ein System, in dem $p_{\text{SnO}} + p_{\text{O}_2} = 1$ at ist. Um mit der Verdampfung in inerte Atmosphäre ($p_{\text{Diss}} = p_{\text{SnO}} + p_{\text{O}_2}$) vergleichbare Werte zu erhalten, wurde gemäß der Reaktionsgleichung $p_{\text{Diss}} = 3/2 p_{\text{SnO}}$ gesetzt. Aus dem Einmünden von Kurve III in I wäre zu schließen, daß mit steigender Temperatur der Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf die Sublimation immer geringer wird. Die Verhältnisse beim Erhitzen von SnO_2 in verschiedenen Atmosphären entsprechen dem aber nicht, siehe weiter unten.

Um die Rechenergebnisse auf ihre Übereinstimmung mit den tatsächlichen Gegebenheiten zu prüfen, wurden mit Hilfe der Ruff'schen Federwaagenmethode (16) (20) die Temperatur bestimmt, bei der

SnO_2 in N_2 - und O_2 -Atmosphäre und SnO_2 - TiO_2 -Mischkristalle 1 : 1 in N_2 -Atmosphäre den Dampfdruck von 1 at erreichen. Dazu wurden zylindrische Proben an einem Sinterkorundstab in einem 1800°C -Rh-Ofen eingehängt, der Ofen weitgehend abgedichtet und mit N_2 bzw. O_2 gespült (20 l/h). Gemessen wurde der Gewichtsverlust beim gleichförmigen, langsamen ($3^\circ/\text{min}$) Aufheizen. Zur Auswertung wird der Gewichtsverlust gegen die Temperatur aufgetragen (siehe Abb. 3). Aus der Abbildung geht hervor, wie die Temperatur ermittelt wird, bei der der Dampfdruck der Probe gleich dem herrschenden Außendruck ist. Da aus versuchstechnischen Gründen die Substanz, abweichend von der üblichen Versuchsanordnung, nicht in einem abgedeckten Tiegel erhitzt wurde, sind zu den gefundenen Temperaturen noch 40° zu addieren (Korrektur bestimmt durch einmalige Messung der Sublimationstemperatur von

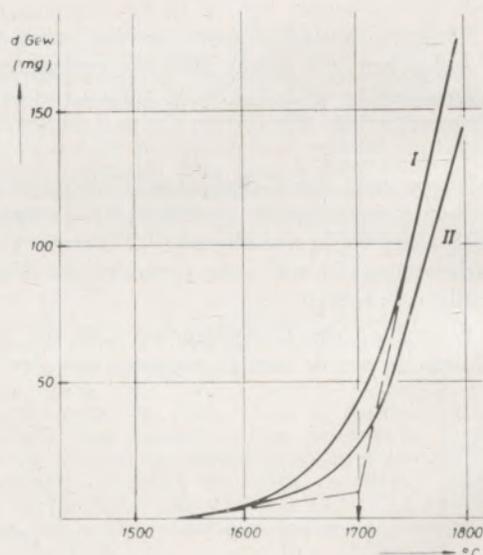


Abb. 3

Gewichtsverlust von $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ -Mischkristallen 1 : 1 beim kontinuierlichen Aufheizen in N_2 -Atmosphäre. I = Probe großer Oberfläche, II = Probe kleiner Oberfläche

SnO_2 in einem fast völlig geschlossenen Tiegel bei ruhender Luft-Atmosphäre und SnO_2 ohne Tiegel in strömender Luft).

Aus den Messungen ergaben sich folgende korrigierte Sublimationstemperaturen ($p_{\text{Diss}} = 1$ at):

SnO_2 in N_2	= 1660°C
SnO_2 in O_2	= 1730°C
SnO_2 f. Lsg. mit TiO_2 , $\gamma = 0,5$ in N_2	= 1740°C *

Erhöhter O_2 -Druck setzt, wie nach $\text{SnO}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}_g + \frac{1}{2} \text{O}_2$ zu erwarten, die Sublimationstemperatur

*) Die $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ -Proben verarmen im Laufe des Versuches an der Oberfläche an SnO_2 , die Sublimationstemperatur wird also zu niedrig gefunden, da der steile Kurvenanstieg (Abb. 3) im Verhältnis zu flach liegt. Der Dampfdruck von TiO_2 ist bei diesen Temperaturen noch zu vernachlässigen.

herauf. Die experimentell gefundenen Sublimationstemperaturen stimmen mit den berechneten größenmäßig überein. Es dürfte somit nachgewiesen sein, daß die Verdampfung von SnO_2 über SnO_g erfolgt.

Erwähnt sei, daß nach L. Brewer (18) SnO_2 zu den Oxyden mit engem Homogenitätsbereich gehört, der Dampfdruck bei gegebener Atmosphäre also allein von der Temperatur abhängt.

Feste Lösungen von SnO_2

Wegen der dampfdruckerniedrigenden Wirkung der Mischkristallbildung interessieren hier SnO_2 -Mischreihen mit Oxyden, die bis etwa 1800°C stabil sind. Als Lösungspartner kommen TiO_2 und ZrO_2 in Frage.

a) Mischreihe SnO_2 — TiO_2

Dieses System hat N. N. Padurow (21) eingehend untersucht: Bei 900°C erstreckt sich eine Mischungslücke von 17 bis 83 Mol % SnO_2 , völlige Mischbarkeit besteht über 1350°C ; die Gitterkonstanten ändern sich linear mit der Zusammensetzung. Eigene röntgenographische Untersuchungen an abgeschreckten Proben (Guinier-Pulveraufnahmen) stimmen mit den Ergebnissen von N. N. Padurow überein, wenn die Proben bis zu 100 h getempert wurden* (selbst nach 50-stündigem Tempern bei 1450°C waren manchmal noch zwei Phasen nachzuweisen). Die letzten Reflexe konnten wegen der zur 1:1-Mischung von beiden Seiten hin zunehmenden Linienverbreiterung (Spannungseffekt) nicht vermessen werden.

Die von L. W. Coughanour u. Mitarbeiter (7) mitgeteilten a- und c-Werte weichen im mittleren Konzentrationsbereich etwas von der Linearität ab, was wahrscheinlich auf zu kurze Temperung der Proben zurückzuführen ist.

Es fiel auf, daß selbst Proben mit 80 % TiO_2 nicht die durch Sauerstoffabgabe hervorgerufene graubraune Verfärbung zeigten, wie 100 % TiO_2 bei gleicher Wärmebehandlung. Die Neigung, bei höheren Temperaturen in niedere Oxyde zu zerfallen wird bei TiO_2 ebenso wie bei SnO_2 durch Mischkristallbildung abgeschwächt.

b) Mischreihe SnO_2 — ZrO_2

SnO_2 — ZrO_2 -Proben wechselnder Zusammensetzung wurden durch mehrmaliges Sintern bei 1300°C (insgesamt 50 h), Abschrecken, Zerkleinern, Pressen, schließlich Tempern bei 1500°C (10 h) und Abschrecken hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung ergab eine Mischungslücke bei 1500°C zwischen 17 und 85 Mol % SnO_2 . 30-stündiges Tempern einzelner Proben bei 1500°C führte praktisch zu dem gleichen Ergebnis. Obwohl anzunehmen ist, daß nach 30 h bei 1500°C der Gleichgewichts-

zustand wenigstens annähernd erreicht ist, fand L. Stöcker (22) bei der wesentlich tieferen Temperatur von 1300°C eine größere gegenseitige Löslichkeit; als Ausgangsmaterial diente ihm gemeinsam gefällte SnO_2 — ZrO_2 -Hydrate.

Übereinstimmend mit der Feldstärken-Theorie von A. Dietzel (23) konnte keine Verbindungsbildung zwischen SnO_2 und ZrO_2 festgestellt werden.

Die Umwandlungstemperatur ZrO_2 monoklin \rightleftharpoons tetragonal wird durch den SnO_2 -Zusatz nicht wesentlich verschoben. Dies steht in Einklang mit der von A. Dietzel und H. Tober (24) gefundenen Gesetzmäßigkeit, daß nur solche Oxyde die Umwandlung beeinflussen, deren ionogener Bindungsanteil von dem des ZrO_2 verschieden ist. Diese Differenz beträgt zwischen SnO_2 und ZrO_2 nur etwa 2 % (25). Wie bei reinem ZrO_2 läßt sich auch die tetragonale Form der ZrO_2 -reichen Mischungen nicht abschrecken.

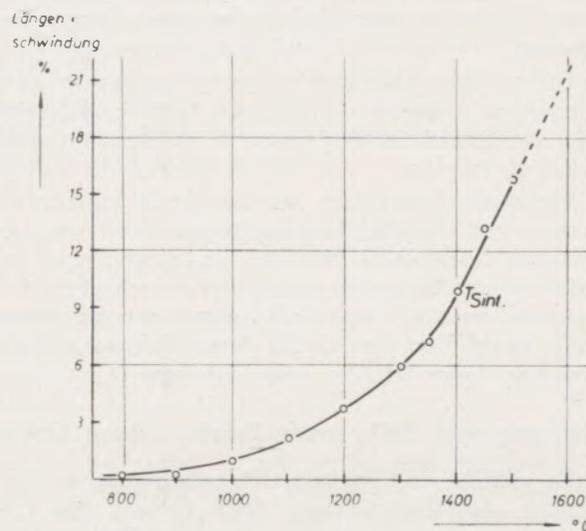


Abb. 4

Abhängigkeit der SnO_2 -Schwindung von der Sintertemperatur. Sinterzeit = 6 h

Sinterverhalten und Abschätzen des hypothetischen Schmelzpunktes von SnO_2

Zur Kennzeichnung des Sinterverhaltens von SnO_2 wurde die Temperaturabhängigkeit der Schwindung bestimmt (Abb. 4). Die Herstellung dichter Körper aus reinem SnO_2 gelang nicht. Es müßte dazu die Schwindung der untersuchten Proben etwa 20 % betragen. Bei einer Sinterzeit von 6 h extrapoliert sich aus der Schwindungskurve eine zugehörige Brenntemperatur von 1600°C . Nach oben ist aber die Erhitzung wegen der beginnenden Sublimation auf 1400°C begrenzt. Bei dieser Temperatur sind zum Erzielen eines dichten Scherbens extrem lange Brennzeiten notwendig, da die Zeit-Temperaturabhängigkeit der Schwindung logarithmisch ist.

Platzwechselreaktionen und damit Sinterung setzen in dem Temperaturbereich ein, von dem ab das

*) Herrn Prof. Dr. N. N. Padurow sei für seine Hinweise bestens gedankt.

Verhältnis $\Delta l/\Delta T$ (l = Schwindung) einen konstanten Wert annimmt (26). Für SnO_2 liegt diese Temperatur bei rund 1400°C (Abb. 4).

Nach G. Tammann (27) ist das Verhältnis T_{Sint}/T_F (in $^\circ\text{K}$) für Oxyde ungefähr = 0,6. Aus dieser Beziehung läßt sich der wegen der Sublimation unter normalen Bedingungen nicht erreichbare Schmelzpunkt von SnO_2 abschätzen. Aus Literaturangaben (28) wurde zunächst für verschiedene Oxyde das Verhältnis T_{Sint}/T_F gebildet. Ordnet man SnO_2 entsprechend seiner Kationenwertigkeit, seinem Ionenradius und Gittertyp in diese Reihe ein, so erhält man als Tammann'sche Konstante 0,65. Aus T_{Sint} und diesem Wert errechnet sich der ungefähre, hypothetische Schmelzpunkt von $\text{SnO}_2 = 2300^\circ\text{C}$.

G. Wagner und H. Binder (29) nehmen bei ihrer orientierenden Berechnung des Schmelzpunktes von BaSnO_3 aus abgeschwächten Modellen $F_{\text{SnO}_2} = 2000^\circ\text{C}$ an. Der Umrechnungsfaktor Modell-Original würde sich bei Verwendung von $F_{\text{SnO}_2} = 2300^\circ\text{C}$ den übrigen in ihrer Arbeit benutzten besser angleichen.

Die in dem Tabellenwerk von A. Glassner (15) gemachten Angaben — $F_{\text{SnO}_2} = 1500^\circ\text{C}$, Schmelz SnO_2 zwischen 1500 und 2200°C — konnten nicht bestätigt werden.

Platzwechselreaktionen werden durch Ionendeformation und Gitterfehlbau begünstigt (30). Aus dem geringen Unterschied zwischen berechneter und experimenteller Gitterenergie (31) ist zu schließen, daß Ionendeformation bei SnO_2 eine untergeordnete Rolle spielt. Den Einfluß des Gitterfehlbaues auf die Sinterung behandelt der nächste Abschnitt.

Sinterung von SnO_2 unter Zusatz anderer Oxyde

Da SnO_2 ein Elektronenüberschußleiter ist (9), kommt eine Gitterstörung durch Bildung von O_2^- -Lücken in Betracht, analog den Verhältnissen bei TiO_2 . Nach der schematischen Darstellung des Ineinandergreifens von Gitterfehlbau, Ionentransport

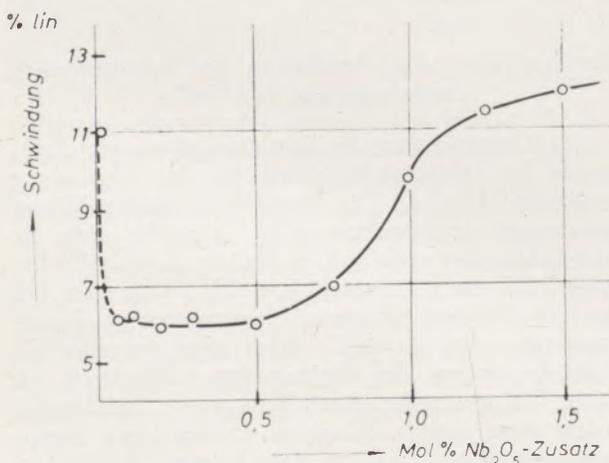
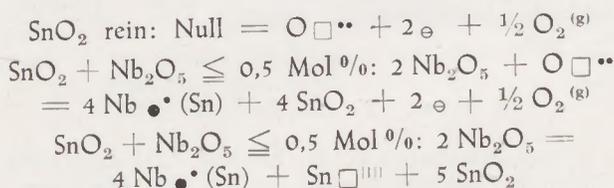


Abb. 5

Einfluß von Nb_2O_5 auf die Brennschwindigkeit von SnO_2 . Sinterung 6 h bei 1400°C

und Sinterung von W. A. Weyl (30) wird eine solche Gitterstörung durch Zusatz eines Oxydes mit einem höherwertigen Kation ausgeglichen: $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Me}^{5+} = 3(\text{Sn}, \text{Me})^{4+}$. Die O^{2-} -Leerstellen werden aufgefüllt und dadurch die Sinterung verzögert. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, lassen sich auch in diesem Falle die Weyl'schen Vorstellungen experimentell bestätigen. Bereits ein Zusatz von 0,05 Mol % Nb_2O_5 zu SnO_2 drückt die Schwindung von 11 auf 6,3 % herunter. Nb_2O_5 in Mengen über 0,5 % beschleunigt die Sinterung wieder, möglicherweise durch Bildung von Lücken im Kationenteilgitter. Die Verhältnisse in den verschiedenen Konzentrationsbereichen wären so zu formulieren*:



Umgekehrt müssen durch Einführung von Oxyden mit Kationen niedrigerer Wertigkeit O^{2-} -Lücken geschaffen werden, welche die Platzwechselvorgänge begünstigen: $\text{MeO} = \text{Me} \bullet (\text{Sn}) + \text{O}\square^{\bullet\bullet} + \text{SnO}_2$. Tatsächlich läßt sich nach dem Verfahren der Corning-Glass-Works (5) die Sinterzeit für SnO_2 durch Zusatz von 0,5-2 Gew. % CuO , ZnO , MnO , Fe_2O_3 , NiO oder CoO auf 1-2 h bei 1400°C herabsetzen. Eigene Versuche ergaben, daß gleiche Mengen dieser Zusatzoxyde (0,1 Mol %) Sinterung 2 h bei 1400°C die Sinterung recht unterschiedlich beschleunigen. Am wirksamsten erwies sich CuO , vermutlich wegen seines Übergangs in Cu_2O bei 1100°C . Bei der Konzentration von 0,1 Mol % ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Löslichkeitsgrenze bei 1400°C noch in keinem Fall überschritten.

Für den Vorgang der Sinterbeschleunigung ist das Polarisationsvermögen der Me(II) -Ionen von Bedeutung. Die „Katalysatoren“ sind ausnahmslos Oxyde von Übergangselementen. Als stark polarisierende und deformierende Ionen werden sie leichter in ein Gitter eingebaut, in das sie der Größe und Ladung nach eigentlich nicht passen (30). Diese Ionen bewirken neben der Bildung von O^{2-} -Lücken eine Verschiebung der Elektronenhülle des Sauerstoffions in der Gruppierung $\text{Me}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Sn}^{4+}$ vom Sn^{4+} weg. Dadurch wird die Bindungsfestigkeit zwischen Sn^{4+} und O^{2-} verringert und der Platzwechsel des Sn^{4+} -Ions erleichtert. Mit dieser Vorstellung läßt sich die unterschiedliche Wirksamkeit der Zusatzoxyde erklären.

Im fraglichen Konzentrationsbereich ist röntgenographisch kein Unterschied zwischen reinem SnO_2 und $\text{SnO}_2 + \text{MeO}$, beides von 1400°C abgeschreckt, festzustellen.

* Vgl. dazu K. Hauffe „Reaktionen in und an festen Stoffen“, Springer-Verlag 1955.

\square = Gitterleerstelle, $\bullet(X)$ = besetzter Gitterplatz von X, \ominus = positive Ladung, \ominus = negative Ladung.

Leitfähigkeitsmessungen an $\text{SnO}_2 + \text{NiO}$

Es war zu erwarten, daß die elektrische Leitfähigkeit auf den Einbau von MeO in das SnO_2 -Gitter deutlich ansprechen wird und sich der Verlauf isothermer Leitfähigkeits - Konzentrations - Kurven beim Erreichen der Sättigungskonzentration charak-

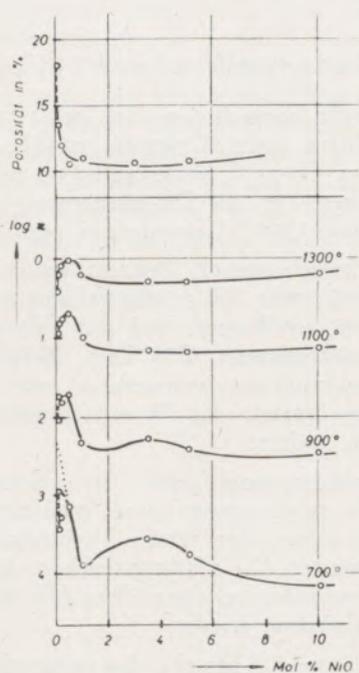


Abb. 6

Porosität und spez. elektrische Leitfähigkeit κ von $\text{SnO}_2 + \text{NiO}$

teristisch ändert. Die in SnO_2 nach $\text{Null} = \text{O} \square \square + 2 \ominus + \frac{1}{2} \text{O}_2^{(g)}$ gegebene Elektronenüberschubleitung wird durch MeO -Zusatz kompensiert nach $\text{MeO} + 2 \ominus + \frac{1}{2} \text{O}_2^{(g)} = \text{Me} \bullet (\text{Sn}) + \text{SnO}_2$, die Leitfähigkeit muß also kleiner werden. Als Zusatzoxyd wurde NiO gewählt.

Die Proben für die Leitfähigkeitsmessungen wurden folgendermaßen hergestellt: $\text{SnO}_2 + \text{NiO}$ wurden naß vermahlen, getrocknet, gepreßt, 10 h bei 1300 °C gesintert, zerkleinert, gemahlen, gepreßt, erneut gesintert usw., der Arbeitsgang wurde 3mal wiederholt. Die gesamte Sinterung betrug 40 h bei 1300 °C und 10 h bei 1400 °C. Die Porosität der fertig gebrannten Proben wurde bestimmt. Aus ihnen wurden kleine Quader herausgeschliffen, deren Seitenlängen genau ausgemessen waren. Durch zweimaliges Bestreichen und Einbrennen einer Pt-Paste wurden zwei gegenüberliegende Kontaktflächen geschaffen. Die Leitfähigkeits-Meßanordnung war ähnlich der von J. Hensler und R. Henry (32) beschrieben. Bestimmt wurde der Widerstand jeder Probe zwischen 200 und 1300 °C. Die gemessenen Leitfähigkeiten waren ab etwa 550 °C reproduzierbar (Gleichgewichtseinstellung). Wegen der unterschiedlichen scheinbaren Dichten der Proben, die zwischen 5,3 und 5,8 lagen, wurden die gemessenen Leit-

fähigkeiten auf einen Körper mit der Dichte von $\text{SnO}_2 = 7$ umgerechnet (Dichte $\text{NiO} = 6,8$). Die für Abb. 6 verwendeten Werte sind das Mittel aus jeweils 3 Messungen an 3 verschiedenen Proben der gleichen Zusammensetzung, die maximale Abweichung betrug 15 %.

Wie erwartet, sinkt die Leitfähigkeit, allerdings erst ab 0,5 % NiO . Unerwartet ist der Anstieg zwischen 0 und 0,5 %. Es ist dies gerade der Bereich, in dem die Porosität sehr stark abnimmt (Abb. 6). Offenbar überlagert sich dieser Effekt, nämlich die Verbesserung des Kontaktes zwischen den einzelnen Kriställchen dem Effekt der Widerstandsänderung durch Einbau von NiO . Wenn es gelänge, reines SnO_2 ebenso dicht zu sintern wie die NiO -haltigen Präparate, würden die Kurven wohl entsprechend der punktierten Verlängerung, wie beispielsweise an der 700 °C-Kurve eingezeichnet, verlaufen.

Nach dem oben Gesagten wäre bei rund 1 % die Sättigungsgrenze an NiO erreicht. Diese Konzentration stimmt etwa mit der für die Sinterbeschleunigung als optimal angegebenen überein (5). Oberhalb 1 % NiO gehen die Kurven in Parallelen zur Abszisse über. Dem Einbau $\text{MeO} = \text{Me} \bullet (\text{Sn}) + \text{O} \square \square + \text{SnO}_2$ muß dabei eine leitfähigkeitserhöhende Wirkung zugeschrieben werden.

System $\text{SnO}_2 - \text{CaO}$

Die Verhältnisse liegen in diesem System mit dem Oxyd des Hauptreihenelementes Ca anders als bei der Kombination SnO_2 -Übergangselementoxyd. Zwischen SnO_2 und CaO tritt Verbindungsbildung ein: CaSnO_3 (CS) und $2 \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ (C_2S) (33) (7), auch verschlechtert ein CaO -Zusatz die Sinterung von SnO_2 . Bei 1400 °C gebrannte und abgeschreckte SnO_2 - CaO -Mischungen wechselnder Zusammensetzung zeigten bei der röntgenographischen Untersuchung nur die Reflexe der reinen Oxyde und Verbindungen, es besteht keine Löslichkeit.

Ein Versuch, CS in einer oxydierenden $\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flamme zu schmelzen, mißlang. Nach dem Erhitzen auf 2300 °C blieb reines CaO zurück. Die daraufhin durchgeführte Untersuchung der thermischen Stabilität des Meta- und Orthostannates ergab, daß der Dampfdruck ($p_{\text{SnO}} + p_{\text{O}_2}$) dieser Verbindungen in N_2 -Atmosphäre bei 1890 °C bzw. 1920 °C gleich 1 at ist (vgl. Abschnitt „Sublimation von SnO_2 “). Ihre Schmelztemperaturen können unter normalem Druck nicht bestimmt werden.

BaSnO_3 verhält sich ähnlich, sein Dissoziations-Dampfdruck wurde bestimmt, er ist bei 1950 °C = 1 at. G. Wagner und H. Binder (29) geben den Schmelzpunkt von BaSnO_3 mit 2060 °C an, bei dieser Temperatur liegt aber sicher ein Gemisch $\text{BaSnO}_3 + \text{BaO}$ vor.

Auch die eutektische Temperatur zwischen CS und C_2S konnte nicht ermittelt werden, sie muß über 1920 °C liegen, also oberhalb der Temperaturen, bei denen sich die Verbindungen zersetzen und freies CaO in wechselnder Menge mit vorliegt.

Dreistoffsystem SnO_2 — TiO_2 — CaO

Nachdem von den Systemen SnO_2 — TiO_2 (21), SnO_2 — CaO (33) Mischkristall- und Verbindungsbildung und vom System TiO_2 — CaO (34) das vollständige Zustandsdiagramm bekannt sind, interessierte es, das Dreistoffsystem SnO_2 (S) — TiO_2 (T) — CaO (C) bei höheren Temperaturen näher zu untersuchen. L. W. Coughanour und Mitarbeiter (7) bestimmten die dielektrischen Eigenschaften in diesem System, sie geben auch ein als wahrscheinlich angenommenes Phasendiagramm für den Bereich 1300°C bis 1600°C an (Abb. 7).

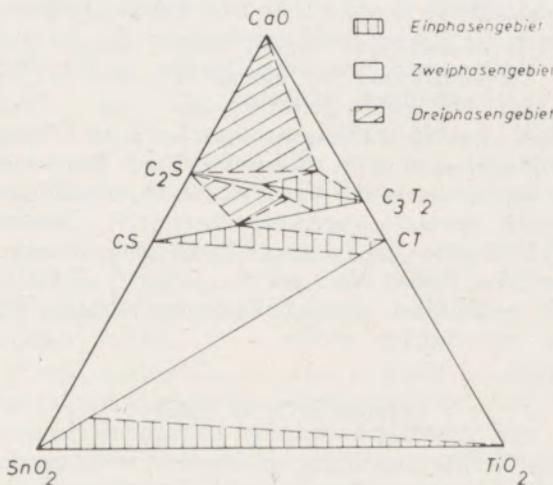


Abb. 7

Von Coughanour (7) vorgeschlagenes Phasendiagramm für den Bereich 1300°C — 1600°C

Es wurden 47 Mischungen, deren Verteilung über das System aus Abb. 8 zu ersehen ist, aus S, T und CaCO_3 bei 1300°C zusammengesintert. Nach sechsstündigem Brennen wurden sie abgeschreckt, zerkleinert, vermahlen, gepreßt, 16 Stunden bei 1400°C getempert und der ganze Prozeß nochmals wiederholt. Der Gewichtsverlust zwischen erster und zweiter Wärmebehandlung war praktisch gleich Null. Die Zählrohrdiagramme der reinen Oxyde und Verbindungen wurden aufgenommen, sie stimmen mit den Literaturangaben (7) (34) überein.

a) Erweichungstemperaturen

Zur Bestimmung der Erweichungstemperaturen der Mischungen, die einen gewissen Schluß auf die Liquidustemperaturen erlauben (vgl. die Wartenburg'sche Häkchenmethode), wurden kleine Kegel langsam aufgeheizt und durch ein Meßfernrohr beobachtet, bei welcher Temperatur die Kegelspitze rund schmolz. Die Temperatur wurde mit einem Ir/IrRh-Thermoelement gemessen, die Lötstelle befand sich auf gleicher Höhe mit der Probe. Das Rundschmelzen erfolgte meist recht scharf innerhalb 10°C , die mittlere Temperatur wurde als Erweichungstemperatur angenommen. In Abb. 8 sind die Isothermen, entsprechend den gefundenen Werten eingezeichnet, die

Daten des C-T-Systems wurden der Literatur (34) entnommen. Einen Hinweis auf F_{SnO_2} oder F_{CS} erhält man nicht. Zur groben Abschätzung der S-CS-Eutektikumstemperatur kann man $T_{\text{Erw.}}$ vom T-CT-Eutektikum ausgehend, entlang der unterbrochen gezeichneten Geraden bis zur S-C-Linie extrapolieren. Auf diese Weise ergibt sich eine ebenfalls unter Normaldruck nicht realisierbare eutektische Temperatur von rund 2000°C .

b) Phasengleichgewichte

Die Phasengleichgewichte wurden bei 1300°C und 1600°C bestimmt. 1600°C wurde gewählt, weil sich C_3T_2 erst über 1500°C bilden soll (34) und außerdem die Proben für die DK-Messungen in diesem System (7) über 1500°C gesintert worden waren.

Von den vorgesinterten Proben wurden kleine Stücke 1 h bei 1600°C getempert und soweit sie kalkarm waren, in Wasser, und die kalkreichen in Quecksilber abgeschreckt. Die Zeit dürfte für die Gleichgewichtseinstellung ausreichend sein, da sich durch längeres Erhitzen die Phasenzusammensetzung nicht merklich änderte.

Das Zählrohrdiagramm jeder der abgeschreckten Proben wurde aufgenommen und qualitativ durch Vergleich mit denen der reinen Verbindungen und Oxyde ausgewertet. Die Nachweisbarkeit der einzelnen Komponenten lag bei etwa 5%. Abb. 9 gibt die erhaltenen Ergebnisse wieder.

Zwischen CS und CT besteht eine isomorphe Mischreihe (7), entlang der Linie C_3T_2 -B herrscht Mischbarkeit zwischen C_3T_2 und C_2S . In dem gesamten trapezförmigen Gebiet zwischen C_3T_2 , C_2S , CS und CT könnte man die Existenz von C_3T_2 erwarten. Im Bereich C_2S -A-CS ist aber nur C_2S und (CT, CS)_{MK} zu finden. Daraus geht hervor, daß hier die Bildung von $\text{CT} + \text{C}_2\text{S}$ gegenüber der von $\text{C}_3\text{T}_2 + \text{CS}$ begünstigt ist (formal $2\text{CT} + \text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{T}_2 + \text{CS}$).

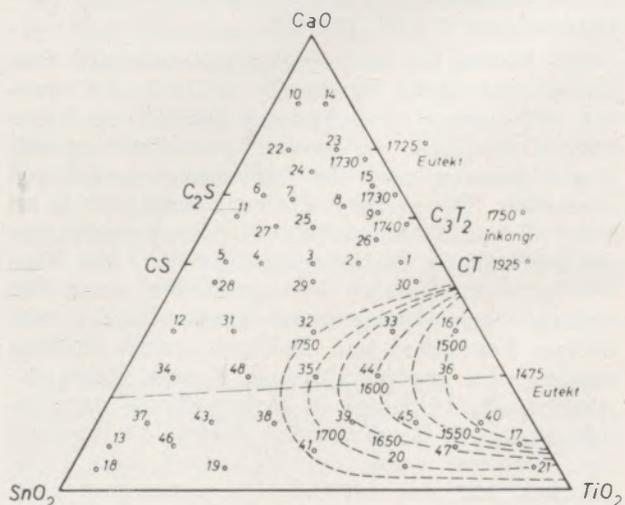


Abb. 8

Verteilung der Proben über das System und Isothermen der Erweichungstemperaturen

Nach der Feldstärken-Theorie von A. Dietzel (24) ist zu erwarten, daß CT ein größeres Bildungsbestreben im Vergleich zu CS hat. Es wird dies durch das Auftreten von reinem CT neben $(S, T)_{\text{MK}}$ bestätigt (T — Ecke des Systems). Zu beachten ist, daß zwischen den lückenlosen Mischreihen $(CS, CT)_{\text{MK}}$ und $(S, T)_{\text{MK}}$ ein Dreiphasengebiet infolge teilweiser Entmischung der $(S, T)_{\text{MK}}$ -Phase bei 1600°C auftritt, bei einer Temperatur also, die über der kritischen Mischungstemperatur von S und T liegt. Der Grund hierfür muß in der Anwesenheit des Fremdoxyds CaO zu suchen sein, das Entmischungsbestreben von $(S, T)_{\text{MK}}$ wird dadurch offensichtlich sehr verstärkt. Es sei als Analogon auf die Entmischung von $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen durch wenige % CaO, ZnO, PbO oder von $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ -Schmelzen durch CaO (35) hingewiesen. In allen Fällen ergeben die reinen Oxyde der starken Kationen bei hohen Temperaturen eine lückenlose Mischreihe bzw. homogene Schmelze, entmischen aber, wenn durch ein Oxyd mit schwächerem Kation zusätzliche Sauerstoffionen zur Ver-

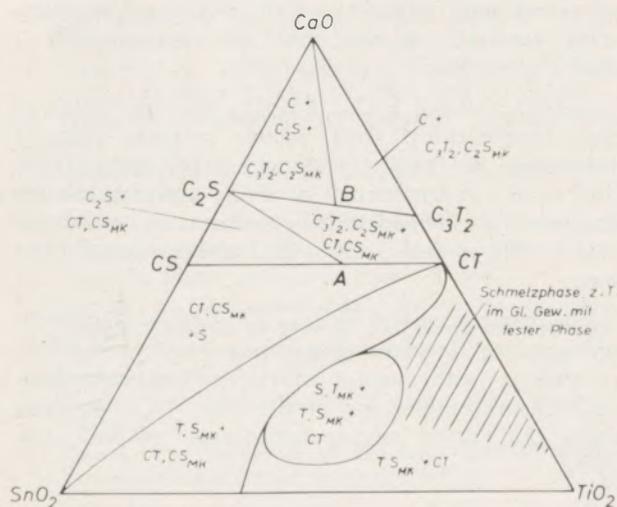


Abb. 9

Phasengleichgewicht bei 1600°C

SnO_2 ist zumindest bis 1500°C und bei Normaldruck nur in tetragonaler Form beständig.

Die Sublimation von SnO_2 verläuft über die Dissoziation nach $\text{SnO}_2(\text{f}) = \text{SnO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Mit der Ruff'schen Federwaagenmethode wurde bestimmt, daß SnO_2 rein in N_2 -Atmosphäre bei 1660°C , in O_2 -Atmosphäre bei 1730°C und $(\text{Sn, Ti})\text{O}_2(\text{f}) \cdot \text{Lsg. 1:1}$ in N_2 -Atmosphäre bei 1740°C den Dampfdruck von 1 at erreichen.

Die Neigung der reinen Oxyde SnO_2 und TiO_2 , bei höheren Temperaturen in niedere Oxyde überzugehen, wird durch Mischkristallbildung abgeschwächt.

Im System $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ wurde bei 1500°C eine Mischungslücke zwischen 17 und 85 Mol % SnO_2 gefunden. SnO_2 beeinflusst die Umwandlung ZrO_2

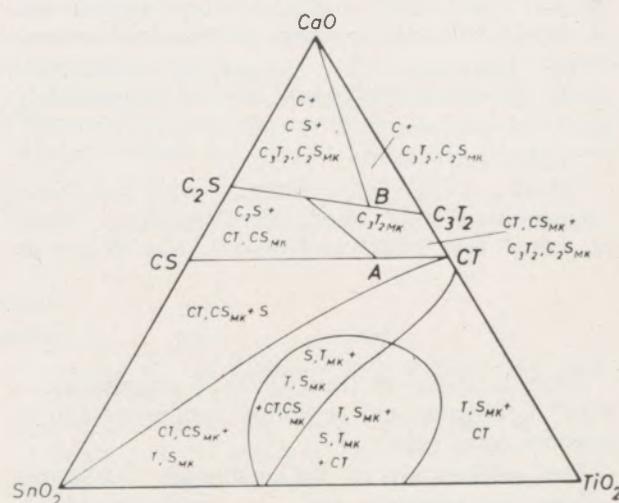


Abb. 10

Phasengleichgewicht bei 1300°C

fugung stehen und jeder der beiden Hauptpartner den Zustand verzerrter Koordinationen (vgl. Verbreiterung der Röntgenreflexe durch Spannungseffekt, s. w. oben) verlassen und symmetrische Koordinationen aufbauen kann. Das hier vorliegende Entmischungsgebiet zieht sich bevorzugt in Richtung TiO_2 , was auch verständlich ist, da Ti^{4+} das stärkste Kation des Systems ist.

Bei 1300°C (Abb. 10) herrschen prinzipiell ähnliche Verhältnisse wie bei 1600°C . Die Löslichkeit von C_2S in C_3T_2 geht zurück, die $(S\text{-}T)$ -Entmischung dehnt sich bis zur $S\text{-}T$ -Linie aus.

Die Einphasengebiete treten nicht in der von L. W. Coughanour erwarteten Ausdehnung auf (vgl. Abb. 7).

Die Bildung einer ternären Verbindung konnte bei keiner der beiden Temperaturen festgestellt werden.

Herrn Privatdozent Dr. H. Scholze sei für Anregungen und Diskussionen bestens gedankt.

Zusammenfassung

monoklin \rightleftharpoons tetragonal nicht. Eine Verbindungsbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die extrem langen Sinterzeiten von SnO_2 bei 1400°C erklären sich aus dem Verlauf der Temperatur-Schwindungskurve. Nach der Tammann'schen Beziehung errechnet sich der hypothetische Schmelzpunkt von SnO_2 auf Grund seines Sinterverhaltens zu ungefähr 2300°C .

Ein Zusatz geringer Mengen Nb_2O_5 zu SnO_2 verzögert die Sinterung durch Auffüllen der O^{2-} -Lücken. Nb_2O_5 -Konzentrationen $\geq 0,5$ Mol % wirken sinterungsbeschleunigend, vermutlich infolge Bildung von Kationenleerstellen.

Oxyde zweiwertiger Übergangselemente beschleunigen die Sinterung (5) nicht allein durch Erzeugung

von O^{2-} -Leerstellen im SnO_2 -Gitter, sondern auch durch verstärkte Deformation der Sauerstoffionen.

Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine max. Löslichkeit des als „Sinterkatalysator“ verwendeten NiO in SnO_2 von etwa 1 Mol% bei 1300°C ermittelt.

CaSnO_3 , $2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, BaSnO_3 sind bei hohen Temperaturen nicht stabil, ihr Dampfdruck beträgt bei 1890° bzw. 1920° und 1950°C 1 at. Wegen der

Unbeständigkeit von SnO_2 und der Kalzium-Stannate lassen sich im SnO_2 -CaO-System unter normalem Druck keine definierten Schmelzpunkte bestimmen.

Das Dreistoffsystem SnO_2 - TiO_2 -CaO wurde in Bezug auf seine Phasenzusammensetzung bei 1300°C und 1600°C , sowie auf das Schmelzverhalten untersucht. CaO bewirkt Entmischung der $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_{2\text{MK}}$ -Phase oberhalb der kritischen Mischungstemperatur von SnO_2 und TiO_2 .

Summary

SnO_2 is stable at least up to a temperature of 1500° Centigrade and at normal compression in tetragonal form only.

The sublimation of SnO_2 through dissociation follows the equation: $\text{SnO}_{2\text{s}} = \text{SnO}_{\text{g}} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

It was determined by means of the spring balance method following Ruff that the pure SnO_2 attains the vapour pressure of 1 atmosphere in N_2 -atmosphere at 1660° , in O_2 -atmosphere at 1730° and the $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_{2\text{ solid solution } 1:1}$ in N_2 -atmosphere at 1740° .

The tendency of the pure oxides SnO_2 and TiO_2 to transform in lower oxides at high temperatures is reduced by the formation of mixed crystals.

In the binary system SnO_2 — ZrO_2 a miscibility gap was found at 1500° between 17 and 85 mol% SnO_2 . SnO_2 does not effect the transformation of monoclinic \rightleftharpoons tetragonal ZrO_2 . The formation of compounds could not be proved.

The extremely long sintering time of SnO_2 at 1400° can be explained at the hand of the temperature shrinkage diagram. On account of its sintering behaviour the hypothetical melting point of SnO_2 can be calculated, according to the Tammann relation, approximately with 2300° .

A slight addition of Nb_2O_5 to SnO_2 retards the sintering process by filling up the O^{2-} gaps. Con-

centrations of ≥ 0.5 mol% Nb_2O_5 speed up the sintering process, probably as a result of the formation of cation gaps.

Oxides of bivalent transition elements accelerate the sintering process not only through the formation of O^{2-} gaps in the SnO_2 lattice but also through intensified deformation of the oxygen ions.

Measurements of the electrical conductivity showed a maximum solubility of the NiO used as „sintering catalyst“ in the SnO_2 of approximately 1 mol% at 1300° .

CaSnO_3 , $2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, BaSnO_3 are not stable at high temperatures, their vapour pressure being 1 atmosphere at 1890° , 1920° and 1950° respectively. Due to the inconsistency of SnO_2 and the calcium stannates, no defined melting points can be determined in the system SnO_2 —CaO under normal pressure.

The ternary system SnO_2 - TiO_2 -CaO was examined regarding its phase diagram at 1300° and 1600° as well as with respect to its melting behaviour. CaO effects exsolutions of the $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_{2\text{ MC}}$ -phase above the critical mixing temperature of SnO_2 and TiO_2 .

Résumé

SnO_2 est stable au moins jusqu'à 1500°C et à une compression normale seulement en forme tétragone.

La sublimation de SnO_2 passe par la dissociation à $\text{SnO}_{2\text{s}} = \text{SnO}_{\text{g}} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

On détermina avec la bascule à ressort suivant Ruff que la pression de 1 atmosphère sera atteinte par SnO_2 pur dans N_2 à 1660°C , par SnO_2 dans O_2 à 1730°C , et $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_{2\text{ s. solution } 1:1}$ dans N_2 à 1740°C .

La tendance des oxydes purs SnO_2 et TiO_2 de se transformer dans des oxydes inférieurs à des températures élevées, est affaiblie par cette formation de cristaux mixtes.

Dans le système SnO_2 — ZrO_2 on trouva une lacune de miscibilité à 1500°C entre 17 et 85 mol% SnO_2 . SnO_2 n'influence pas la transformation tétragone-monoclinique de ZrO_2 . On ne pouvait pas prouver la formation d'un composé.

Les durées de calcination extrêmement longues de SnO_2 à 1400°C s'expliquent par l'écoulement de la courbe de décroissance de température. Le point de fusion hypothétique de SnO_2 se calcule suivant la relation de Tammann d'après son comportement de calcination à environ 2300°C .

Une addition faible de Nb_2O_5 à SnO_2 retarde la calcination par le remplissage de lacunes de O^{2-} . Des concentrations de Nb_2O_5 de ≥ 0.5 mol% activent la calcination probablement par suite de la formation des lacunes de cations. Les oxydes des éléments bivalents de transition activent la calcination non seulement par la formation des lacunes de O^{2-} dans le réseau de SnO_2 , mais aussi par la déformation intensifiée des ions de l'oxygène.

Des mesures faites de la conductibilité électrique il en résultait une solubilité maximum d'environ 1 mol% à 1300°C du NiO, utilisé comme catalyseur de calcination, dans SnO_2 .

CaSnO_3 , $2 \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, BaSnO_3 ne sont pas stables à des températures élevées; leur pression de la vapeur s'élève à 1 atmosphère aux températures de 1890°C , 1920°C et de 1950°C respectivement. A cause de l'instabilité de SnO_2 et des stannates de calcium, des points de fusion définis ne peuvent être déterminés dans le système $\text{SnO}_2 - \text{CaO}$ sous pression normale.

La composition des phases à 1300°C et à 1600°C ainsi que le comportement pendant la fusion du système ternaire $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{CaO}$ furent examinés. CaO cause des décompositions de la phase $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ CM au-dessus de la température de mélange critique de SnO_2 et TiO_2 .

Literaturverzeichnis

1. Quirk, H., und J. Harmann, J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954), S. 24.
2. Hood, H. P., U.S. Pat. 2,244.777 (1941).
3. Young, T. K., und I. M. McAuley, U.S. Pat. 2,667.428 (1954).
Machel, J. M., U.S. Pat. 2,467.144 (1949).
4. Wainer, E., U.S. Pat. 2,402.515 (1946), 2,399.082 (1946), 2,452.532 (1948).
5. Hood, H. P., DRP 687.896 (1940).
6. Coffeen, W.W., J. Amer. Ceram. Soc. 36 (1953), S. 207.
7. Coughanour, L. W., und Mitarbeiter, J. Res. N.B.S. 54 (1955), S. 149.
8. Priv. Mitteilung von W. W. Coffeen, Metal & Thermit Corp. Rahway, USA, an J. Harmann.
9. Campbell, I. E., „High-Temperature Technology“, 2. Aufl., 1957, John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 75, 59.
10. D'Ans-Lax, „Taschenbuch für Chemiker“, Springer-Verlag 1943, S. 342.
11. Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl. I, 365, Springer-Verlag 1923.
12. Dietzel, A., und Tober, H., Ber. DKG 30 (1953), S. 48.
13. Spindler, H., Compt. rend. 198 (1934), S. 1409.
14. Feiser, E., Metall und Erz 26 (1929), S. 269.
15. Glassner, A., „The thermochem. properties of the oxides, fluorides, chlorides to 2500°K “. Herausgeber: Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington 25, DC, USA.
16. Spandau, H., und Ullrich, T., Z. anorg. allg. Chem. 274 (1953), S. 271.
17. Kortüm, G., „Einführung in die chem. Thermodynamik“, Vandenhoeck & Ruprecht Göttingen, 1949.
18. Brewer, L., Chem. Rev. 52 (1953), S. 45.
19. Spandau, H., und Kohlmeyer, E. J., Z. anorg. allg. Chem. 254 (1944), S. 70.
20. Ruff, O., Z. anorg. allg. Chem. 106 (1913), S. 76.
21. Padurow, N. N., Naturwiss. 42 (1955), S. 395.
22. Stöcker, L., und Collongues, A., ref. Chem. Ztrbl. 129 (1958), S. 42.
23. Dietzel, A., Z. Elektrochem. 48 (1942), S. 9.
24. Dietzel, A., und H. Tober, Ber. DKG 30 (1953), S. 71.
25. Pauling, L., „Nature of the Chemical Bond“, 2. Aufl., Cornell University Press 1948, S. 70.
26. Endell, K., Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung 3 (1921), S. 37.
27. Tammann, G., Z. anorg. allg. Chem. 157 (1926), S. 321.
28. Ryschkewitsch, E., „Oxydkeramik“, Springer-Verlag 1948.
29. Wagner, G., u. H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. 297 (1958), S. 328, 298 (1959), S. 12–21.
30. Weyl, W. A., „Atomistic interpretation of the mechanism of sintering“ — Manuskript einer am Mineral. Institut der Pennsylvania State University gehaltenen Vorlesung.
31. Landolt-Börnstein, Tabellen, 6. Aufl. I, 4. Teil, S. 542, Springer-Verlag 1955.
32. Hensler, J., und R. Henry, J. Amer. Ceram. Soc. 36 (1953), S. 76.
33. Tanaka, Y., J. Chem. Soc. Japan 62 (1941), S. 199.
34. Coughanour, L. W., und Mitarbeiter, J. Res. N.B.S. 52 (1954), S. 37.
35. Landolt-Börnstein, Tabellen, 6. Aufl. II, 3. Teil, Springer-Verlag 1955.

Beitrag zur Bestimmung kleiner Borgehalte in Stahl

Von A. J. Leeb, Ternitz, und F. Hecht, Wien

(Aus dem chemischen Laboratorium der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke-A.G., Ternitz, und dem Analytischen Institut der Universität Wien)

(Mitteilung eines Verfahrens zur genauen Erfassung auch kleinster Borgehalte in unlegierten und legierten Stählen; Destillationstrennung in Quarz-Destillationsapparatur im Methanolstrom; Verarbeitung des Destillates und Bildung des Borsäure-Dianthrimidkomplexes, der photometrisch ausgewertet wird.)

(Description of a process for the exact determination of even the smallest boron content in unalloyed and alloyed steel; separation by distillation in a quartz distilling apparatus in methanol flow; treatment of the distillate and formation of the boric acid dianthrimid complex, which is evaluated photometrically.)

(Description d'un procédé pour déterminer exactement la teneur la plus petite en bore dans les aciers alliés et non-alliés; la séparation par distillation dans l'appareil distillatoire en verre quartzé au courant méthanol; le traitement du distillat et la formation du complexe acide borique-dianthrimid, qui sera interprété photométriquement.)

Einleitung

In den letzten Jahren schenkte man — vor allem im Zusammenhang mit der möglichen Verwendung von Stahl im Reaktorbau — dem Bor als Legierungselement wieder erhöhte Aufmerksamkeit. Die technische Bedeutung von Borzusätzen zu Eisen und Stahl hatte man bekanntlich schon vor einigen Jahrzehnten erkannt, was daraufhin in erster Linie in den Vereinigten Staaten um 1940 zu einer stürmischen Entwicklung auf diesem Gebiete führte. Die Untersuchungen über den Einfluß eines Borzusatzes zum Stahl, die zweifellos heute noch nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, ergaben, daß bereits sehr geringe Mengen Bor die Eigenschaften von Stählen erheblich verändern können. Um ein Bild über die Größenordnung solcher Zusätze zu ermöglichen, sei angeführt, daß nach geltenden Normen ein Stahl dann in die Kategorie der „borhaltigen Stähle“ einzureihen ist, wenn er einen Mindestgehalt von 0,0005 % Bor aufweist (1).

Die Erfassung und exakte Bestimmung so geringer Bormengen stellt den Analytiker verständlicherweise vor eine schwierige Aufgabe. Die Anwendung der in Eisenhüttenlaboratorien allgemein bekannten maßanalytischen Bestimmung von Bor im Anschluß an die Abtrennung des Bors als Methyl ester scheint von vornherein aussichtslos. In Frage kommt hier wohl ein spektrographisches oder photometrisches Verfahren. Auf Grund der neuesten zugänglichen Literaturangaben entschied man sich für ein photometrisches Verfahren mit 1,1'-Dianthrimid, einem Reagens, das von G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch (2) vorgeschlagen und in der Folgezeit von verschiedenen Analytikern zu wiederholten Malen angewendet wurde und das als sehr brauchbares und empfindliches Borreagens angesehen werden kann. Wie beim Titrationsverfahren ist auch hier eine Abtrennung des Bors erforderlich. Die British Iron and Steel Research Association (3) untersuchte einige in Frage kommende Wege und arbeitete ein Verfahren aus, nach dem die Abtrennung über einen Kationenaustausch erfolgt. Dieses Verfahren läßt sich jedoch nur auf niedriglegierte Stähle anwenden, da Chrom und Vanadin sich als Chromat

und Vanadat auf diese Weise nicht abtrennen lassen. Die Autoren der obigen Arbeit vertraten in einer kritischen Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten der Borabtrennung die Ansicht, daß eine Destillationsmethode am ehesten als Grundlage für ein exaktes Borbestimmungsverfahren dienen könne. Aus diesem Grunde und wegen der erwünschten allgemeineren Anwendbarkeit des Verfahrens auf verschiedene Probematerialien entschied man sich für eine Destillationstrennung, von der sich bei geeigneter Ausführung erwarten ließ, daß Bor von allen störenden Elementen abgetrennt werden kann. Es stand außer Frage, daß die Destillationsapparatur ebenso wie alle übrigen zur Borbestimmung verwendeten Glasgeräte aus Quarzglas gefertigt sein mußten. Bezüglich der Form der Destillationsapparatur wurde die von W. Ernst et al. (4) empfohlene gewählt (Abb. 1). Über den eigentlichen photometrischen Teil der Borbestimmung mit 1,1'-Dianthrimid erschienen vorzügliche Arbeiten von H. Roth und W. Beck (5) sowie von H. Baron (6) (Bestimmung

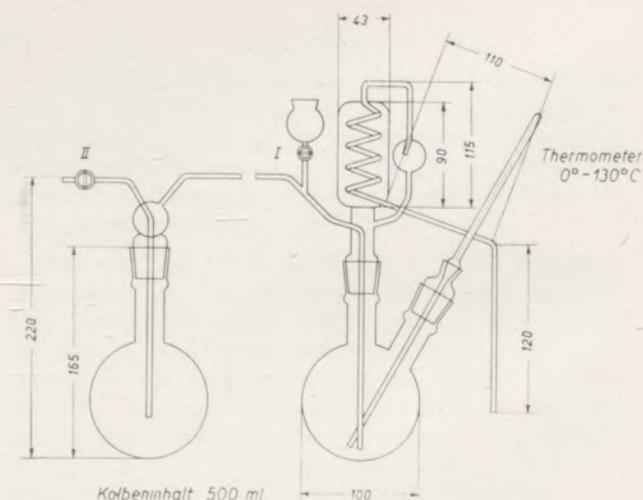


Abb. 1

Destillationsapparatur nach W. Ernst und Mitarb. (4) aus Quarzglas
(Die Oliven für Zu- und Abfluß des Kühlwassers befinden sich an der Kühlerrückseite)

von Bor in Pflanzen und Mineraldüngern), die diesen Untersuchungen zugrunde gelegt wurden.

Experimentelles

Orientierende Versuche über die Empfindlichkeit des Dianthrimids als Reagens auf Bor und über die Farbintensität der gebildeten Borsäure-Dianthrimid-Verbindung ergaben, daß in einer zu photometrierenden Probelösung von 20 ml 3 bis 10 µg Bor vorhanden sein sollen, um bei Verwendung von Küvetten der Schichtlänge 10 mm praktisch verwertbare Extinktionswerte zu erhalten (Abb. 2). Dieses Ergebnis ist entscheidend für die Wahl der Einwaage und der Menge eines weiterzuverarbeitenden aliquoten Teiles der Probelösung. Das Probematerial wird zur Bestimmung von Bor im allgemeinen in Schwefelsäure unter Rückfluß gelöst. Da man dieses Verfahren hauptsächlich auf legierte Stähle anwenden wollte, versuchte man die Verwendung von Salzsäure als Lösungssäure, was auch gelang. In der mit Wasserstoffperoxyd oxydierten Probelösung verbleibt meist ein noch ungelöster Rückstand, der, wie sich herausstellte, oft noch beträchtliche Mengen Bor enthält; er wird aufgeschlossen und die aufgelöste Schmelze wieder der Probelösung beigelegt. Es wäre auch möglich, sowohl das durch Salzsäure gelöste als auch das ungelöste Bor getrennt zu bestimmen. Man glaubte aber nicht, daß eine solche Unterscheidung von „löslichem“ und „unlöslichem“ Bor metallurgisch von Bedeutung sein könnte, da dieses säurelösliche Bor höchstwahrscheinlich nicht identisch mit dem in der Schmelze vorliegenden löslichen Bor ist.

Die Abtrennung des Bors aus der Probelösung erfolgt durch Abdestillieren des Borsäuremethylesters. Dabei wird die Menge des Methylalkohols im Destillationsgemisch so bemessen, daß das Gemisch mindestens 75 %ig an Methylalkohol ist, um — abgesehen von dem für die Veresterung zweckmäßigen Überschuß der Alkoholkomponente — einen möglichst niedrigen Siedepunkt zu erreichen, damit die Gefahr des Mitdestillierens gegebenenfalls störender Ionen ausgeschaltet wird. In dem zweiten Destillierkolben erhitzte man gleichzeitig Methylalkohol und leitete ihn in die Probelösung ein, damit dessen Konzentration an Alkohol während der ganzen Destillation unverändert bleibt; die aus dem Einleitungsrohr aufperlenden Gasblasen sorgen dabei für ein stoßfreies Sieden der Probelösung. Die Untersuchungen ergaben, daß auf diese Weise bei mäßiger Destillationsgeschwindigkeit nach etwa einer Stunde alles Bor in die Vorlage übergegangen ist. Die Destillation erfolgt aus stark schwefelsaurer Lösung, wobei Schwefelsäure als Katalysator für die Veresterung wirkt. Da die Reaktion von Bor mit Dianthrimid nur in konzentriert schwefelsaurer Lösung stattfindet, muß das Destillat eingeeengt werden. Man dampft die Lösung nach Zusatz einer Kalziumhydroxyd-Suspension und Ammoniaklösung unter Aufblasen gereinigter Luft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne; dabei wird auch der Borsäuremethylester verseift. Die Verwendung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd ist nicht möglich, da diese die Bildung des Borsäure-Dianthrimid-

Komplexes verhindern, während Kalzium-Ionen ohne Einfluß darauf sind. Ihre Konzentration darf nur nicht so groß sein, daß sie mit Schwefelsäure unlösliches Sulfat bilden können. Daher verwendet man zusätzlich Ammoniak, das, in Anteilen zugesetzt, eine alkalische Reaktion der Probelösung während des Eindampfens gewährleistet und auch wieder entweicht. Auf diese Weise sind, wie festgestellt werden konnte, die Verluste an Borsäure beim Einengen kaum nennenswert.

Die Salze werden in konzentriert schwefelsaurer Lösung übergeführt, mit dem Reagens (ebenfalls in konzentriert schwefelsaurer Lösung) versetzt und die Gefäße zur Reaktion in einen Ofen gebracht. Der Ofen soll so beschaffen sein, daß er nicht nur eine möglichst gute Temperaturkonstanz, sondern auch im ganzen Ofenraum eine gleichmäßige Temperatur aufweist. Die Zusammenhänge zwischen Ofentemperatur, Zeitdauer und Komplexbildung wurden von verschiedenen Autoren bereits untersucht und mitgeteilt (1) (5) (6). Man entschied sich für 90 °C und 3 Stunden, wobei die Probelösung

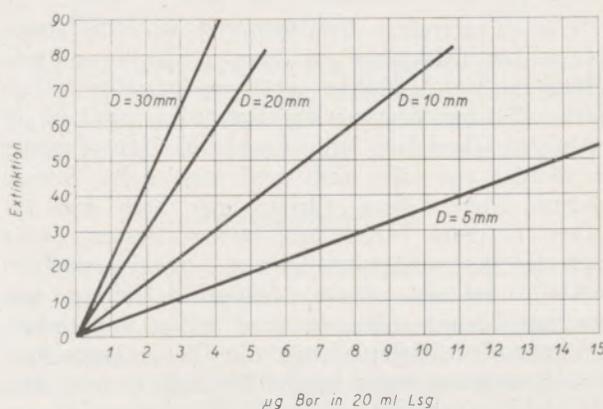


Abb. 2

Eichkurve, aufgestellt mit Küvetten verschiedener Schichtlänge; Extinktionswerte wurden gegen einen Blindansatz der Reagenzien gemessen

Elko II, Carl Zeiß; Glühlampe, Interferenzfilter J 62,3

zuerst auf einer Heizplatte rasch auf diese Temperatur gebracht und hierauf die Gefäße in den vorgeheizten Ofen gestellt wurden. Diese Reaktionsgefäße sind, wie bereits erwähnt, aus Quarzglas gefertigt und mit Schliffstopfen versehen.

Eichkurve

Die Eichkurve wurde mittels einer Borstandardlösung mit und ohne Zusatz eines borfreien Stahles aufgestellt. Die Borstandardlösung bereitet man durch Auflösen von Borsäure in konzentrierter Schwefelsäure. Es wurden ferner Blindproben mit den verwendeten Chemikalien, die alle — einschließlich der Säuren — p.a.-Merck-Präparate waren, ausgeführt. Dabei beobachtete man nach einigen Wochen sehr viel höhere Extinktionswerte für die Blindprobe, was man auf das verwendete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zurückführen

konnte. Die Ursache war allerdings nicht das Reagens selbst, sondern die Aufbewahrung der damit hergestellten Suspension in einem Jenaerglasgefäß, wobei eben nach einiger Zeit Bor aus dem Glas aufgenommen worden sein dürfte. Man verwendete nunmehr anstatt des Glasgefäßes ein solches aus Polyäthylen und konnte keinerlei Abweichungen mehr feststellen (deshalb die obige Angabe, daß keine Glasgefäße, sondern nur solche aus Quarzglas, womöglich aber aus Polyäthylen verwendet werden sollen).

An Stahl-Standardproben mit Bor stand eine solche vom National Bureau of Standards zur Verfügung: NBS 151 mit einem Gesamtborgehalt von 0,0027 ‰ (Tabelle 1).

In Ermangelung anderer Proben mit hinreichend garantiertem Borgehalt stellte man zur Erprobung der Methode einige „synthetische Standardproben“ dadurch her, daß man zum gelösten Normalstahl NBS 151 Borstandardlösung zusetzte.

Nachstehend die Ergebnisse:

Arbeitsvorschrift

1 g feinzerteiltes Probematerial wird in einem 250-ml-Langhalskolben aus Quarz mit Schliff und aufgesetztem Rückflußkühler in 20 ml Salzsäure (1+1) unter gelindem Erwärmen gelöst. Man oxydiert in geringem Überschuß mit Perhydrol (30prozentig, E. Merck) und läßt noch etwa eine halbe Stunde kochen. Diese Lösung filtriert man nach dem Erkalten in einen Meßkolben, wobei dessen Größe nach der zu erwartenden Bormenge gewählt wird (in 5 bis 20 ml der auf das gewünschte Volumen gebrachten Lösung sollen maximal 10 µg Bor enthalten sein). Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen. Bei Verwendung eines 100-ml-Meßkolbens muß darauf geachtet werden, daß das Flüssigkeitsvolumen nicht zu groß wird, da auch noch der aufgeschlossene Rückstand der Probelösung beigefügt werden soll. Man wäscht daher zuerst nur mit ganz wenig Wasser, nimmt den Meßkolben weg und wäscht hierauf wei-

ter, wobei man diese Waschflüssigkeit gesondert auffängt. Man verwendet sie später zum Auflösen der Schmelze.

Das Filter samt Rückstand wird getrocknet, mit etwas Natrium-Kaliumkarbonat überstreut und verascht. Hierauf schließt man mit 1 g Natrium-Kaliumkarbonat auf und löst noch im Tiegel die nicht ganz erkaltete Schmelze mit der Waschflüssigkeit, wobei man tropfenweise etwas Salzsäure zusetzt; man macht dabei die Lösung mit Salzsäure eben sauer und vereinigt sie mit der Probelösung im Meßkolben. Nun

Tabelle 1

	Borgehalt in Prozent		
	Sollwert	gefunden	Differenz
NBS 151	0,0027	0,0026 ^{*)}	-0,0001
NBS 151 mit Borzusatz	0,0047	0,0047	0,0000
	0,0087	0,0085	-0,0002
	0,0107	0,0104	-0,0003
	0,0507	0,0495	-0,0012

^{*)} dieser Wert ist ein Durchschnittswert aus 10 Analysen

bringt man die Gesamtlösung mit Wasser auf das gewünschte Volumen und schüttelt gut durch. Hierauf füllt man einen aliquoten Teil (5 bis 25 ml), der etwa 10 µg Bor enthalten soll, durch den Thermometertubus in den Destillationskolben. Dazu fügt man 150 ml Methanol und 25 ml Schwefelsäure (D 1,84), die man vorher gemischt und abgekühlt hat, und setzt das Thermometer auf. Nun erhitzt man mittels PILZ-Heizhauben den Destillationskolben und gleichzeitig den damit in Verbindung stehenden Kolben mit reinem Methanol. Nach einiger Zeit des Kochens am Rückfluß gehen die ersten Tropfen Destillat bei etwa 70—73 °C über. Das

Prinzip der Methode

Borsäure bildet mit 1,1'-Dianthrimid beim Erhitzen in stark schwefelsaurer Lösung eine blaue Komplexverbindung

Reagenzien

Ca(OH) ₂ -Suspension	7 g Ca(OH) ₂ - p. a. Merck, auf 1000 ml Wasser; in Polyäthylenflasche aufbewahren und vor Gebrauch kräftig schütteln.
Methanol	reinst
Schwefelsäure	p. a. Merck, D 1,84
Schwefelsäure	1 n-Lösung
1,1'-Dianthrimidlösung	0,05 ‰ig in Schwefelsäure, D 1,84
Borstandardlösung	0,5715 g H ₃ BO ₃ p. a. Merck in 1000 ml H ₂ SO ₄ (D 1,84) p. a. Merck gelöst; davon 50 ml auf 1000 ml mit H ₂ SO ₄ (D 1,84) verdünnt; 1 ml = 5 µg Bor.

Destillat wird in einem mit Wasser gekühlten Erlenmeyerkolben aus Quarzglas mit Schliff aufgefangen. In dieser Vorlage befinden sich 5 ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension. Nach etwa einstündiger Destillation mit mäßiger Geschwindigkeit befindet sich alles Bor in 60—70 ml Destillat.

Man stellt nun die Heizung ab und lüftet, sobald die Lösung zu sieden aufgehört hat, die Apparatur durch Öffnen der beiden Hähne I und II. Man entfernt das Destillat, setzt 2 ml konzentrierte NH_4OH -Lösung zu, mischt gut durch und prüft mittels Indikatorpapier auf alkalische Reaktion. Hierauf dampft man bei möglichst niedriger Temperatur — um ein Aufkochen zu verhindern — unter Aufblasen von gereinigter Luft zur Trockne. Auf diese Weise vermeidet man Borverluste und hat nach kurzer Zeit die Lösung zur Trockne eingeeengt. Während des Eindampfens setzt man in Abständen noch 2—3mal konzentrierte Ammoniaklösung zu. Man läßt die Salze abkühlen und löst sie hierauf durch Zusatz von 2,5 ml 1 n-Schwefelsäure (aus einer Bürette) und 12,5 ml Schwefelsäure (D 1,84, ebenfalls aus einer Bürette mit aufgesetztem Natronkalkrohr). Dabei spült man die Wände des Kolbens ab, ohne den Schliff zu benetzen. Schließlich fügt man aus einer Bürette (Natronkalkrohr!) 5 ml Dianthrimidlösung zu, mischt gut durch und setzt den Schliffstopfen lose auf. Man achte nochmals darauf, daß die Schliffstellen peinlich sauber sind, da sich ansonst an diesen Stellen beim Erhitzen die Lösung dunkelbraun verfärbt und durch Abrinnen die ganze Probelösung verdorben werden kann.

Es ist zweckmäßig, mehrere Proben gemeinsam zu photometrieren. Man bereitet jede Stahlprobe so weit, daß man von ihr das zur Trockne eingedampfte Destillat besitzt. Hat man mehrere Proben bis zu dieser Stufe vorbereitet, so verarbeitet man sie gemeinsam weiter. Für jede solche Serie bereitet man eine Blindprobe und eine oder zwei Standardproben.

Blindprobe: Man dampft in einem Erlenmeyer-Reaktionskolben aus Quarz 5 ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension zur Trockne, versetzt mit 2,5 ml 1 n-Schwefelsäure, 12,5 ml konz. Schwefelsäure (D 1,84) und 5 ml Dianthrimidlösung. Der Extinktionswert dieser Blindprobe beträgt bei Verwendung der Schichtlänge von 10 mm 0,095. Gegen diese Lösung werden die Probelösungen photometriert.

Standardprobe: In einen Erlenmeyer-Reaktionskolben mißt man 2,5 ml Schwefelsäure, 1-n, 11,5 ml Schwefelsäure, D 1,84, und 1,0 ml Borstandardlösung (= 5 μg Bor) ein, setzt 5,0 ml Dianthrimidlösung zu und behandelt normal weiter. Bei einer Standardprobe mit 10 μg Bor (= 2,0 ml) fügt man entsprechend nur 10,5 ml konz. Schwefelsäure (D 1,84) zu, da die Konzentration an Schwefelsäure stets die gleiche sein und das Endvolumen der Probelösung 20 ml betragen soll.

Es empfiehlt sich, in bestimmten Zeitabständen einen Bor-Normalstahl und einen borfreien Stahl

(ohne und mit Borzusatz) zu analysieren. Die mit dem Reagens versetzten Lösungen erwärmt man zunächst auf einer Heizplatte auf etwa 80—90 °C, wobei schon die auftretende Blaufärbung des Borsäure-Dianthrimidkomplexes erkennbar ist, und stellt sie dann in einen auf 90 °C geheizten Ofen, worin sie 3 Stunden lang bleiben.

Nach dem Erkalten der Lösung im Reaktionskolben wird ihre Extinktion gemessen. Man verwendet dazu vorbereitete reine und trockene Küvetten mit einer Schichtlänge von 10 mm. Niedrige Borgehalte mißt man in 20-mm- oder 30-mm-Küvetten, solche, die etwas über 10 μg liegen, in 5-mm-Küvetten. Durch die Auswahl von Küvetten verschiedener Schichtlängen hat man noch am Ende der Bestimmung einen Ausweg, um praktisch verwertbare Extinktionswerte zu erhalten; denn es kann vorkommen, daß man bei Proben gänzlich unbekanntes Borgehalte bei der Verdünnung der Probelösung und der Wahl des aliquoten Teiles nicht das rechte Maß wählt. Die Küvetten deckt man notfalls mit dem Falzdeckel ab, um die Lösung vor Feuchtigkeit zu schützen, oder man photometriert unverzüglich. Dabei werden die Glühlampe und das Interferenzfilter J 62,3 verwendet.

Bei einer Einwaage von 1 g Stahlprobe entsprechen 10 μg Bor 0,0010 ‰. Die Verdünnung der Probelösung und die Größe des verarbeiteten aliquoten Teiles ist bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Anwendungsbereich

0,0005 — 0,5 ‰ Bor in unlegierten und legierten Stählen. Dieses Verfahren ließe sich auch zur Bestimmung von Bor in einigen Ferrolegierungen und Reinmetallen, die zur Stahlerzeugung Verwendung finden, anwenden. Allerdings erfordern diese Probenmaterialien beim Auflösen eine individuelle Behandlung.

Die Autoren möchten an dieser Stelle der Firmenleitung von Schoeller-Bleckmann, Ternitz, und im besonderen dem Leiter des chemischen Laboratoriums Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. J. Altmann herzlich danken für das große Interesse an dieser Arbeit und für die wertvolle Unterstützung.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Borgehalte in unlegierten und legierten Stählen mitgeteilt, das auf einer Abtrennung des Bors als Borsäuremethylester und der photometrischen Auswertung des Borsäure-Dianthrimidkomplexes beruht. Die Destillation erfolgt in einer aus Quarzglas gefertigten Apparatur im Methanolstrom bei einer Temperatur, die die Gefahr des Mitdestillierens gegebenenfalls störender Ionen auf ein Minimum verringert. Der Flüchtigkeit der Borsäure wurde durch besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Auflösen des Probenmaterials, beim Aufschließen

des unlöslichen Rückstandes und beim Einengen des Destillates Rechnung getragen, so daß kaum nennenswerte Borverluste auftreten. Die Überprüfung des

Verfahrens mittels einer amerikanischen Normalprobe vom National Bureau of Standards ergab sehr zufriedenstellende Resultate.

Summary

The present paper describes a process for the determination of small boron content in unalloyed and alloyed steel. This process is based on the separation of boron as boric acid methylester and the photometrical evaluation of the boric acid dianthrimid complex. The distillation is performed in a quartz glass apparatus in methanol flow at a temperature which reduces to a minimum the danger that possibly disturbing ions also distil. The volati-

lity of the boric acid has been cared for by taking special precautions in the dissolving of the sample materials, in the disintegration of the insoluble residue and in the concentration of the distillates, so that hardly any loss of boron results. The examination of the process by means of an American standard sample from the National Bureau of Standards rendered very satisfactory results.

Résumé

La présente étude traite un procédé pour déterminer des teneurs minimales en bore dans les aciers alliés et non-alliés. Cette méthode base sur la séparation du bore comme méthylester d'acide borique et sur l'évaluation photométrique du complexe acide borique-dianthrimid. La distillation se fait dans un appareil construit en verre quartzé au courant méthanol à une température qui réduit à un minimum

le danger que des ions nuisibles ou dérangeants soient distillés en même temps. Prenant des précautions particulières en dissolvant l'échantillon, en désagrégant le résidu insoluble et en concentrant le distillat on a tenu compte de la volatilité de l'acide borique. L'examen du procédé à l'aide d'un échantillon normale du National Bureau of Standards a donné des résultats très satisfaisants.

Literaturverzeichnis

1. Brühlmann, R., Piatti L., *Chimia* 11 (1957), S. 203.
2. Ellis, G. H., Zook, E. G., Baudisch, O., *Analyt. Chemistry* 21 (1949), S. 1345.
3. B. I. S. R. A. Methods of Analysis Committee, *Jnl. Iron and Steel Inst.* 189 (1958), S. 227.
4. Ernst, W., Krejci-Graf, K., Werner, H., *Geochim. Cosmochim. Acta* 14 (1958), S. 220.
5. Roth, H., Beck, W., *Z. analyt. Chem.* 141 (1954), S. 404.
6. Baron, H., *Z. analyt. Chem.* 143 (1954), S. 339.

Grundlagen der Wärmewirtschaft des Zementdrehofens beim Trocken- und Naßverfahren

Nachtrag zum Aufsatz in Heft 2 (1959), S. 465-475. Von H. Eigen, Remscheid-Lennep

Auf Seite 474 der vorerwähnten Arbeit hat der Verfasser den Mindestwärmeverbrauch $X_{NWS \min}$ des Lepolofens berechnet, wobei irrtümlicherweise die gleiche Formel für 130 °C Abgastemperatur wie bei Naßdrehöfen angewendet wurde.

Da die Granalien aber nur 12 % Wasser enthalten und der Taupunkt des Abgases daher viel geringer ist als beim Naßdrehofen, kann beim Lepolofen die Abgastemperatur bis auf 110 °C gesenkt werden. Rechnet man die Werte unter Ziffer 1—5 des Abschnittes IV der vorerwähnten Arbeit auf 110 °C Abgastemperatur um, und berücksichtigt man 12 % Wassergehalt der Granalien und 30 % Luftüberschuß, so ergibt sich folgende Formel für den Mindestwärmeverbrauch des Lepolofens

$$X_{NWS \min} = 595 + 1,054 V \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

Dieser Mindestwärmeverbrauch des Nebenwärmesystems ist in der folgenden Aufstellung angegeben;

er bildet den Engpaß, da er höher ist als der Wärmeverbrauch X_{HWS} nach der in Tafel 4 angegebenen Formel für $\Delta t = 200 \text{ °C}$ und $n = 1,3$

$$X_{HWS} = 444 + 1,63 V, \quad [\text{kcal/kg Klinker}]$$

wie aus der folgenden Zusammenstellung Tabelle 1 zu ersehen ist.

Noch niedrigere Wärmeverbrauchszahlen ($X_{NWS \min}$) würden sich erreichen lassen, wenn die Abgastemperatur ohne Erhöhung des 30 %igen Luftüberschusses noch unter 110 °C gesenkt werden kann. Vor allem kommt es auf eine Senkung der Werte W_1 , K und L an, welche in summa den Wert V bilden. Durch richtige Ofenform (1) und große Ofenleistung kann W_1 gesenkt werden; die Summe $K + L$ muß durch hohen Kühlerwirkungsgrad niedrig gehalten werden.

Der Nettoaufwand stellt sich bei Gutschrift der Abluftwärme zu Trocknungszwecken bei günstigen Voraussetzungen auf weniger als 700 kcal/kg Klinker.

Tabelle 1

Hochtemperaturwärmeverlust $V = W_1 + K + L$ kcal/kg Kli.	Spez. Wärmeverbrauch		Unterschied
	$X_{NWS \min}$ kcal/kg Kli.	X_{HWS} kcal/kg Kli.	— \bar{U} kcal/kg Kli.
140	743	672	71
160	764	705	59
180	784	737	47

Literaturverzeichnis

1. Eigen, H., Brennstoffart und Wärmewirtschaft des Zement-Naßdrehofens. Tonind.-Ztg. 84 (1960), H 2, S 29—35 (als Sonderdruck erhältlich bei: Buchhandlung der Tonindustrie, Goslar (Harz), Postfach 68).

429,40

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM APRIL 1960

INHALT

	Seite
Entwicklung des Siemens-Martin-Ofens mit neuem Profil Developpements du four Martin a nouveau profil <i>Von E. Boelens, Grivegnée, Belgien</i>	71
Zusammenhänge zwischen Stahlzusammensetzung und nicht- metallischen Einschlüssen in mit Aluminium beruhigten Stählen <i>Von F. Kubik, Donawitz</i>	86
Doppelvereinigung von Sulfat und Silikat aus sogenannten Sulfatringen in den Zementöfen in Limhamn <i>Von N. Sundius und O. Peterson, Stockholm</i>	100
Einfluß von Beimengungen auf elektrische Leitfähigkeit von Kupfer <i>Von E. Brunhuber, München</i>	104
Einige Grundfragen des Messens und der bildlichen Darstellung von Meßwerten, III. <i>Von W. Späth, Lustadt</i>	108
Aus der Literatur „Aufbereitungs-Technik“	119



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.

Entwicklung des Siemens-Martin-Ofens mit neuem Profil*)

Von E. Boelens, Grivegnée, Belgien

Developpements du four Martin a nouveau profil*)

Par E. Boelens, Grivegnée, Belgique

(Übersicht über die Merkmale und Vorteile des neuen Siemens-Martin-Ofen-Profiles; Erfahrungen und Ergebnisse, welche in letzter Zeit von drei 33-t-Siemens-Martin-Ofen mit Silikagewölbe und festem Einsatz erzielt wurden; Entwicklung der vollkommen basischen Maerz-Boelens-Konstruktion; Zukunftsaussichten.)

(Review of the characteristics and advantages of the new open hearth furnace profile; experiments carried out and recent results achieved with three 33 t. units, equipped with a silica roof and operating with an entirely cold charge; evolution of the Maerz-Boelens all basic furnace; future development.)

(Rappel des caractéristiques et des avantages du nouveau profil de four Martin; expériences et résultats récents obtenus sur trois fours Martin de 33 T. avec voûte en silice et enfournement solide; évolution de la construction Maerz-Boelens, entièrement basique; perspectives d'avenir.)

Die vorliegende Arbeit folgt einem Vortrag, der im September 1956 (anlässlich der Tagung der A.T.S. der E. I. T. in Charleroi am 26. September 1956) über die ersten Ausführungen des Siemens-Martin-Ofens mit neuem Profil gehalten wurde.

Sie bezieht sich auf die seit dieser Zeit durch die neue Konstruktion erreichte Weiterentwicklung und auf die erzielten Fortschritte.

Bevor auf die Sache selbst näher eingegangen wird, soll kurz wiederholt werden, was man unter dem „neuen Ofenprofil“ versteht und noch einmal die sich unmittelbar daraus ergebenden Vorteile unterstrichen werden.

Die Abb. 1 zeigt links die schematische Darstellung eines klassischen Siemens-Martin-Ofens und rechts diejenige eines Ofens neuer Konstruktion. Das neue Profil wird also durch die Form und Anordnung der Vorder- und Rückwand, welche gewölbt

La présente communication fait suite à un exposé que nous avons présenté en 1956 à Charleroi (Journée de l'A.T.S. de l'E.I.T. de Charleroi, le 26 Septembre 1956) sur les premières réalisations du four Martin à nouveau profil.

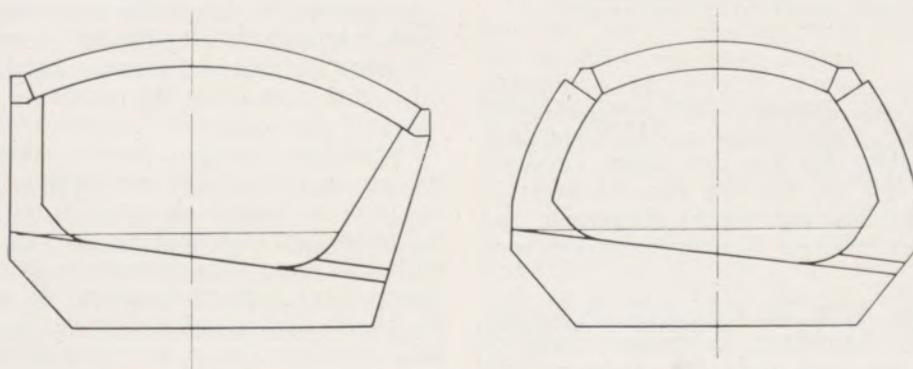
Elle a trait aux développements et aux progrès réalisés, depuis cette époque, par la nouvelle construction.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, nous allons rappeler succinctement, à l'intention des lecteurs non avertis, en quoi consiste le nouveau profil de four et souligner, à nouveau, les avantages immédiats qui lui sont inhérents.

La fig. 1 vous montre, à gauche, le schéma d'un four classique et, à droite, celui d'un four de conception nouvelle. Le nouveau profil se caractérise donc par la forme et la disposition des murs avant et arrière qui sont courbes, inclinés vers l'intérieur

*) Dieser Vortrag wurde am 23. September 1959 anlässlich der Journées Internationales d'Etudes: „CERAMIQUE — VERRE — METALLURGIE — ENERGIE ATOMIQUE“ (der Association Belge) zur Förderung des Studiums der Gläser und Silikatverbindungen gehalten.

*) Communication faite le 23 Septembre 1959 aux Journées Internationales d'Etudes: „CERAMIQUE — VERRE — METALLURGIE — ENERGIE ATOMIQUE“ (association Belge pour favoriser l'étude des Verres et des Composés siliceux).



Klassisches Profil
Profil classique

Neues Profil
Nouveau Profil

Abb./Fig. 1

und gegen das Ofeninnere zu geneigt sind, gekennzeichnet. Die Vorder- und Rückwand sind außerdem zur Ofenlängsachse symmetrisch angeordnet.

Abb. 2: Die Gegenüberstellung der schematischen Darstellungen beider Ofentypen ermöglicht einen leichten Vergleich ihres Aufbaues und zeigt die wesentlichen Vorteile des neuen Profils, welche sich daraus ergeben, und zwar:

Eine Verringerung der Gewölbspannweite von mehr oder weniger 40 %.

Das Wegfallen der toten Winkel zwischen Gewölbe und Türpfeilern.

Eine merkliche Verringerung der äußeren Oberfläche des Arbeitsraumes, zumindest für den oberhalb der Schaffplatte gelegenen Teil.

Einen in Form eines gleichschenkligen, gewölbten Trapezes ausgebildeten Durchzugsquerschnitt der Verbrennungsgase, welcher einen besser geführten Gasstrom bewirkt, der die Wärmeübertragung von den Gasen auf den Einsatz begünstigt und vorzeitige Zerstörungen der feuerfesten Auskleidung des Arbeitsraumes vermeidet.

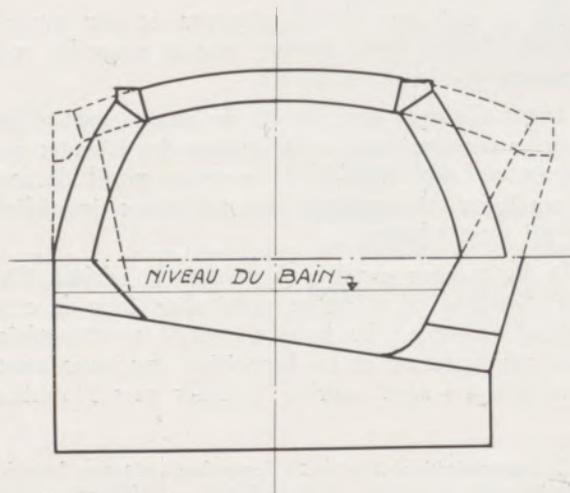


Abb./Fig. 2

Vergleich zwischen altem und neuem Profil
Comparaison entre l'ancien et le nouveau profil

Diese Vorteile, die man auf Grund einer einfachen Überprüfung der vorhergehenden Abbildung feststellen kann, haben sich seit den ersten Großversuchen gezeigt und im Verlaufe des Vortrages in Charleroi konnte ihre Art präzise dargestellt und jedem Versuch ein relativer Wert zugeschrieben werden.

Diese relativen Werte konnten durch die Gegenüberstellung der erreichten Leistungen desselben 35-t-SM-Ofens vor und nach der Änderung des Profils des Arbeitsraumes bestimmt werden, wobei alle anderen Betriebsbedingungen gleich belassen wurden.

et symétriques par rapport au plan axial longitudinal de ce dernier.

Fig. 2: La superposition des deux schémas de four permet une comparaison facile de leur géométrie et fait apparaître l'essentiel des avantages auxquels le nouveau dispositif donne lieu; à savoir:

une réduction de la portée de voûte de plus ou moins 40 %,

la suppression des angles morts entre voûte et piédroits,

une diminution sensible de la surface extérieure du laboratoire, tout au moins pour la partie située au-dessus du niveau du bain,

une section de passage des gaz chauds, en forme de trapèze curviligne isocèle qui aide à l'établissement d'un courant gazeux mieux „discipliné“, qui favorise les transferts calorifiques des gaz chauds à la charge et évite les destructions prématurées des appareillages réfractaires du laboratoire.

Ces avantages, qu'un simple examen de la figure précédente permet de constater ou de pressentir, se sont, en fait, manifestés dès les premiers essais industriels et, au cours de notre exposé de Charleroi, nous avons pu en préciser la nature et attribuer à chacun d'eux une valeur relative.

Ces valeurs relatives, nous les avons déterminées par la confrontation des performances réalisées sur un même four de 35 T. de charge, avant et après la transformation du profil de son laboratoire; tous autres facteurs d'exploitation étant restés les mêmes.

Voici, en bref, les conclusions auxquelles avait donné lieu la comparaison des performances:

la consommation calorifique avait baissé de 17 %,

l'indice de performance à la fusion, c'est-à-dire la quantité de matières ferreuses fondues par heure et par unité de combustible, était en augmentation de quelque 20 %,

la tenue des appareillages réfractaires du four était passée de 300 à 474 coulées et se trouvait donc en progression de 50 %, enfin

les travaux de démolition et de reconstruction du laboratoire étant plus rapides, le coefficient d'utilisation du four s'en trouvait nettement amélioré. Les choses en étaient là en 1956.

Depuis lors, plusieurs fours à nouveau profil ont été mis en service tant en Belgique qu'à l'étranger, ce qui nous a permis de recueillir, en peu de temps, de nombreuses informations sur le comportement général du four, d'en dégager les enseignements nécessaires aux perfectionnements de certains détails de construction et, enfin, d'obtenir les résultats dont nous voudrions vous entretenir pendant quelques instants.

Nous allons, pour des raisons de convenance, scinder la suite de notre exposé en deux parties.

Nachstehend werden die Schlußfolgerungen, die sich aus diesem Leistungsvergleich ergeben haben, angeführt:

Der Wärmeverbrauch wurde um 17 % gesenkt.

Der Index der Schmelzleistung, d. h. der pro Stunde und Brennstoffeinheit geschmolzene metallische Einsatz wurde um etwa 20 % erhöht.

Die Haltbarkeit der feuerfesten Auskleidung wurde von 300 auf 474 Schmelzen gesteigert, was einer Erhöhung um 50 % entspricht.

Schließlich gingen die Abbruchs- und Neuzustellungsarbeiten für das Mauerwerk des Arbeitsraumes viel rascher vor sich, so daß sich der Ausnutzungskoeffizient des Ofens eindeutig verbessert hat. Dies war die Lage im Jahre 1956.

Seit dieser Zeit sind mehrere Öfen mit neuem Profil sowohl in Belgien als auch im Ausland in Betrieb gegangen, so daß innerhalb kürzester Zeit zahlreiche Nachrichten über das allgemeine Verhalten dieser Neukonstruktion gesammelt werden konnten. Daraus wurden die notwendigen Angaben im Hinblick auf eine Vervollkommnung einzelner Konstruktionsdetails abgeleitet und schließlich jene Ergebnisse erhalten, über die im Nachstehenden berichtet wird.

Der Einfachheit halber wird dieser Bericht in zwei Teile geteilt.

Im ersten Teil wird über das Wesentliche der persönlichen Erfahrung des Verfassers mit dem Ofen mit neuem Profil berichtet, und zwar über jene Erfahrung, die im Rahmen des SM-Stahlwerkes Grivegnée der S.A. Cockerill-Ougree gemacht werden konnten.

Der zweite Teil wird die Entwicklung der neuen Ofenkonstruktion außerhalb der Société Cockerill-Ougree gewidmet. Diese Entwicklung war der Maerz-Ofenbau-A.G. in Zürich anvertraut, welche das Recht zur Nutzung dieses Patentes besitzt.

Im September 1952 wurde das neue Profil zum erstenmal bei einem 35-t-Siemens-Martin-Ofen im Stahlwerk Grivegnée versucht.

Nach einigen Versuchsofenreisen führten die sehr ermutigenden Ergebnisse, die mit dieser Konstruktion erzielt werden konnten, zum Umbau zweier weiterer Siemens-Martin-Öfen der Hütte auf das neue Profil. Durch die größere Zahl der in Betrieb stehenden Öfen konnte natürlich auch die Zahl der Beobachtungen im Laufe der Ofenreise erhöht und in gewissem Maße auch der Rhythmus der Versuche beschleunigt werden.

Da sich die stündliche Produktion und der Wärmeverbrauch der Öfen mit neuem Profil als sehr befriedigend erwiesen, wandte sich die Aufmerksamkeit bis heute besonders dem Verschleißprozeß der verschiedenen, mit feuerfestem Material zugestellten Ofenteile zu, sowie geeigneten Maßnahmen, die Verschleißgeschwindigkeit zu verringern und die Verschleißursachen zu vermindern.

Die Abb. 3 zeigt das Verschleißschema des Gewölbes und der Pfeiler eines Ofens mit neuem

Dans la première, nous vous relaterons l'essentiel de notre expérience personnelle du four à nouveau profil, expérience qui a pour cadre l'Acierie Martin de la Division de Grivegnée de la S.A. Cockerill-Ougrée.

La seconde sera consacrée au développement de la nouvelle construction en dehors de la Société Cockerill-Ougrée, développement confié à la Maerz Ofenbau de Zürich, qui détient la licence d'exploitation du brevet.

C'est en Décembre 1952, à l'Acierie de Grivegnée, que le nouveau profil a été expérimenté pour la première fois sur un four de 35 T.

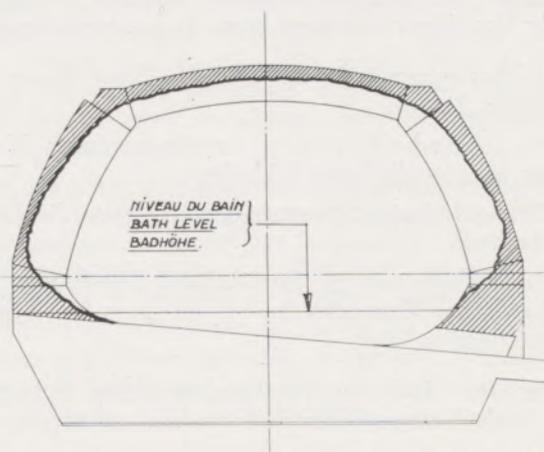


Abb./Fig. 3

Verschleißbild eines Maerz-Boelens-Ofens nach Ende der Ofenreise

Etat d'usure du four à la fin de sa campagne

Après quelques campagnes d'essai, les résultats très encourageants obtenus avec la construction expérimentale, et que nous venons de rappeler, décidèrent de la transformation du profil des deux autres unités de l'installation. Cet accroissement du nombre de fours en service nous a permis de multiplier le nombre d'observations en cours campagne et d'activer, dans une certaine mesure, le rythme des essais.

La production horaire et la consommation calorifique des fours à nouveau profil ayant été d'emblée très satisfaisantes, notre attention s'est portée plus particulièrement, jusqu'à ce jour, sur les processus de détérioration des différents appareillages réfractaires ainsi que sur les moyens propres à en limiter la vitesse ou à en atténuer les causes.

La fig. 3 vous montre le schéma type d'usure de la voûte et des piliers d'un four à nouveau profil. Remarquez que la voûte s'use très régulièrement sur toute sa surface, tandis que les murs se dégradent davantage à quelque 50 cm. au-dessus du niveau du bain.

Ce mode d'usure est caractéristique du four à nouveau profil; on le rencontre dans tous les cas d'application.

Profil. Der Verschleiß des Gewölbes ist auf der gesamten Innenfläche bemerkenswert regelmäßig, während sich die Vorder- und Rückwand in einem Bereich von etwa 50 cm über dem Badspiegel mehr abnutzen.

Diese Verschleißerscheinung ist für den Ofen mit neuem Profil kennzeichnend und tritt bei allen diesen Öfen auf.

Der einheitliche Verschleiß des Gewölbes erklärt sich aus dem Fehlen von Gaswirbeln an der Gewölbeninnenfläche und besonders aus dem Wegfallen toter Winkel zwischen dem Gewölbe und den Pfeilern.

Was die Rückwand anbelangt, kann man den verstärkten Verschleiß an der Basis im wesentlichen als Resultat des Zusammenwirkens mehrerer verschiedener Ursachen betrachten. Diese sind unter anderem:

Die besonders heiße und schnelle Gasströmung in diesem Bereich.

Die chemische Korrosion, verursacht durch Spritzer eisenoxydhaltiger Schlacke.

Die Stöße beim Schrotchargieren gegen diesen Wandteil.

Die verhältnismäßig beträchtliche Belastung, der die Chrom-Magnesitsteine an der Basis der Wände unterworfen sind.

Bis jetzt sind keine praktischen Mittel bekannt, die beiden ersten Verschleißursachen zu verringern

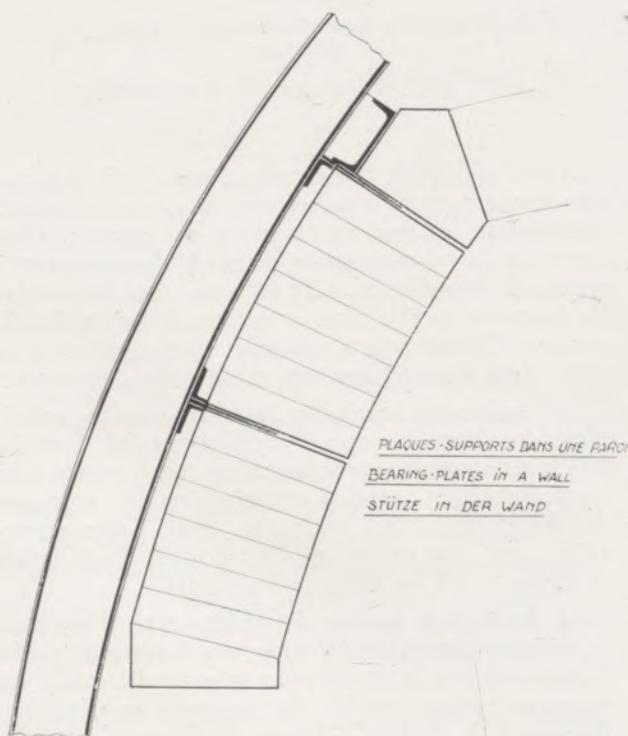


Abb./Fig. 4

Tragschaukeln in einer Wand
Plaques-supports dans une paroi

L'uniformité d'usure de la voûte s'explique par l'absence de remous gazeux à sa surface de contact avec les gaz chauds et surtout par la suppression des angles morts entre voûte et piédroits.

Quant au mur arrière, on peut considérer l'accroissement de son usure à la base, comme le résultat d'actions combinées de plusieurs causes différentes parmi lesquelles on peut citer:

le courant gazeux particulièrement chaud et rapide à cet endroit,

la corrosion chimique due à des projections de scories chargées d'oxyde de fer,

les heurts de la charge métallique contre cette partie de la paroi, lors des opérations de chargement et, enfin

la pression interne relativement importante que subissent les briques chrome-magnésie de la base des murs.

Nous n'entrevoions, jusqu'à présent, aucun moyen pratique pour atténuer les deux premières causes d'usure. Par contre, on peut limiter l'action de la troisième en contrôlant la course du chariot du pont-enfourneur, soit par un moyen électromécanique, soit encore, plus simplement, en disposant à endroit convenable du chemin de roulement, du chariot des arrêts élastiques.

Quant à la dernière cause, nous y avons apporté remède en introduisant des plaques métalliques dans les murs à des endroits ad-hoc de la maçonnerie (Fig. 4).

Ces plaques-supports, solidement fixées aux armatures extérieures, se placent, dans le cas des fours de Grivegnée, juste sous la brique d'épaulement et à mi-hauteur des piédroits. Le rôle de ces supports est triple:

d'une part, ils fractionnent la dimension des appareillages réfractaires et rendent indépendants les uns des autres, les panneaux de maçonnerie ainsi formés,

d'autre part, ils aident à la réalisation de joints de dilatation efficaces, et, enfin

ils améliorent la stabilité de l'ensemble.

L'effet de ces supports métalliques sur la tenue des murs a été déterminant; la durée de ces derniers est passée, sans transition de 450 à plus de 600 coulées.

Malgré ce progrès sensible, le problème des piédroits n'était pas résolu pour la cause. Entretemps, comme nous allons le voir, nous avons amélioré davantage encore la longévité de la voûte du four et, de ce fait, l'équilibre recherché dans les états d'usure des différents appareillages réfractaires était à nouveau rompu. Nous étions tenus, dès lors, à trouver un autre moyen de prolonger, tout au moins, la vie du mur arrière qui est moins facile d'entretien que le mur avant.

C'est alors que nous avons décidé de refroidir la surface extérieure de la partie du mur à plus forte usure par de l'air ventilé. Cette mesure, comme prévu, s'est montrée très efficace à partir du moment

oder zu ändern. Andererseits kann man den Einfluß der dritten Verschleißursache dadurch einschränken, daß man den Lauf der Einsatzmaschine (Beschickungskran) kontrolliert, und zwar entweder durch elektromechanische Vorrichtungen oder noch einfacher durch Anordnung elastischer Sperren an einer geeigneten Stelle auf der Brücke des Beschickungskrans. Zur am Schluß angeführten Verschleißursache ist anzuführen, daß dieser durch den Einbau von Tragschaukeln in diesem besonders stark beanspruchten Bereich des Mauerwerkes Abhilfe geschaffen werden konnte (Abb. 4).

Diese Stützplatten bzw. Tragschaukeln, welche an der Außenarmierung des Ofens fix befestigt sind, werden im Falle der Öfen von Grivegnée unter den Widerlagersteinen sowie in halber Höhe der Pfeiler angeordnet. Diese Abstützungen spielen eine dreifache Rolle:

Einerseits unterteilen sie das feuerfeste Mauerwerk und machen die auf diese Weise gebildeten Zustellungs-elemente voneinander unabhängig;

andererseits fördern sie die Ausbildung wirksamer Dehnfugen, und schließlich

verbessern sie die Stabilität der gesamten Konstruktion.

Die Wirkung dieser Tragschaukeln auf die Haltbarkeit der Wände ist von ausschlaggebender Bedeutung. Die Haltbarkeit der Wände konnte ohne Übergang von 450 auf mehr als 600 Schmelzen gesteigert werden. Wie gezeigt wird, wurde inzwischen die Haltbarkeit des Herdgewölbes verbessert und dadurch das gesamte Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Haltbarkeiten der einzelnen feuerfesten Mauerwerksteile neuerlich gestört. Um die Haltbarkeit der Rückwand, deren Instandhaltung schwieriger ist, als die der Vorderwand, zu verlängern, wurden inzwischen andere Mittel gesucht.

Es wurde beschlossen, die Außenfläche jenes Ofenteiles, welcher dem stärksten Verschleiß unterworfen ist, durch Ventilatorluft zu kühlen. Dies hat sich, wie vorzusehen war, von dem Zeitpunkt an als sehr wirksam erwiesen, wo die Reststärke der feuerfesten Auskleidung nicht mehr als etwa 250 mm betrug, d. h. nach etwa 450 Schmelzen.

Durch diese beiden Maßnahmen erreicht die Haltbarkeit der feuerfesten Auskleidung gegenwärtig mehr als 850 Schmelzen, ohne daß eine Zwischenreparatur notwendig war. Die Kosten der Ventilatorluft belaufen sich auf 2,20 Bfrs pro Tonne guter Blöcke. Der Einfluß der Kühlung des Mauerwerkes von außen auf den Wärmeverbrauch des Ofens ist, ehrlich gesagt, unbemerkbar. Außerdem hat die Luftkühlung des unteren Teiles der Rückwand einen äußerst günstigen Einfluß auf die Arbeitsbedingungen an dieser Stelle, welche durch die gewöhnlich sehr starke Wärmeabstrahlung äußerst erschwert sind.

Bei jeder der ersten Umbauten von Siemens-Martin-Öfen auf das neue Profil wurde vorsichtshalber der Neigungswinkel der Wände in gewissen Grenzen gehalten, obwohl zu diesem Zeitpunkt bereits die wichtige Rolle dieses Elementes im Hinblick auf

où l'épaisseur résiduelle du revêtement réfractaire n'était plus que de 250 mm. environ, soit après 450 coulées.

Grâce aux actions combinées de ces deux moyens, la durée du revêtement atteint actuellement plus de 850 coulées, sans intervention intermédiaire. Le coût de l'air ventilé s'élève à 2,20 Bfrs par tonne d'acier lingot et l'incidence du refroidissement extérieur de la maçonnerie sur la consommation calorifique du four est imperceptible. Subsidièrement, signalons encore que cette ventilation de la partie inférieure du mur arrière a eu un effet bénéfique sur les conditions de travail à cet endroit, où d'habitude, l'ambiance est surchauffée.

Pour les toutes premières applications du nouveau profil, nous avons, par prudence, limité la valeur de l'angle d'inclinaison des murs, bien qu'à ce moment, nous pressentions déjà le rôle important que devrait jouer cet élément dans le comportement général du four.

C'est ainsi que pour les deux premières campagnes, nous avons adopté pour la corde du mur courbe, une inclinaison de 15° sur la verticale. A l'occasion des campagnes suivantes, pleinement rassurés sur la solidité et la stabilité de l'édifice, nous avons augmenté progressivement la valeur de cet angle, si bien, qu'à l'heure actuelle, il atteint 23° pour les fours de Grivegnée, qui sont de petit tonnage, et 25° pour des fours récents de plus gros tonnage.

Dans le coin inférieur droit de la fig. 5, nous avons reproduit très schématiquement, la région (mur arrière-voûte) des différents profils expérimentés.

Le premier, celui de gauche, concerne l'ancien four dans sa forme classique. Nous l'avons fait figurer en guise de référence avec son mur arrière incliné de +25° sur la verticale. Les trois autres tracés sont relatifs au four à nouveau profil. Ils se trouvent classés dans l'ordre chronologique d'expérimentation, en ce sens que le premier est représentatif des trois premières campagnes, le deuxième figure les 4ème, 5ème et 6ème campagnes et, enfin, le troisième correspond à la situation actuelle.

Nous avons donc été amenés, d'une part par simple logique et, d'autre part par les observations relevées sur les schémas d'usure établis lors de la démolition des fours, à incliner davantage les murs. Les résultats obtenus par ces modifications d'inclinaison sont traduits par les diagrammes de la figure.

Pour ce qui concerne la voûte, les diagrammes occupent le haut du cliché. Chacun d'eux figure, en fait, les états d'usure successifs relevés en cours de campagne, semaine par semaine, et exprimés en épaisseur résiduelle de réfractaire. Le premier, relatif à l'ancien profil, est donné à titre de comparaison; les autres se rapportent à des inclinaisons croissantes des murs des fours à nouveau profil.

L'examen de ces diagrammes permet de constater que, pour une même usure, soit 200 mm., le nombre de coulées réalisées dans chaque cas, se présente comme suit:

das allgemeine Verhalten des Ofens vorausgesehen wurde.

Bei den ersten beiden Ofenreisen wurde daher die Neigung der Sehne der gewölbten Wände mit 15° zur Vertikalen angenommen. Bei den folgenden Ofenreisen, wo man bereits von der Festigkeit und der Stabilität des Mauerwerkes überzeugt war, wurde der Wert dieses Winkels allmählich erhöht. Dieser Winkel beträgt gegenwärtig bei den Öfen von Grivegnée, welche eine geringe Kapazität aufweisen, 23° , bei den zuletzt gebauten Öfen größerer Kapazität 25° .

In der unteren rechten Ecke der Abb. 5 wurde sehr schematisch der Bereich (Rückwand und Gewölbe) der verschiedenen Versuchsprofile dargestellt. Das erste links zeigt den alten Ofen in seiner klassischen Form. Er wurde als Referenz mit seiner unter $+25^\circ$ zur Vertikalen geneigten Rückwand abgebildet. Die drei übrigen Skizzen beziehen sich auf den Ofen mit neuem Profil. Sie sind in der chronologischen Reihenfolge der Versuche angeführt. Die erste Skizze stellt die drei ersten Ofenreisen dar, die zweite Skizze die vierte, fünfte und sechste Ofenreise und die letzte Skizze entspricht schließlich der gegenwärtigen Lage.

250 coulées pour l'ancien profil,

340 coulées pour le nouveau profil — murs inclinés à -15° ,

475 coulées pour le nouveau profil — murs inclinés à -20° ,

760 coulées pour le nouveau profil — murs inclinés à -23° .

Précisions que les éléments de construction de la voûte sont restés les mêmes au cours des différentes campagnes de four, c'est-à-dire que les claveaux en silice avaient 300 mm. d'épaisseur à l'état neuf, étaient de même provenance et de même qualité. La hauteur bain-voûte, ainsi que la température limite des pyromètres de voûte ont conservé les mêmes valeurs d'origine.

L'angle d'inclinaison des murs a donc une influence très nette sur le processus d'usure de la voûte.

Dans la partie inférieure de la même fig. 5, nous avons reproduit des diagrammes analogues pour le mur arrière. Les cotes d'usure ont été établies pour la région de la base des murs inclinés, juste à l'endroit où la dégradation est maximum. Ces murs sont construits en chrome-magnésie; ils ont une

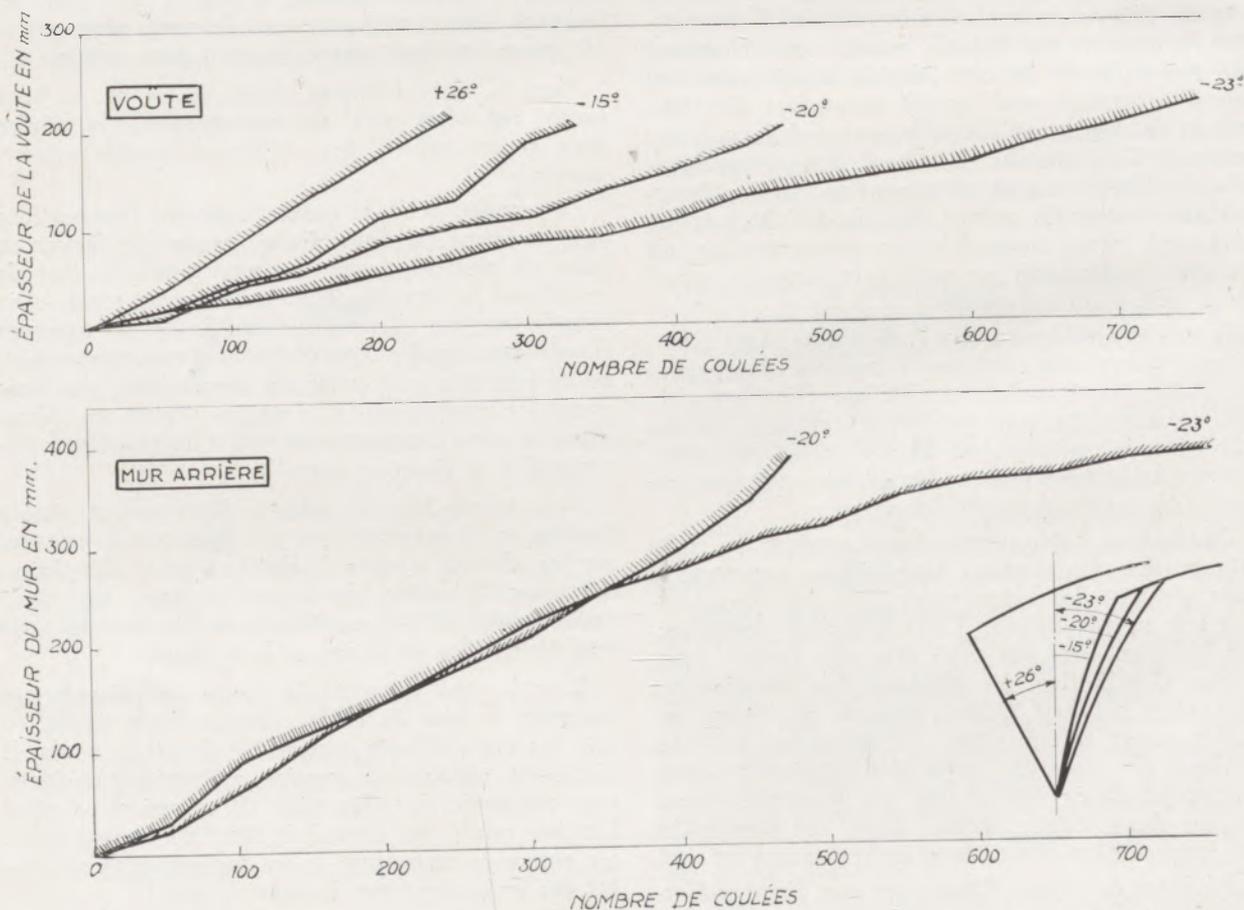


Abb./Fig. 5

Gewölbe- und Wandverschleiß bei verschiedenen Neigungen der Wände zur Vertikalen
Usures de la voûte et des murs pour différentes inclinaisons des murs sur la verticale

Einfache, logische Erwägungen einerseits und das Studium der beim Ofenabbruch aufgestellten Verschleißskizzen andererseits führten dazu, die Vorder- und Rückwand der Öfen noch mehr zu neigen. Die Ergebnisse, die sich aus diesen Veränderungen der Wandneigung ergaben, wurden in den Diagrammen der Abbildung wiedergegeben.

Was das Gewölbe betrifft, nehmen die diesbezüglichen Schaubilder den oberen Teil der Abb. 5 ein. Jedes von ihnen stellt die aufeinanderfolgenden Verschleißzustände, die im Laufe der Ofenreise jede Woche aufgenommen wurden, dar und zeigt die Reststärke der feuerfesten Zustellung. Das erste Schaubild, welches sich auf das alte Profil bezieht, wird zum Vergleich angegeben; die übrigen entsprechen den vergrößerten Neigungswinkeln der Wände der Öfen mit neuem Profil.

Durch die Überprüfung dieser Diagramme kann bei einem gleichen Verschleiß (z. B. von 200 mm) die Anzahl der durchgeführten Schmelzen in jedem besonderen Fall festgestellt werden, und zwar:

250 Schmelzen bei altem Ofenprofil, 340 Schmelzen bei neuem Profil mit -15° zur Vertikalen geneigten Wänden,

475 Schmelzen bei neuem Profil mit -20° zur Vertikalen geneigten Wänden,

760 Schmelzen bei neuem Profil mit -23° zur Vertikalen geneigten Wänden.

Es ist noch festzuhalten, daß die Bauelemente des Gewölbes im Laufe der verschiedenen Ofenreisen die gleichen geblieben sind, d. h., daß die Silikagewölbesteine beim Einbau eine Länge von 300 mm hatten und außerdem von der gleichen Herkunft und Qualität waren. Für den Abstand Bad—Gewölbescheitel sowie für die durch optische Meßgeräte überwachte Gewölbetemperatur wurden die gleichen Werte wie anfangs beibehalten. Der Neigungswinkel der Wände hat demnach einen sehr eindeutigen Einfluß auf den Verschleiß des Gewölbes.

Im unteren Teil der Abb. 5 sind analoge Schaubilder für die Rückwand abgebildet. Die Verschleißzahlen sind für den Bereich der Basis der geneigten Wände gerade an jener Stelle, wo der Verschleiß besonders stark ist, aufgestellt worden. Diese Wände wurden mit Chrommagnetsteinen zugestellt. Sie haben im Neuzustand eine maximale Stärke von 450 mm. Obwohl die Diagramme die Maßzeichen -20° und -23° entsprechend den Neigungen der Seitenwände tragen, sollen diese nur als eine fortlaufende Bezeichnung angesehen werden, denn es ist nicht anzunehmen, daß bis zum Beweis des Gegenteils allerdings irgendein Zusammenhang zwischen der Neigung der Wände und ihrer augenscheinlich besseren Haltbarkeit besteht. Wie bereits früher mitgeteilt wurde, ist diese bessere Haltbarkeit der Kombination von Tragschaukeln und der Kühlung durch Ventilatoren zuzuschreiben.

Aus der Abb. 6 geht der Steinverbrauch im Bereich des Arbeitsraumes sowohl unter Berücksichtigung des alten als auch des neuen Ofenprofils hervor, und

épaisseur maximum de 450 mm. à l'état neuf. Bien que les diagrammes portent les repères -20° et -23° , correspondant aux inclinaisons des parois, nous vous demandons de ne voir là qu'un souci de repère chronologique, car, nous ne croyons pas, jusqu'à preuve du contraire, qu'il existe une relation quelconque entre l'inclinaison des murs et leur meilleure tenue apparente.

Cette dernière est due, comme nous l'avons déjà signalé précédemment, aux effets combinés des plaques-supports et du refroidissement par l'air ventilé.

Nous avons reporté sur le cliché 6 les diagrammes de consommation réfractaires du laboratoire, avec d'une part l'ancien profil et, d'autre part le nouveau profil, pour les deux périodes où l'inclinaison des murs était respectivement de -20° et de -23° .

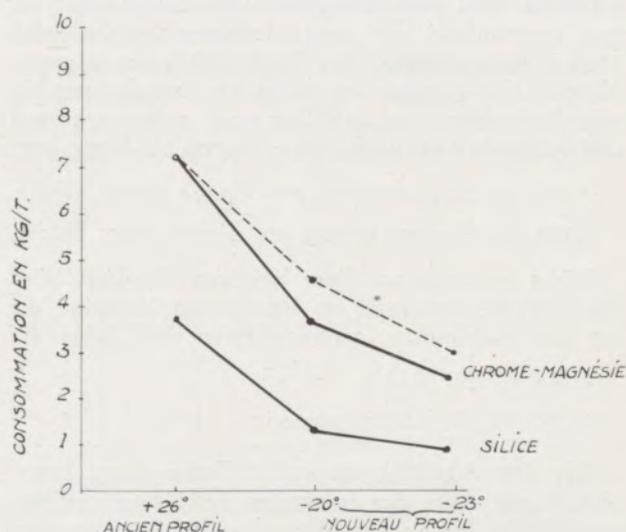


Abb./Fig. 6

Steinverbrauch im Arbeitsraum in Funktion der Wandneigungswinkel

Consommations réfractaires du laboratoire en fonction de l'angle d'inclinaison des murs

Pour ce qui intéresse les briques de silice, les consommations sont passées progressivement de 3,711 à 0,821 Kg/T. acier lingot. Quant aux briques basiques, ces mêmes consommations ont rétrogradé de 7,239 à 2,367 Kg/T. acier lingot.

Toutefois, pour ce qui intéresse les réfractaires basiques, et pour tenir compte de la nécessité d'employer des briques de forme plus coûteuses, nous devons retraduire les consommations précédentes en consommations fictives sur la base de la différence de prix entre les formats ordinaire et spécial.

Le diagramme en traits interrompus rend compte de ce réajustement et les nouvelles consommations ainsi obtenues permettent, cette fois, la comparaison immédiate des dépenses en réfractaires avec les deux types de construction.

zwar für die beiden Zeitabschnitte, in denen die Wandneigung -20° bzw. -23° betrug.

Was die Silikasteine betrifft, ist der Steinverbrauch allmählich von 3,711 auf 0,821 kg pro Tonne guter Blöcke zurückgegangen. Der Verbrauch basischer Steine konnte von 7,239 auf 2,367 kg pro Tonne guter Blöcke gesenkt werden. Dennoch muß, was das basische feuerfeste Material betrifft, insbesondere unter Berücksichtigung der Notwendigkeit, viel teurere Formsteine verwenden zu müssen, der oben erwähnte Verbrauch in einen fiktiven Verbrauch auf Basis des Preisunterschiedes zwischen Normal- und Sonderformaten zurückgeführt werden.

Die gestrichelte Kurve im Diagramm zeigt diese Berichtigung und die neuen, auf diese Weise errechneten Verbrauchsziffern ermöglichen es diesmal, einen sofortigen Vergleich der Kosten der feuerfesten Materialien für die beiden Konstruktionstypen durchzuführen. Alle diese Diagramme wurden einem Vortrag entnommen, der vom Verfasser im Dezember 1958 in Paris anlässlich der Tagung über den Siemens-Martin-Ofen gehalten wurde. In der Zwischenzeit hat sich die Haltbarkeit der Öfen noch mehr verbessert und folgende Verbrauchsziffern liegen bis heute vor:

0,692 kg Silikamaterial pro Tonne guter Blöcke,
2,208 kg Chrommagnesit pro Tonne guter Blöcke.

Stützt man sich auf diese letzteren Resultate, sind die Gewichtsparsnisse an feuerfestem Material, die auf den Profilumbau zurückzuführen sind, folgende:

81,35 % für Silika,
69,50 % für Chrommagnesit.

Vor dem Abschluß des ersten Teiles dieses Exposé soll mit Hilfe der folgenden Abbildung der unzweifelhafte Beweis der führenden und regulierenden Wirkung der Profilform auf die Strömung der Gase im Herdraum erbracht werden. Es handelt sich wieder um Verschleißbilder, aber dieses Mal für drei verschiedene Öfen des Stahlwerkes Grivegnée.

Die schwarze Linie in der Abb. 7 bezieht sich auf einen Ofen, der seine Reise nach 825 Schmelzen beendet hat. Die beiden anderen entsprechen dem zweiten beziehungsweise dritten Ofen, welche gegenwärtig noch in Betrieb sind. Die bemerkenswerte Analogie der Verschleißdiagramme jeder dieser Öfen, ob sie nun zum Gewölbe oder zur Rückwand gehören, läßt nachstehende Schlußfolgerung zu:

1. daß die Gasströmung bei jedem der Öfen gleich straff und exakt geführt wird, da sonst diese sozusagen vollkommene Gleichmäßigkeit der Verschleißverhältnisse über einen langen Zeitraum nicht erreicht werden könnte.
2. zeigt das Fehlen plötzlicher und beträchtlicher Schwankungen in der Verschleißgeschwindigkeit außerdem, daß Rückströmungen beziehungsweise alle ungeordneten Bewegungen der Gasmasse nahezu nicht vorhanden oder von mehr oder weniger sehr geringer Intensität sind.

Tous ces diagrammes ont été extraits d'une communication que nous avons donné à Paris, en Décembre 1958, à l'occasion des séances d'étude des Journées de l'Aciérie Martin. Depuis lors, la tenue des fours s'est encore améliorée et les chiffres de consommation, dont nous disposons à l'heure présente, sont respectivement de:

0,692 Kg/T. acier lingot pour la silice, et
2,208 Kg/T. acier lingot pour la chrome-magnésie.

Nous basant sur ces derniers résultats, les économies en poids de réfractaires dues à la transformation du profil, se traduisent comme suit:

81,35 % pour la silice, et
69,50 % pour la chrome-magnésie.

Avant de cloturer cette première partie de notre exposé, nous voudrions, à l'aide du cliché suivant, vous donner la preuve incontestable de l'action directrice et régulatrice de la forme du profil sur le courant gazeux à l'intérieur du laboratoire. Il s'agit, à nouveau, de schémas d'usure, mais relatifs, cette fois, à trois fours différents, ceux de l'Aciérie de Grivegnée.

La figure 7 comporte trois diagrammes dont un appartient à un four qui vient de terminer campagne après 825 coulées et dont les deux autres correspondent respectivement aux 2ème et 3ème fours, toujours en activité à l'heure actuelle.

Cette remarquable analogie des diagrammes d'usure de chacun de ces fours, qu'ils appartiennent à la voûte ou au mur arrière, autorise aux conclusions suivantes:

d'abord, l'écoulement gazeux doit avoir un régime parfaitement établi et rigoureusement le même dans chacun des fours, sinon, on n'obtiendrait pas cette égalité, pour ainsi dire parfaite, des taux d'usure dans le temps,

ensuite, l'absence de variations brusques et importantes dans les vitesses d'usure, démontre en outre que les recirculations ou tous autres mouvements désordonnés de la masse gazeuse, sont presque inexistantes ou, tout au moins, d'intensités très faibles.

Cette constance et cette régularité du processus d'usure des différents appareillages réfractaires du laboratoire sont remarquables et prouvent, à suffisance, l'influence primordiale de la forme et des dimensions de la section de passage des gaz chauds sur la tenue du revêtement.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, c'est la Maerz Ofenbau qui s'est chargée de la construction et de la mise en route des fours Martin à nouveau profil. Ces fours sont alors connus sous l'appellation „Maerz-Boelens“.

A ce jour, plusieurs sont en exploitation en Europe occidentale et quelques réalisations sont en cours au Japon et aux Etats-Unis.

Diese Beständigkeit und Gleichmäßigkeit des Verschleißprozesses der verschiedenen feuerfesten Mauerwerksteile des Herdraumes sind bemerkenswert und beweisen den vorherrschenden Einfluß der Form und der Abmessungen des Durchzugsquerschnittes der heißen Gase auf die Haltbarkeit der Auskleidung zu Genüge.

Wie bereits zuvor erwähnt wurde, hat die Maerz-Ofenbau-A.G. die Konstruktion, den Bau und die Inbetriebnahme der Siemens-Martin-Öfen mit neuem Profil übernommen. Diese Öfen wurden daher unter der Bezeichnung „Maerz-Boelens“ bekannt.

Heute sind mehrere dieser Öfen in West-Europa und Japan in Betrieb und andere Umbauten sind in Japan und in den Vereinigten Staaten aktuell.

Im allgemeinen ist die feuerfeste Auskleidung des Oberofens der Maerz-Boelens-Öfen vollkommen basisch. Seit langer Zeit hat sich für die Türpfeiler die Verwendung von Chrommagnesit- und Magnesit-chromsteinen durchgesetzt. Diese Materialien eignen sich auch für das Gewölbe der Siemens-Martin-Öfen, wenn man eine sehr hohe Stundenleistung erzielen will und noch mehr, wenn die Verwendung von Sauerstoff, sei es durch Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff oder auch durch Ein- bzw.

En général, le revêtement réfractaire de leur superstructure est entièrement basique. Depuis longtemps, l'usage des briques chrome-magnésie ou magnésie-chrome s'est imposé pour la construction des piedsroits. Ces matériaux s'indiquent aussi pour la voûte quand on veut atteindre des productions horaires très élevées et plus spécialement encore quand on envisage d'utiliser l'oxygène, soit pour la suroxygénation de l'air de combustion, soit encore pour hâter la décarburation en cours d'affinage.

L'obtention de productions horaires élevées requiert donc des revêtements basiques. Toutefois, comme l'a fait remarquer très judicieusement Monsieur Bartu, dans un article qui va paraître sous peu, il faut, pour atteindre le rendement maximum de tels dispositifs, non seulement que les temps d'élaboration des coulées soient suffisamment écourtés, mais encore que le coefficient d'utilisation du four, c'est-à-dire le rapport du temps d'activité au temps total, — arrêts pour réfection compris — soit amélioré dans la même mesure.

L'auteur cite en exemple un four capable de produire 100.000 T. d'acier par campagne et dont on pourrait, par des moyens adéquats, accroître l'allure de production de 30%. En supposant que son coeffi-

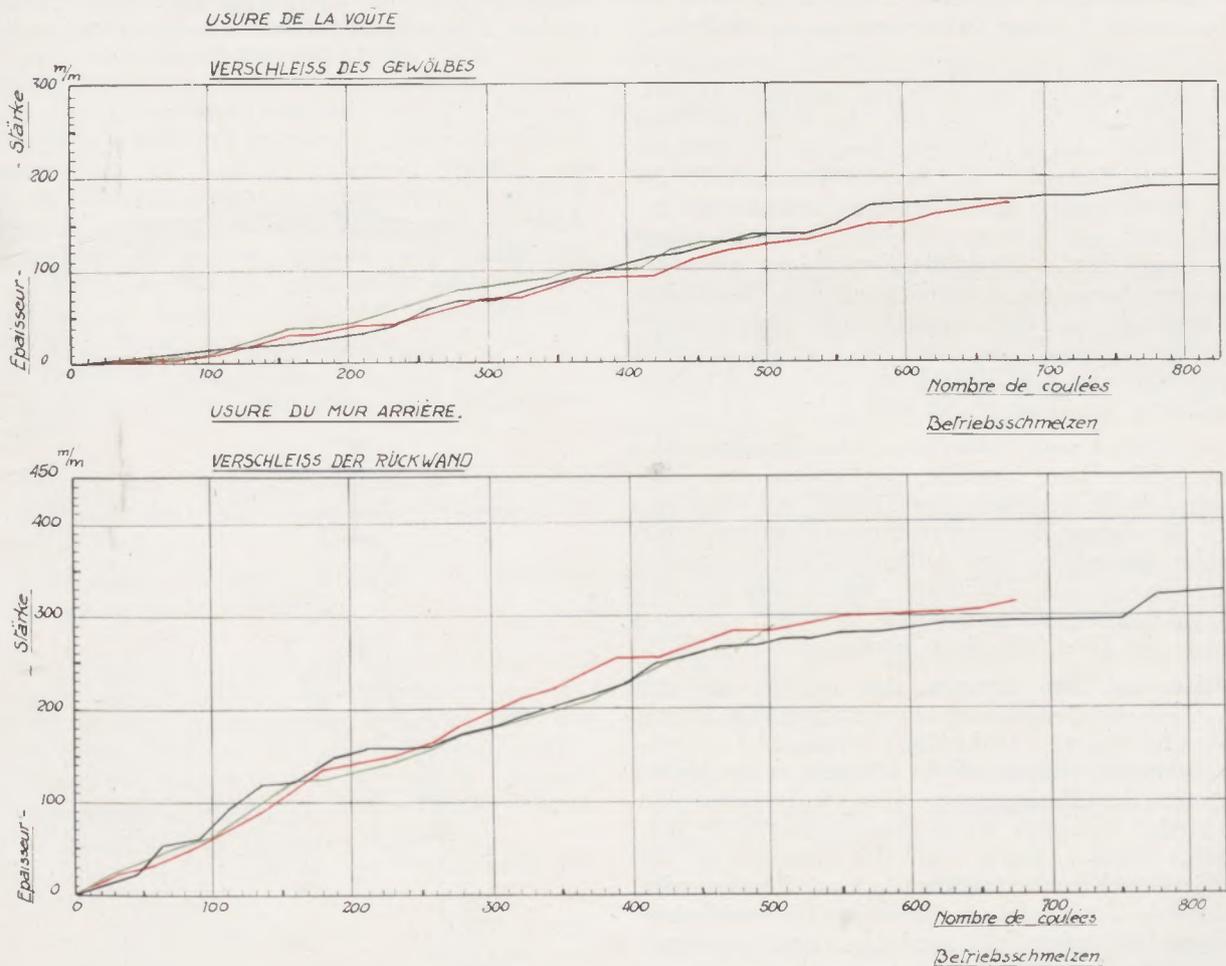


Abb./Fig. 7

Aufblasen von Sauerstoff zur Beschleunigung der Entkohlung während des Frischens, ins Auge gefaßt wird.

Die Erzielung hoher Stundenleistungen erfordert demnach eine basische Auskleidung der Öfen. Dennoch ist es nötig, wie Herr Bartu in einem Artikel, der demnächst erscheinen wird, sehr treffend bemerkt, daß zur Erzielung einer maximalen Haltbarkeit derartiger Auskleidungen nicht nur allein die Schmelzzeit entsprechend abgekürzt wird, sondern, daß auch der Ausnützungskoeffizient des Ofens, das heißt das Verhältnis der Zeit „Einsatzbeginn bis Abstich“ zur Gesamtzeit — die Stillstandszeiten für Reparaturen eingeschlossen — in gleichem Maße verbessert werden.

Der Verfasser zitiert als Beispiel einen Ofen mit einer Leistungsfähigkeit mit 100.000 t Stahl pro Ofenreise, bei dem man durch entsprechende Maßnahmen die Produktion um 30 % erhöhen konnte. Wenn man annimmt, daß der Leistungskoeffizient 0,85 beträgt, und daß außerdem die Anzahl der pro Zustellung erzielten Schmelzen die gleiche bleibt wie vordem, kann man erwarten, daß die Erhöhung der tatsächlichen Produktivität nur zwei Drittel der Erhöhung der erreichten Stundenleistung beträgt. Um aus einer Verbesserung der Stundenleistung einen Nutzen ziehen zu können, ist es mit anderen Worten vorher unerlässlich, den Ausnützungskoeffizienten des Ofens in der gleichen Größenordnung zu erhöhen.

Die Produktivität eines Siemens-Martin-Stahlwerkes hängt also sehr eng mit dem Ausnützungskoeffizienten seiner Öfen zusammen, das heißt mit ihrer Betriebsdauer und der für ihre Zustellung benötigten Zeit. Die Techniker der Maerz-Ofenbau-A.G., die sich der Bedeutung dieses Problems bewußt und bestrebt sind, eine Lösung zu finden, haben die Form des neuen Profils durch die Entwicklung einer besonderen Armierung ausgenutzt, die alle feuerfesten Mauerwerksteile des Arbeitsraumes auszuwechseln gestattet, wodurch ein sehr ins Gewicht fallender Zeitgewinn bei den Abbruchsarbeiten und der Neuzustellung der Öfen erzielt wird.

Die Abb. 8 zeigt zwei bewegliche Elemente. Das eine gehört zum Gewölbe, das andere zum Türpfeiler. Beide bestehen grundsätzlich aus einer speziell für diesen Zweck entwickelten Stahlarmierung, welche gleichzeitig zum Aufhängen der feuerfesten Steine sowie zum Einhängen des Ganzen in eine Hakenkonstruktion, welche zum Transport und zum Einbau des Elementes dient, bestimmt ist.

Diese einzelnen Elemente sind 700 bis 800 mm breit. Bei der Gewölbezustellung stützen sich die mit einer feuerfesten Auskleidung versehenen Armierungselemente einfach auf die Längsträger des oberen Rahmens der Ofenarmierung. Was die Zustellung der Türpfeiler anbelangt, kann diese ebenso leicht ausgeführt werden, indem man das untere Ende des Armierungselementes, welches in einer Furche endet, auf fest in der Herdwanne befestigte Rundstahlbolzen auflegt. Das andere Ende wird durch eine Kreisbewegung gegen den oberen Rahmen der Hauptarmierung geschwenkt, wo es mit Keilen befestigt wird. Diese

cient d'activité soit de 0,85 et que de plus, le nombre de coulées élaborées par revêtement reste le même qu'auparavant, on doit s'attendre à ce que l'augmentation de productivité réelle n'atteigne que les 2/3 de l'accroissement de production horaire réalisée.

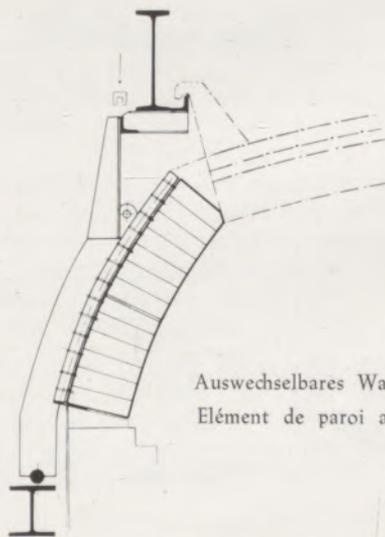
Autrement dit, pour pouvoir bénéficier pleinement d'une amélioration de production horaire, il est indispensable, au préalable, d'être en mesure d'accroître le coefficient d'utilisation du four, d'un même ordre de grandeur.

La productivité d'une Aciérie Martin dépend donc étroitement du coefficient d'utilisation de ses fours, c'est-à-dire de la tenue en service de ces derniers et du temps nécessaire à leur réfection. Les techniciens de la Maerz Ofenbau, avertis de l'importance de ce problème et soucieux d'y apporter solution, ont tiré parti de la forme du nouveau profil, en créant une armature spéciale qui rend amovibles tous les appareillages réfractaires du laboratoire, permettant ainsi de réaliser des gains de temps fort appréciables sur la durée des travaux de démolition et de reconstruction des fours.

La fig. 8 montre deux éléments amovibles. L'un appartient à la voûte, l'autre à un piedroit. En principe, ils sont constitués, l'un comme l'autre, d'une armature métallique spécialement étudiée à cet effet, servant à la fois à l'accrochage des briques réfractaires et à la suspension de l'ensemble à un crochet



Aufgehängtes Gewölbesegment
Élément de voûte suspendue



Auswechselbares Wandsegment
Élément de paroi amovible

Abb./Fig. 8

Konstruktionsart mit einzelnen Bauelementen ergibt zwei zusätzliche, sehr beträchtliche Vorteile:

einerseits gewährleistet sie vollkommene Unabhängigkeit von Gewölbe und Türpfeilern, was sich für beide im Hinblick auf ihre Haltbarkeit als günstig erweist; bei den üblichen Konstruktionen war die Verwendung eines ähnlichen Systems selten befriedigend,

andererseits, und dies ist von großer Wichtigkeit, erlaubt dieses System eine Vorfabrikation des Gewölbes und der Ofenwände durch mehr oder weniger qualifiziertes Personal außerhalb des Stahlwerkes.

Es wurden kürzlich bei einem vorgefabrizierten Ofen mit dem Auswechseln verschlissener Bauteile am heißen Ofen interessante Feststellungen gemacht. Außer der ungewöhnlichen Schnelligkeit der Auswechslarbeiten erfolgt die Trennung der Elemente voneinander beim Abreißen ohne Schwierigkeit und verursacht keine wie immer gearteten Schäden bei der entsprechenden feuerfesten Auskleidung.

Man kann annehmen, daß es diese Tatsache allein verdient, nebenbei mitgeteilt zu werden.

Um eine Vorstellung von der Schnelligkeit zu geben, mit welcher ein Oberofen dank dieser neuen Zustellungsart errichtet werden kann, soll angeführt werden, daß der Einbau des Chrom-Magnesit-Gewölbes eines 100-t-Siemens-Martin-Ofens, welches außerhalb des Ofens zugestellt worden war, ohne Verwendung eines Lehrgerüsts nicht mehr als zwei Stunden benötigt hat. Nach den Angaben, die über die Maerz-Boelens-Öfen im Ausland mitgeteilt wurden und nach den Unterlagen, die über klassische Öfen gleicher Kapazität, welche sich sehr oft in den gleichen Stahlwerken wie die ersteren befinden und demzufolge unter ähnlichen Betriebsbedingungen arbeiten, bekannt wurden, konnten die Grenzen festgestellt werden, innerhalb welcher die Vorteile liegen, die das neue System mit sich bringt.

Für die einzelnen Fälle kann also festgehalten werden:

Erhöhung der Stundenleistung zwischen 5—20 %,
Reduktion des Wärmeverbrauches zwischen 12 und 25 %,

Verringerung des Steinverbrauches im Oberofen von 40 auf mehr als 60 %.

Diese bis heute bekannt gewordenen Werte sind sicherlich nicht endgültig. Sie ergeben sich aus tatsächlich erzielten Leistungen bei der ersten oder den beiden ersten Ofenreisen und es ist eine weitere Verbesserung des gegenwärtigen Niveaus in nächster Zeit zu erwarten, wenn die unvermeidliche Periode des „Einfahrens“ überwunden sein wird.

Die Abb. 9 stellt einen der erst vor kurzem mit dem neuen Profil erbauten Öfen dar.

Dieser Ofen mit einer Kapazität von 200 t, wurde vor wenigen Monaten in Japan zur Erzeugung von Stahl für nahtlose Rohre errichtet. Die feuerfeste Auskleidung dieses Maerz-Boelens-Ofens ist voll-

de levage, lors de son transport ou de sa mise en place.

Ces éléments ont de 700 à 800 mm. de largeur. Pour construire la voûte, les armatures des éléments, garnies de leur revêtement réfractaire, prennent simplement appui sur les poutres longitudinales du cadre supérieur de l'ossature métallique du four; quant à la confection des piédroits, elle se réalise aussi facilement, en posant le bout inférieur, terminé en fourche, de l'armature de l'élément, sur un appui cylindrique solidement fixé à la cuve de la sole, l'autre extrémité étant amenée, par un mouvement circulaire, contre le cadre supérieur de l'ossature principale, pour y être fixée par clavetage. Ce mode de construction par éléments séparés donne lieu à deux avantages complémentaires très appréciables:

d'une part, il assure l'indépendance entre voûte et piédroits, condition favorable à leur bonne tenue réciproque, mais, disons-le, rarement satisfaite dans les constructions habituelles,

d'autre part, et cela est très important, il permet la préfabrication du laboratoire en dehors de l'aciérie, par un personnel peu ou pas qualifié.

En ce qui concerne la pratique des opérations d'enlèvement et de remplacements d'éléments amovibles sur des revêtements usagés, des interventions à chaud, faites récemment sur un four préfabriqué, ont donné lieu à certaines constatations intéressantes. Outre la rapidité exceptionnelle des manoeuvres, la séparation d'éléments lors du démontage, s'est faite très aisément et n'a occasionné aucun dommage à leur revêtement réfractaire respectif.

Ce fait mérite, pensons-nous, d'être signalé en passant.

Enfin, pour donner une idée de la célérité avec laquelle un laboratoire peut se construire, grâce à ce nouveau mode d'érection de four, signalons que la mise en place d'une voûte en chrome-magnésie sur un four de 100 T., exécutée de l'extérieur du four, sans hourdis ni coffrages, n'a exigé que deux heures de travail.

D'après les renseignements qui nous ont été communiqués sur les fours Maerz-Boelens à l'étranger et la documentation que nous possédons sur des fours classiques de même tonnage, installés très souvent dans les mêmes aciéries et, par conséquent, exploités dans des conditions similaires, nous avons pu établir les limites entre lesquelles peuvent s'inscrire les valeurs des avantages que procure le nouveau profil de four.

Ainsi, avons-nous pu relever suivant les cas:

des accroissements de production horaire se situant entre 5 et 20 %,

des réductions de consommation calorifique variant entre 12 et 25 %,

des diminutions dans les consommations de réfractaires de la superstructure allant de 40 à plus de 60 %.

kommen basisch und besteht aus getrennten und abnehmbaren Bauteilen. Die Leistungen des Ofens bei der Inbetriebnahme sind bemerkenswert gewesen. Trotz einer ausschließlich festen Beschickung wurde eine Stundenleistung von 22 t erzielt und der Wärmeverbrauch mit etwa 900.000 kcal/t Stahl ermittelt. Wenn die Benutzer dieses Ofens den Betrieb rationell durchführen werden können, das heißt also, wenn in naher Zukunft eine entsprechende Menge von flüssigem Roheisen zum Einsatz zur Verfügung steht, besteht alle Veranlassung, anzunehmen, daß sich die erzielten Leistungen um 28 bis 30 t pro Stunde bewegen werden.

Bei diesem Teil dieses Exposé tauchen Zweifel auf, vielleicht den Eindruck vermittelt zu haben, daß mit den Öfen mit neuem Profil bis jetzt nur eine Reihe ununterbrochener Erfolge erzielt werden konnte; es gab jedoch verschiedene Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten zu überwinden. Bei den ersten Bauten, und zwar besonders bei jenen, die in Deutschland durchgeführt wurden, wurde, wie dies die obere Skizze der Abb. 10 zeigt, zur leichteren Zustellung des Gewölbes die Vorder- und Rückwand des Herdraumes mit den Kopfseitenwänden durch gerade Herdeckpfeiler verbunden.

Diese Herdpfeiler, die bei den Enden des Herdraumes hervorstehen, stehen mit ihrer Stirnseite dem Gasstrom entgegen und verursachen hiedurch beträchtliche Umlenkungen des Gasstromes, wodurch eine rasche Zerstörung des feuerfesten Materials der Pfeiler und der benachbarten Gewölbeteile verursacht wurde.

Diesem Übel konnte inzwischen abgeholfen werden; der Abzugsquerschnitt der heißen Gase wird allmählich an den Enden des Herdraumes im Spiegelbereich geringer, wie es das Schema der unteren Hälfte der Skizze in Abb. 10 zeigt. Die Haltbarkeit der feuerfesten Zustellung der Ofenköpfe überschreitet gegenwärtig die Dauer einer Ofenreise, das heißt mehr als 1000 Schmelzen.

Das oben Angeführte gibt einen kurzen Überblick über die erzielten Fortschritte in der Konstruktion des Ofens mit neuem Profil im Laufe der letzten drei Jahre.

Unter Berücksichtigung der für die Versuche auf dem Gebiet der Siemens-Martin-Öfen benötigten Zeit, wo die Ofenreise gewöhnlich mehrere Monate dauert, sind die erhaltenen Resultate sowohl hinsichtlich der Anzahl als auch der Qualität sehr zufriedenstellend. Außer einigen Einzelheiten in der Weiterentwicklung, die noch durchzuführen sind, wurde bis heute die höchste Vervollkommnung dieser Konstruktion erzielt.

Es ist beabsichtigt, die Untersuchungen von jetzt ab auf das Gebiet der Produktivität und des Wärmeverbrauches zu richten. Wie bereits angeführt, wurden bis jetzt diese beiden Betriebskennzeichen den ausgezeichneten Ergebnissen entsprechend, die bereits mit den ersten Anwendungen des neuen Profils erzielt wurden, nicht sehr beachtet, und zwar deshalb, weil der Verfasser von Anfang an der Meinung war, daß es wichtiger wäre, zuerst den Gegenstand aller Sorgen, nämlich den Ofen, zu vollenden. Es

Ces valeurs rencontrées jusqu'à ce jour ne sont certainement pas définitives. En effet, elles résultent de performances réalisées sur la première ou sur les deux premières campagnes de four et il y a tout lieu d'espérer une amélioration future de leurs niveaux actuels quand la période inévitable de „rodage“ sera franchie.

Voici une des réalisations les plus récentes du four à nouveau profil (fig. 9).

Ce four, d'une capacité de 200 T. vient d'être installé au Japon, où il est destiné à la fabrication d'acier pour tubes sans soudure. Son revêtement réfractaire est entièrement basique et est constitué d'éléments séparés et amovibles. Ses performances, à la mise en marche, qui a eu lieu il y a deux mois, ont été remarquables. En effet, malgré un enfournement entièrement solide, sa production horaire a atteint 22 T/heure et sa consommation calorifique s'est fixée à environ 900.000 calories à la tonne d'acier. Quand les utilisateurs de ce four pourront l'exploiter rationnellement, c'est-à-dire quand ils pourront, dans un avenir prochain, introduire dans sa charge une quantité convenable de fonte liquide, nous avons tout lieu de croire qu'alors, les performances réalisées seront de l'ordre de 28 à 30 T./heure.

Arrivés à ce point de notre exposé, il nous vient un scrupule, celui d'avoir pu vous donner l'impression qu'avec les fours à nouveau profil, tout n'a été jusqu'à présent qu'une suite ininterrompue de réussites et de succès. Nous avons aussi connu des difficultés et des déboires. Ainsi, lors des premières installations faites en Allemagne notamment, nous avons, pour des raisons de facilité de construction de voûte, raccordé le laboratoire aux têtes de four par des piliers à angle droit, comme le montre le croquis supérieur de la fig. 10.

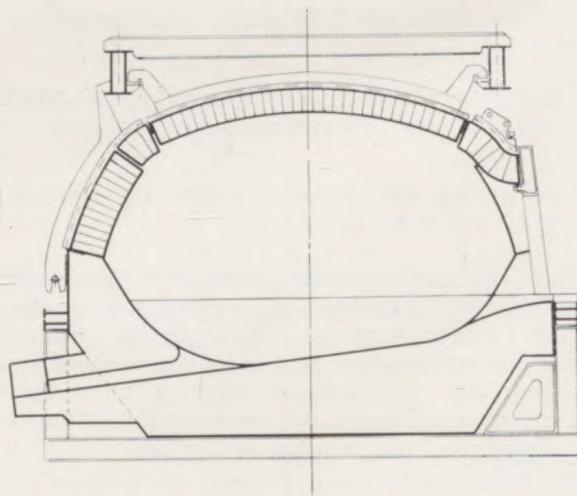


Abb./Fig. 9

Querschnitt eines Maerz-Boelens-Ofens für 200 t Schmelzgewicht. Vollständige basische Zustellung
Coupe transversale d'un four de 200 t Maerz-Boelens
Construction entièrement basique

werden also in nächster Zeit neue Versuche durchgeführt werden, deren Art und Ziel kurz angegeben werden soll.

Bekanntlich ist die Produktivität eines Ofens sowie die zur Herstellung einer Tonne Stahl erforderliche Wärmemenge von zahlreichen Faktoren abhängig, und zwar in erster Linie von jenen, welche für die Wärmeübertragung von den heißen Gasen auf den Einsatz maßgebend sind. Es handelt sich hierbei vor allem um drei Faktoren:

Die für den Wärmeaustausch zur Verfügung stehenden Oberflächen,

den Gesamtwärmeübertragungskoeffizienten,

den Temperaturunterschied zwischen den Heizgasen und den zu erwärmenden Massen.

Tatsächlich sind bei einem Ofen die Werte der beiden ersten oben angeführten Punkte eine Funktion desselben Parameters: nämlich der Entfernung des betrachteten Ortes des Wärmeaustausches von der Brennermündung.

Außerdem ist bekannt, daß sich die Koeffizienten der Wärmeübertragung, gleichgültig ob durch Konvektion oder durch Strahlung, wie übrigens auch die

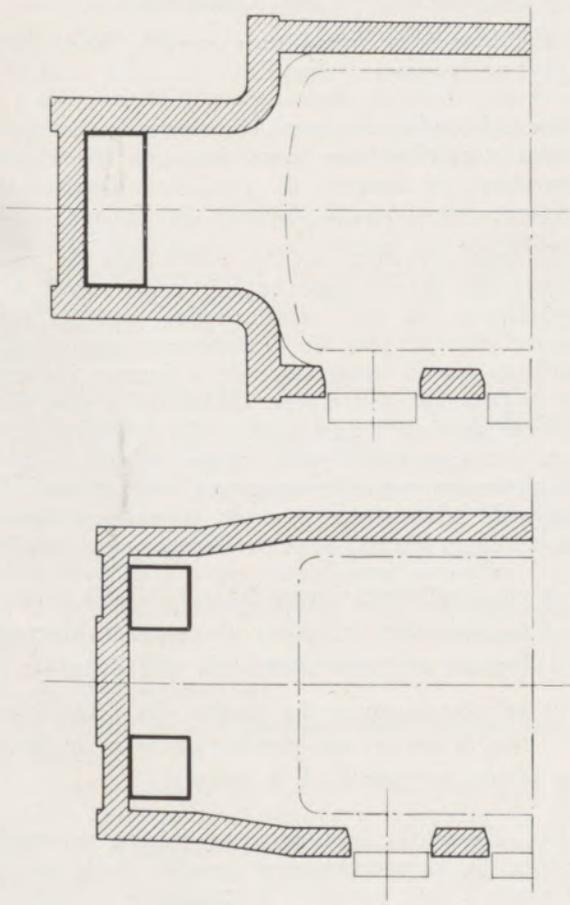


Abb./Fig. 10

Alte und neue Ausführung der Herdpfeiler
Ancienne et nouvelle dispositions des Piliers de retour

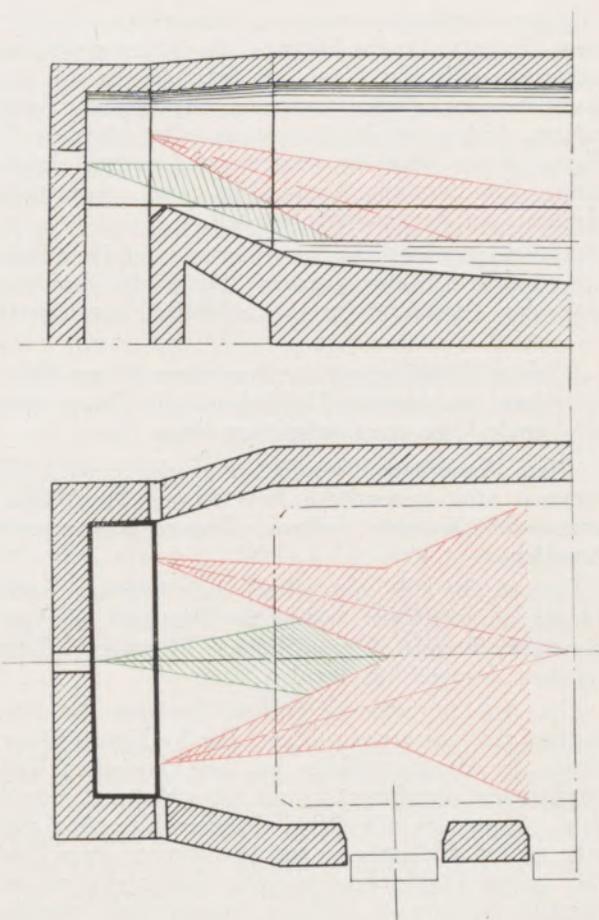


Abb./Fig. 11

Vergrößerter Ofen und Kopf mit mehreren Brennern
Four élargi et tête à multi-brûleurs

Ces piliers, faisant saillie aux extrémités du laboratoire, s'opposaient de front au courant gazeux et provoquaient dans ces derniers, des perturbations importantes qui occasionnaient la destruction rapide des réfractaires des piliers et des parties avoisinantes de la voûte.

Depuis lors, nous avons apporté remède à cet état de choses et la section des gaz chauds d'évacuation diminue progressivement des extrémités du laboratoire aux murs de culasse, comme le montre le schéma de la moitié inférieure du cliché de la fig. 10. La durée du revêtement réfractaire des têtes de four excède, à présent la durée d'une campagne de four, c'est-à-dire plus de 1000 coulées.

Nous venons de faire un rapide tour d'horizon des progrès réalisés dans la construction du four à nouveau profil au cours de ces trois dernières années.

Compte tenu de la lenteur inévitable de l'expérimentation dans le domaine des fours Martin où la durée de campagne est de l'ordre de plusieurs mois, nous pouvons, sans vanité aucune, être très satisfaits des résultats obtenus, jusqu'à ce jour.

Hormis quelques détails de mise au point qu'il reste à parfaire, nous pensons avoir atteint, à l'heure

Flammentemperatur, mit der Gasströmung verringern. Es liegt also das Potential der höchsten Wärmeübertragung in der Nähe der Brenner. Es soll versucht werden, diesen Umstand bestmöglich auszunützen, indem an den konventionellen Normen der Konstruktion und der feuerungstechnischen Ausrüstung der Siemens-Martin-Öfen zwei wesentliche Änderungen durchgeführt werden:

- a) Eine beträchtliche Vergrößerung der Herdfläche, indem für eine gegebene Herdfläche der Wert des Verhältnisses Länge/Breite herabgesetzt wird.
- b) Eine Vergrößerung der Brenneranzahl pro Ofenkopf und eine im Hinblick auf die Charge optimale Lage eines jeden von ihnen.

Diese Änderungen werden, wie erhofft wird, zusammen eine wesentliche Erweiterung der Wärmeaustauschfläche mit hohem Übertragungspotential bewirken.

Es versteht sich von selbst, daß derartige Änderungen nur bei Öfen, welche mit flüssigem oder gasförmigem Brennstoff von hohem Heizwert beheizt werden, durchgeführt werden können.

Die Abb. 11 zeigt in großen Umrissen das Vorprojekt eines derartigen Ofens. Das Verhältnis Länge/Breite des Herdes, welches bei den klassischen Konstruktionen zwischen 2,7 und 3,3 schwankt, je nachdem, ob man es mit Öfen kleinerer Kapazität oder sehr großen Einheiten zu tun hat, konnte beim Ofen mit neuem Profil ohne größere Schwierigkeiten mit Werten zwischen 2 und 2,4 angenommen werden. Unter diesen Bedingungen wäre die relative mittlere Erhöhung der Herdbreite in der Größenordnung von 16 bis 17% und bei einem Ofen von gegebener Kapazität wäre die Austauschfläche mit maximaler Aktivität natürlich im selben Ausmaße größer.

Obwohl kein Anspruch darauf erhoben werden soll, durch diese Maßnahme eine äquivalente Herabsetzung der Schmelzzeit erzielen zu können (dies wäre wirklich zu schön) besteht die Überzeugung, daß diese Änderungen eine fühlbare Steigerung der Produktivität des Ofens herbeiführen werden.

Schließlich würde die Einführung mehrerer Brenner pro Ofenkopf, was übrigens denselben Zweck hat wie die Vergrößerung der Herdfläche, notwendigerweise die Überzeugung des Verfassers bestärken, daß zukünftig verbesserte Leistungen im Siemens-Martin-Ofen erzielt werden können.

Zusammenfassung

Der erste Versuch mit dem neuen Siemens-Martin-Ofen-Profil wurde in einem Stahlwerk in Lüttich (Belgien) im Jahre 1952 durchgeführt. Nach einer kurzen Übersicht über die mit einem 33-t-Ofen während der ersten vier Betriebsjahre erzielten Ergebnisse, berichtet der Verfasser über die neuen, in den letzten drei Jahren bei drei ähnlichen Ofeneinheiten erzielten Ergebnisse. Während dieser Periode konnte durch Änderung der Neigung der Wände und der Zustellung, die Anzahl der Schmelzen pro Ofenauskleidung sehr wesentlich erhöht werden. Diese Anzahl beträgt mit einem Silika-Gewölbe von 300

actuelle, un haut degré de perfectionnement dans ce mode de construction.

Aussi, nous proposons-nous d'orienter nos recherches, dès demain, dans les domaines connexes de la productivité et de la consommation calorifique. Jusqu'ici, comme nous l'avons déjà dit, nous avons délaissé quelque peu ces deux caractéristiques de marche, suite aux excellents résultats que nous avons obtenus dès les premières applications du nouveau profil et aussi parce que nous avons jugé, dès le début, plus opportun de parachever d'abord l'objet de nos préoccupations: le four.

Bientôt, nous allons donc procéder à de nouveaux essais, dont nous voudrions vous indiquer rapidement la nature et la portée.

On sait que la productivité d'un four, ainsi que la quantité de calories qu'il requiert pour l'élaboration d'une tonne de métal, dépendent de très nombreux facteurs parmi lesquels figurent, en ordre principal, ceux qui gouvernent la transmission calorifique des gaz chauds à la charge.

Ceux-ci, comme vous le savez, sont au nombre de trois:

les surfaces utiles d'échange calorifique,

le coefficient global de transmission, et

la différence de température entre le fluide chauffant et la masse à chauffer.

En réalité, dans un four, les valeurs des deux premières caractéristiques sont fonction d'un même paramètre: la distance de l'endroit considéré des échanges calorifiques à l'ajutage du brûleur.

On sait, en effet, que les coefficients de transmission de chaleur, que ce soit celui relatif à la convection ou au rayonnement, varient rapidement dans le sens de l'écoulement gazeux, ainsi d'ailleurs que la température de la flamme. De sorte que le potentiel de transfert calorifique le plus élevé se situe dans la région voisine des brûleurs. C'est cette circonstance que nous allons essayer d'exploiter au mieux en apportant aux normes habituelles de la construction et de l'équipement thermique des fours Martin, deux modifications essentielles:

- a) un élargissement appréciable de la sole du four, en réduisant la valeur du rapport longueur/largeur, pour une surface de sole donnée;
- b) un accroissement du nombre des brûleurs par tête de four et une position optimum de chacun d'eux par rapport à la charge.

Ces dispositifs nouveaux produiront ensemble, espérons-le, un accroissement sensible de la surface d'échange à haut potentiel de transfert.

Evidemment, de telles modifications ne seront possibles qu'aux fours chauffés par des combustibles riches, liquides ou gazeux.

mm Stärke im Jahre 1959 mehr als 850 Schmelzen. Die durch die Änderung des Profils erzielten Gewichtseinsparungen am feuerfesten Material sind wie folgt:

81,35 % bei Silika,

69,50 % bei Chrom-Magnesit.

Zahlreiche Siemens-Martin-Öfen mit neuem Profil befinden sich in der ganzen Welt in Betrieb bzw. im Bau. Sie sind seither unter der Bezeichnung „Maerz-Boelens“ bekannt. Im allgemeinen sind diese Öfen mit sehr hoher Produktivität vollkommen basisch ausgekleidet. Die feuerfeste Auskleidung des Gewölbes und der Wände ist aufgehängt und beweglich, was eine vollkommene Unabhängigkeit und die Möglichkeit gibt, diese außerhalb des Stahlwerkes durch ein wenig oder nicht qualifiziertes Personal fertigzustellen.

Die Dauer der Reparaturen und der Neuzustellungen wird selbstverständlich dadurch sehr abgekürzt.

Was die Zukunftsaussichten anbelangt, sieht der Verfasser eine Verbreiterung des Herdes und eine Erhöhung der Brenneranzahl pro Ofenkopf vor, um die Wärmeübertragung der Flammen auf die Charge zu verbessern.

Summary

The new open-hearth furnace profile has been first introduced in 1952, in a Belgian steelworks at Liège.

After a brief review of the results given by a 33 t open-hearth furnace during the first four years of operation, the author relates the new performances achieved by three similar units during the past three years.

During this period, alternations to the slope of walls and improvements in setting up refractories have definitely increased the number of heats relating to the brickwork life. With a 11 13/16 inch thick silica roof, this number reached more than 850 in 1959.

The refractory-savings due to the new profile are amounting, in weight, to 81,35 % for the silica and 69,50 % for the chrome-magnesite.

Numerous new profile open-hearth furnaces are in operation or in erection in the world. They are known as „Maerz-Boelens“ furnaces. As a rule, these highly productive units are all basic furnaces.

The roof and walls brickwork which are suspended and removable, are, as a result, quite independent and can possibly be „prefabricated“ by unskilled workers outside the works.

The rebuilding and repairing times become naturally shorter.

Looking further to the future development of the furnaces, the author forecasts a widening of the hearth and an increase of the number of burners by furnace end in view of improving the heat transfer of flames to the charge.

La fig. 11 représente, dans ses grandes lignes, l'avant-projet d'un tel four. Le rapport longueur/largeur de la sole qui, dans les constructions classiques, varie entre 2,7 et 3,3, suivant que l'on a affaire à des fours de petit tonnage ou à de grosses unités, pourrait, avec le four Martin à nouveau profil, et sans inconvénient majeur, prendre une valeur comprise entre 2 et 2,4. Dans ces conditions, l'augmentation relative moyenne de largeur serait de l'ordre de 16 à 17 % et, pour un four de capacité donnée, la surface d'échange à activité maximum serait accrue dans la même proportion.

Bien que n'ayons aucune prétention d'obtenir, par cette mesure, une réduction équivalente du temps de fusion, nous sommes néanmoins convaincus qu'elle provoquera un relèvement sensible de la productivité du four.

Enfin, l'adoption de plusieurs brûleurs par tête de four, qui répond d'ailleurs à la même préoccupation que l'élargissement des soles, renforcerait, si besoin en était, notre conviction dans l'obtention future de performances encore améliorées au four Martin.

Résumé

Le four Martin à nouveau profil a été expérimenté pour la première fois dans une aciérie de Liège (Belgique) en 1952. Après un rappel succinct des résultats obtenus sur un four de 33 T. pendant les quatre premières années de marche, l'auteur relate de nouvelles performances réalisées, ces trois dernières années sur trois unités semblables. Pendant cette période, des modifications apportées à l'inclinaison des murs et à la construction des appareillages ont permis d'accroître très sensiblement le nombre de coulées par revêtement de four. Ce nombre atteignait plus de 850 en 1959, avec une voûte en silice de 300 mm. d'épaisseur. Les économies en poids de réfractaires dues à la transformation du profil se traduisent, finalement, comme suit:

81,35 % pour la silice, et

69,50 % pour la chrome-magnésie.

De nombreux fours Martin à nouveau profil sont en activité ou en construction dans le monde. Ils sont alors connus sous l'appellation „Maerz-Boelens“. En général, ces fours, à très haute productivité, sont entièrement basiques. Les appareillages réfractaires de la voûte et des murs sont suspendus et amovibles, ce qui leur confère une „indépendance“ totale et la possibilité d'être „préfabriqués“ en dehors de l'aciérie, par un personnel peu ou pas qualifié.

Les durées de réparation ou de réfection s'en trouvent, naturellement, très écourtées.

Comme perspectives d'avenir, l'auteur prévoit un élargissement des soles de four et un accroissement du nombre de brûleurs par tête afin d'améliorer le transfert calorifique des flammes à la charge.

Zusammenhänge zwischen Stahlzusammensetzung und nichtmetallischen Einschlüssen in mit Aluminium beruhigten Stählen

Von F. Kubik, Donawitz*)

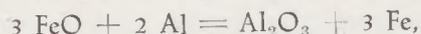
(Die Kenntnisse über die Vorgänge bei der Desoxydation und Denitrierung weicher Stähle mit Aluminium und über die entstehenden Reaktionsprodukte; mathematisch-statistische Untersuchung der Frage, ob im erstarrten Stahl zwischen der Stahlanalyse und der Menge und der Zusammensetzung der nichtmetallischen Einschlüsse Zusammenhänge bestehen; der quantitative Zusammenhang bei gegenseitiger Abbindung von Sauerstoff und Aluminium und der Einfluß des Siliziums darauf; die Reduktion der Kieselsäure durch Aluminium. — Die Stickstoffabbindung durch Aluminium und deren Beeinflussung durch den Sauerstoffgehalt; mathematisch-statistische Erfassung der Zusammenhänge zwischen Aluminium-Nitrid, Stickstoff und Aluminium; Berechnung des Löslichkeitsproduktes $K = [Al\gamma] \cdot [N\gamma]$ für 950°; Vergleich der durch die Ausgleichsrechnung gefundenen Abhängigkeiten mit den physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten; der mathematisch-statistische Beweis für die Notwendigkeit einer weitgehenden Vordeoxydation bei der Herstellung von Feinkornstählen. — Praktische Bedeutung der Rückstandanalyse und Zweckmäßigkeit der statistischen Auswertung.)

(Deoxydation and denitrating of soft steels with aluminium and the reaction products of these treatments; checking the relations between the analysis of steel and composition and amount of the nonmetallic inclusions with the aid of statistics; the quantitative aspect in the mutual combining of oxygen and aluminium and the influence of silicon thereon; the reduction of silica by aluminium. — The combining of nitrogen and aluminium and influence of oxygen on this combining; statistical description of the interrelations of aluminium nitride, nitrogen and aluminium. — Calculation of the solubility product $K = [Al\gamma] \cdot [N\gamma]$ at 950 °C; comparison of these results with the general law of physical chemistry; the necessity of a strong pre-deoxydation in the production of fine grained steels is shown with the aid of statistical calculation. — The importance of the analysis of residues in the steelmaking practice is pointed out and the suitability of statistical evaluation is shown.)

(Les processus de la désoxydation et de la dénitruration des aciers doux avec de l'aluminium et les produits de réaction qui en résultent; l'examen statistique du problème s'il y a des relations entre l'analyse de l'acier et la quantité et la composition des inclusions non-métalliques dans l'acier solidifié; les relations quantitatives concernant la combinaison réciproque de l'oxygène et de l'aluminium et l'influence de silicium; la réduction de la silice par l'aluminium. — La combinaison de l'azote par l'aluminium et l'influence par la teneur en oxygène; l'interprétation mathématique et statistique des relations entre la nitrure de l'aluminium et l'azote et l'aluminium; le calcul du produit de solubilité $K = (Al\gamma) \cdot (N\gamma)$ à la température de 950°; comparaison des fonctions trouvées par calcul avec les lois physico-chimiques, l'évidence mathématique-statistique de la nécessité d'une forte désoxydation préalable à l'élaboration des aciers à grains fins. — L'importance de l'analyse des résidus et de l'interprétation statistique.)

Jedem Eisenhüttenmann ist die Verwendung von Aluminium bei der Herstellung von Stahl geläufig. Wegen seiner hohen Affinität zum Sauerstoff und Stickstoff ist Aluminium zur Zeit das meist verwendete Desoxydations- und Denitrierungsmittel. Es ist daher verständlich, daß den chemischen Gleichgewichten der Reaktion, die im Stahl nach Zugabe von Aluminium ablaufen, besonderes Augenmerk zugewendet wurde. Die Reaktion bei der Desoxydation von flüssigem Stahl mit Aluminium wurde erstmalig von Herty und Mitarbeitern (1) untersucht. Das Ergebnis war unwahrscheinlich und den Erfahrungen der Praxis widersprechend. Ohne Berücksichtigung der Ergebnisse der Versuche von Herty versuchten Chipman (2) und Schenk (3), aus thermodynamischen Werten die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Aluminium-Sauerstoff-Reaktion im flüssigen Stahl zu erfassen. Wentrup und Hieber (4), Geller und Dicke (5), Hilty und Crafts (6) versuchten, dieses Gleichgewicht experimentell zu klären. Die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen sind in Abb. 1 zusammengefaßt. Sie zeigt, daß zwischen den einzelnen Ergebnissen bedeutende Unterschiede bestehen, die nicht mehr durch Analysenungenauigkeiten erklärt werden können. Die Fehler sind so groß, daß angenommen werden kann, daß bei der Wahl der Desoxydationsgleichung und der entstehenden

Desoxydationsprodukte von unrichtigen Annahmen ausgegangen wurde. Offensichtlich sind die Nebenreaktionen dabei nicht erfaßt worden. Wentrup und Hieber berechnen z. B. die Gleichgewichtskonstante entsprechend der Gleichung



während Hilty und Crafts der Aluminium-Desoxydation die Gleichung

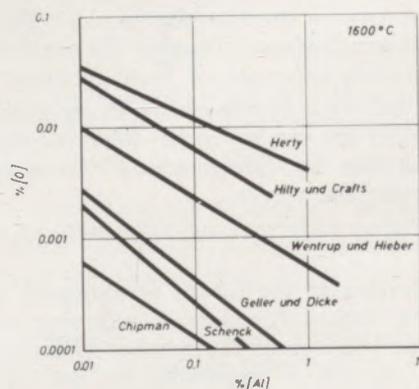


Abb. 1

*) Vortrag gehalten am 12. 12. 1958 in Leoben anlässlich eines Vortragsabends der „Eisenhütte Österreich“.

Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Forscher über das Gleichgewicht der Desoxydation des Stahles mit Aluminium

zu Grunde legen. Sie kommt den Erfahrungen der Praxis noch am nächsten. Es ist verständlich, daß die Reaktionsgleichgewichte der kombinierten Desoxydations-Reaktion (z. B. mit Fe-Si und Al usw.) quantitativ noch gänzlich ungeklärt sind, da die Abb. 1 sehr deutlich zeigt, daß die qualitative Wirkung des Aluminiums im flüssigen Stahl allein noch keineswegs klar ist.

Durch die Vorgänge beim Vergießen des Stahles werden die Verhältnisse sicher noch komplizierter und vielgestaltiger. Aluminiumberuhigte Stähle nehmen beim Gießen bekanntlich Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft auf. Ein Teil der gebildeten Reaktionsprodukte wird entsprechend der Stahlzusammensetzung und den Gießbedingungen ausgeschieden, so daß sie sich einer analytischen Erfassung zum Teil entziehen. Dazu ist auf die Arbeiten von Plöckinger und Mitarbeitern (7) (8) (9) (10) (11) zu verweisen.

Wenn man nun die Frage, in welcher Menge und Bindungsform die nichtmetallischen Reaktionsprodukte im erstarrten Stahl — abhängig von der Stahlanalyse — auftreten, aus dem Fachschrifttum beantwortet, so ergibt sich eine nur unbefriedigende Antwort.

Bereits im Jahre 1929 haben sich Benedicks und Löfquist (12) mit der Frage der Einschlufbildung befaßt. Sie kamen zu dem Schluß, daß die Bildung von Einschlüssen den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt, die für die Bildung anderer Gefügebestandteile gelten. Weiters haben sie versucht, diese Gesetzmäßigkeiten mit Hilfe von Zustandsdiagrammen zu beschreiben. Mangels analytischer Unterlagen ist es nur zu Aussagen qualitativer Natur gekommen.

An Hand von Zustandsdiagrammen untersuchte H. Wentrup (13) dieses Problem und schloß aus theoretischen Überlegungen, daß die Zusammensetzung des sich bildenden Einschlusses unabänderlich mit der Zusammensetzung des Stahles gekoppelt ist.

Weiters haben Wentrup und Hieber (4) versucht, aus dem von ihnen bestimmten Gleichgewicht die Al_2O_3 -Mengen zu berechnen. Da sich aber dieses Gleichgewicht wahrscheinlich nicht einstellt, sind die darauf aufgebauten Folgerungen problematisch.

Klinger und Koch (14) vertreten die Ansicht, daß „die chemische Gesetzmäßigkeit nur im Augenblick des Entstehens des einzelnen Einschlufteilchens gilt, wobei zu beachten ist, daß im Augenblick des Entstehens der Einschlüsse die Stahlschmelze inhomogen ist und daher, selbst bei Behandlung mit nur einer Desoxydationslegierung, in zeitlicher Folge Einschlüsse verschiedener Zusammensetzung entstehen. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Einschlufteilchen untereinander werden größer, wenn die Desoxydation nicht durch einmalige Zugabe eines Desoxydationsmittels, sondern durch aufeinanderfolgende Zugaben verschiedener Desoxydationsmittel erfolgt, da jeder dieser Stoffe wieder die Bildung entsprechender Einschlüsse auslöst. Von einem Gleichgewicht mit der Endzusammensetzung des Stahles können die Einschlüsse schließlich weit entfernt sein“.

Chipman (15) ist der Ansicht, daß die Natur der Einschlüsse von der letzten Desoxydation vor der Erstarrung abhängt. Demnach würden Zusammensetzung und Löslichkeit der bei der Erstarrung gebildeten Einschlüsse mehr von der Zusammensetzung der nichtmetallischen Desoxydationsrückstände als von der Zusammensetzung des Stahles abhängen.

Nach Koch (16) wird bei Aluminiumzusätzen zuerst der Sauerstoff abgebunden, der bei Gegenwart von Silizium noch im Eisen gelöst ist; das sind nur rund 0,002 %. Dann reagiert das Aluminium mit den Kieselglaseinschlüssen. Die Kieselglasmenge ist nach Koch rund eine Größenordnung größer als der gelöste Sauerstoffgehalt; sie bindet entsprechend mehr Aluminium ab, im Mittel etwa 0,2 kg/t. Mit steigenden Aluminiumgehalten wächst bei konstantem Siliziumgehalt das Verhältnis Tonerde zu Kieselsäure in den Einschlüssen.

Die Vorgänge bei der Denitrierung mit Aluminium sind noch ungeklärter als die bei der Desoxydation. Die Wichtigkeit des Aluminiumnitrids für gewisse Stahleigenschaften wurde von Houdremont und Schrader (17) anerkannt. Als Reaktionsprodukt der Denitrierung bildet sich nach Houdremont und Schrader Aluminiumnitrid. Born und Koch (18) haben erstmalig einen Zusammenhang zwischen Aluminiumnitrid und sekundärer Korngröße nachgewiesen. Koch (16) vertritt die Ansicht, daß sich im Stahl entsprechend dem Gehalt an metallischem Aluminium bereits ein Nitrid bildet, bevor noch die Reaktion des Aluminiums mit der Kieselsäure ihren Höchstwert erreicht hat. Sawamura und Mori (19) weisen durch thermodynamische Berechnungen nach, daß sich Aluminiumnitrid im flüssigen Stahl, der 0,03 % Al und 0,0050 % N enthält, nicht bildet. Nach Wiester und Mitarbeitern (20) tritt im flüssigen Stahl eine Aluminiumnitridausscheidung nur dann auf, wenn die Aluminium- und Stickstoffgehalte ein Löslichkeitsprodukt ergeben, welches größer als $6 \cdot 10^{-3}$ ist. Darken, Smith und Filer (21) bestimmten den Einfluß des Aluminiums auf die Löslichkeit des Stickstoffes im Gamma-Eisen in einem Temperaturbereich von 1050—1350 °C und kamen zu folgender Gleichgewichtsbeziehung:

$$\log K = \log [Al_\gamma] \cdot [N_\gamma] = - \frac{7400}{T} + 1,95$$

Bei 1050 °C beträgt $K = 2,3 \cdot 10^{-4}$.

Überschreitet das Produkt $[Al_\gamma] \cdot [N_\gamma]$ diesen Wert, so tritt eine AlN-Ausscheidung auf.

Daraus ergibt sich der Schluß, daß der Ausdruck „Denitrierung“ mit dem Sinne „Stickstoffabscheidung“ nicht richtig ist, denn man kann nur von einer Stickstoffabbildung sprechen.

Hinweise auf quantitative Beziehungen zwischen dem Aluminium-Nitrid und bestimmten Aluminium- und Stickstoffgehalten im Stahl sind im Schrifttum nicht gegeben.

Beeghly (22) wies erstmalig nach, daß sich die Menge des Aluminiumnitrides im festen Stahl mit der Glüh Temperatur ändert (Abb. 2). Diese Tatsache ist besonders zu beachten bei der Herstellung alte-

rungsbeständiger Stähle. Dazu ist auf die Arbeiten von Born und Koch (18), Wiester und Mitarbeitern (20) und Hoff und Werthebach (23) zu verweisen.

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen kommt man zu dem Schluß, daß unsere Kenntnisse über die Wirkung des Aluminiums, obwohl es ein praktisch vielverwendeter Zusatz zur Verbesserung gewisser Stahleigenschaften ist, sehr lückenhaft sind.

In den letzten Jahren ist in der Fachliteratur wiederholt berichtet worden, wie sich nichtmetallische Einschlüsse (besonders Aluminiumnitrid) auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Dazu wurden an einzelnen Schmelzen der Einfluß der Wärmebehandlung auf die nichtmetallischen Einschlüsse und ihre Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Frage, ob zwischen der üblichen Stahlanalyse (gegeben durch den Kohlenstoff-, Mangan- und Siliziumgehalt und durch Aluminium, Gesamt-Sauerstoff und Gesamt-Stickstoff) und den nichtmetallischen Einschlüssen Zusammenhänge bestehen, wurde jedoch nur am Rande oder überhaupt nicht behandelt.

Es wurden daher Rückstandsanalysen der Art, wie sie beim Leobener Kolloquium der Eisenhütte Österreich (24) im Jahre 1957 gebracht wurden, statistisch

wurden steigende Aluminiumzusätze gegeben, so daß von jeder der vier Schmelzen eine Anzahl von Blöcken gleicher Zusammensetzung an Kohlenstoff, Mangan und Silizium, aber mit abgestuften Aluminiumgehalten, erhalten wurde. Die Blöcke (140 mm □) wurden zu Rundstäben (25 mm ϕ) ausgeschmiedet und einheitlich normalisiert. Die so behandelten Stähle waren das Ausgangsmaterial für die Rückstandsanalysen, deren Ergebnisse die Tab. 2 zeigt.

Born und Koch zogen aus den Analysenwerten nur allgemeine Schlüsse. Man erkennt, daß mit steigenden Aluminiumzusätzen die chemische Zusammensetzung der Oxydeinschlüsse zugunsten von Al_2O_3

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der Schmelzen (nach Born und Koch)

Schmelze	C	Mn	Si	P	S	ΣN
A	0,20	0,33	0,48	0,013	0,010	0,0080
B	0,23	0,67	0,45	0,038	0,019	0,0080
C _u	0,16	0,55	0 (0,01)	0,012	0,019	0,0080
C _s	0,15	0,53	0,25	0,010	0,022	0,0080

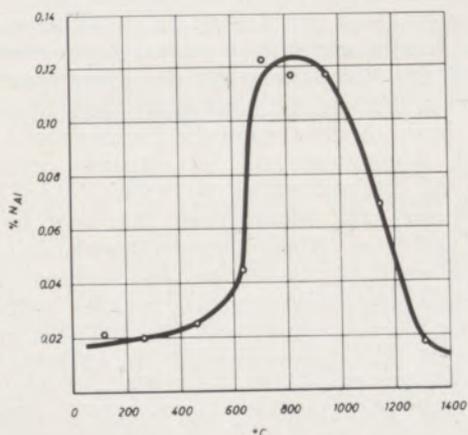


Abb. 2

Einfluß der Glühtemperatur auf die Menge des ausgeschiedenen Aluminiumnitrides (nach Beeghly)

ausgewertet. Diese Auswertung ist alles eher als vollständig. Sie würde aber ihrem Zweck dienen, wenn sie zeigt, daß zwischen den nichtmetallischen Einschlüssen im erstarrten Stahl und der Stahlanalyse tatsächlich gesetzmäßige Beziehungen bestehen.

Besonders interessant erscheinen die Analysen der Arbeit von Born und Koch (18) über den Einfluß des Aluminiums auf die Eigenschaften weicher unlegierter Stähle.

Born und Koch untersuchten vier Schmelzen aus einem basischen 5-t-Lichtbogenofen mit den in Tab. 1 angegebenen Analysen. Nach dem Abstich in die Stopfenpfanne wurden Anteile zu je 50 kg in eine Scherenpfanne übergeleert. In diese Scherenpfanne

verschoben wird. Aus diesem Grunde wurde versucht, mit Hilfe der Statistik genauere Aussagemöglichkeiten über die vorhandene Wechselwirkung zwischen Aluminium und Sauerstoff zu erreichen. Aus den vorliegenden Zahlenwerten wurden die prozentual im Stahl vorhandenen Oxyde und daraus der Gesamtsauerstoffgehalt errechnet. Diese Werte bildeten die Grundlage für alle weiteren Darstellungen und Berechnungen.

Zunächst wurde untersucht, ob zwischen dem Sauerstoff der Tonerde und dem Gesamtsauerstoff im Stahl Beziehungen bestehen. Das Ergebnis dieser

Tabelle 2

Chemische Zusammensetzung und Menge der Oxydeinschlüsse (nach Born und Koch)

Schmelze	Schmiede-temperatur	ΣAl %	Oxydeinschlüsse				
			Menge %	Chemische Zusammensetzung			
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO
A	k	0,014	0,056	37	46	3	8
	w	0,014	0,065	37	50	3	7
	k	0,029	0,046	4	81	1	12
	w	0,029	0,040	6	81	1	9
	k	0,060	0,051	4	78	1	15
	w	0,060	0,042	3	90	1	3
B	k	0,018	0,046	5	75	1	16
	w	0,018	0,040	6	86	1	6
	k	0,034	0,036	5	81	1	11
	w	0,034	0,034	8	82	1	13
	k	0,065	0,032	5	78	1	8
	w	0,065	0,035	6	80	1	6
C _u	k	0,085	0,038	4	85	1	8
	w	0,085	0,038	4	82	1	10
	k	0,009	0,036	50	22	4	5
	k	0,031	0,058	18	72	4	4
	k	0,042	0,053	7	78	2	3
	k	0,066	0,070	6	80	1	6
C _s	k	0,120	0,049	6	83	1	6
	k	0,010	0,041	42	8	12	21
	k	0,044	0,040	8	80	3	4
	k	0,110	0,059	5	78	1	8

k = unter 1000°

w = bei 1250° - 1000°

Untersuchung ist in Abb. 3 dargestellt. Sie zeigt, daß von einem gewissen Mindest-Aluminiumgehalt von 0.015 ‰ ab für das Mittel in erster Annäherung eine lineare Abhängigkeit vorliegt. Daraus kann man schließen, daß bei Gesamt-Aluminiumgehalten über etwa 0.015 ‰ der Aluminiumgehalt keinen größeren Einfluß mehr auf die Sauerstoffabbindung des Stahles haben kann, weil sonst die Streuungen weit größer sein müßten.

Zur Untersuchung des Einflusses des Gesamt-Aluminiumgehaltes auf die Al_2O_3 -Bildung wurde die in Abb. 4 wiedergegebene Darstellung gewählt. Daraus ist zu ersehen, wie sich der Ausdruck $\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100$ als Maß der Sauerstoffabbindung durch Aluminium mit steigenden Gesamt-Aluminiumgehalten ändert. Die Schlußfolgerung, daß von einem gewissen Aluminiumgehalt ab die Sauerstoffabbindung durch

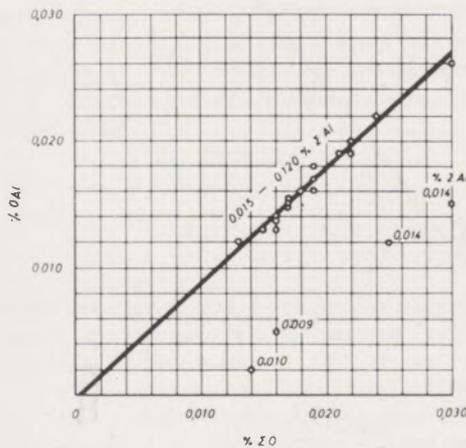


Abb. 3

Abhängigkeit des in der Tonerde enthaltenen Sauerstoffes vom Gesamtsauerstoff (nach Analysen von Born und Koch)

$$y = \frac{ax}{1 + bx}$$

$$\frac{y}{x} = \frac{1}{\frac{1}{a} + \frac{b}{a}x}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}x$$

$$\frac{x}{y} = \eta ; x = \xi$$

$$\frac{1}{a} = A ; \frac{b}{a} = B$$

$$\eta = A + B \xi$$

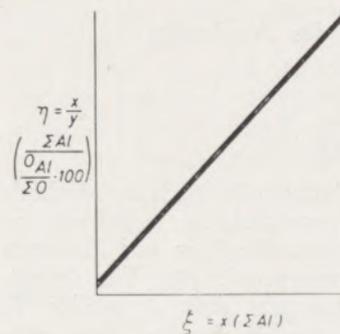
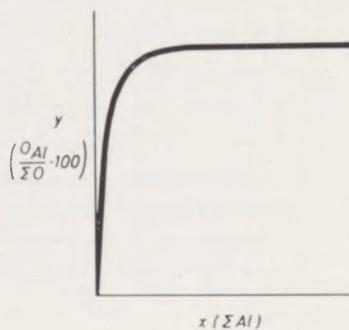


Abb. 5

Transformation der Funktion $y = \frac{ax}{1 + bx}$ in eine lineare Gleichung

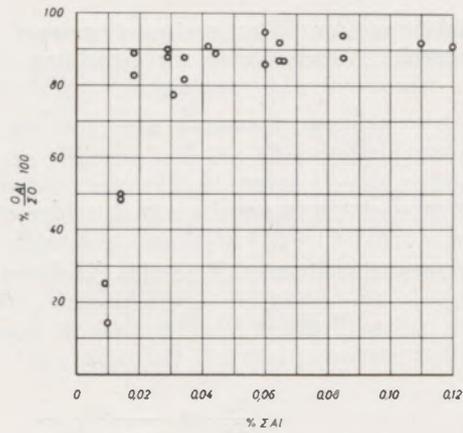


Abb. 4

Abhängigkeit des Ausdruckes $\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100$ vom Gesamtaluminiumgehalt

Aluminium mit steigenden Aluminiummengen nicht mehr wesentlich vergrößert werden kann, ist daraus deutlich zu ersehen.

Es wurden nun statistische Untersuchungen angestellt, um diese Abhängigkeit durch eine Gleichung ausdrücken zu können. Dabei erwies sich, daß die vorliegende Punktwolke der Funktion

$$y = \frac{ax}{1 + bx}$$

sehr gut gehorcht (Abb. 5).

Die Funktion $y = \frac{ax}{1 + bx}$ kann auch in der Form

$$\frac{y}{x} = \frac{1}{\frac{1}{a} + \frac{b}{a}x}$$

angeschrieben werden. Des weiteren gelangt man durch reziproke Aufschreibung zur Gleichung

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} x.$$

Setzt man $\frac{x}{y} = \eta$, $x = \zeta$, $\frac{1}{a} = A$ und $\frac{b}{a} = B$,

so erhält man eine lineare Gleichung der Form

$$\eta = A + B \zeta.$$

gleichen Funktionstyp folgen, konnte mangels an Werten nicht bestimmt werden. Es ist jedoch ersichtlich, daß sich die beiden Kurven bei 0.017 ‰ Gesamt-Aluminium schneiden. Diesem Schnittpunkt scheint nun eine ganz besondere Bedeutung zuzukommen. Es zeigt sich nämlich, daß niedrigere Gesamt-Aluminiumwerte als 0.017 ‰ nicht ausreichen, den mittleren Gesamt-Sauerstoffgehalt von 0.019 ‰ abzubinden, während bei höheren Gesamt-Aluminiumgehalten mehr Aluminium im Stahl vorhanden ist, als für die Abbindung notwendig wäre, wobei nie

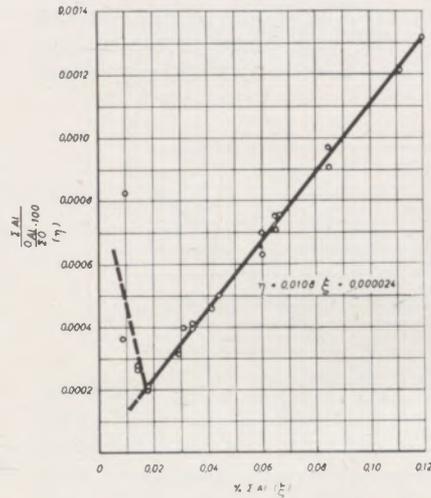
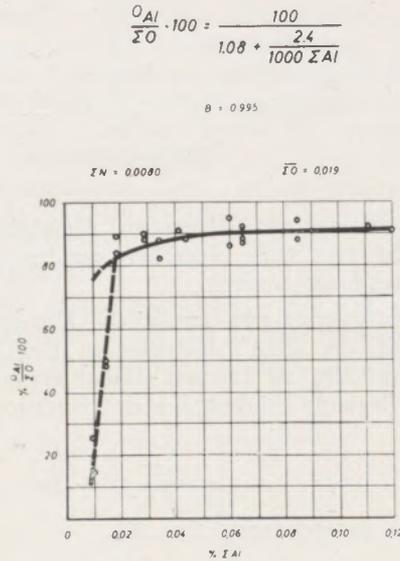


Abb. 6

Abhängigkeit des Ausdruckes $\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100$ bzw. $\frac{\Sigma Al}{\Sigma O} \cdot 100$

Im vorliegenden Falle würde also analog die Gleichung

$$\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100 = \frac{a \cdot \Sigma Al}{1 + b \cdot \Sigma Al}$$

$$\frac{\Sigma Al}{\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot \Sigma Al$$

lauten. Durch Bildung des Ausdruckes

$$\frac{\Sigma Al}{\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100}$$

ist es also möglich, die Punktwolke nach der Methode der kleinsten Quadrate auszugleichen, wobei man zu einer Funktion gelangt, die allerdings nur für einen mittleren Gesamt-Sauerstoffgehalt gilt. Das Ergebnis dieser Transformation gibt Abb. 6 wieder. Es fällt sofort auf, daß nur die Punkte ober etwa 0.015 ‰ Al dieser Abhängigkeit gehorchen und daß die Punkte unter 0.015 ‰ Al anscheinend einer anderen Funktion zugehören. Ob diese Punkte dem

eine 100 ‰ige Sauerstoffabbindung erreicht wird. Das heißt also, daß bei einem Sauerstoffgehalt von 0.019 ‰ der Gesamt-Aluminiumgehalt von 0.017 ‰

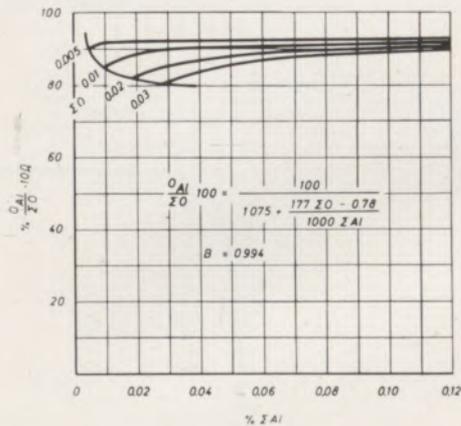


Abb. 7

Einfluß der Gesamtaluminium- und Gesamtsauerstoffgehalte auf den Ausdruck $\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100$

der Übergangspunkt vom Aluminium-Untergebot zum Aluminium-Überschuß bzw. Sauerstoff-Überschuß- und Sauerstoff-Mangel ist.

Es könnte nun aber auch angenommen werden, daß hier nicht zwei Funktionen vorliegen, daß vielmehr die Punkte mit niedrigerem Gesamt-Aluminiumgehalt nur Streuungen sind.

Durch die Ausgleichsrechnung wurde also gefunden, daß der Sauerstoffabbindung durch Aluminium bei Aluminiumgehalten über 0.017 ‰ die Gleichung

$$\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100 = \frac{100}{1,08 + \frac{2,4}{1000 \cdot \Sigma Al}}$$

zugeordnet werden kann.

Diese Gleichung hat ein überraschend hohes Bestimmtheitsmaß von 0.995, d. h., sie ist mit mehr als 99.9 ‰ signifikant. Da diese Gleichung nur für einen mittleren Sauerstoffgehalt gilt, wurde versucht, auch den Sauerstoffgehalt als Veränderliche zu berücksichtigen. Auf Grund von Erwägungen, die in Abb. 3 dargestellt sind, wurde folgende Gleichung gefunden (Abb. 7):

$$\frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100 = \frac{100}{1,075 + \frac{177 \cdot \Sigma O - 0,78}{1000 \cdot \Sigma Al}}$$

Wenn man also den Gesamt-Sauerstoffgehalt als Parameter annimmt, so gelangt man zu den in Abb. 7 dargestellten Kurvenscharen. Daraus ist ersichtlich, daß bei einem konstanten Aluminiumgehalt und bei ansteigenden Gesamt-Sauerstoffgehalten die Sauerstoffabbindung durch Aluminium sinkt.

Das Bestimmtheitsmaß dieser Gleichung ist mit 0.995 gleichfalls sehr hoch.

Die Abb. 8 zeigt sehr deutlich, daß durch hohe Aluminiumzusätze die Sauerstoffabbindung durch Aluminium nur unwesentlich erhöht wird, während

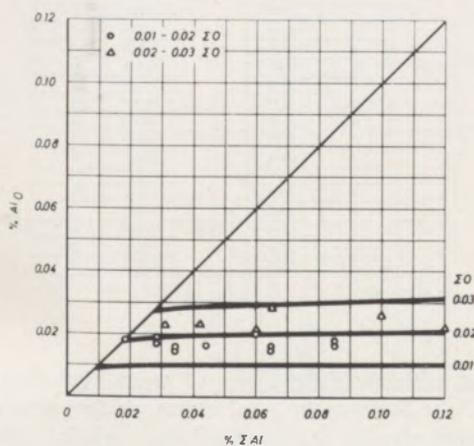


Abb. 8

Einfluß der Gesamtaluminium- und Gesamtsauerstoffgehalte auf das in der Tonerde enthaltene Aluminium

trotz Stickstoffabbindung große Mengen metallischen Aluminiums in den Stahl gehen. Dies ist aber in vielen Fällen bekanntlich nicht erwünscht.

Es ist nun noch untersucht worden, welchen Einfluß das Silizium auf die Sauerstoffabbindung durch Aluminium hat. Als Vorarbeit hiezu wurde analog zum Aluminium die Abhängigkeit des O_{Si} vom Gesamt-Sauerstoff ermittelt (Abb. 9). Auch hier zeigt sich oberhalb eines gewissen Aluminiumwertes eine lineare Abhängigkeit. Während die Steigung der Geraden in Abb. 3 0.89 beträgt, ist sie in Abb. 9 0.35. Dies weist auf die viel geringere Affinität des

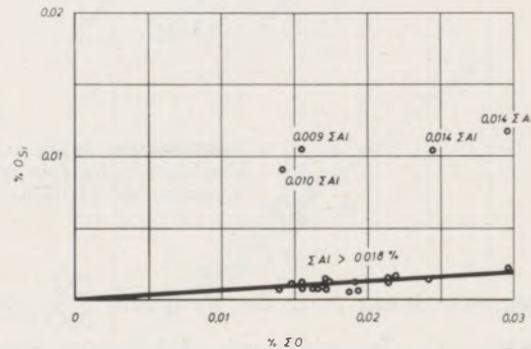


Abb. 9

Abhängigkeit des in der Kieselsäure enthaltenen Sauerstoffes vom Gesamtsauerstoffgehalt

Siliziums zu Sauerstoff und damit auf das weitaus geringere Sauerstoff-Abbindungsvermögen des Siliziums in Gegenwart von Aluminium hin. Weiters wurde gefunden, daß zwischen O_{Si} , O_{Al} und Gesamt-Sauerstoff eine Abhängigkeit besteht, die durch die Gleichung

$$O_{Si} = 0,85 \cdot \Sigma O - 0,88 \cdot O_{Al}$$

ausgedrückt werden kann. Diese Gleichung (Abb. 10) läßt sich durch zwei Darstellungen veranschaulichen, nämlich durch eine Schar paralleler Geraden mit dem Gesamt-Sauerstoff als Parameter oder nach Division der ganzen Gleichung durch den Gesamt-Sauerstoff als eine einzige Gerade. Die Gleichung zeigt, daß zwischen diesen Sauerstoffabbindungsformen und dem Gesamt-Sauerstoff eine Abhängigkeit besteht. Die Einflüsse des Aluminiums und Siliziums sind in dieser Darstellung noch nicht enthalten. Die Darstellung besagt nur, daß sich die Punkte längs dieser Geraden bewegen müssen; an welcher Stelle der jeweiligen Geraden der Punkt liegt, wird offensichtlich durch den Aluminiumgehalt und durch den Siliziumgehalt bestimmt, wobei ein ansteigender Aluminiumgehalt den Punkt entlang der Geraden zu höheren O_{Al} - bzw. zu niederen O_{Si} -Werten verschiebt. Daraus kann geschlossen werden, daß bei bestimmten Gesamt-Aluminium-, Gesamt-Silizium- und Gesamt-Sauerstoffgehalten die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bereits gegeben ist.

Weiters wurde untersucht, welchen Einfluß der Aluminiumgehalt auf die Sauerstoffabbindung durch

$$O_{Si} = 0.652 \Sigma O - 0.88 O_{Al}$$

$$\frac{O_{Si}}{\Sigma O} \cdot 100 = 65.2 - 0.88 \frac{O_{Al}}{\Sigma O} \cdot 100$$

$\beta = 0.89$

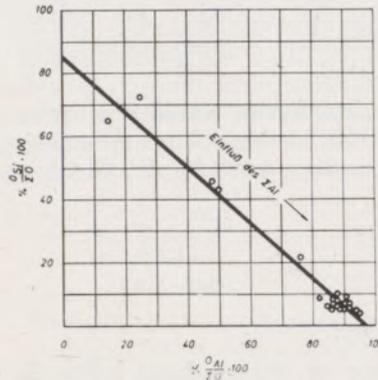
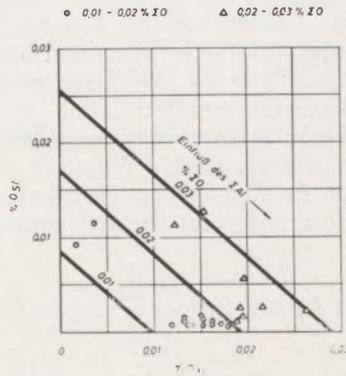


Abb. 10

Zusammenhang zwischen den in der Tonerde und in der Kieselsäure enthaltenen Sauerstoffmengen und dem Gesamtsauerstoffgehalt (nach Analysen von Born und Koch)

Silizium, ausgedrückt durch das Verhältnis $\frac{O_{Si}}{\Sigma O} \cdot 100$, hat (Abb. 11). Es zeigte sich, daß bereits durch kleine Aluminiummengen die Sauerstoffabbindung durch Silizium stark erniedrigt wird. Bei 0.017 % Al ist der niedrigste Punkt erreicht, d. h., ein weiterer Aluminiumzusatz kann diese Abbindung nicht mehr oder nur unbedeutend erniedrigen. Daraus kann geschlossen werden, daß bei niedrigen Aluminiummengen eine starke Reduktion der Kieselsäure stattfindet und daß erst bei Gehalten über 0.017 % Aluminium das Mangan- und Eisenoxydul vom Aluminium reduziert werden. Es ist auch festzustellen, daß bereits geringe Aluminiummengen so stark auf die Kieselsäure reduzierend wirken, daß der anteilmäßig weit größere Siliziumgehalt wirkungslos bleibt. Ein Hinweis darauf ist die Abb. 11. Die vier Stähle haben Siliziumgehalte von 0.01, 0.25, 0.45 und 0.48 %. Trotz der großen Unterschiede ist tatsächlich nur eine sehr kleine Streuung der Punkte vorhanden, was auf einen nur sehr kleinen oder sogar fehlenden Einfluß des Siliziums hinweist.

Das Schaubild 11 ist ein Beweis für das Auftreten des Schnittpunktes, der in Abb. 3 aufscheint.

Im Folgenden soll nun aufgezeigt werden, daß auch andere Analysenwerte, z. B. die in einer von Rosegger (9) (25) (26) durchgeführten Arbeit ermittelten, gleiche Aussagen ergeben. Rosegger hat Rückstandanalysen von Thomasstählen folgender Zusammensetzung

- 0.25 — 0.50 % C
- 0.50 — 1.00 % Mn
- etwa 0.05 % Si
- 0.013 — 0.018 % N

ausgewertet.

In diesen Stählen ist die Veränderung der Menge und der Zusammensetzung der nichtmetallischen Ein-

schlüsse abhängig von der Gießzeit bzw. vom Block untersucht worden. Die Probelöckchen hatten ein Gewicht von 4 kg.

Wenn man die dargestellten Beziehungen verallgemeinern darf, dann müßte sich in jedem Block jene Abhängigkeit zwischen Zusammensetzung der oxydischen Einschlüsse und der Analyse des Stahles einstellen, die sich schon aus den Analysen von Born

Tabelle 3

Stickstoffabbindung durch Aluminium (nach Born und Koch)

Schmelze	Schmelde temperatur	[Al] %	[N] %	% N im Rückstand	$\frac{N_{Al}}{[N]} \cdot 100$
A	k	0.014	0.0080	0.0003	4
	w	0.014		0.0003	4
	k	0.029		0.0035	44
	w	0.029		0.0040	50
	k	0.060		0.0050	63
	w	0.060		0.0050	63
B	k	0.018	0.0080	0.0020	25
	w	0.018		0.0020	25
	k	0.034		0.0065	81
	w	0.034		0.0050	63
	k	0.065		0.0070	88
	w	0.065		0.0050	63
	k	0.085		0.0070	88
	w	0.085		0.0050	63
C _u	k	0.009	0.0080	0.0010	13
	k	0.031		0.0032	40
	k	0.042		0.0053	66
	k	0.066		0.0055	69
	k	0.120		0.0059	74
C _s	k	0.010	0.0080	0.0008	10
	k	0.044		0.0042	53
	k	0.110		0.0034	43

k = unter 1000°

w = bei 1250° - 1000°

und Koch ableiten läßt. Abb. 12 zeigt, daß dies auch zutrifft. Die Streuungen sind etwas größer, was durch die verschiedenen Stickstoffgehalte erklärt werden kann. Abb. 13 läßt erkennen, daß sich diese Werte gut in die bereits gezeigte Abhängigkeit der verschiedenen Sauerstoff-Abbindungsformen vom Gesamt-Sauerstoffgehalt einordnen.

Da Rosegger nur die Veränderung der oxydischen Einschlüsse, jedoch nicht die der Stahlzusammensetzung in Abhängigkeit von der Gießzeit untersucht hat, war es nicht möglich, den Einfluß des Aluminiums zu untersuchen.

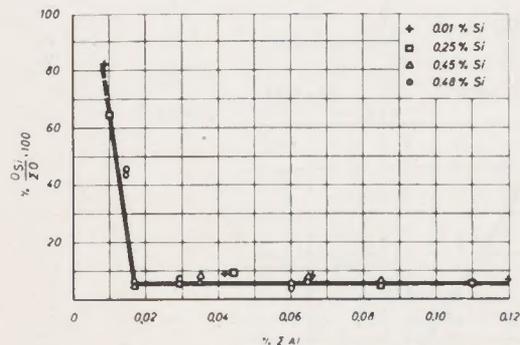


Abb. 11

Einfluß des Gesamtaluminiumgehaltes auf den Ausdruck $\frac{O_{Si}}{\Sigma O} \cdot 100$

Da mit Rückstandanalysenwerten verschiedener Herkunft gleichsinnige Ergebnisse erzielt wurden, werden die dargestellten Beziehungen wahrscheinlich.

Es wurde im weiteren untersucht, ob auch die Stickstoffabbindung durch Aluminium mit ähnlichen Beziehungen verknüpft ist. In Tab. 3 sind die von Born und Koch (18) ermittelten Rückstandanalysergebnisse dargestellt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß der Gesamt-Stickstoffgehalt in allen Schmelzen 0.0080 % betrug. In der Tabelle ist auch die Schmiedeendtemperatur angegeben. Man ersieht daraus, daß trotz Normalglühung der Einfluß der Schmiedeendtemperatur nicht ausgeglichen werden

konnte. Die Unterschiede der Stickstoffabbindung durch Aluminium, abhängig von der Schmiedeendtemperatur, stimmen mit den Ergebnissen von Beeghly grundsätzlich überein.

Zunächst wurde untersucht, welche Zusammenhänge zwischen der Stickstoffabbindung $\frac{N_{Al}}{\Sigma N} \cdot 100$ und dem Aluminiumgehalt gegeben sind. Dabei erwies sich, daß eine hyperbolische Abhängigkeit besteht (Abb. 14). Aus dem Verlauf der Kurve kann

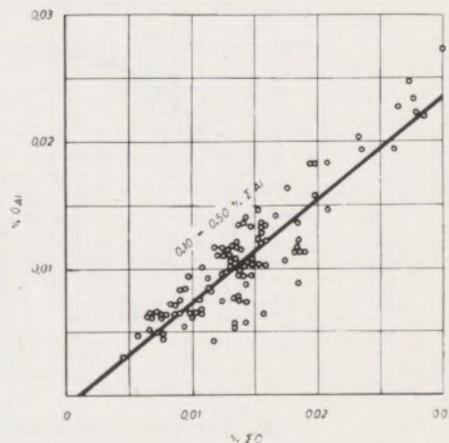


Abb. 12

Abhängigkeit des in der Tonerde enthaltenen Sauerstoffes vom Gesamtsauerstoff (nach Analysen von Rosegger)

geschlossen werden, daß die Stickstoffabbindung erst bei einem bestimmten Aluminiumgehalt beginnt. Dieser Mindest-Aluminiumgehalt liegt in der Größenordnung der vorher erwähnten Schnittpunkte in den Diagrammen für die Sauerstoffabbindung durch

$$O_{Si} = 0.82 \Sigma O - 0.89 O_{Al} + 0.0005$$

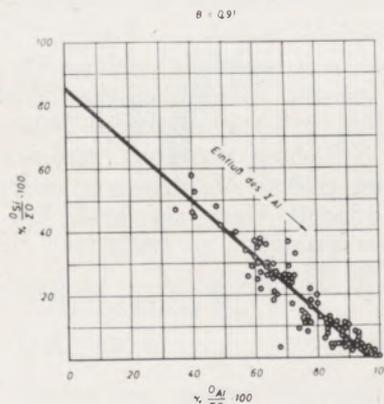
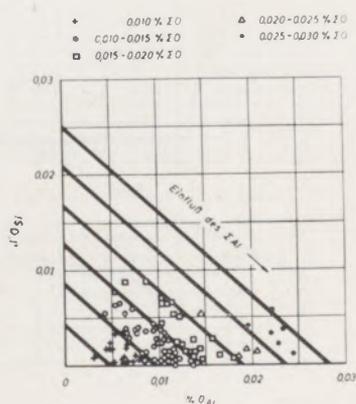


Abb. 13

Zusammenhang zwischen den in der Tonerde und in der Kieselsäure enthaltenen Sauerstoffmengen und dem Gesamtsauerstoffgehalt (nach Analysen von Rosegger)

Aluminium (Abb. 15). Demgemäß scheint eine Stickstoffabbinding durch Aluminium erst dann einzusetzen, wenn die Reduktion der Kieselsäure beendet ist. Die Realität dieses Punktes ist damit zum zweiten Male gegeben.

gehalte erweitert und in folgender Form angeschrieben werden kann:

$$N_{Al} = \Sigma N - a \cdot \frac{1}{\Sigma Al} - b \cdot \Sigma O.$$

$$N_{Al} = 0,0068 - 0,00009 \frac{1}{\Sigma Al}$$

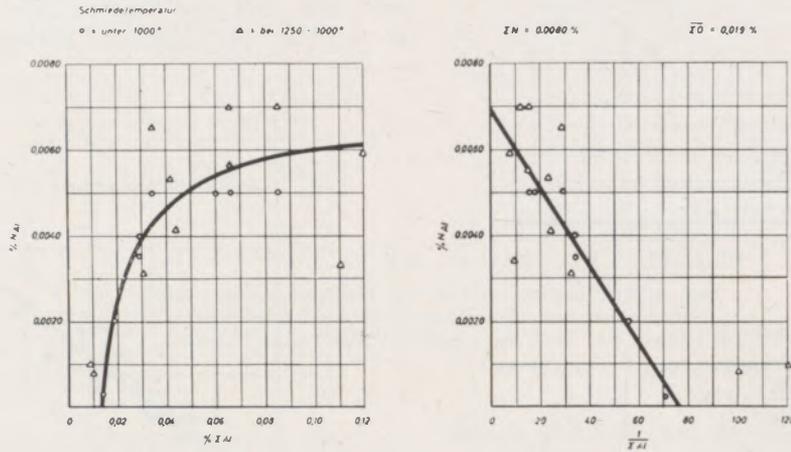


Abb. 14

Der Einfluß des Gesamtaluminiumgehaltes auf die AlN-Bildung (nach Analysen von Born und Koch)

Die Schlüsse, die man aus den Diagrammen ziehen kann, stehen aber mit der Ansicht von Koch (16), daß sich entsprechend dem Gehalt an metallischem Aluminium ein Nitrid schon bildet, bevor noch die Reaktion des Aluminiums mit der Kieselsäure ihren Höchstwert erreicht hat, nicht überein.

Um diese Vermutung zu stützen, wurden 110 Stähle ähnlicher Zusammensetzung in einem 50-kg-Mittelfrequenzofen erschmolzen. Um Kohlenstoff,

Auch die Analysen von Wiester und Mitarbeitern (20) bestätigen die Zusammenhänge zwischen dem Aluminiumnitrid einerseits und dem Gesamtgehalt an Aluminium und Stickstoff andererseits (Abb. 16). Der Einfluß der Wärmebehandlung ist aus dieser Abbildung besonders deutlich zu erkennen. Die Ergebnisse stimmen mit dem grundsätzlichen Diagramm von Beeghly (22) überein.

In der Folge wurde noch untersucht, welchen Einfluß der Sauerstoff auf die AlN-Bildung hat. Aus Abb. 17 ist ersichtlich, daß mit steigenden Sauerstoffgehalten die AlN-Bildung verringert wird, da ja das Aluminium eine größere Affinität zum Sauerstoff hat als zum Stickstoff. Wenn man beide Darstellungen miteinander verknüpft, so erhält man die Gleichung gemäß Abb. 18:

$$N_{Al} = 0,0080 - 0,000091 \frac{1}{\Sigma Al} - 0,076 \cdot \Sigma O.$$

Durch die Ausgleichsrechnung erhält man eine Gleichungskonstante von 0.0080, die dem Gesamtstickstoff entspricht. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Form der Gleichung auf alle Stickstoff-

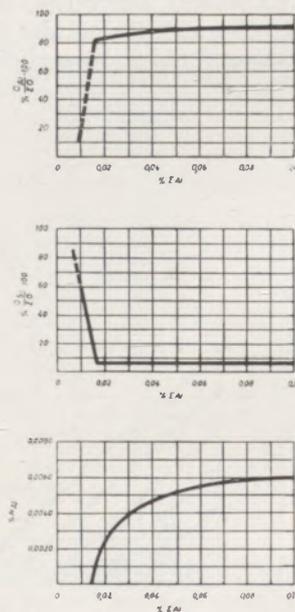


Abb. 15

Einfluß des Gesamtaluminiumgehaltes auf die ausgeschiedenen Tonerde-, Kieselsäure- und Aluminiumnitridmengen bei konstantem Sauerstoffgehalt

Mangan, Silizium und besonders Sauerstoff möglichst konstant zu halten, wurde als Einsatz Stahl einer LD-Schmelze verwendet. Die daraus hergestellten Stähle hatten folgende Zusammensetzung:

- etwa 0.20 % C
- etwa 0.60 % Mn
- etwa 0.15 % Si
- 0.002 — 0.260 % Σ Al
- 0.0034 — 0.0230 % Σ N
- 0.008 — 0.012 % Σ O

nun auf ihre Aluminiumnitridgehalte nach dem Verfahren von Beeghly (22) untersucht.

Die Auswertung zeigt, daß der an Aluminium gebundene Stickstoff direkt proportional mit dem Gesamtstickstoffgehalt ansteigt. Damit stellt sich in der Gleichung

$$N_{Al} = \Sigma N - a \frac{1}{\Sigma Al} - b \cdot \Sigma O$$

der Gesamt-Stickstoff als lineare Größe dar (Abb. 19).

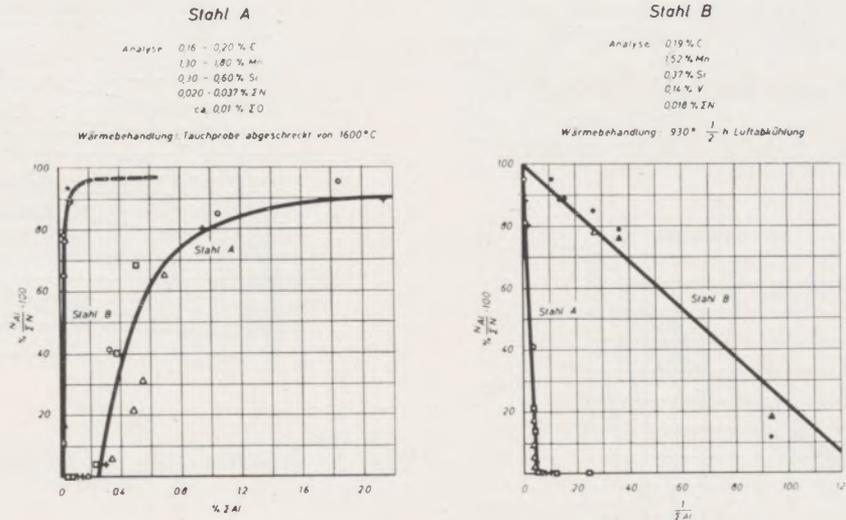


Abb. 16

Der Einfluß des Gesamtaluminiumgehaltes auf die AlN-Bildung
 Der Einfluß der Wärmebehandlung (nach Analysen von Wiester)

Um einen einheitlichen Ausgangszustand zu erhalten, wurden die auf quadr. 30 mm ausgeschmiedeten Proben 5 Stunden bei 950 °C geglüht und im Ofen erkalten gelassen. Die so behandelten Proben wurden

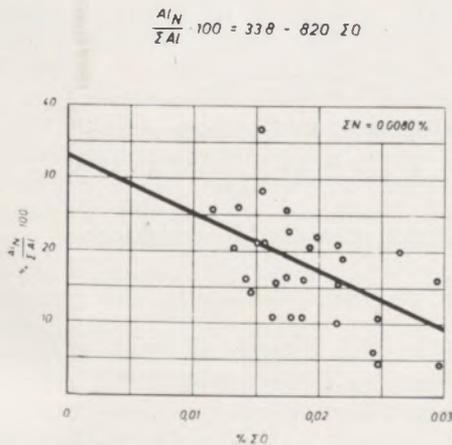


Abb. 17

Einfluß des Gesamtsauerstoffgehaltes auf den Ausdruck $\frac{AlN}{\Sigma Al} \cdot 100$ (nach Analysen von Born und Koch)

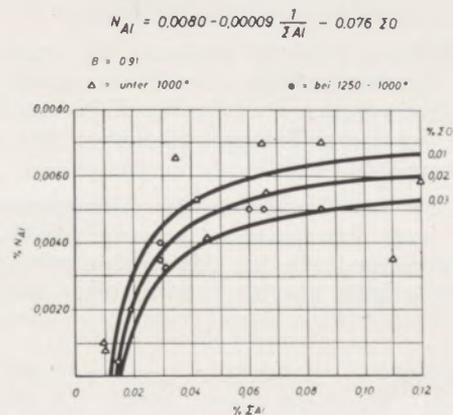


Abb. 18

Einfluß der Gesamtaluminium- und Gesamtsauerstoffgehalte auf die AlN-Bildung (nach Analysen von Born und Koch)

Es ist aus diesem Diagramm weiterhin zu entnehmen, daß die Punkte, die den Proben mit einem Gesamt-Aluminiumgehalt von unter 0.010 % zugehören, nicht dieser Funktion gehorchen. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Stickstoffbestim-

mung ist zu bemerken, daß die N_{Al} -Gehalte dieser Proben bereits im Bereich der analytischen Fehlergrenze liegen. Daraus kann geschlossen werden, daß bei Gesamt-Aluminiumgehalten unter 0.010 % noch keine Aluminiumnitridbildung stattfindet.

Die Abb. 20 zeigt die Abhängigkeit des an Aluminium gebundenen Stickstoffes von Gesamt-Aluminium und Gesamt-Stickstoff. Die Menge des ausgeschiedenen Aluminiumnitrides kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$N_{Al} = 0.0023 - 0.00008 \cdot \frac{1}{\Sigma Al} + 0.646 \Sigma N$$

Die additive Konstante 0.0023, die sich aus der Ausgleichsrechnung ergibt, ist metallurgisch sinnlos, denn bei $\Sigma N = 0$ kann der an Aluminium gebundene Stickstoffgehalt ebenfalls nur Null sein. Mit der Analysengenauigkeit der Stickstoff- und Aluminiumbestimmung kann sie erklärt werden.

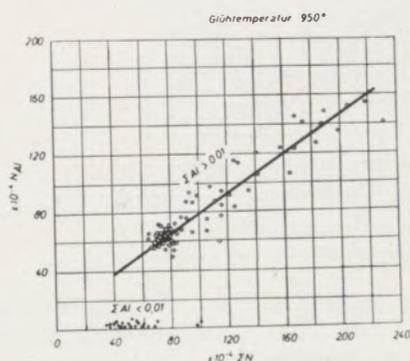


Abb. 19

Einfluß des Gesamtstickstoffgehaltes auf die AlN-Bildung

Die Gleichung bestätigt eindeutig die bereits gefundenen Zusammenhänge. Der Faktor 0.646, der multiplikativ vor der Einflußgröße ΣN aufscheint, entspricht den in den Stählen enthaltenen Sauerstoffgehalten von 0.010 %.

Man kann nun den Beginn der Aluminiumnitridbildung durch Extrapolation genauer untersuchen. Durch Nullsetzung des an Aluminium gebundenen Stickstoffes gelangt man zu nachfolgenden Gleichungen:

$$0 = 0.0023 - 0.00008 \cdot \frac{1}{\Sigma Al} + 0.646 \Sigma N$$

$$K = [Al_\gamma] \cdot [N_\gamma + 0.0036] = 1.17 \cdot 10^{-4}$$

Für die additive Konstante 0.0036 gilt sinngemäß das oben für die Konstante 0.0023 Gesagte.

In dieser Form (Abb. 21) entspricht die gewonnene Gleichung dem Lösungsprodukt für die Temperatur von 950 °C.

Vergleichsweise wurde nun das Löslichkeitsprodukt aus der von Darken, Smith und Filer aufgestellten Gleichung (siehe oben) für eine Temperatur von

950 °C berechnet. Nach diesen Forschern beträgt das Löslichkeitsprodukt

$$K = 0.79 \cdot 10^{-4}$$

Beide Werte, die nach verschiedenen Verfahren gewonnen wurden, stimmen gut überein.

Vom Standpunkt eines Mehrstoffsystems bedeutet das Löslichkeitsprodukt nichts anderes als eine Phasenbegrenzungslinie. Sie trennt zwei Gebiete, die sich in der Zahl der auftretenden Phasen um 1 unterscheiden (siehe Abb. 21).

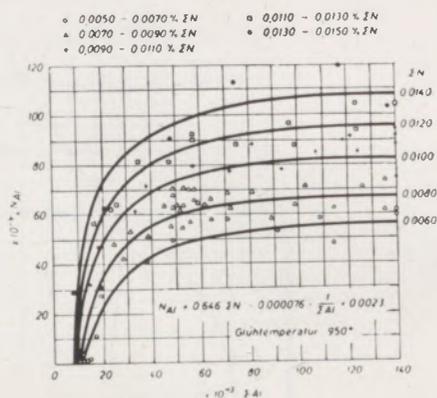


Abb. 20

Einfluß der Gesamtaluminium- und Gesamtstickstoffgehalte auf die AlN-Bildung

Wenn man untersucht, ob die durch die Ausgleichsrechnung gefundene Gleichung mit den physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten (Massenwirkungsgesetz) übereinstimmt, bzw. wie genau sie sich an diese nähert, so findet man folgendes:

Setzt man unter Vernachlässigung des Sauerstoffgehaltes im Stahl in die Gleichung für die Gleichgewichtskonstante

$$K = [Al_\gamma] \cdot [N_\gamma]$$

$$\text{für } Al_\gamma = \Sigma Al - Al_N = \Sigma Al - c \cdot N_{Al} \quad (c = 1.93)$$

$$\text{und für } N_\gamma = \Sigma N - N_{Al}$$

ein, so erhält man die Gleichung

$$K = [\Sigma Al - c \cdot N_{Al}] \cdot [\Sigma N - N_{Al}]$$

Daraus kann man das N_{Al} errechnen:

$$N_{Al} = \frac{(\Sigma Al + c \cdot \Sigma N)}{2c} \pm \sqrt{\frac{(\Sigma Al + c \cdot \Sigma N)^2}{4c^2} - \frac{(\Sigma N \cdot \Sigma Al - K)}{c}}$$

In Abb. 22 sind die aus dieser Gleichung errechneten N_{Al} -Gehalte in Abhängigkeit vom Ausdruck $\frac{1}{\Sigma Al}$ für einen ΣN -Gehalt von 0.0050 % für die Temperaturen 900, 1000 und 1100 °C dargestellt.

Diese Darstellung zeigt, daß durch die Kurve mit sehr guter Annäherung eine Gerade der Form

$$N_{Al} = \Sigma N - a \cdot \frac{1}{\Sigma Al}$$

Der Fehler, der hierbei entsteht, ist am größten bei 900 °C, jedoch liegt er innerhalb der Analysen-Fehlergrenze. Bei höheren Temperaturen lassen sich die Kurven noch besser durch eine Gerade ersetzen. Der auftretende Fehler verschiebt sich hierbei zu niedrigen N_{Al} -Werten, deren genaue analytische Erfassung schwierig ist.

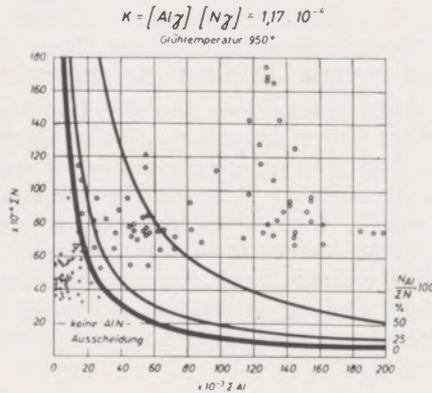


Abb. 21

Das Löslichkeitsprodukt $K = [Al] \cdot [N]$ bei 950 °C

Dadurch ist dargestellt, daß die einfache Beziehung

$$N_{Al} = \Sigma N - a \cdot \frac{1}{\Sigma Al}$$

die Nitridbildung mit hinreichender Genauigkeit für die Erfordernisse der Praxis beschreibt.

Zu der Veröffentlichung von Born und Koch erschien ein Diskussionsbeitrag von Eilender (27), der hierzu folgende, wörtlich wiedergegebene Feststellung enthält:

„Zunächst besteht wohl die durch langjährige Erfahrung gestützte Tatsache, daß wir in unseren Stahlwerken nur über eine besondere Desoxydation zu Feinkornstählen gelangen, und zwar derart, daß zunächst eine Vordesoxydation mit solchen Desoxydationsmitteln durchzuführen ist, die zu flüssigen, leicht ausscheidbaren Desoxydations-erzeugnissen führen. Die restlichen Sauerstoffmengen sind anschließend durch Aluminium auszufällen, wobei die Aluminiumzugabe so zu bemessen ist, daß ein gewisser, geringer Überschuß an metallischem Aluminium erzielt wird. Zunächst besteht für die Notwendigkeit eines derartigen besonderen Desoxydationsverfahrens innerhalb der von Herrn Born vertretenen Anschauungen kein Grund“.

Dagegen kann aus den hier gewonnenen Erkenntnissen festgestellt werden, daß die Notwendigkeit eines besonderen Desoxydationsverfahrens bei der Herstellung von Feinkornstählen aus den Analysen

von Born und Koch eindeutig hervorgeht. Die daraus abgeleitete Gleichung

$$N_{Al} = \Sigma N - a \cdot \frac{1}{\Sigma Al} - b \cdot \Sigma O$$

sagt aus, daß bei hohen Sauerstoffgehalten die Nitridbildung zugunsten einer Al_2O_3 -Bildung zurückgedrängt wird. Man muß daher durch eine geeignete Vordesoxydation den Sauerstoff weitgehend abbauen und die entstandenen Desoxydationsprodukte ausscheiden. Je besser diese Abscheidung erfolgt, um so höher wird die Stickstoffabbindung durch Aluminium sein. Eine geringe Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes fördert die Entstehung der notwendigen Nitride und damit die Bildung eines feinen Kornes weit mehr als hohe Aluminiumzusätze.

Dieser Beweis zeigt unter anderem, welche Bedeutung die Rückstandanalyse für den praktischen Stahlwerksbetrieb hat. Sie hat sich innerhalb der letzten 10 Jahre zu einer Untersuchungsmethode entwickelt,

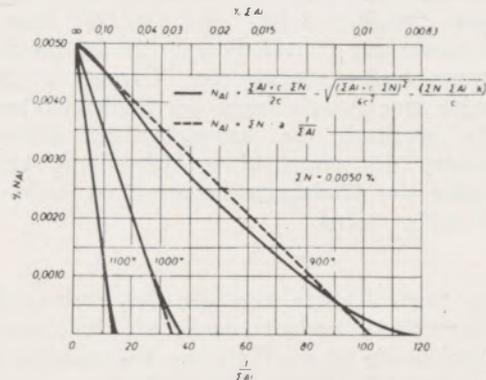


Abb. 22

Vergleich der durch die Ausgleichsberechnung gefundenen Abhängigkeit mit der aus dem Löslichkeitsprodukt theoretisch errechneten Funktion der AlN-Bildung

die nicht nur in der Grundlagenforschung geschätzt wird, sondern vor allem von den Stahlwerkern, denen sie ein wertvolles Hilfsmittel ist. Darüber hinaus ist sie geeignet, eine Reihe von Erscheinungen metallkundlicher und mechanisch-technologischer Natur zu deuten.

Eine wesentliche Frage ist dabei die Genauigkeit der Rückstandanalysen. Vergleiche haben gezeigt, daß diese heute schon als praktisch ausreichend bezeichnet werden kann. Piper (28) stellte einmal fest, daß an die Genauigkeit der Rückstandanalyse nicht der Maßstab angelegt werden darf, der für die chemischen Analysen der Stähle und Erze üblicherweise gilt. Aus den hier gefundenen Ergebnissen scheint aber hervorzugehen, daß die relative Genauigkeit der Rückstandanalyse größer ist als die von Betriebsanalysen üblicher Art, was durchaus den allgemeinen Erfahrungen der Mikroanalytik entspricht.

Trotzdem sollten einzelne Rückstandanalysen vorsichtig gedeutet werden, da die verhältnismäßig kleine Stahlmenge, die bei der Isolierung der Einschlüsse gelöst wird, allgemeine Rückschlüsse auf den Block oder auf eine ganze Charge nicht ermöglicht.

Um zuverlässigere Schlüsse ziehen zu können, ist es notwendig, viele Proben zu untersuchen und die Ergebnisse statistisch auszuwerten. Erst dadurch gelangt man zu Ergebnissen, die Erscheinungen, welche mit nichtmetallischen Einschlüssen zusammenhängen, sicherer deuten lassen.

Die Zweckmäßigkeit der statistischen Auswertung soll folgendes Beispiel veranschaulichen. Für die Gleichung



lautet die Gleichgewichtskonstante

$$K_{\text{Al, Si}} = \frac{(\text{SiO}_2)^3 \cdot [\text{Al}]^4}{(\text{Al}_2\text{O}_3)^2 \cdot [\text{Si}]^3}$$

Die analytische Untersuchung liefert besonders das metallische Aluminium sehr ungenau. In der Folge wird eine an sich ungenaue Zahl zur vierten Potenz erhoben und in die Gleichgewichtskonstante hineingetragen. Koch (16) hat auch gezeigt, daß diese Konstante zwischen $8 \cdot 10^{-5}$ und $330 \cdot 10^{-5}$ liegt, was in Anbetracht der vierten Potenz für das metallische Aluminium noch ganz gut ist. Gerade in diesem Falle wäre eine Ausgleichung der Meßergebnisse angebracht, wodurch die unumgängliche, fehlerhafte Bestimmung des metallischen Aluminiums bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante nicht mehr so sehr stören würde.

* * *

Herrn Hans Richter von der Betriebswirtschaftsstelle der Hütte Donawitz danke ich für die mir erteilte Einführung in das für einen Hüttenmann etwas entfernt liegende Gebiet der Statistik.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß zwischen der Stahlanalyse und den nichtmetallischen Einschlüssen ganz bestimmte Zusammenhänge bestehen, die mit Hilfe der Statistik durch mathematische Funktionen ausgedrückt werden können. Es konnte nachgewiesen werden, daß das Aluminium energisch die Kiesel-

säure reduziert. Nachdem die Kieselsäure-Reduktion beendet ist, reduziert das Aluminium das Mangan- und das Eisenoxydul. Gleichzeitig beginnt auch die Abbindung des Stickstoffes durch Aluminium, wobei der Sauerstoffgehalt des Stahles einen wesentlichen Einfluß auf die Stickstoffabbindung ausübt. Die gewonnenen Erkenntnisse bestätigen die Leistungsfähigkeit der Rückstandanalyse und weisen auf die Bedeutung der statistischen Auswertung hin.

Summary

It has been found that there exist close relations between the analysis of the steel and the composition of the non metallic inclusions. These relations can best be expressed by means of statistical methods.

It has been shown, that the aluminium strongly reduces silica. After this reaction being finished, the aluminium begins to reduce the oxydes of manganese and iron. At the same time the aluminium starts to combine with nitrogen. Here the oxygen content of the steel exerts a very important influence. The results of the research work have proved the valueability of the analysis of residues and point out the importance of statistical methods for the evaluation of the results.

Résumé

On a trouvé que des relations déterminées existent entre l'analyse de l'acier et la composition des inclusions non-métalliques qui peuvent être exprimées à l'aide des méthodes statistiques par des fonctions mathématiques. On pouvait constater que l'aluminium réduit fortement la silice. La réduction de la silice étant terminée, l'aluminium réduit les oxydules de manganèse et de fer. En même temps l'aluminium commence à se combiner avec l'azote, où la teneur en oxygène de l'acier influence fortement la combinaison de l'azote. Les résultats de recherches confirment l'importance de l'analyse des résidus et mettent en évidence l'utilité de l'interprétation statistique.

Literaturverzeichnis

- Herty, C. H. jun., O. R. Fitterer u. J. M. Byrns, Min. metall. Invest. Bull. 46, Stahl und Eisen 50 (1930), S. 1230/32.
- Chipman, J., Trans. Am. Soc. Metals 22 (1934), S. 385.
- Schenk, H., Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, Bd. I (1932), S. 212/13 u. Bd. II (1934), S. 222/23.
- Wentrup, H., u. G. Hieber, Techn. Mittlg. Krupp A.: Forschg. Ber., Archiv Eisenhüttenwesen 13 (1959), S. 69.
- Geller, W., u. K. Dicke, Archiv Eisenhüttenwesen 16 (1943/44), S. 431.
- Hilty, D. C., u. Crafts W., Trans. AIME 1950, v. 188, p. 414.
- Plöckinger, E., Stahl und Eisen 76 (1956), S. 739/48.
- Plöckinger, E., Stahl und Eisen 76 (1956), S. 810/22.
- Plöckinger, E., u. R. Rosegger, Stahl und Eisen 77 (1957) S. 701/14, S. 753/98.
- Müller, C. A., u. E. Plöckinger, Radex-Rundschau 1957 S. 378/53.
- Plöckinger, E., u. A. Randak, Radex-Rundschau 1957, S. 754/67.
- Benedicks, C., u. H. Löfquist, Slagginneslutningar i jörn och stal, Stockholm 1929.
- Wentrup, H., Techn. Mittlg. Krupp 1937, Heft 5, S. 131/52.
- Klinger, P., u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Verlag Stahleisen 1949.
- Chipman, J., Stahl und Eisen 75 (1955), S. 1584, Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Am. Inst. min. metallurg. Eng. vol. 11, 1953.
- Koch, W., Stahl und Eisen 72 (1952), S. 1056/63.
- Houdremont, E., u. H. Schrader, Techn. Mittlg. Krupp, A.: Forschg. Ber. 1938, S. 139/56. Archiv Eisenhüttenwesen 12 (1938/39), S. 393/404. Stahl und Eisen 59 (1939), S. 226.

18. Born, K., u. W. Koch, Stahl und Eisen 72 (1952), S. 1268/77.
19. Sawamura, H., u. T. Mori, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 1956 v. 18, S. 378/401, u. S. 402/13.
20. Wiester, H. H., W. Bading, H. Riedel u. W. Scholz, Stahl und Eisen 77 (1957), S. 773/83.
21. Darken, L. S., R. P. Smith u. E. W. Filer, Metals, Trans. 3 (1958), S. 1174/79.
22. Beeghly, H. F., Anal. Chem. 1949, v. 21, S. 1513/19.
23. Werthebach, P., u. H. Hoff, Stahl und Eisen 78 (1858), S. 736/43.
24. Radex-Rundschau 1957.
25. Rosegger, R., Radex-Rundschau 1958, S. 292/305.
26. Rosegger, R., Berg- u. Hüttenm. Monatshefte 103. (1958), S. 163/75.
27. Eilender, W., Stahl und Eisen 72 (1952), S. 1281/84.
28. Piper, E., Stahl und Eisen 76 (1956), S. 824.

Doppelvereinigung von Sulfat und Silikat aus sogenannten Sulfatringen in den Zementöfen in Limhamn

Von N. Sundius und O. Peterson, Stockholm

(Das grün gefärbte Mineral, das die Sulfatringe in Zementdrehöfen oft färbt, ist untersucht worden und hat sich als eine Doppelverbindung von Sulfat und Silikat erwiesen, von denen letzteres einem Disilikat nahe kommt; eine gleichartige Verbindung wurde im Laboratorium hergestellt.)

(The greenish mineral, which often colours the sulphate rings in cement rotary kilns has been examined; the mineral turned out to be a double compound of sulphate and silicate, the silicate resembling a disilicate; a similar compound was prepared in the laboratory.)

(Le minéral teint en vert colorant souvent les anneaux de sulfate aux fours rotatifs à ciment a été examiné et on a constaté qu'il s'agit d'un composé double de sulfate et de silicate dont le dernier s'approche d'un disilikat; un composé similaire fut élaboré au laboratoire.)

Es ist lange bekannt gewesen, daß die Sulfatringe, die in Drehöfen gebildet werden, oft ein Mineral enthalten, das den Ringen eine dunkelgrüne Farbe verleiht. Anfang 1959 wurde von Ing. R. Naredi eine Probe dieser Art aus einem Ring in einem Ofen in Limhamn, Schweden, herausgenommen und von einem der Autoren untersucht.

Die im Mikroskop erkennbaren Minerale waren folgende: Das obengenannte grüne Mineral, das etwa 60—70 % der Probe ausmachte, freies CaO in ansehnlicher Menge, Anhydrit und ein braunes eisenführendes Mineral in Form von kleinen Kriställchen. Auf Grund der Verhältnisse im aufgenommenen Röntgenfilm dürfte das letztgenannte Mineral Brownmillerit sein. Andere Minerale konnten nicht nachgewiesen werden. Ausgeschlossen ist nicht, daß C_3A und MgO vorhanden waren, aber ihre Quantität muß in solchem Falle sehr klein gewesen sein. Die Minerale bildeten eine feinkörnige Mischung, in der das grüne Mineral im allgemeinen die größten Dimensionen hatte und die übrigen zum Teil als sehr kleine Körnchen darin eingeschlossen waren.

Im aufgenommenen Film sind Anhydrit, CaO und Brownmillerit vertreten (Tabelle 1), außerdem gibt es eine Mehrzahl von Linien, die vom grünen Mineral herrühren müssen. In den zugänglichen Zusammenstellungen derartiger Data sind Gegenstücke dazu nicht angetroffen worden. Das Mineral bildete recht unregelmäßig gestaltete, oft prismatisch gestreckte Körner mit folgenden Eigenschaften: $N\alpha = 1,630$, $N\gamma = 1,640$. In prismatischen Schnitten sieht man zuweilen wenig gut ausgebildete Spaltenrisse, parallel mit der Prismenachse verlaufend, und parallel damit ist α orientiert. Leider waren die Querschnitte zur Prismenachse zu klein, um ein Interferenzbild zu ermöglichen, weshalb es unentschieden blieb, ob das Mineral optisch ein- oder zweiachsig ist. Die Farbe ist in Schnitten parallel mit der Prismenachse schwach blaugrün, in allen anderen Schnitten farblos oder schwach gelblich.

Auf Grund der feinkörnigen und innigen Mischung in der Probe war es nicht möglich, das grüne Mineral rein zu erhalten. Ein Versuch mittels Methylenjodid

zu separieren, ergab als Resultat ein Material, in dem das grüne Mineral angereichert war, die drei übrigen Minerale aber noch vorhanden waren, CaO und Anhydrit schätzungsweise mit 5, resp. 4 %. An diesem separierten Material wurde die unten angeführte Analyse vom Chemiker bei der geolog. Landesuntersuchung, A. Aaremäe, ausgeführt. Leider war die Probe zu klein, um eine besondere Bestimmung von freiem CaO zu gestatten.

SiO ₂ = 18.90 %	CaO = 57.40 %
Al ₂ O ₃ = 2.60 %	Alk. bez. als Na ₂ O = 1.14 %
Fe ₂ O ₃ = 1.66 %	SO ₃ = 16.80 %
FeO = 0.11 %	Summe = 99.75 %
MgO = 1.14 %	

Da Anhydrit in der analysierten Probe etwa 4 % ausmacht, muß das grüne Mineral Sulfat enthalten und man hat es offenbar mit einem Doppelsalz von Sulfat und Silikat zu tun.

Aus der Analyse wurde die angenäherte Zusammensetzung des grünen Minerals in folgender Weise berechnet. Der Brownmillerit wurde mit Zugrundelegung der Fe₂O₃-Quantität berechnet und der Rest von Al₂O₃ wurde zu C_3A überführt. Nachdem dann 5 % CaO und 4 % Anhydrit abgezogen waren, wurde der Überrest der Analysenzahlen zum Sulfatsilikat überführt, wobei die Alkalien schematisch als gleiche Teile von Na₂O und K₂O berechnet wurden. Das Sulfatsilikat enthält danach folgende Zusammensetzung, auf 100 berechnet:

SiO ₂ = 23.2 %
FeO = 0.1 %
MgO = 1.4 %
CaO = 56.2 %
SO ₃ = 17.7 %
Alkalien = 1.4 %
100.0 %

Die hieraus hergeleitete molekulare Formel ist für den silikatischen Anteil $Ca(MgFe)O:SiO_2 = 2.17:1$

Tabelle 1

Sep. Material aus dem Sulfatring	Kugel 1150 °C	CaO	Anhydrit	C ₄ AF
8.51 (3)	8.48 (3)			
7.76 (2)	7.74 (3)			
5.72 (2)	5.69 (2)			
4.93 (2)				
4.58 (6)	4.56 (6)			
4.25 (4)				
4.09 (3)	4.10 (5)			
3.93 (4)	3.95 (6)			
3.48 (2)	3.49 (7)		3.49 (10)	
3.34 (6)	3.34 (6)			
3.20 (8)	3.20 (7)			
3.12 (3)	3.12 (5)			
3.04 (3)	3.04 (5)			
2.98 (3)	2.99 (5)			
2.84 (10)	2.84 (10)		2.85 (7)	
2.77 (6)		2.78 (34)		2.77 (S)
2.62 (6)	2.61 (6)			2.63 (SS)
2.56 (7)	2.56 (7)			
2.40 (10)	2.40 (2)	2.405 (100)		
2.29 (5)	2.29 (6)			
2.17 (5)	2.18 (6)		2.20 (7)	2.19 m 2.15 m
2.02 (5)	2.02 (5)			2.03 (m)
1.957 (6)	1.96 (7)			
1.895 (8)	1.898 (8)			1.921 (SS)
1.778 (3)	1.783 (3)			1.81 (S)
1.755 (6)	1.750 (5)			
1.701 (9)	1.699 (5)	1.701 (45)		
	1.676 (3)			
1.616 (2)				
1.528 (6)	1.529 (6)			1.53 (S)
1.488 (6)	1.491 (3)			1.49 (m)
1.449 (6)		1.451 (10)		
1.386 (6)	1.372 (4)			1.385 (m)
1.368 (6)				1.35 (m)

und für Sulfat $\text{Ca}(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{SO}_4$: Silikat = 1 : 1.75. Der silikatische Anteil kommt also einem Disilikat nahe.

Die Berechnung ist gewissermaßen etwas willkürlich. Es ist möglich, daß ein kleiner Teil von Al_2O_3 , oben berechnet als C_3A , ins Sulfatsilikat eingeht. Etwas MgO kann im Brownmillerit stecken, möglicherweise kann auch etwas Fe_2O_3 im Sulfatsilikat gebunden sein. Dies würde jedoch die Formel wenig ändern und auch eine fehlerhafte Schätzung des CaO und Anhydrits um 1 % würde nur eine Änderung

von etwa 0.07 in der Formel des Silikats mit sich führen.

Im Zement- und Betonlaboratorium von Limhamn wurde ein Versuch gemacht, Sulfatsilikat aus dessen berechneten Bestandteilen herzustellen. Dazu wurde folgende Mischung verwendet:

K_2SO_4	2.09 g	CaSO_4	22.1 g
Na_2SO_4	1.6 g	CaCO_3	84.3 g
MgSO_4	4.2 g	Quarz	23.2 g
FeSO_4	0.2 g		

Alle Sulfate waren wasserfrei. Nach Abzug von CO_2 nimmt die Mischung dieselbe Zusammensetzung an wie die oben für Sulfatsilikat berechnete. Die Mischung wurde mit Hilfe von Kristallöl zu Kugeln geformt. Nach Brennen in einer Stunde wurden die Kugeln gemahlen und neue Kugeln mit Wasser geformt, die in zwei Stunden gebrannt wurden. Dasselbe Verfahren wurde wiederholt und die ganze Brenndauer der Kugeln betrug 5 Stunden. Die Erhitzung geschah bei Temperaturen von 1200°C ,

Disilikat sind. Daß dieses Mineral nicht im Röntgenfilm sichtbar ist, kann durch seine geringe Menge verursacht sein. Die Menge von Anhydrit und disilikatähnlichem Mineral ist schätzungsweise 8 bis 10 %. Den Verhältnissen nach zu schließen, ist die Reaktion im Kern nicht vollständig gewesen.

Die prismatischen Kriställchen (Abb. 1) haben gleichartige Eigenschaften wie im Sulfatsilikat. n_{α} und n_{γ} liegen ungefähr bei 1,630 und 1,640. Genaue Bestimmungen waren wegen der kleinen Dimensionen

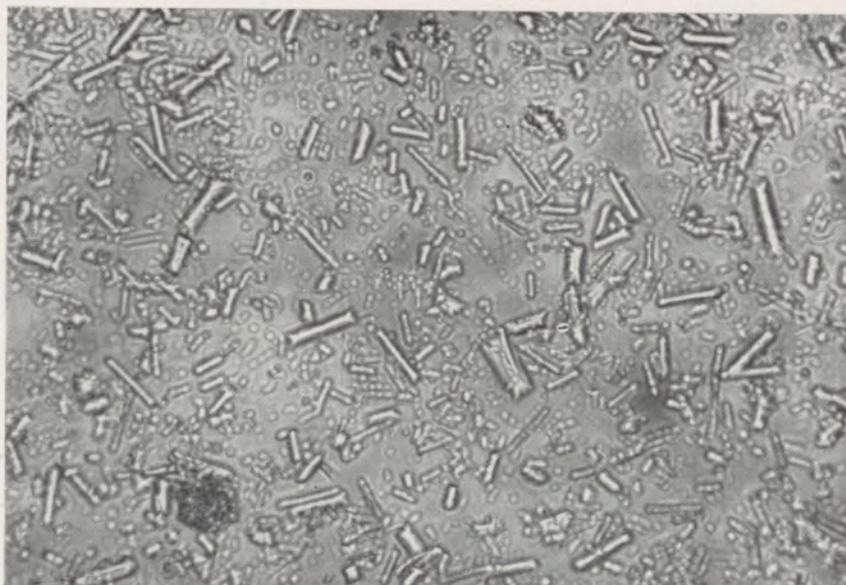


Abb. 1

Prismatische Kristalle von Sulfatsilikat, im Laboratorium hergestellt. Vergr. ung. 400x

1150°C , 1100°C und 1050°C . Bei 1200°C entstand kein grünes Mineral, die Temperatur dürfte zu hoch gewesen sein. Bei 1150°C entstand eine äußere etwa 2 mm dicke lichtgraue Rinde, die einen grünen Kern umschloß. Bei den beiden niederen Temperaturen wurden die ganzen Kugeln grün. Von den verschiedenen Proben wurde die bei 1150°C gebrannte zur Untersuchung ausgewählt, weil der grüne Kern am besten und größten kristallisiert war. Die Kugel hatte beim Erhitzen 3,2 % SO_3 verloren, aber eine Analyse am grünen Kern ergab 18,1 % SO_3 und 1,56 Alkalien, berechnet als gleiche Teile von Na_2O und K_2O . Diese Zahlen sind so ähnlich denen der ursprünglichen Mischung, daß man behaupten kann, daß keine wesentliche stoffliche Änderung sich während der Erhitzung im Kern abgespielt hat. Überdies wurde ein Röntgenfilm an der Probe 1100°C hergestellt, der sich identisch zeigte mit dem in der Tabelle 1 für Probe 1150°C angeführten.

Der Kern besteht hauptsächlich aus kleinen stabförmigen Kriställchen, dazu kommt etwas Anhydrit und kleine rundliche Körner mit hoher Licht- und mäßiger Doppelbrechung (N um 1,72), die möglicherweise

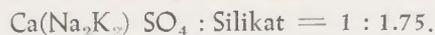
nicht möglich. α liegt parallel mit der Prismenachse und die Auslöschung ist gerade. Die Prismen mögen quadratisch oder hexagonal sein, da aber keine Querschnitte erreicht werden konnten, bleibt das Kristallsystem unentschieden.

In der Tabelle 1 sind die d -Werte vom Sulfatsilikat und vom Kern wiedergegeben. Nach Abzug der d -Linien, die Anhydrit, CaO und Brownmillerit zukommen, werden die beiden Diagramme fast identisch. Es kann darum wenig Zweifel bestehen, daß die beiden Minerale derselben Art sind. Was sie voneinander unterscheidet, ist hauptsächlich nur eine geringe Verschiedenheit der Intensität gewisser d -Linien, die darauf hindeutet, daß der Baseninhalte beider etwas verschieden ist, was auf kleinen Fehlern in der Berechnung des Sulfatsilikates beruhen dürfte.

Zusammenfassung

Die Sulfatringe, welche in Zementrotieröfen auftreten, sind oft grünlich gefärbt, was auf das Vorhandensein eines grünlichen Minerals zurückzuführen ist, welches den Hauptanteil dieser Ringe ausmacht.

Eine Probe eines solchen Ringes von Limhamn in Schweden wurde von den Verfassern untersucht. Es ergab sich, daß das grüne Mineral eine Doppelverbindung von Sulfat und Silikat ist, wobei das Silikat die ungefähre Formel eines Disilikates hatte, nämlich $\text{Ca}(\text{MgFe})\text{O} : \text{SiO}_2 = 2.17 : 1$. Die gesamte Formel, welche errechnet wurde, lautet:



Unter einem Mikroskop ist das Mineral schwach grün entlang α und farblos bzw. schwach gelb nach allen anderen Richtungen. $N_\alpha = 1,630$, $N_\gamma = 1,640$. Die Körner haben oft eine prismatische Verlängerung und die Lage von α ist parallel zu der prismatischen

Achse. Spuren von Spaltrissen parallel zu der prismatischen Achse sind sichtbar. In der Tabelle 1 werden die d-Werte eines Pulvers gezeigt, in welchem die Sulfat-Silikate angereichert sind, wo jedoch Verunreinigungen von Anhydrit, Brownmillerite und CaO nicht vermieden werden konnten.

Ein ähnlich grünes Sulfat-Silikat wurde durch das Zusammenschmelzen der Oxyde und Sulfate der Verbindung erhalten. Es hat die Form von kleinen Prismen (Abb. 1) mit α parallel zu der prismatischen Achse. Das Kristallsystem kann tetragonal oder hexagonal sein. Die hergestellte Probe enthielt einige kleine Verunreinigungen von Anhydrit sowie ein dem Disilikat ähnliches Mineral. Die d-Werte eines Röntgenfilms werden in der Tabelle 1 gezeigt.

Summary

The sulphate rings occurring in cement rotary kilns are often green coloured due to the presence of a green mineral that forms the chief part of the rings. A sample of a ring of this kind from Limhamn in Sweden was studied by the authors. The green mineral was found to be a double compound of sulphate and silicate of which the latter had the approximate formula of a disilicate ($\text{Ca}(\text{MgFe})\text{O} : \text{SiO}_2 = 2.17 : 1$). The total calculated formula was $\text{Ca}(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{SO}_4 : \text{silicate} = 1 : 1.75$. In a microscope the mineral is weakly green along α and colourless or weakly yellow in all other directions. $N_\alpha = 1,630$, $N_\gamma = 1,640$. The grains have often a prismatic elongation and the orientation of α is parallel to the

prismatic axis. Traces of cleavages parallel to the prismatic axis can be seen. In table 1 are shown the d-values of a powder in which the sulphate-silicate had been enriched, but contaminations of anhydrite, Brown-Millerite and CaO could not be avoided.

A similar green sulphate-silicate was obtained by melting together the oxides and sulphates of the compound. It has the shape of small prisms (fig. 1) with α parallel to the prismatic axis. The crystal system may be tetragonal or hexagonal. The prepared sample contained some small contaminations of anhydrite and a disilicate-looking mineral. The d-values from an X-ray film are shown in table 1.

Résumé

Les anneaux de sulfate se trouvant aux fours rotatifs à ciment sont fréquemment teints en vert. Cette couleur est attribuée à la présence d'un minéral vert constituant l'élément principal des anneaux. L'auteur examina un échantillon d'un tel anneau provenant de Limhamn en Suède et constata qu'ils s'agissait d'un composé double de sulfate et de silicate et que le dernier composant présentait la formule approximative d'un silicate $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{O} : \text{SiO}_2 = 2,17 : 1$. La formule complète calculée était de $\text{Ca}(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{SO}_4 : \text{silicate} = 1 : 1,75$. Au microscope le minéral présentait une couleur verte claire dans le sens de α , et, sans couleur ou seulement faiblement jaune dans toutes les autres directions. $N_\alpha = 1,630$, $N_\gamma = 1,640$. Les grains mon-

trent souvent une élongation prismatique et l'orientation de α est parallèle à l'axe prismatique. On peut voir des traces de cassure parallèles à l'axe prismatique. Le tableau 1 montre les valeurs d d'une poudre où le composé sulfate/silicate a été enrichi mais où la contamination par l'anhydrite, Brown-millerite et Cao ne pouvait pas être évitée.

Un sulfate-silicate vert similaire fut élaboré par la fusion des oxydes et des sulfates du composé. Il a la forme de petits prismes (fig. 1) α étant situé parallèlement à l'axe prismatique. Le système cristallin peut être tétragone ou hexagone. L'échantillon préparé contenait des impuretés d'anhydrite et d'un minéral ressemblant le disilicate. Les valeurs d d'un Röntgen-film sont indiquées dans la tableau 1.

Einfluß von Beimengungen auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer

Von E. Brunhuber, München

(Widerstandserhöhungen nach F. Pawlek und Mitarbeitern; Widerstands-Konzentrationschaubilder unter Zugrundelegung einer maximal möglichen Leitfähigkeit von $60 \text{ S} \cdot \text{m}/\text{mm}^2$; Leitfähigkeitsverbesserung infolge Volumeneffekte durch Heterogenisierung; spezielle Beispiele bei Chromkupfer und Kupferschmelzen mit gemeinsamen Eisen- und Phosphorgehalten.)

(Increases of resistance according to F. Pawlek and assistants; diagrams of concentration of resistance, based upon a maximum of conductivity of $60 \text{ S} \cdot \text{m}/\text{mm}^2$; improvement of the conductivity due to an „effect of volume“ by heterogenization; special examples of fluid solutions of chromium-copper and fluid solutions of copper, with iron and phosphorus contents in common.)

(Les accroissements de la résistance suivant F. Pawlek et collaborateurs; des diagrammes de la concentration de résistance se basant sur un maximum possible de conductibilité de $60 \text{ S} \cdot \text{m}/\text{mm}^2$; l'amélioration de la conductibilité par suite de l'effet de volume par la formation d'une hétérogénéité; des exemples particuliers des cuivres au chrome et de cuivre en fusion à une teneur commune en fer et en phosphore.)

Zur Herstellung von Kupfergußstücken und Kupferhalbfabrikaten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ist die Kenntnis der Einflußnahme metallischer und nichtmetallischer Beimengungen von Bedeutung. In diesem Zusammenhang sei auf einige Arbeiten des Verfassers (1) (2) (3) verwiesen.

In Kupfer lösliche Beimengungskomponenten haben eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge. Diese Leitfähigkeitseinbuße verläuft nicht linear; sie ist von dem Beimengungselement und seiner Konzentration abhängig. Die älteren und allgemein bekannten Leitfähigkeitsschaubilder von L. Addicks (4) und des Copper Development (5) wurden durch neuere Arbeiten von F. Pawlek und K. Reichel (6) verbessert. Wird an Stelle des Leitfähigkeitsverhaltens die Erhöhung des elektrischen Widerstandes bestimmt, so ergibt sich für jede Beimengungskomponente eine streng lineare Konzentrationsabhängigkeit. In Abb. 1 ist diese Widerstandserhöhung nach Untersuchungsergebnissen von F. Pawlek und K. Reichel (6), sowie E. G. Hess und F. Pawlek (7) dargestellt; als niedrigster elektrischer Widerstand wurde, abweichend von F. Pawlek und K. Reichel (6) der Wert $\rho = 1,670 \mu\Omega\text{cm}$ zugrundegelegt, der einer maximalen Leitfähigkeit des Reinstkupfers von etwa $60 \text{ S} \cdot \text{m}/\text{mm}^2$ entspricht. In den angeführten Veröffentlichungen (6) wurde angenommen, daß eine höhere elektrische Leitfähigkeit als $59,5 \text{ S} \cdot \text{m}/\text{mm}^2$ nicht erreichbar sei. Dies trifft, wenigstens für die Praxis betrachtet, auch sicherlich zu, jedoch darf nach neueren Arbeiten (7) durchaus erwiesen sein, daß die höchstmögliche elektrische Leitfähigkeit des absolut reinen und gegüßgedichten Kupfers dem Wert von $60 \text{ S} \cdot \text{m}/\text{mm}^2$ zustrebt. Es dürfte deshalb gerechtfertigt sein, dem Schaubild nach Abb. 1 einen elektrischen Widerstand von nur $1,670 \mu\Omega\text{cm}$ für das Reinstkupfer beizurechnen (Tabelle 1).

Die lineare Gesetzmäßigkeit der Widerstandserhöhung gilt nur für den Bereich der homogenen Mischkristallbildung; eine vollständig in Kupfer lösliche Beimengungskomponente hat somit einen, der Beimengungskonzentration direkt proportionalen Anstieg des elektrischen Widerstandes zur Folge. Trifft

diese Bedingung nicht zu und treten heterogene Gemenge auf, so entsteht eine un stetige Abweichung der Widerstandsgeraden (Volumeneffekt) (8). In Abb. 1 zeigen derartige Abweichungen die Elemente Blei, Chrom und Bor; ihre Löslichkeit ist schon bei sehr geringen Beimengungsgehalten erschöpft, so daß sich diese als unlösliche Bestandteile im Gefüge ausscheiden und keinen nennenswerten Anstieg des elektrischen Widerstandes mehr bewirken. Hierauf beruht vor allem in der Praxis die Aushärtungsbehandlung von Chromkupferguß. Chrom ist in Kupfer praktisch unlöslich bei Raumtemperatur, jedoch bis zu etwa $0,6 \%$ Cr in der Nähe der Liquidustemperatur löslich. Hinzu kommt, daß Chrom in Kupfer bei

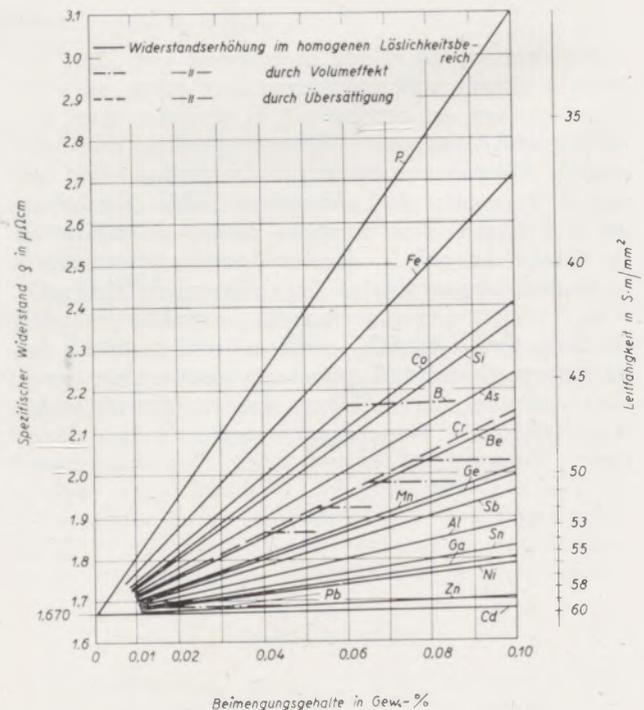


Abb. 1

Widerstandserhöhung des Kupfers durch Beimengungen

rascher Abkühlung übersättigungsfähig ist und somit Kupfer-Chrom-Gußstücke nach Abkühlung auf Raumtemperatur noch eine geringe Menge Chrom in Lösung behalten, die eine beträchtliche Leitfähigkeitsverminderung zur Folge hat. Durch Wärmebehandlung, d. h. Homogenisierungsglühn nahe der Liquidustemperatur und Abschrecken, kann eine fast vollständige Chrom-Übersättigung erreicht werden;

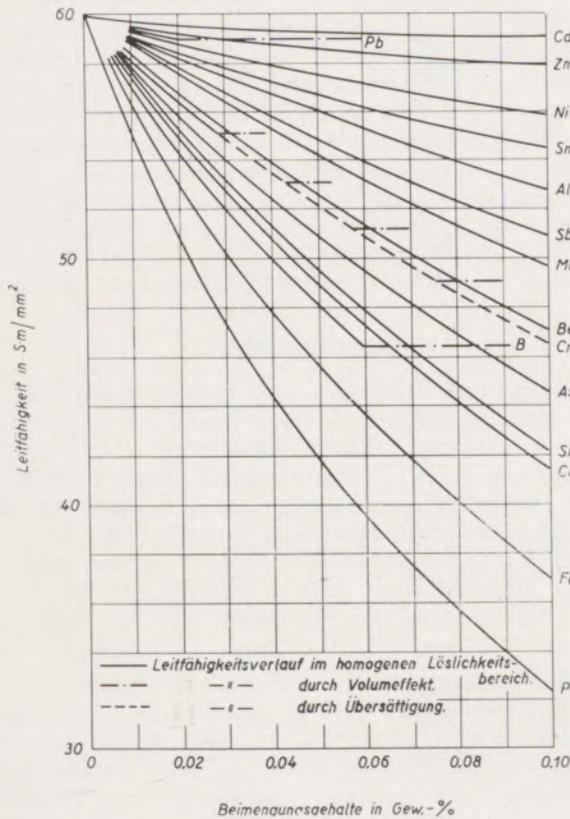


Abb. 2

Einfluß von Beimengungen auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer

es gelingt, diese Übersättigung durch nachfolgendes zeit- und temperaturabhängiges Anlassen wieder zum größten Teil rückgängig zu machen; dadurch scheidet sich heterogenes Chrom aus den Mischkristallen aus, wodurch eine beachtliche Verringerung des elektrischen Widerstandes bzw. ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erzielt werden kann.

Überträgt man die Werte nach Abb. 1 in die Dimension der elektrischen Leitfähigkeit, so erhält man eine Hyperbelschar (Abb. 2). Treten mehrere Beimengungskomponenten gemeinsam auf, so addieren sich deren einzelne Widerstandserhöhungen. Diese Gesetzmäßigkeit gilt nur im Bereich der homogenen Löslichkeit; wie E. G. Hess und F. Pawlek (7) nachweisen konnten, können auch hier Abweichungen der Widerstandsgeraden erfolgen, wenn die Beimengungskomponenten untereinander heterogene Phasen bilden. Dies tritt beispielsweise bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphor- und Eisengehalt-

ten ein, wobei sich bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen die Verbindung Fe_2P bildet. Eisen und Phosphor sind als außerordentlich störende Komponenten für Leitkupferguß anzusehen, da sie, jede einzeln für sich, eine außerordentliche Widerstandserhöhung zur Folge haben und infolgedessen im Rahmen der praktischen Schmelzbehandlung unter allen Umständen vermieden werden müssen. Werden die Einzelkonzentrationen dieser Beimengungen jedoch so gewählt, daß im Gefüge die Verbindung Fe_2P ausgeschieden wird, so ist mit dem Zustandekommen eines Volumeffektes zu rechnen und die erzielbare Leitfähigkeit wird dabei wieder angehoben

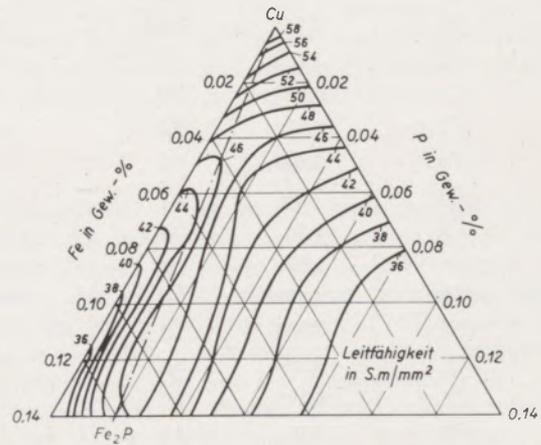


Abb. 3

Linien gleicher Leitfähigkeit in der Kupferecke des Systems Cu-Fe-P (nach E. G. Heß und F. Pawlek (7))

(Abb. 3). So besitzt beispielsweise ein Kupfer mit 0,12 % Fe-Gehalt eine Leitfähigkeit von nur 36 $S \cdot m/mm^2$, jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,02 % Restphosphorgehalt eine Leitfähigkeit von 46 $S \cdot m/mm^2$. Dadurch ist es erklärlich, daß selbst in Gegenwart der beiden schädlichsten Beimengungselemente Eisen und Phosphor noch verhältnismäßig günstige Leitfähigkeitswerte erreicht werden können.

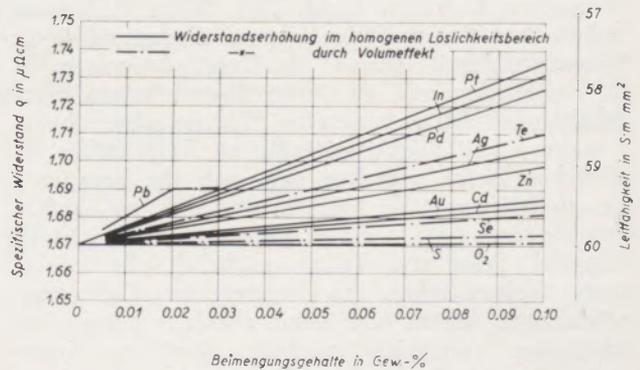


Abb. 4

Widerstandserhöhung des Kupfers durch Beimengungen

Tabelle 1
Spezifischer Widerstand einzelner Beimengungselemente

Element	1 Atom-% entspricht Gew.-%	Widerstandserhöhung		Widerstand bei 0,10 Gew.-% Beimengung $\mu\Omega$ cm	Gültig bis max. Lös- lichkeit Gew.-%	Volum- effekt $\mu\Omega$ cm ^{0/0}
		$\frac{\Delta \rho}{a}$ $\mu\Omega$ cm/At.-%	$\frac{\Delta \rho}{g}$ $\mu\Omega$ cm/Gew.-%			
Ag	1,68	0,6	0,367	1,71	0,1	
Al	0,427	0,95	2,22	1,89	9,4	
As	1,18	6,7	5,7	2,24	6,5	
Au	3,04	0,55	0,18	1,69	100,0	
B	0,171	1,4	8,2	(2,49)	0,06	
Be	0,143	0,65	4,55	2,13	0,2	
Cd	1,785	0,3	0,168	1,68	< 0,5	
Co	0,935	6,9	7,4	2,41	0,2	
Cr	0,826	4,0	4,84	2,15	0—0,6	
Fe	0,885	9,3	10,4	2,71	0,14	
Ga	1,08	1,4	1,3	1,80	20,0	
Ge	1,14	3,7	3,25	2,00	11,0	
In	1,78	1,1	0,615	1,73	3,0	
Mn	0,866	2,9	3,35	2,01	24,0	
Ni	0,926	1,1	1,19	1,79	100,0	
O	0,254	5,3	20,8	(3,75)	~ 0	0,02
P	0,49	7,0	14,3	3,10	0,5	
Pb	3,18	3,3	1,04	(1,77)	0,02	
Pd	1,67	0,95	0,57	1,72	40,0	
Pt	3,03	2,0	0,66	1,73	100,0	
S	0,508	9,2	18,1	(3,48)	~ 0	0,04
Sb	1,89	5,5	2,9	1,96	2,0	
Se	1,24	10,5	8,5	(2,52)	~ 0	0,12
Si	0,446	3,1	6,95	2,37	2,0	
Sn	1,85	3,1	1,67	1,83	1,2	
Te	2,0	8,4	4,2	(2,1)	~ 0	0,4
Zn	1,04	0,3	0,29	1,70	30,0	

Eine Reihe von Beimengungskomponenten besitzt nur einen sehr geringen leitfähigkeitsmindernden Einfluß auf Kupfer, wie aus Abb. 4 hervorgeht. Hierzu gehören Kadmium, Gold, Zink, Silber, Palladium, Indium und Platin. Einige hiervon eignen sich ihrer Wirtschaftlichkeit wegen als Desoxydationsmetalle für Kupferschmelzen, da sie bei überschüssigen Restgehalten keine allzu nachteilige Widerstandserhöhung, respektive Leitfähigkeitseinbuße zur Folge haben. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die bekannten Desoxydationsmetalle Kalzium und Lithium. Außerdem sind aus Abb. 4 einige Elemente wie Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur ersichtlich, die infolge eines Volumeffektes zu heterogenen Gefügeauscheidungen führen und damit ebenfalls keine allzu nachteilige Leitfähigkeitseinbuße bewirken. Sauerstoff führt in Kupferschmelzen zunächst einmal zur Oxydation der unedleren Beimengungskomponenten, so daß auf diese Weise durch oxydierende Schmel-

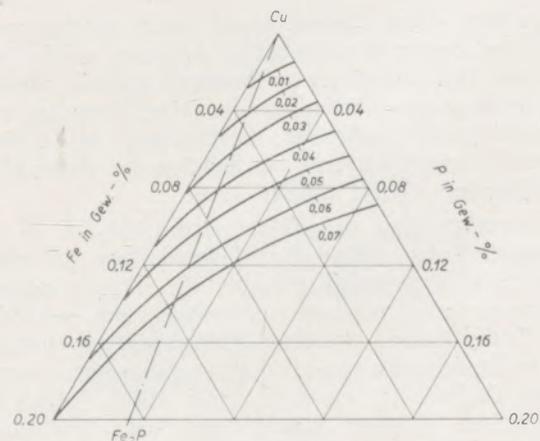


Abb. 5

Linien gleicher Sauerstoffgehalte zur Raffination eisen- und phosphorhaltigen Kupfers auf eine Leitfähigkeit von $58 \text{ S} \cdot \text{m}/\text{mm}^2$ (nach E. G. Heß und F. Pawlek (7))

zung eine leitfähigkeitsverbessernde Raffination des Kupfers erzielt wird (1) (2) (3). Zusätzlich wird durch Sauerstoffaufladung die Lösungsfähigkeit von Wasserstoff vermindert (9) und gelöster Wasserstoff durch Oxydation zu Wasserdampf ausgetrieben (3). Mit Kupfer verbindet sich Sauerstoff zu Kupferoxydul Cu_2O , das sich in der Schmelze löst und bei der Erstarrung im Gefüge als heterogene Phase ausscheidet, wodurch sich der, in Abb. 4 dargestellte, Volumeneffekt einstellt.

Durch oxydierende Raffination lassen sich auch die schädlichen Einflüsse von Eisen- und Phosphorbeimengungen wieder ausgleichen, wobei diese Verfahrenstechnik durch die mögliche Fe_2P -Heterogenisierung noch begünstigt wird. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, sind Sauerstoffanreicherungen in der Größenordnung bis zu 0,07 Gew.-% O_2 erforderlich, um beispielsweise das schon genannte Kupfer mit 0,12 % Fe und 0,02 % P auf eine Leitfähigkeit von $58 \text{ S}\cdot\text{m}/\text{mm}^2$ zu verbessern.

Zusammenfassung

An Hand neuerer Arbeiten über das Leitfähigkeitsverhalten von Kupfer wurden Schaubilder aufgestellt, aus denen der Einfluß metallischer und nichtmetallischer Beimengungen in Konzentrationen bis zu 0,10 % auf den elektrischen Widerstand und die elektrische Leitfähigkeit hervorgeht. Den Schaubildern sind die Widerstandserhöhungen nach F. Pawlek und Mitarbeitern, sowie eine maximale Leitfähigkeit des Reinstkupfers von $60 \text{ S}\cdot\text{m}/\text{mm}^2$ zugrundegelegt.

Bei Kenntnis der Einzel-Widerstandserhöhungen und der Volumeneffekte infolge Gefüge-Heterogenisierung lassen sich in der Praxis reproduzierbare Maßnahmen bezüglich der Schmelztechnik und möglicher Wärmebehandlungen ableiten; im besonderen wurde auf die Leitfähigkeitssteigerung bei Chromkupferguß und bei nachteiliger Eisen- und Phosphoraufnahme hingewiesen.

Summary

Based on the most recent research work regarding the reaction of the conductivity of copper, diagrams were compiled, which illustrate the influence of metallic and non-metallic admixtures to a concentration up to 0,10 % regarding the electric resistance and electric conductivity. These diagrams are based upon the increases of resistance according to F. Pawlek and assistants, also upon a maximum conductivity of the purest copper of $60 \text{ S}\cdot\text{m}/\text{mm}^2$.

If the individual increases of resistance and the „effects of volume“ due to the heterogenization of the micro structure are known, it is possible to derive reproducible measures regarding the smelting process and possible thermal treatment; particular reference is made to the increase of conductivity of copper castings and to the detrimental effect of the absorption of iron and phosphorus.

Résumé

L'auteur, en se basant sur des recherches récentes établit des diagrammes sur le comportement de la conductibilité du cuivre, où il fait ressortir l'influence des additions métalliques et non-métalliques dans des concentrations jusqu'à 0,10 % sur la résistance électrique et la conductibilité électrique. Les diagrammes basent sur les accroissements de la résistance d'après F. Pawlek et ses collaborateurs et sur une conductibilité maximum du plus pur cuivre de $60 \text{ S}\cdot\text{m}/\text{mm}^2$.

La connaissance des accroissements isolés de la résistance et les effets sur le volume par suite de la formation d'une hétérogénéité de la structure permet de déduire des mesures qui, en ce qui concerne la technique de fusion et le traitement thermique possible, peuvent être mises en pratique; on se rapporte particulièrement à l'augmentation de la conductibilité de la fonte de cuivre au chrome et à l'absorption désavantageuse de fer et de phosphore.

Literaturverzeichnis

1. Brunhuber, E., Radex-Rundschau (1958), S. 361—364.
2. Brunhuber, E., Gießerei 46 (1959), S. 2—8.
3. Brunhuber, E., Schmelz- und Legierungstechnik von Kupferwerkstoffen, Düsseldorf, 1959.
4. Addicks, L., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Eng. 36 (1906), S. 18.
5. Copper Data: (Hersg.) Copper Development Ass., 9th ed., Publ. Nr. 12, 1947.
6. Pawlek, F., und K. Reichel, Z. Metallkunde 47 (1956), S. 347—356.
7. Heß, E. G., und F. Pawlek: Z. Metallkunde 50 (1959), S. 57—70.
8. Pawlek, F., K. Vießmann und H. Wendt, Z. Metallkunde 47 (1956), S. 357—363.
9. Brunhuber, E., Gießerei (46) (1959), S. 86—92.

Einige Grundfragen des Messens und der bildlichen Darstellung von Meßwerten, III.

Von W. Späth, Lustadt

(Auf Grund der Überlegungen in Teil I (Radex-Rundschau Heft 2/58) und Teil II (Radex-Rundschau Heft 7/58) wird ein neuartiges Koordinatensystem vorgeschlagen; durch Übertragung in dieses System werden verwickelte S-förmige Kurven in üblicher Darstellung zu geraden Linien ausgestreckt; drei Gruppen von Erscheinungen aus Wissenschaft und Technik sind zu unterscheiden; für jede dieser Gruppen werden kurz die einschlägigen Anwendungsmöglichkeiten erwähnt, um dann ein besonderes Beispiel näher zu behandeln; Schlußbetrachtung mit einer Zusammenfassung der Folgerungen.)

(Based upon the deliberations in part I and II, a new system of coordinates is recommended; by transposition of curves into this system, complicate curves delineated in S-shape in the standard manner of graphic reproduction are stretched out into straight lines; three groups of phenomena regarding science and technics must be distinguished; for each of them the respective scope of application is set forth and a special case is dealt with in detail; final considerations and summary of the conclusions.)

(En se basant sur les considérations de la première et seconde partie de la présente étude l'auteur propose un nouveau système de coordonnées; en portant des courbes complexes en S dans ce système elles deviennent des lignes droites par la représentation nouvelle; on distingue trois groupes d'aspects de la science et de la technique; l'auteur indique les possibilités correspondantes d'application pour chaque groupe; un exemple particulier est puis traité en détail; des remarques finales suivies d'un résumé des conclusions.)

In Teil I und II dieser Arbeit*) wurde davon ausgegangen, daß die durch übliche Meßoperationen gewonnenen Meßwerte streng genommen lediglich die Verhältnisse zweier Zahlen darstellen. Durch solche Zahlenverhältnisse sind aber trigonometrische Funktionen, also die Richtungen von Strahlen festgelegt.

Ergänzend zu den üblichen Punktreihen auf einer Zahlengeraden wurden daher die hierzu perspektiven Strahlenbüschel zur Versinnbildlichung der Ergebnisse von Meßoperationen eingeführt. Hieraus ergaben sich weitere Fragestellungen unter Heranziehung wahrscheinlichkeitstheoretischer Gesichtspunkte. Insbesondere wurde die Frage erörtert, ob den einzelnen gleich großen Abschnitten einer Zahlengeraden die gleiche Wahrscheinlichkeit zukommen kann. Diese Frage mußte verneint werden. Eine Gleichverteilung kann nur in bezug auf willkürlich gewählte Richtungen im Einheitskreis angenommen werden (Vergleich mit Roulette-Rad).

Dies führte zu der Folgerung, daß den Achsen eines üblichen gleichgeteilten Koordinatensystems eine ganz bestimmte Häufigkeitsverteilung willkürlich auf ihnen gewählter Punkte zukommt. Diese Eigenverteilung ist zudem ganz verschieden, je nachdem unbeschränkt anwachsende Größen, oder aber in unüberschreitbare Schranken eingeschlossene Größen darzustellen sind.

Jede übliche Darstellung des Zusammenhanges zweier solcher Größen in einem gleichgeteilten Koordinatensystem wird nach dieser Ansicht durch die „Eigenstatistik“ des Koordinatensystems überlagert. Bei der Projektion irgend eines Geschehens auf die Ebene eines üblichen Koordinatensystems müssen daher zwangsläufig gewisse Verzerrungen entstehen. An Hand eines einfachen Modells wurden diese Verzerrungen beschrieben.

Arsita-Koordinatensystem

Auf Grund dieser Überlegungen wurde ein neues Koordinatensystem entwickelt. Ziel hierbei ist, durch bestimmte Transformationen der Meßwerte die beschriebenen Verzerrungen zu vermeiden, um so zu wesentlich einfacheren „Urbeziehungen“ zu gelangen.

Abb. 1 zeigt ein solches Koordinatensystem. Da dieses System die Kombination einer Arcsin- und einer Arctg-Teilung darstellt, sei zur bequemen Bezeichnung unter Zusammenziehung der Anfangsbuchstaben der Name „Arsita-Koordinatensystem“ gewählt. Die Einteilung der Abszissenachse für die unbeschränkt anwachsende Größe erfolgt hierbei gemäß der in Abb. 3, Teil I, beschriebenen Weise. Dem Fundamentalwert „Eins“ entspricht ein Winkel von 50 Neugrad des zugeordneten Strahlenbüschels. Von hier aus erstrecken sich nach links und rechts zwei gleich lange Äste. Der Nullpunkt dieses Systems

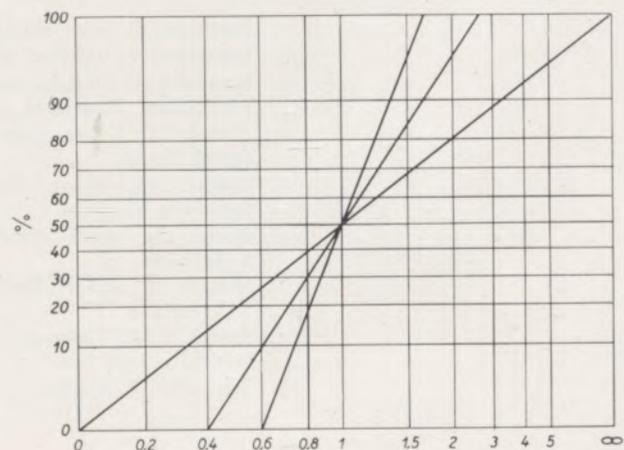


Abb. 1

Arsita-Koordinatensystem mit drei eingezeichneten Geraden

*) Siehe Radex-Rundschau 1958, S. 28/91 und 375/388.

liegt vom Einspunkt genau so weit entfernt wie der Unendlichkeitspunkt. In diesem System ist demnach auch der Wert ∞ ohne weiteres bildlich darzustellen. Zueinander reziproke Werte haben den gleichen Abstand vom Einspunkt. Der Wert $\frac{1}{2}$ zum Beispiel liegt vom Einspunkt genau so weit entfernt wie der Wert 2.

Die Ordinaten kennzeichnen den jeweiligen Zustand des betrachteten Systems. Die Einteilung der Ordinatenachse erfolgt gemäß den früheren Überlegungen nach Abb. 12, Teil II. Der Wert 50 % wird hierbei dem Einswert der Abszisse zugeordnet. Von hier aus erstrecken sich zwei gleich lange Äste, deren Intervalle nach den Grenzwerten 0 und 100 % immer größer werden.

Eine entscheidende Frage, die sich im Zusammenhang mit der Auffassung von Meßwerten als Verhältniszahlen und deren Versinnbildlichung durch die Richtung von Strahlen erhebt, ist die Wahl der Maßeinheit für die unbeschränkt anwachsenden Größen.

Als Maßeinheit wird heute jede unveränderliche Größe von derselben Art wie die zu messende Größe als zulässig erachtet. Es wird lediglich verlangt, daß die zu wählende Einheit jederzeit und an allen Orten eindeutig reproduzierbar ist. Für die üblichen Darstellungen ist es gleichgültig, ob etwa eine Länge in cm oder in Zoll angegeben wird.

Je nach der zufälligen Wahl der Maßeinheit tritt in der projektiven Betrachtungsweise jedoch der Grundwert „Eins“ an ganz verschiedenen Stellen auf, da durch die Einheit sozusagen der Abstand festgelegt wird, von dem aus ein zur Punktfolge auf der Merkmalachse perspektives Strahlenbüschel gezogen wird. Die üblichen Maßeinheiten können daher die zu stellenden Anforderungen nicht erfüllen, da diese mit der Eigengesetzlichkeit eines statistischen Kollektivs nichts zu tun haben.

Ein Beispiel möge diese verdeutlichen. Die statistische Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle eines abgeschlossenen Gasvolumens bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck, etwa ausgedrückt in Meter je Sekunde, hat weder etwas mit dem Erdumfang, noch mit der von der Umdrehungszeit der Erde abgeleiteten Zeiteinheit zu tun. Unter gleichen Bedingungen würde die Geschwindigkeitsverteilung sich nicht ändern, wenn diese etwa auf einem anderen Planeten mit anderen Einheiten für Länge und Zeit beobachtet würde, wobei sich aber andere Meßzahlen ergeben würden.

Das einem statistischen Kollektiv entsprechende Maß ist durch dieses selbst bestimmt. Als Maßeinheit, mit der die Merkmalgrößen der einzelnen Elemente zu vergleichen sind, kommt nur eine typische Größe des Kollektivs selbst in Frage. Als Hauptanforderung für dieses eigengesetzliche und typische Vergleichsmaß eines statistischen Kollektivs gilt die Bedingung der „projektiven Invarianz“. Dieses Vergleichsmaß muß also ohne weiteres aus jedem beliebigen Schnitt oder Schein der perspektiven Zuordnung von Punktfolge und Strahlenbüschel zu entnehmen sein. Die heute üblichen Mittelwerte erfüllen

diese Forderung nicht. Aber auch der häufigste Wert einer Verteilungskurve, der keine rechnerische Abstraktion, sondern unmittelbar eine typische Durchschnittsgröße darzustellen scheint, erweist sich gegenüber den Operationen des Projizierens und Schneidens als nicht invariant. Dieser häufigste Wert findet sich vielmehr an ganz verschiedener Stelle, je nachdem man von einem Merkmalwert, oder aber von dessen gleichberechtigtem Kehrwert ausgeht.

Als typisches Vergleichsmaß, das die Forderung der Invarianz erfüllt, bietet sich der Merkmalwert des in der Mitte liegenden Elements an. Es ist dies also der Zentralwert oder Medianwert; in der Physik wird häufig auch vom Halbwert gesprochen. Diese Lage in der Mitte des Kollektivs bleibt bei beliebigen Operationen erhalten. Völlig unabhängig von der zufälligen Wahl irgend welcher Maßeinheiten ist der Merkmalwert dieses Mittenelements zu „Eins“ zu setzen. Alle übrigen Merkmalwerte sind in dieser Einheit umzurechnen.

Innerhalb eines statistischen Kollektivs ist dieser Merkmalwert des Mittenelements also als Einheit festzusetzen. Wenn Vergleiche zwischen mehreren verschiedenen Systemen zu ziehen sind, so muß selbstverständlich auf die „absoluten“ Maßeinheiten zurückgegriffen werden.

Es sei nun angenommen, daß sich bei der Darstellung irgend eines Zusammenhanges in einem Arsitakoordinatensystem gerade Linien ergeben. In Abb. 1 sind einige solche Geraden eingetragen. Welchem Verlauf entsprechen diese Geraden in einem üblichen gleichgeteilten Koordinatensystem?

Für die mittlere Gerade in Abb. 1 sei eine solche Übertragung durchgeführt. Da der dem Halbwert zukommende Merkmalwert „Eins“ im absoluten Maßsystem ganz verschiedene Größen besitzen kann, ergibt sich durch eine solche Übertragung eine ganze Schar von Einzelkurven, Abb. 2. Alle diese Kurven gehen also durch Verkleinerung oder Vergrößerung der Abszissenwerte auseinander hervor. Sie zeichnen sich durch einen sehr ausgeprägten S-förmigen Verlauf aus. Nach Überschreitung eines unteren Schwellwertes steigen diese Kurven zunächst zögernd, dann aber immer steiler an. Hieran schließt sich ein ungefähr geradliniger Teil. Mit weiter steigendem Merkmalwert nähern sich die Kurven in einem weiten Bogen dem oberen Grenzwert von 100 %.

Würde man diese Kurven differenzieren, so würden sich offensichtlich glockenförmige Häufigkeitsverteilungen ergeben, die jedoch keineswegs der idealen Gauß'schen Normalform entsprechen, sondern sehr stark asymmetrisch sind.

Ein Blick auf Abb. 2 zeigt, daß solche und ähnliche Kurven sehr zahlreich in den verschiedensten Wissensgebieten auftreten. Es besteht daher die Hoffnung, daß solche Kurven durch Übertragung in ein Arsitakoordinatensystem zu geraden Linien auszustrecken sind, wodurch in theoretischer Hinsicht manche ergänzende Gesichtspunkte sich abzeichnen und in praktischer Hinsicht entscheidende Vorteile zu gewinnen sind.

Solche Übertragungen kommen also stets dann in Frage, wenn der durch eine beschränkte Zahlenfolge gekennzeichnete Zustand irgend eines Systems in Abhängigkeit einer anderen Größe zu diskutieren ist, deren Meßwerte keiner oberen Beschränkung unterworfen sind. Hierbei sind drei verschiedene Gruppen von Erscheinungen zu unterscheiden.

Die erste Gruppe umfaßt alle Fälle, in denen die Einzelelemente eines Kollektivs unmittelbar beobachtet werden können. Hierunter fallen somit alle Gebiete der Statistik und Großzahlforschung im engeren Sinne.

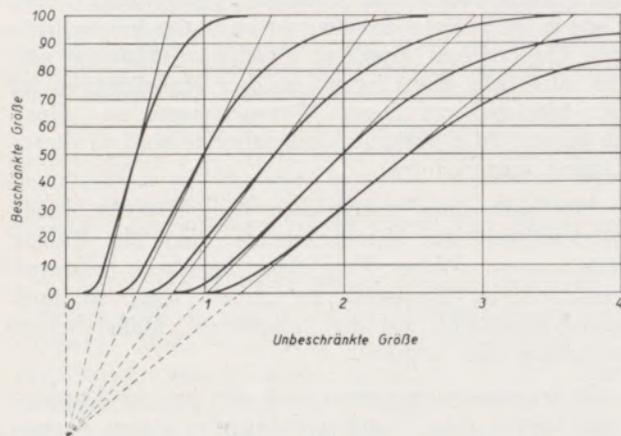


Abb. 2

Übertragung der durch die mittlere Gerade in Abb. 1 bestimmten Beziehung in ein übliches, gleichgeteiltes Koordinatensystem; fünf verschiedene absolute Maßeinheiten

Bei der zweiten Gruppe von Erscheinungen sind die Einzelelemente eines in sich abgeschlossenen Systems zwar nicht beobachtbar, jedoch kann der jeweilige Zustand des Kollektivs durch Verhältniszahlen definiert werden, die den jeweiligen Anteil einer bestimmten Untermenge an der Gesamtmenge summarisch angeben.

Schließlich ist noch eine dritte Gruppe zu nennen, bei der weder eine unmittelbare Auszählung der Einzelelemente, noch die Kennzeichnung der Untermengen durch Verhältniszahlen möglich ist. Wenn jedoch jedes Einzelelement eines Kollektivs einen Elementarbeitrag zu einer meßbaren Eigenschaft des ganzen Systems liefert, so strebt diese Eigenschaft einem Grenzwert (Sättigung) zu, wenn alle Elemente beteiligt sind. Der Umfang des Kollektivs kann diesem Grenzwert zugeordnet werden; entsprechend lassen sich auch hier Unterteilungen bilden. Auch in diesem Fall können somit gewisse Verhältniszahlen zur Kennzeichnung des Zustandes eines Systems wenigstens nachträglich gewonnen werden.

Gemäß dieser Unterteilung in drei Gruppen, seien die zu besprechenden Anwendungsbeispiele eingeordnet. Allerdings geraten durch diese Einteilung Beispiele aus den verschiedensten Wissenszweigen in unmittelbare Nachbarschaft, doch dürfte gerade hierdurch die allgemeine Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Transformationen deutlich hervorgehen.

Eine fast unübersehbare Fülle von Anwendungsmöglichkeiten bietet sich für eine entsprechende Transformation an. Hier sei jeweils nur ein Beispiel aus jeder Gruppe besprochen, wobei die kurze Anführung weiterer Beispiele genügen möge. Erwähnt sei, daß in einem demnächst erscheinenden Buche (1) die theoretischen Grundlagen ausführlich erörtert und zahlreiche Beispiele aus Physik, Chemie, Technik, Biologie, Medizin u.s.f. eingehend behandelt werden.

Kennzeichnung des Kollektivs durch Auszählen der Elemente

Die erste Gruppe umfaßt alle Fälle, in denen das Verhalten eines jeden einzelnen Elements des Kollektivs beobachtbar ist. Es kann daher das Einzelschicksal eines jeden Elements in Abhängigkeit irgend welcher beeinflussenden Faktoren verfolgt werden. Hierbei handelt es sich also um statistische Auswertungen im üblichen Sinne.

Bekanntlich treten bei solchen statistischen Durchmusterungen so gut wie stets S-förmige Summenlinien auf. Die Differenzierung dieser Summenlinien liefert die Häufigkeitsverteilungskurven mit ihrer glockenförmigen Gestalt. Allerdings zeigen diese Verteilungskurven in der Regel keineswegs die ideale, symmetrische Gauß'sche Grundform, vielmehr sind sie mehr oder weniger asymmetrisch. Meistens ist der ansteigende Ast mit zunehmendem Merkmalwert wesentlich steiler als der auslaufende.

Beispiele hierfür lassen sich sehr zahlreiche finden. Genannt sei die Lebensdauer technischer Einrichtungen, etwa von Wälzlagern, Treibriemen, Getrieben, die Liegezeit von Eisenbahnschienen, dann die Haltbarkeit von Glühlampen und vielen anderen technischen Gebilden. Trotz gleichartiger Herstellung fallen von einer größeren Serie unter Betriebsbedingungen zunächst einige wenige aus. Bald häufen sich aber die Ausfälle, so daß die Verteilungskurve einen Höchstwert erreicht. Einzelne Elemente zeichnen sich jedoch durch besondere Langlebigkeit aus, so daß die Verteilungskurve sich nur langsam der Abszissenachse nähert. Die zugehörige Summenlinie setzt nach Überschreitung eines unteren Schwellenwertes zunächst nur zögernd ein, dann steigt die Kurve beschleunigt an, durchschreitet einen Wendepunkt und nähert sich in einem weiten Bogen dem oberen Grenzwert, wenn alle Elemente ausgefallen sind. Es ergibt sich also ein S-förmiger Verlauf (englisch: ogiv).

Ganz ähnliche Erscheinungen treten ferner in der Biologie auf, wenn man die Absterbeordnung von Lebewesen unter irgend welchen besonderen Lebensverhältnissen untersucht. Hier sind etwa zu nennen die Vorgänge bei der Desinfektion und Sterilisation, die Schädigungen durch chemische Beeinflussungen oder durch Strahleneinwirkungen der verschiedensten Art. Der zeitliche Ausfall der einzelnen Elemente, der in diesen Beispielen ebenfalls beobachtbar ist, verläuft S-förmig. Ähnliches gilt auch für die sogenannten Dosis-Wirkungs-Kurven. Wird die Dosis schrittweise gesteigert, so zeigt sich zunächst keine

Beeinflussung. Wird ein unterer, gerade noch zulässiger Schwellenwert überschritten, so fallen zunächst nur wenige, besonders anfällige Individuen aus. Mit weiterer Steigerung der Dosis nimmt dann die Anzahl der geschädigten Individuen schnell zu. Einzelne Individuen dagegen zeichnen sich durch eine besondere Widerstandsfähigkeit aus, so daß sich die Kurve in einem weiten Bogen dem Endwert völliger Schädigung nähert.

Die systematische Klärung der Wirkung ionisierender Strahlen auf Zellen und Gewebe ist heute im Atomzeitalter von besonderer Bedeutung geworden. Grundfrage des Strahlenschutzes ist die Ermittlung der höchstzulässigen Dosis, die gerade noch keine Schädigung hervorruft. Bei der Röntgenbestrahlung handelt es sich um die Festlegung der zur Unschädlichmachung kranker Zellen erforderlichen Mindestdosis im Vergleich zu der für die gesunden Zellen gerade noch unschädlichen Dosis.

Zahlreiche Vorträge über biologische Effekte der verschiedenen Strahlenarten wurden gelegentlich der Internationalen Konferenz über die Anwendung der Atomenergie zu friedlichen Zwecken, Genf 1956, gehalten. In einem Vortrag von P. Lamarque und J. Gary-Bodo (2) finden sich eingehende Untersuchungen über die Erholung nach ionisierender Bestrahlung, durchgeführt an Insekteneiern und Meeresschweinchen. Bei ersteren wurde das Nichtauschlüpfen von Würmern beobachtet, bei den letzteren diente die beginnende Entzündung der Haut, verbunden mit Haarausfall zur Festlegung des Eintretens eines Schadens. In Form von Dosis-Wirkungs-Kurven werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

In allen Fällen ergeben sich S-förmige (sigmoidförmige) Kurven. Nach Überschreitung einer Mindestdosis reagieren zunächst nur wenige Individuen des betrachteten Kollektivs. Daran schließt sich ein steiler, fast geradliniger Abfall der jeweils bei gesteigerten Dosen noch ungeschädigten Individuen. Schließlich nähern sich die Kurven in einem flachen Bogen der Abszissenachse, wenn auch die widerstandsfähigsten Individuen ausfallen.

Ähnliches zeigt sich auch bei der Beurteilung der Heilwirkung von Medikamenten. Einzelne Menschen sind gegenüber bestimmten Heilmitteln besonders ansprechbar; bei ihnen genügen zur Heilung sehr kleine Dosen. Mit weiter gesteigerter Dosis reagiert dann der Hauptteil des betrachteten Kollektivs positiv. Einzelne Individuen dagegen zeichnen sich durch eine besonders geringe Ansprechbarkeit aus. Selbst eine beträchtliche Steigerung der Dosis führt nicht mit Sicherheit zur Heilung. Dies gilt zum Beispiel für die Heilwirkung von Penicillin. Stets zeigt sich in diesen Fällen ein S-förmiger Verlauf.

In diesem Zusammenhang sei noch die Wirksamkeit biologisch-chemischer Strahlenschutzmittel erwähnt. Zwar wurde anfänglich die Möglichkeit der günstigen Beeinflussung physikalisch bedingter Schädigungen durch chemische Hilfsmittel bestritten, doch scheint heute eine solche Wirkung gesichert zu sein, vgl. z. B. Z. M. Bacq und P. Alexander (3).

In dem bereits genannten Buch (1) werden alle diese Beispiele an Hand von Meßergebnissen und deren Auswertung besprochen. So gut wie stets lassen sich die S-förmigen Kurven zu geraden Linien mehr oder weniger genau ausstrecken. Hierdurch werden aber entscheidende Vorteile gewonnen, da an Stelle einer punktweisen Aufnahme komplizierter Kurven nunmehr nur noch zwei Punkte zu bestimmen sind, wobei einer dieser Punkte den Halbwert erreichen oder überschreiten muß. Auf Grund von zwei Messungen kann dann der Gesamtverlauf sofort übersehen werden. Im Beispiel der Haltbarkeit technischer Einrichtungen kann also der weitere Verlauf für sehr lange Zeiten vorausgesagt werden. Insbesondere für biologische Untersuchungen mit ihrem sehr hohen Aufwand ergeben sich entscheidende Einsparungen.

Aus dieser Gruppe sei hier das Beispiel der Liegezeit von Eisenbahnschwellen kurz betrachtet.

Eisenbahnschwellen stellen sehr umfangreiche Kollektive gleichartiger Elemente dar. Der Merkmalwert eines solchen Kollektivs erstreckt sich über sehr große Zeiträume, Jahre und Jahrzehnte.

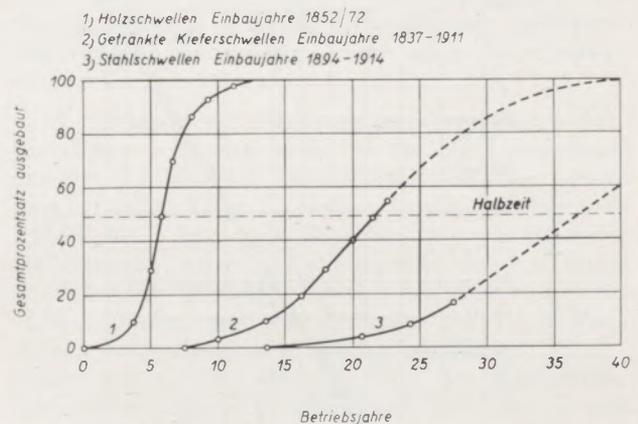


Abb. 3

Liegezeit von Holzschwellen (1), von getränkten Kieferschwellen (2) und von Stahlschwellen (3) (R. Vogel)

Abb. 3 zeigt den Gesamtprozentsatz zerstörter und ausgebauter Schwellen in Abhängigkeit von der Liegezeit nach einer Zusammenstellung von R. Vogel (4). Die gezeigten drei Kurven gelten für ungetränkte Fichtenschwellen (1), getränkte Kieferschwellen (2) und Stahlschwellen (3). Innerhalb der Beobachtungszeit sind sämtliche Schwellen der Sorte 1 ausgefallen, so daß hier eine vollständige Kurve zur Verfügung steht. Die Kurve 2 steht immerhin bis weit über den Halbwertspunkt hinaus zur Verfügung, während für die Kurve 3 nur der Anfangsast durch Meßpunkte belegt ist.

Die Kurven zeigen demnach ausgesprochene S-förmige Gestalt, wobei der auslaufende Ast flacher verläuft als der anlaufende; die zugehörigen Verteilungskurven sind also asymmetrisch.

Zur Auswertung dieser Kurven wird zunächst für jede Schwellensorte die Halbwertszeit bestimmt, nach

deren Ablauf also jeweils gerade die Hälfte der betrachteten Schwellensorte ausgefallen ist. Diese Halbwertszeit beträgt für die einzelnen Sorten 6 bzw. 22 bzw. 37 Jahre. Für jede Sorte wird nun die zugehörige Halbwertszeit zu 1 gesetzt; alle übrigen Zeiten werden in diese Einheit umgerechnet, wodurch die „relativen“ Zeiten gewonnen werden.

Abb. 4 zeigt die zugehörige Arsita-Transformation. Mit guter Annäherung ergeben sich für alle drei Sorten gerade Linien, die zudem fast zusammenfallen. In Anbetracht der mannigfaltigen Schwierigkeiten solcher statistischer Erhebungen und auch der im Laufe der Zeit sich nicht unwesentlich ändernden Betriebsbedingungen (größere Geschwindigkeit, höherer Achsdruck, mehr Achsen je Zug), ist dieses Ergebnis recht bemerkenswert.

Die einzelnen Sorten unterscheiden sich demnach sehr beträchtlich hinsichtlich ihrer Liegezeit und der zugehörigen Halbwertszeit. Die Streuung dagegen, jeweils bezogen auf den zugehörigen Halbwert, ist in allen drei Fällen angenähert gleich groß.

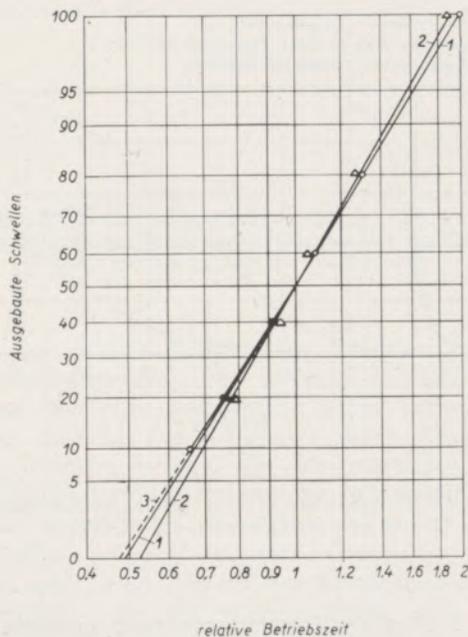


Abb. 4

Arsita-Transformation der in Abb. 3 gezeigten Kurven

Das Gesamtverhalten einer Schwellensorte kann somit durch zwei einfache statistische Kennwerte erschöpfend beschrieben werden. Der erste Kennwert ist die Halbwertszeit, während der zweite Kennwert ein Maß für die Streuung um diesen Halbwert angibt. Zur Kennzeichnung dieser Streuung kann der Einsatzpunkt der Geraden auf der Abszissenachse angegeben werden. Für die getränkten Kieferschwellen zum Beispiel ergibt sich hierdurch der Ausdruck (22/0,5) Jahre. Dieses bedeutet, daß die Hälfte aller Schwellen dieser Sorte nach 22 Jahren ausfällt, daß aber die ersten Schwellen bereits nach $22 \cdot 0,5 =$

11 Jahren versagen. Die letzten Schwellen jedoch fallen erst nach Ablauf von $22/0,5 = 44$ Jahren aus.

Wenn man somit derartige Kollektive wenigstens bis zur Erreichung des Halbwertes verfolgt, so kann der weitere Verlauf vorausgesagt werden. Hierbei ist selbstverständlich angenommen, daß bei weiteren systematischen Untersuchungen das hier zum Vorschein kommende Grundgesetz allgemeine Gültigkeit besitzt.

Kennzeichnung des Kollektivs durch Verhältniszahlen

Bei der zweiten Gruppe von Erscheinungen ist die Beobachtung und Auszählung der einzelnen Elemente eines Kollektivs nicht möglich. Immerhin kann aber in vielen Fällen der jeweilige Zustand des Kollektivs durch gewisse Verhältniszahlen angegeben werden, die den jeweiligen Anteil einer Untermenge an der Gesamtmenge etwa in Prozenten kennzeichnen.

Hierunter fallen insbesondere die Veränderungen chemischer Gleichgewichtszustände in Abhängigkeit von der Zeit, des Drucks oder der Temperatur. Weiterhin sind zu nennen die Dissoziationserscheinungen, Titrationsuntersuchungen, die thermische Ionisierung von Gasen oder die Fluoreszenzercheinungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wichtige Beispiele stellen ferner technische Trennprozesse dar wie Destillation, Trennung von Polymerisaten durch fraktionierte Fällung, die Trennung von Isotopen durch Thermoeffusion, die Vorgänge beim Durchwandern von Adsorbenschichten, die Trennung durch Ionenaustauscher u.s.f.

In allen diesen Fällen wird der jeweilige Zustand des betrachteten Systems durch Verhältniszahlen wie Konzentration, Dissoziationsgrad usw. beschrieben, die stets beschränkte Zahlenfolge zwischen Null und 100 % darstellen. In diesen Fällen kann also die Lebensgeschichte jedes einzelnen Elementes des Kollektivs nicht verfolgt werden; immerhin geben die genannten Kennwerte einen gewissen Einblick in den jeweiligen Zustand des Systems.

Im Lichte dieser Betrachtungen stellen demnach auch diese Untersuchungen statistische Durchmusterungen dar, nur mit dem Unterschied, daß die einzelnen Elemente eines Kollektivs nicht auszählbar, sondern summarisch durch Verhältniszahlen angegeben werden. Selbst wenn eine unmittelbare Beobachtung möglich wäre, so würde eine Auszählung und damit eine statistische Durchmusterung im üblichen Sinn an der ungeheuren Zahl der Einzelemente, also etwa der Atome, Moleküle, Quanten scheitern.

Andererseits ist zu erwarten, daß bei solchen Untersuchungen besonders deutlich die statistischen Grundgesetze zum Vorschein kommen, da gegenüber üblichen statistischen Durchmusterungen eine unvergleichlich größere Gesamtzahl von Einzelementen in ihrem Verhalten untersucht wird.

Wenn man nun die Abhängigkeit des Zustandes eines Systems von irgend einem beeinflussenden Faktor untersucht, dessen Meßwerte keiner oberen Be-

schränkung unterworfen sind, so sind auch hier S-förmige Summenlinien zu erwarten.

Verfolgt man das einschlägige Schrifttum, so wird man stets diese Vermutung bestätigt finden. Irgend ein Prozeß setzt zunächst nur zögernd, häufig erst nach Überschreitung eines Schwellenwertes des beeinflussenden Faktors, ein; hieran schließt sich ein fast lineares Kurvenstück. In einem weit geschweiften Bogen nähert sich die Kurve dem oberen Grenzwert.

Bei dieser zweiten Gruppe von Erscheinungen werden die zugehörigen Differentialkurven im Schrifttum meistens nicht berücksichtigt. Aber auch hier gewinnt man asymmetrische glockenförmige „Häufigkeitsverteilungen“.

In manchen Fällen führen die bisherigen Überlegungen zu der Schlußfolgerung, daß als Grundgesetze der Physik angenommene Verhaltensweisen lediglich gewisse Grenzfälle eines wesentlich allgemeineren Verhaltens darstellen können. Dies gilt zum Beispiel für die Absorptionserscheinungen beim Durchgang der verschiedenen Strahlenarten durch Materie. Heute wird angenommen, daß der Abfall der Strahlungsintensität mit wachsender Schichtdicke nach einem exponentiellen Gesetz erfolgt. Tatsächlich zeigen sich jedoch bei praktischen Messungen die mannigfaltigsten Abweichungen von dieser Annahme. Von einem exponentiellen Abfall wird zum Beispiel heute in der Spektralphotometrie ausgegangen, obwohl sich bei praktischen Messungen immer wieder Abweichungen zeigen, die einem sogenannten Filterfehler infolge nichtmonochromatischer Strahlung zugeschrieben werden.

Bei anderen Strahlenarten jedoch zeigen sich grundsätzlich andere Verhaltensweisen. So bleibt die Energie von α -Strahlen zunächst annähernd gleich, um dann S-förmig sehr steil abzufallen. Auch bei der Absorption von β -Strahlen treten ausgesprochen S-förmige Kurven mit wachsender Schichtdicke auf.

Bei Röntgenstrahlen üblicher Härte wird ebenfalls von einem exponentiellen Gesetz ausgegangen. Als es jedoch gelang im Betatron sehr durchdringende Röntgenstrahlen (γ -Strahlen) zu erzeugen, zeigte sich, daß die Absorption in einer gewissen Schichttiefe einen ausgesprochenen Höchstwert erreicht. Der Verlauf der Gesamtintensität ist demnach auch hier S-förmig. Ähnliches gilt für kosmische Höhenstrahlen, die bekanntlich bei zahlreichen Höhenmessungen einen ausgesprochenen Höchstwert der Absorption in einer bestimmten Höhe zeigen. Auch hier ist der Intensitätsabfall daher S-förmig. Aber auch Lichtstrahlen, so zum Beispiel die Wasserstofflinie, zeigen in der freien Atmosphäre einen S-förmigen Abfall der Gesamtintensität.

Übereinstimmend wird im Schrifttum von einer zunehmenden „Härtung“ des heterogenen Strahlungsgemisches gesprochen, um gewisse Abweichungen vom theoretischen Exponentialgesetz zu deuten. Diese Begründung kann jedoch nicht recht überzeugen. Zum mindesten bei allen Absorptionserscheinungen mit S-förmigem Intensitätsabfall, also zum Beispiel bei der Höhenstrahlung, müßte man folgerichtig auf eine

mit der Schichtdicke zunehmende „Erweichung“ der Strahlen schließen, wenn man zufällig noch im ansteigenden Ast der glockenförmigen Absorptionskurve sich befindet.

Auf Grund der bisherigen Erörterungen ergibt sich nach statistischen Gesichtspunkten eine einfache Deutungsmöglichkeit der sehr verschiedenen Absorptionserscheinungen, die für sämtliche Strahlenarten gelten dürfte.

Nach dieser Deutung muß jedem Elementarteilchen des Kollektivs einer Strahlung eine ganz bestimmte „Lebensdauer“ zugeschrieben werden. Das Ende dieser Lebensdauer ist durch die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Elementarprozesses zwischen Teilchen und Materie bestimmt. Die je Wegeinheit infolge Absorption verbrauchte Strahlungsenergie ist als Häufigkeitsverteilung der Wahrscheinlichkeit des Eintretens solcher Elementarprozesse zu deuten. Der Intensitätsabfall mit wachsender Schichtdicke entspricht der Summenlinie dieser Verteilung.

Je nach dem gegenseitigen Verhältnis von Strahlungshärte und Materiedichte (Wirkungsquerschnitt) sind nun ganz verschiedene Verhaltensweisen zu erwarten, durchaus in Übereinstimmung mit vielfältigen Erfahrungen bei anderen statistischen Durchmusterungen.

Ist die Härte der Strahlung im Vergleich zur Materiedichte genügend hoch, so ist die Lebensdauer der einzelnen Partikel entsprechend groß. Nur wenige Partikel fallen beim Eindringen in die absorbierende Schicht aus. Erst nach Erreichen einer bestimmten Eindringtiefe „stirbt“ der Hauptteil des Kollektivs ab. Besonders langlebige Partikel erreichen wesentlich größere Tiefen, weil sie sozusagen bei ihrer Wanderung durch die Materie zufällig besonderes „Glück“ gehabt haben. Der häufigste Wert der Wahrscheinlichkeitsverteilung liegt daher mehr oder weniger tief in der Absorberschicht; die Verteilungskurve ist ausgesprochen asymmetrisch. Der zugehörige Intensitätsabfall, also die Summenlinie, verläuft S-förmig.

Dies gilt zum Beispiel für α -Strahlen, β -Strahlen und insbesondere auch für die Höhenstrahlen. Je kleiner nun die Härte der Strahlen im Vergleich zur Materiedichte, oder umgekehrt, je dichter die Materie bei gleicher Strahlungshärte wird, desto kleiner wird die „Lebenserwartung“ der einzelnen Partikel. Die Wahrscheinlichkeit eines Elementarprozesses tritt schon wesentlich früher ein. Das Maximum der Verteilungskurve rückt daher immer mehr zur Oberfläche der absorbierenden Schicht und fällt schließlich mit dieser zusammen. Die statistische Verteilungskurve beginnt daher in der Grenzschicht mit einem Höchstwert und fällt von hier aus monoton ab. In diesem speziellen Fall ist also die Wahrscheinlichkeit des „Absterbens“ so groß geworden, daß sofort beim Eindringen ein wesentlicher Teil des Kollektivs ausfällt, woran sich ein immer flacher werdender Abfall anschließt. Entsprechend deformiert sich der S-förmige Verlauf der Gesamtintensität des allgemeinen Falles immer mehr in einen monotonen Abfall ohne Wendepunkt.

Mit dieser Anschauung lassen sich immerhin eine Reihe von Erscheinungen zwanglos deuten. Zunächst folgt hieraus, daß das exponentielle Absorptionsgesetz nicht streng gültig sein kann. Der Verlauf der Intensität mit wachsender Schichtdicke stellt sozusagen in diesem Spezialfall die rechte Flanke einer statistischen Kurve dar, die allerdings eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Exponentialfunktion hat. Infolge des allmählich sich abflachenden Auslaufes dieser Kurve muß aber der auf Grund des Exponentialgesetzes berechnete Absorptionskoeffizient mit wachsender Schichtdicke immer kleiner werden. Diese Erscheinung, die wie bereits erwähnt, üblicherweise einem Härterwerden der Strahlung zugeschrieben wird, ist eine natürliche Auswirkung der statistischen Streuung der Lebenserwartung der einzelnen Partikel. Selbst bei einer streng monochromatischen Strahlung müßte somit der „Filtereffekt“ auftreten.

Die Frage, warum bisher in manchen Fällen kein S-förmiger Abfall der Intensität gefunden wurde, läßt sich sehr einfach beantworten. In diesen Fällen ist eben die Härte der Strahlen zu klein, oder umgekehrt, die Materialdicke zu groß. Wird aber die Härte der Strahlen gesteigert, oder wird umgekehrt bei gegebener Strahlung die Dichte des Mediums verringert, so muß der Intensitätsabfall sich zu einem S-förmigen Verlauf mit Wendepunkt krümmen. Entsprechend muß sich ein Höchstwert der Absorption ausbilden, der mit wachsender Strahlenhärte oder mit dünner werdendem Medium immer ausgeprägter wird und immer tiefer in die absorbierende Schicht hineinwandert.

Aus diesem Grunde ist der Intensitätsabfall des Lichts in einer wäßrigen Lösung monoton und wird mit einer Exponentialfunktion verwechselt. Bei der Absorption von Lichtstrahlen in der freien Atmosphäre dagegen wandert der Höchstwert der Absorption recht tief in die Atmosphäre; entsprechend ist der Intensitätsabfall S-förmig. Röntgenstrahlen geringer Härte zeigen aus dem gleichen Grund einen monoton abfallenden Intensitätsverlauf der einfallenden γ -Quanten. Je härter aber die Strahlung wird, desto mehr Quanten vermögen in das Innere einzudringen, so daß der häufigste Wert der Absterbekurve immer tiefer eindringt. Die Intensitätskurve muß sich daher mit härter werdender Strahlung immer deutlicher zur S-Form krümmen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß ganz ähnliche Erscheinungen auch beim Wandern von Molekülen und Ionen durch adsorbierende Schichten auftreten. Verfolgt man längs einer Adsorbierschicht den Abfall der zu 100 % gesetzten „Beladungshöhe“ bis zur Beladung 0, so treten ausgeprägte S-Kurven auf. Der Abfall der Beladungshöhe erfolgt erst nach Durchwandern einer bestimmten Schichtdicke, woran sich ein steiler S-förmiger Abfall anschließt. Obwohl also die Adsorbierschicht längs des ganzen Weges praktisch homogen ist, so erfolgt trotzdem die Hauptumsetzung innerhalb einer verhältnismäßig kurzen „Adsorptionszone“. Ähnliche Erscheinungen treten ferner bei der Trennung von Isotopen durch Thermodiffusion längs einer Trennrohranlage und auch beim Ionenaustausch in Austauschereinrichtungen auf. In

allen diesen Fällen zeigt sich in einer kritischen Schichttiefe ein Maximalwert der Wirksamkeit, obwohl das beeinflussende Medium homogen ist.

In (1) werden die hier angeschnittenen Fragen an zahlreichen Beispielen erörtert. Die sich zeigenden S-förmigen Kurven lassen sich durch entsprechende Transformationen zu geraden Linien ausstrecken, wobei allerdings manchmal der Grundverlauf durch zusätzliche Effekte überlagert wird, die anderen Gesetzen gehorchen.

Als Beispiel für diese zweite Gruppe von Erscheinungen sei kurz die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur hier behandelt.

Stellvertretend für viele andere chemische Gleichgewichte sei das Temperaturgleichgewicht von Kohlenoxyd besprochen, da dieses Gleichgewicht für keramische Brennprozesse von Bedeutung ist.

Nach der Boudouard-Reaktion zerfällt Kohlenoxyd gemäß



Die Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichts ist in Abb. 5 dargestellt, entnommen aus H. Salmang (5). Es zeigt sich offensichtlich ein sehr ausgeprägter S-förmiger Verlauf.

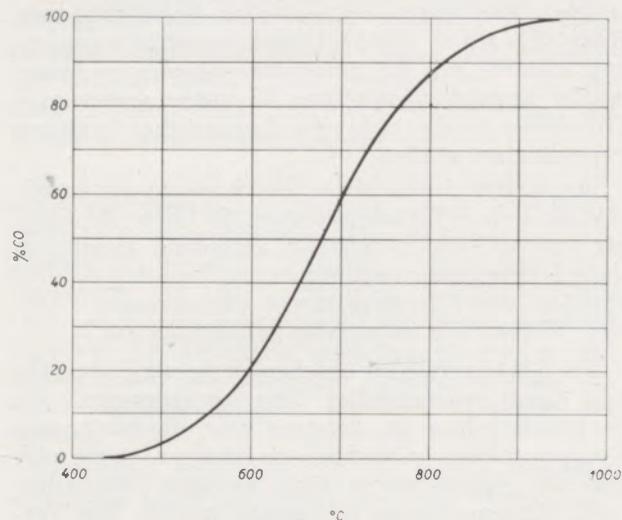


Abb. 5

Gleichgewicht $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

In (5) wird hierzu ausgeführt, daß die Reaktion nur zwischen 400 und 1000 °C vor sich geht, am stärksten zwischen 600 und 800 °C. Im Gleichgewichtszustand ist bei 400 °C und darunter nur Kohlen-säure, bei 1000 °C und darüber nur Kohlenoxyd stabil. Zwischen diesen beiden Temperaturen verschieben sich die Gleichgewichte der angegebenen Kurve entlang.

Zur Durchführung einer entsprechenden Transformation wird zunächst die Temperatur bestimmt, bei welcher C und CO_2 gerade je zur Hälfte vorhanden

sind. Die Bezugnahme aller übrigen Temperaturen auf diese zu 1 gesetzte Halbwertstemperatur liefert in Abb. 6 die relativen Temperaturen. Bemerkte sei, daß diesen Umrechnungen nicht die Celsiusgrade, sondern die absoluten Temperaturen zugrunde zu legen sind. Wie Abb. 6 zeigt, ergibt sich durch diese Transformation recht genau eine gerade Linie. Nur die beiden Endpunkte fallen ein wenig heraus. Ganz allgemein muß hier bemerkt werden, daß die flache Einmündung der S-förmigen Kurven in die beiden Grenzwerte 0 und 100 % aus den meist nur in kleinem Maßstab zur Verfügung stehenden Abbildungen nicht genau zu entnehmen ist. Auch werden hier die Messungen selbst mehr oder weniger unsicher.

Kennzeichnung des Kollektivs durch einen Sättigungswert

Bei der dritten und letzten Gruppe von Erscheinungen handelt es sich um Kollektive, deren jeweiliger Zustand weder durch eine unmittelbare Auszählung der einzelnen Elemente, noch durch Bestimmung

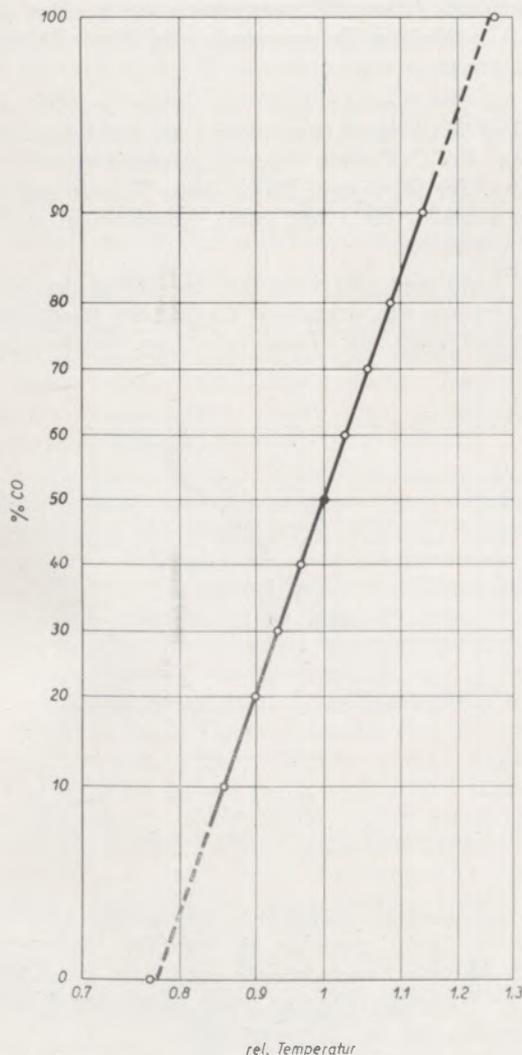


Abb. 6

Arsita-Transformation der in Abb. 5 gezeigten Kurve

von Verhältniszahlen angebar ist. In vielen Fällen liefert jedoch jedes Element des Kollektivs einen Elementarbeitrag zu einer der Messung zugänglichen Eigenschaft des ganzen Systems. Diese Eigenschaft des Systems strebt in Abhängigkeit irgend eines beeinflussenden Faktors schließlich einem Grenzwert zu. Es ist also „Sättigung“ eingetreten; dies bedeutet, daß nunmehr sämtliche Elemente des Kollektivs ihren Elementarbeitrag zur meßbaren Eigenschaft leisten. Durch diesen Sättigungswert ist demnach der „Umfang des Kollektivs“ zu kennzeichnen, der unabhängig von dessen Meßzahlen in irgend welchen Maßeinheiten zu 1 bzw. 100 % festgesetzt wird. Der jeweilige Zustand des Systems, also die jeweilige Anzahl der beteiligten Elemente, kann nun auch in diesen Fällen durch Verhältniszahlen nachträglich angegeben werden, wodurch wiederum eine beschränkte Zahlenfolge zwischen 0 und 1 bzw. 100 % gewonnen wird.

Voraussetzung für diese Zuordnung ist selbstverständlich, daß die Elementarbeiträge aller Elemente stets gleich groß sind. Nur unter dieser Voraussetzung können die einzelnen Zustände des Systems entsprechenden Bruchteilen des Sättigungswertes zugeordnet werden.

Verfolgt man diese so gewonnenen Verhältniszahlen in Abhängigkeit irgend einer Beeinflussung, deren Kennwerte keiner oberen Beschränkung unterworfen sind, so müssen S-förmige Kurven auftreten. Letzten Endes handelt es sich auch hier bei diesen Untersuchungen um statistische Durchmusterungen, nur mit dem Unterschied, daß zwar die jeweilige Anzahl der beteiligten Elemente nicht bestimmbar ist, aber nachträglich durch Bezugnahme auf den Sättigungswert gewisse Verhältniszahlen zur Kennzeichnung der jeweiligen Untermengen ableitbar sind.

Auch hierfür lassen sich zahlreiche Beispiele aus Wissenschaft und Technik beibringen. Genannt seien zum Beispiel die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, der Verlauf der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers in Abhängigkeit von der Wellenlänge, die Schwärzung lichtempfindlicher Schichten, die Magnetisierungskurven ferromagnetischer Stoffe. Besonders zahlreich sind die Beispiele für die zeitlichen Änderungen bestimmter Eigenschaften von Kollektiven. Hier ist zu nennen die Zersetzung von Explosivstoffen, die zeitliche Änderung der Molekülgröße hochpolymerer Stoffe, die Kristallisation von Gummi, die Regeneration von Ionenaustauschern usw. In allen diesen Fällen werden gewisse Eigenschaften des Systems in Abhängigkeit irgend eines anderen Faktors verfolgt, wobei, wie ein Blick auf das Schrifttum zeigt, stets S-förmige Kurven auftreten.

In manchen technischen Prozessen werden irgend welche Gemische durch Einwirkung von Hitze oder Druck künstlich in andere Modifikationen verwandelt, wodurch für die Praxis wichtige Eigenschaften angestrebt werden. Beispiele hierfür sind etwa das Brennen von feuerfesten Steinen, das Sintern von Metallpulvergemischen oder auch das Vulkanisieren von Kautschukmischungen.

Auch in diesen Fällen ergeben sich S-förmige Kurven in Abhängigkeit von der Beeinflussungszeit. Besonders eingehend wurden die sich abspielenden Erscheinungen bei der Vulkanisation in der letzten Zeit verfolgt. So untersuchten W. Scheele, H. E. Tous-saint und Yuan-Kon Chai (6) den Verlauf der Schwefelkonzentration während der Vulkanisationszeit. Es ergeben sich hierbei S-förmige Kurven, wobei die zu 100 % gesetzte Anfangskonzentration des Schwefels schließlich bis auf Null absinkt.

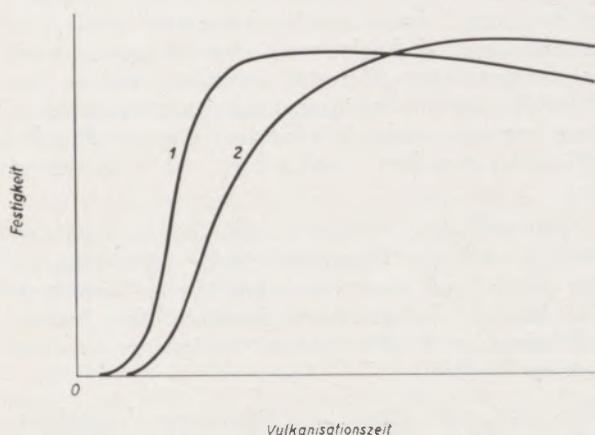


Abb. 7

Zunahme der Reißfestigkeit zwei verschiedener Kautschukmischungen im Laufe der Vulkanisationszeit

Besonders interessant ist die Verfolgung mechanischer Festigkeitswerte (7). Abb. 7 zeigt den Verlauf der Reißfestigkeit, die einzelne Proben zweier Mischungen im Laufe der Vulkanisation erreichen. Diese Kurven zeigen demnach einen sehr ausgeprägten S-förmigen Verlauf. Zunächst vergeht eine gewisse Zeit bis der Anstieg der Festigkeit beginnt, also die Vulkanisation „anspringt“. Hierauf setzt ein steiler Anstieg der Festigkeit ein. Nach Durchschreitung eines Wendepunktes flacht sich der Anstieg ab, worauf die Kurven einem Höchstwert der Reißfestigkeit zustreben.

Man kann nun ein Prüfstück im Falle der Vulkanisation und auch in allen anderen genannten Fällen als Kollektiv sehr zahlreicher Einzelelemente auffassen. Zwar sind diese Einzelelemente und ihr jeweiliges Verhalten nicht im einzelnen zu verfolgen, doch kann aus dem Verlauf einer bestimmten Eigenschaft des Systems auf den inneren Zustand geschlossen werden. Im Falle der Vulkanisation gewinnt man durch Messung der Reißfestigkeit einen bestimmten Anhalt über den zeitlichen Aufbau von Vernetzungsstellen durch die Bildung von Schwefelbrücken.

Geht man von der Voraussetzung aus, daß zum Aufbau einer jeden Vernetzungsstelle ein gewisser Betrag an Schwefel verbraucht wird, und daß durch jede dieser Vernetzungsstellen ein gewisser Elementarbeitrag zur Festigkeit geliefert wird, so wird der „Sättigungswert“ der Festigkeit offensichtlich erreicht, wenn alle reaktionsfähigen Bereiche gebildet sind.

Hierbei wird angenommen, daß zur Bildung einer Vernetzungsstelle eine Anzahl günstiger Voraussetzungen zusammentreffen muß und daß die Möglichkeit eines solchen Zusammentreffens von Wahrscheinlichkeitstheoretischen Gesetzen beherrscht wird.

Den Umfang des Kollektivs kann man also dem schließlich erreichten „Sättigungsgrad“, hier also der Festigkeit zuordnen. Dieser Sättigungswert wird zu 100 % festgesetzt; entsprechende Bruchteile des Sättigungswertes kennzeichnen folgerichtig die jeweiligen Untermengen der gebildeten Vernetzungsstellen. In dieser Weise kann man also nachträglich einen Einblick in die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Vernetzungsstellen aus dem Verlauf der Festigkeit gewinnen. Die in Abb. 7 gezeigten Kurven der Festigkeit können daher auch als Summenlinien der Wahrscheinlichkeit des Aufbaues von Vernetzungsstellen aufgefaßt werden.

Zur Transformation dieser Kurven wird zunächst der jeweils erreichte Sättigungsgrad der Festigkeit, unabhängig von dessen Höhe, zu 100 % gesetzt. Anschließend wird die Halbwertszeit bestimmt, nach deren Ablauf gerade die Hälfte des Sättigungswertes erreicht wird. Diese Halbwertszeit wird zu Eins gesetzt. Alle übrigen Zeiten werden in diese Zeiteinheit umgerechnet.

Die so gewonnenen relativen Zeiten werden anschließend in einem Arsitax-System als Abszissen eingetragen. Als Ordinaten dienen die zugehörigen Prozentwerte der Sättigung. Durch diese Transformation werden gemäß Abb. 8 mit guter Annäherung gerade Linien gewonnen.

Man kann also den verwickelten Ablauf der Vulkanisation und den jeweiligen Einfluß der Mischungszusammensetzung, der Temperatur, des Druckes usw.

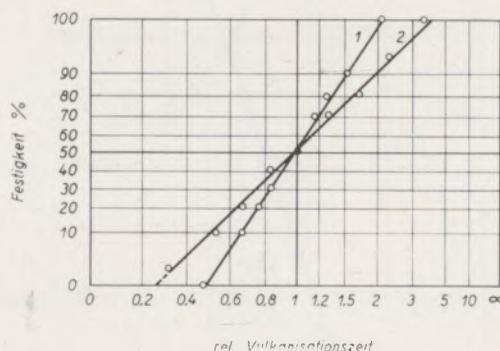


Abb. 8

Arsitax-Transformation der in Abb. 7 gezeigten Kurven

durch zwei einfache Kennwerte vollständig beschreiben. Hierzu dient zunächst die jeweilige Halbwertszeit, in Minuten ausgedrückt, dazu tritt ein Kennwert der Streuung, gegeben etwa durch den Einsatz der Geraden auf der Abszissenachse.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die eingangs erwähnten Erscheinungen dieser Gruppe manchmal sehr genau zu geraden Linien ausstrecken, wobei also

entsprechend die Sättigungswerte der spezifischen Wärme, der Gesamtstrahlung, der Schwärzung oder der Magnetisierung zur Kennzeichnung des Umfanges des Kollektivs herangezogen werden. Ebenso wird durch Verfolgung etwa der Gasabspaltung, des Molekulargewichtes oder der Volumsänderung infolge Kristallisation ein Einblick in die statistischen Vorgänge gewonnen.

Auch bei Brennprozessen der Keramik treten häufig S-förmige Kurven etwa in Abhängigkeit von der Brennzeit auf. Dies gilt zum Beispiel für den Verlauf der anteilmäßigen Bildung der Verbindungen zwischen CaO und SiO_2 , K. Konopicky (8). Allerdings ist dieses Beispiel eher unter die zweite Gruppe einzureihen. Den beschriebenen Untersuchungen der Festigkeit an Vulkanisaten entsprechende Untersuchungen an keramischen Stoffen konnten im Schrifttum nicht gefunden werden.

Schlußbetrachtung

Die wichtigsten Folgerungen aus diesen Betrachtungen seien wie folgt zusammengefaßt:

1. An Hand zahlreicher Beispiele aus den verschiedensten Wissensgebieten wird gezeigt, daß bei der Auftragung des Zusammenhanges einer beschränkten Größe mit einer unbeschränkt anwachsenden Größe in einem üblichen, rechtwinkligen, gleichgeteilten Koordinatensystem so gut wie stets S-förmige Kurven (ogiv) auftreten. Nach Überschreitung eines unteren Schwellenwertes der unbeschränkten Größe, der in Sonderfällen auch Null sein kann, setzt die beschränkte Größe mit meßbaren Werten ein und steigt dann beschleunigt hoch. Nach Durchschreitung eines Wendepunktes strebt die beschränkte Größe mit weiter wachsender unbeschränkter Größe schließlich in einem weiten Bogen einem oberen Grenzwert zu. Durch Differentiation erhält man glockenförmige, mehr oder weniger asymmetrische Kurven.

2. In Statistik und Großzahlforschung sind derartige Kurven als Summenlinien und Häufigkeitsverteilungen der auszählbaren Elemente eines Kollektivs in Abhängigkeit eines Merkmalwertes seit jeher bekannt. In anderen Fällen ist jedoch eine unmittelbare Auszählung der Elemente nicht möglich; immerhin kann der jeweilige Zustand des Kollektivs durch Angabe von Verhältniszahlen wie Konzentration, Dissoziationsgrad u. ä. gekennzeichnet werden. In wieder anderen Fällen ist weder eine Auszählung, noch eine unmittelbare Angabe solcher Verhältniszahlen möglich, jedoch strebt irgend eine Eigenschaft des Systems in Abhängigkeit irgend eines anderen Einflusses einem oberen, unüberschreitbaren Sättigungswert zu. Durch diesen Sättigungswert kann der Umfang des Kollektivs gekennzeichnet werden unter der Annahme, daß jedes Element einen gleich großen Elementarbeitrag zu diesem Sättigungswert liefert. Auch diese beiden letzteren Fälle stellen daher letzten Endes statistische Durchmusterungen dar, nur mit dem Unterschied, daß die Einzelelemente nicht unmittelbar beobachtbar und auszählbar sind, sondern daß auf andere Weise gewisse Rückschlüsse auf den jeweiligen Zustand des Kollektivs gezogen werden.

3. In den verschiedenen Wissensgebieten wurden mannigfaltige Theorien zur Deutung dieser Zusammenhänge aufgestellt. Gemäß den einleitenden Betrachtungen muß von vornherein bei der Abbildung eines Geschehens in einem gleichgeteilten Koordinatensystem mit gewissen Verzerrungen gerechnet werden. Die einzelnen gleich großen Abschnitte einer Koordinate sind nicht gleichberechtigt; die Wahrscheinlichkeit dafür, willkürlich gewählte Punkte in den einzelnen Abschnitten zu finden, ist nicht gleich groß. Jede gleichgeteilte Koordinate besitzt daher eine eigentümliche Häufigkeitsverteilung und entsprechende Summenlinie willkürlich auf ihr gewählter Punkte. Diese Verteilungen sind zudem grundverschieden, je nachdem, ob die darzustellende Größe beschränkt oder aber unbeschränkt ist. Jede übliche Darstellung des Zusammenhanges einer beschränkten mit einer unbeschränkten Größe wird daher von den statistischen Grundeigenschaften des Koordinatensystems selbst überlagert.

4. Jeder Meßwert stellt letzten Endes lediglich das Verhältnis zweier Zahlenwerte dar. Solche Zahlenwerte sind durch Richtungen von Strahlen darstellbar. An Stelle der Punktfolge auf einer Zahlengeraden tritt demnach das hierzu perspektive Strahlenbüschel. Nur in bezug auf diese Strahlrichtungen im Einheitskreis ist eine Gleichwahrscheinlichkeit aller Richtungen definierbar. An Stelle der numerischen Werte der Meßoperationen werden nunmehr die zugehörigen Winkelfunktionen eingeführt. Für die unbeschränkte Größe ist die Arctg-Funktion, für die beschränkte Größe die Arcsin-Funktion maßgebend. Durch die Kombination dieser beiden Transformationen gelangt man zu einem neuen Koordinatensystem, dem „Arsita-Koordinatensystem“.

5. Eine entscheidende Rolle bei diesen angularen Transformationen spielt die Wahl der Maßeinheit für die unbeschränkte Größe. Während man in der Meßtechnik grundsätzlich jede Größe als Maßeinheit zuläßt, wenn sie nur jederzeit und an allen Orten reproduzierbar ist, kommt in der angularen Auffassung ein durch das betrachtete Kollektiv selbst bestimmtes typisches Maß in Frage. Dieses Eigenmaß eines Kollektivs ist durch den Merkmalwert des in der Mitte liegenden Elements gegeben. Diese Lage in der Mitte ist projektiv invariant; es ist also gleichgültig, ob man von irgend einem Merkmalwert oder dessen Kehrwert ausgeht. Dieser Merkmalwert des in der Mitte liegenden Elementes wird, unabhängig von dessen Maßzahl in irgend einem Maßsystem, grundsätzlich zu „Eins“ gesetzt; alle übrigen Werte werden in dieser Einheit umgerechnet. Diese so gewonnenen Merkmalwerte werden der angularen Transformation unterzogen.

6. Durch diese Transformation gelingt es, wie an zahlreichen Beispielen nachgewiesen wird, zur eigentlichen „Urbeziehung“ vorzustoßen, die sich in der Regel durch eine einfache gerade Linie darstellen läßt.

7. Selbstverständlich bleibt es hierbei unbenommen, diese angularen Transformationen entweder als die „wahren Schlüssel“ zur Darstellung irgend eines Vorganges auf einer Zeichenebene aufzufassen, oder

aber diese lediglich als formale Transformationen anzusehen und sie etwa auf die gleiche Stufe wie die vielfach übliche logarithmische Auftragung zu stellen. Die Bedeutung der vorgeschlagenen Transformation für die Praxis bleibt von der jeweiligen Auffassung unberührt.

8. Durch die Geradstreckung verwickelter Beziehungen werden sowohl in theoretischer als auch praktischer Hinsicht wichtige Vorteile gewonnen. Ein oft erheblicher meßtechnischer Aufwand läßt sich wesentlich einschränken. Das Ergebnis einer Untersuchung ist durch zwei einfache Kennwerte erschöpfend zu beschreiben. Es sind dies die Merkmalgröße des Mittenelements im absoluten Maß und die relative Schwankungsbreite.

9. Die technische Nutzbarmachung eines durch die Wissenschaft erkannten Zusammenhanges ist von der Einfachheit und Klarheit der Darbietung abhängig. Die Naturvorgänge sind nicht nur vollständig, sondern auch in der einfachsten Weise zu beschreiben. Die vorgeschlagenen Transformationen dürften daher zu einer Rationalisierung der Forschung beitragen.

Zusammenfassung

Auf Grund der Überlegungen in Teil I und II wird in diesem Schlußteil ein neues Koordinatensystem angegeben, in dem sich verwickelte S-förmige Beziehungen zu einfachen geraden Linien ausstrecken lassen. Einige Beispiele werden behandelt, so der Verlauf der

Liegezeit verschiedener Eisenbahnschwellensorten, ein chemisches Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur und die Vorgänge bei der Vulkanisation. Auf zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten wird kurz hingewiesen.

Summary

On the basis of the deliberations of part I and II a new system of coordinates is described in the final chapter, by which complicate S-shaped relations may be stretched out into simple straight lines. A few examples are illustrated e.g. the lay-days of various types of railroad sleepers, a chemical equilibrium depending upon temperature and the phenomena of vulcanization. Numerous other applications may only be alluded to.

Résumé

En se basant sur les considérations de la première et seconde partie l'auteur propose un nouveau système de coordonnées dans cette dernière partie de l'article où des relations complexes en S peuvent être élongées en lignes droites. On traite quelques exemples p.e. de la durée d'utilisation de différentes sortes des traverses de chemin de fer, un équilibre chimique en fonction de la température et le processus de la vulcanisation. On indique un grand nombre d'autres champs d'application.

Literaturverzeichnis

1. Späth, W., Zahl-Maß-Bild, Grundfragen der Meßtechnik. A. W. Gentner, Verlag Stuttgart, demnächst.
2. Lamarque, P., u. J. Garby-Bodo, Actes de la Conférence sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Vol. XI. Nations Unies. Genève 1956.
3. Bacsq, Z. M., und P. Alexander, Fundamentals of Radiobiology. London 1955.
4. Vogel, R., Gesetzmäßigkeiten beim Ausbau von Schwellen. Organ f. Fortschritte d. Eisenbahnwesens 87 (1932), S. 76.
5. Salmang, H., Die Keramik, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954.
6. Scheele, W., H. Tossaint und Yuan-Kon Chai, Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. Kautschuk und Gummi 12 (1959), S. 122/128.
7. Späth, W., Die Vulkanisation als statistisches Problem. Gummi und Asbest, plastische Massen 12 (1959), S. 706/12.
8. Konopicky, K., Feuerfeste Baustoffe, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1957.

AUS DER LITERATUR

„Aufbereitungs-Technik“

Zeitschrift für die Aufbereitung fester Rohstoffe, Verlag für Aufbereitung G. m. b. H., Wiesbaden. Herausgeber Rudolf Schirmer und Friedrich Zeh, Bezugspreis für jährlich 12 Hefte in Deutschland DM 48.— und andere Staaten DM 60.— zuzüglich Versandgebühren.

Wir wenden uns diesmal wieder mit einem Hinweis an unseren Leserkreis, der aus Fachleuten der Bergbau-, Eisen-, Metall- und Gesteinshütten-Industrie besteht. Von dem obigen Verlag erhielten wir ein Probeheft der neuerscheinenden Zeitschrift „Aufbereitungs-Technik“ mit dem Ersuchen um Besprechung auch in unserer Radex-Rundschau. Aus Titel und Inhalt des Probeheftes ersehen wir, daß sich diese Zeitschrift zur Aufgabe stellt, die Probleme und Praxis der Aufbereitung der festen Rohstoffe vor allem im Arbeitsgebiet unseres Leserkreises durch hervorragende Fachleute zu behandeln. Je stärker sich die Industrie entwickelt, desto mehr Probleme sind hinsichtlich neuer Aufbereitungsverfahren und Rationalisierung zu bewältigen, die nicht nur die Aufbereiter selbst beschäftigen, sondern auch Physiker, Mineralogen, Chemiker und Mathematiker zur Mitarbeit erfordern. Diese Zeitschrift beabsichtigt eine Basis für regen Erfahrungsaustausch

über die einzelnen Themen zu bilden und dabei auch Berichte über Kongresse und Ausstellungen in allen Staaten über Normung und Maschinenentwicklung sowie ausführliche Referate über Buch-Neuerscheinungen und erteilte Patente deutscher und fremder Sprachen zu bringen.

Die Zeitschrift erscheint im Format 210x297 mm ist auf ausgezeichnetem Papier gedruckt, mit reichlichem Bild- und Diagramm-Material in sehr guter Qualität versehen, enthält einen reich bebilderten Annoncenteil der Firmen, die Aufbereitungsmaschinen, Anlagen und Hilfsgeräte dafür erzeugen und einen Inseratenteil für Stellenangebote, Gesuche, An- und Verkäufe.

Wie uns diese Zeitschrift „Aufbereitungs-Technik“ vorliegt, können wir sie unserem Leserkreis nur empfehlen.

F. Trojer, Radenthein.

9299

RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM JUNI 1960

INHALT

	Seite
Die Ofen-Oxydationsleistung und ihr Einfluß auf die Schmelz- technik von Kupferlegierungen Von E. Brunhuber, München	123
Erstarrungs- und Kristallisationsprobleme bei der Herstellung von Stahlformguß Von B. Matuschka, Wien	128
Zur Zustellung von Elektroöfen für das Schmelzen nichteisen- metallischer Erze Von H. L. Steyrleithner, Radenthein	139
Borgehalte in Magnesiten Von M. Brandenstein und E. Schroll, Wien	150
Die moderne Auffassung über den Korrosionsmechanismus von Metallen, insbesondere Stahl Von H. Grubitsch, Graz	159
Für den Praktiker: Ein Zusatzgerät zum Erhitzungsmikroskop von Leitz	173



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 Ofen-Oxydationsleistung und ihr Einfluß auf die Schmelztechnik von Kupferlegierungen

Von E. Brunhuber, München

(Das oxydierende Schmelzen; das Wasserstoff-Sauerstoff-Gleichgewicht; Sauerstoffaufladung und Oxydationsgrad; Ofen-Oxydationsleistung und Schmelzmittelzusätze; die oxydierende Feuerung; Metallabbrand und reduzierende Abdeckung.)

(The oxidizing melting process; the hydrogen-oxygen equilibrium; the charge of oxygen and the rate of oxidation; the capacity of furnace oxidation and the melting additions; the oxidizing firing; the loss of metal through oxidation and reducing covering of the bath.)

(La fusion oxydante; l'équilibre hydrogène-oxygène; l'enrichissement en oxygène et le degré d'oxydation; la capacité de l'oxydation du four et les additions en fondants; le chauffage oxydant; la perte en métal par l'oxydation et les couvercles réduisants.)

Kupfer und Kupferlegierungen besitzen bekanntlich ein hohes Lösungsvermögen für Wasserstoff, insbesondere im schmelzflüssigen Zustand. Die Wasserstofflöslichkeit ist druck- und temperaturabhängig. Der aufgenommene Wasserstoff wird somit beim Erstarren der Schmelze wieder frei und führt auf diese Weise zu gütevermindernden Gasblaseneinschlüssen im Gefüge.

Im Rahmen der praktischen Schmelztechnik sind daher besondere Maßnahmen und Vorkehrungen zu treffen, die auf eine Wasserstoffraffination abzielen und darüberhinaus einer erneuten Wasserstoffbegabung vorbeugen. Bei brennstoffgefeuerten Schmelzanlagen geschieht dies fast ausnahmslos auf dem Wege einer sogenannten oxydierenden Schmelztechnik.

Das oxydierende Schmelzen

Die Entfernung bereits gelösten Wasserstoffes gelingt durch Oxydation des Schmelzbades. Wasserstoff wird zu Wasserdampf oxydiert; da letzterer in Kupfer- und Kupferlegierungsschmelzen unlöslich ist und somit als inert betrachtet werden kann, entweicht dieser aus dem Schmelzbad, und zwar solange, bis

sein Partialdruck etwa gleich dem äußeren, auf der Schmelze lastenden Atmosphärendruck geworden ist. Durch eine fortwährende Oxydation wird auf diese Weise der größte Teil des ursprünglich gelösten Wasserstoffes als Wasserdampf oxydiert und ausgetrieben.

Das Wasserstoff-Sauerstoff-Gleichgewicht

Die durch oxydierende Badbehandlung erzwungene Wasserstoffverarmung der Schmelze wird von einer zunehmenden Sauerstoffanreicherung begleitet. Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte stehen demnach im gegenseitigen Gleichgewicht; je größer die, durch oxydierende Schmelzweise erzielte Sauerstoffaufladung ist, desto geringer ist der noch in Lösung verbliebene Restwasserstoffgehalt (Abb. 1). Mit fortschreitender Oxydationsbehandlung verlagert sich damit dieser Gleichgewichtszustand mehr und mehr nach der Sauerstoffseite hin.

Für die Praxis ist es daher wichtig, den erforderlichen Oxydationsgrad zu kennen, der einem nicht mehr nachteiligen Restwasserstoffgehalt entspricht. Da sich Kupferlegierungen je nach ihrer Zusammensetzung unterschiedlich in Bezug auf ihr Wasserstofflösungsvermögen verhalten, bestehen legierungsabhängige Toleranzbereiche. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, diese Betrachtungen hinsichtlich einer optimal wünschenswerten Oxydation zunächst ausschließlich auf Reinkupferschmelzen zu beschränken und darauf aufbauend etwa abweichende Bedingungen für die verschiedenen Kupferlegierungen gesondert zu untersuchen.

Sauerstoffaufladung und Oxydationsgrad

Im allgemeinen zeigt die Praxis, daß Restwasserstoffgehalte in der Größenordnung von $< 0,0005$ Gew.-% nicht mehr stören. Nach Abb. 1 entspräche dies einer Sauerstoffaufladung der Schmelze von etwa $0,025$ Gew.-% O_2 . Im großen und ganzen stimmt dies mit der Erfahrung überein, daß Kupfer und Kupferlegierungen durch oxydierende Schmelzbehandlung eine Sauerstoffaufladung von rund $0,02$ % erfahren sollen. Bei Kupferschmelzen kann diese sogar noch geringer gehalten werden, sollte jedoch $0,01$

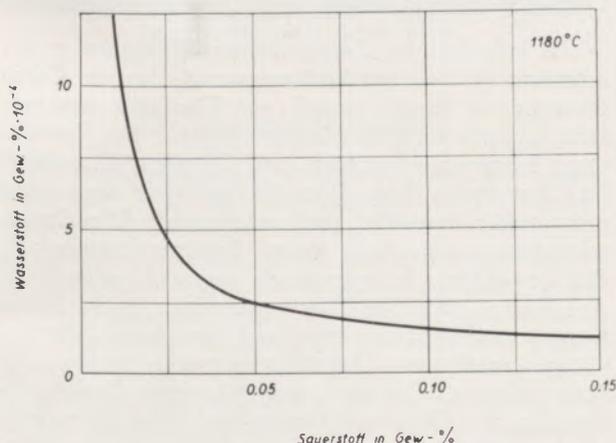


Abb. 1

Wasserstoff-Sauerstoff-Gleichgewicht eines im Herdflamofen erschmolzenen Kupfers (nach P. Klare (1))

Gew.-% O_2 nicht unterschreiten. Ebenso soll die Sauerstoffanreicherung bei Schmelzen mit leicht oxydierbaren Legierungsbestandteilen wie beispielsweise Zink in Messingen oder Aluminium in Sondermessingen oder Aluminiumbronzen nur gering gehalten werden, während bei schwer oxydierbaren Kupferlegierungen wie Phosphorbronzen, bleilegiertem Rotguß und Bleibronzen das Sauerstoffangebot auf 0,02 bis 0,025 Gew.-% O_2 gesteigert werden muß.

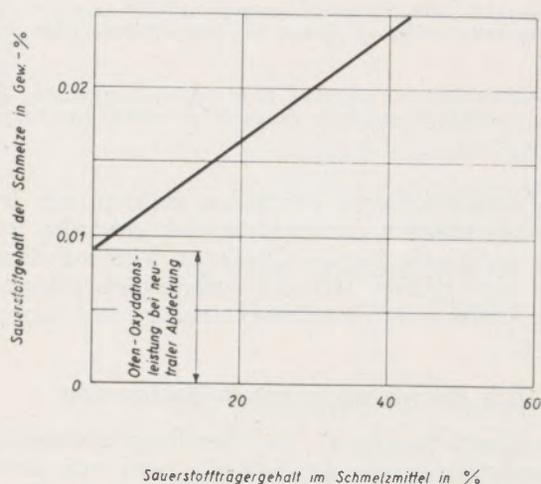


Abb. 2

Oxydationswirkung durch sauerstoffabspaltende Schmelzmittel (nach D. Hanson u. W. T. Pell-Walpole (2))

Hierbei hat man aber grundsätzlich zu unterscheiden, ob die zu behandelnde Schmelze bereits Wasserstoff enthält, also zu raffinieren ist, oder ob nur einer Wasserstoffaufnahme aus der Feuerung vorgebeugt werden soll, die bei neutraler oder gar reduzierender Flammenführung möglich wäre. Bei Verwendung wasserstofffreien Einsatzmetalles können daher die erforderlichen Oxydationsgrade geringer gehalten werden.

Die Sauerstoffaufladung in der Größenordnung bis zu 0,025 Gew.-% O_2 soll ofenseitig über die Feuerungsabgase erfolgen können, was durch Verbrennung mit Luftüberschuß zu bewerkstelligen ist. Da vielfach Schmelzanlagen eine derartige Oxydationsleistung nicht zulassen, muß gegebenenfalls mit sogenannten oxydierenden Schmelzbadabdeckungen nachgeholfen werden. Diese enthalten sauerstoffabspaltende Metalloxyde und ermöglichen auf diese Weise ebenfalls eine Sauerstoffaufladung des Schmelzgutes.

Schon D. Hanson und W. T. Pell-Walpole (2) haben darauf hingewiesen, daß weniger die Menge des oxydierenden Schmelzmittelzusatzes als vielmehr dessen anteiliger Metalloxyd- oder Sauerstoffträgergehalt für die erzielbare Sauerstoffanreicherung verantwortlich ist. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, nimmt die Sauerstoffaufladung linear mit dem Sauerstoffträgergehalt zu.

Oxydierende Schmelzpräparate können somit das Sauerstoffangebot an die Schmelze unterstützen, wenn letzteres ofenseitig über die Feuerungsabgase nicht vollständig bewältigt werden kann. Hierzu möge jedoch bemerkt werden, daß allein eine voll ausreichende Oxydationsfähigkeit aus der Feuerung anzustreben ist, und daß oxydierende Schmelzmittelzusätze nur als Notbehelf gewertet werden dürfen. Die Feuerung mit Luftüberschuß genießt den Vorrang, denn nur so wird einer ofenseitigen Wasserstoffbegasung vorgebeugt. Der Luftüberschuß soll aber auch in zweiter Linie noch dazu ausreichen, bereits in der Schmelze vorhandenen Wasserstoff durch Oxydation zu entfernen, eine Aufgabe, die bei Verwendung gashaltiger Einsatzmetalle wie beispielsweise Kupferkathoden noch in zufriedenstellender Weise gelöst werden muß.

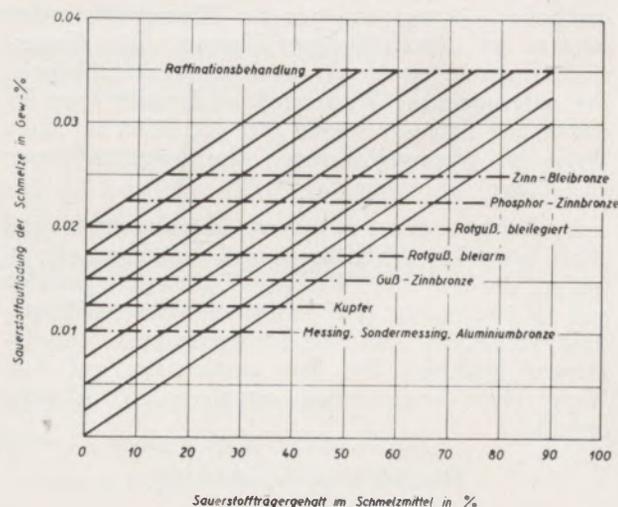


Abb. 3

Sauerstoffaufladung in Abhängigkeit von der Ofen-Oxydationsleistung und dem Sauerstoffträgergehalt im Schmelzmittel (nach E. Brunhuber (3))

Ofen-Oxydationsleistung und Schmelzmittelzusätze

Das erforderliche Gesamt-Sauerstoffangebot an die Schmelze ist also zweckmäßigerweise über die Ofenfeuerung zu leisten, zumal nur hier eine einwandfreie Überwachung der Sauerstoffzufuhr bei Verwendung entsprechender Meß- und Regelgeräte möglich ist. Erst wenn diese Ofen-Oxydationsleistung nicht mehr völlig ausreicht, sind oxydierende Schmelzmittelzusätze vorzusehen, deren Sauerstoffträgergehalt den jeweiligen Erfordernissen angepaßt sein muß. Aus Abb. 3 geht das Zusammenwirken beider Komponenten, der ofenseitigen und der durch Schmelzmittel erzielbaren Oxydationsleistung hervor (3). Man erkennt, daß bei ungenügendem Sauerstoffangebot der Öfen verhältnismäßig hohe Sauerstoffträgergehalte in den Schmelzbadabdeckungen erforderlich werden, die zumindest nicht handelsüblich sind. Andererseits aber werden in zahlreichen Gießereibetrieben veraltete oder nicht zweckentsprechende

Schmelzöfen mit ungenügender Oxydationsleistung durchaus benutzt, so daß auch hier marktübliche oxydierende Schmelzmittel mit meist nur bescheidenen Sauerstoffträgergehalten versagen müssen.

Daraus zeichnen sich zwei wichtige Forderungen ab, einmal jene einer eindeutigen Deklaration des Sauerstoffträgergehaltes durch den Schmelzmittelhersteller (die heute noch vielfach zu wünschen übrig läßt) und schließlich die Bedingung, daß unzureichend oxydierende Schmelzöfen überhaupt ausgeschieden und gegen neuzeitliche mit ausreichender Oxydationsleistung ausgetauscht werden sollten.

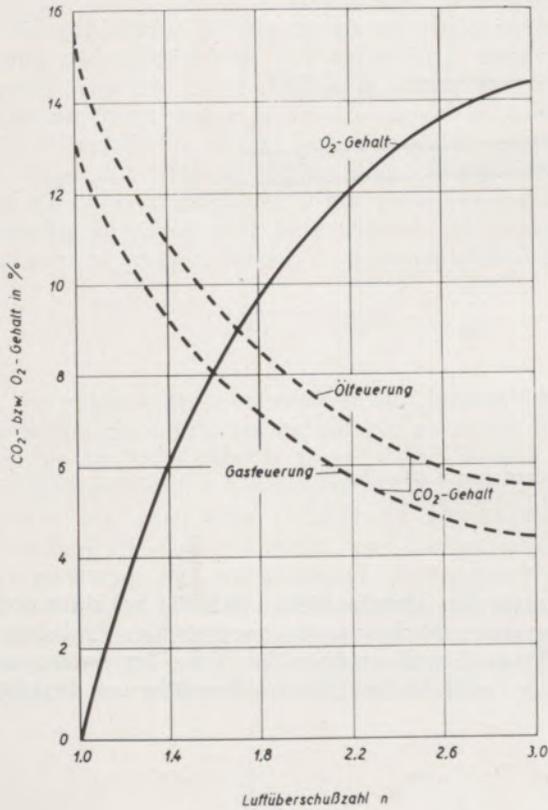


Abb. 4

Sauerstoff- und Kohlendioxydgehalte der Feuerungsabgase brennstoffbeheizter Schmelzöfen

Die oxydierende Feuerung

Bei zweckdienlicher Ofenbauweise mit Gas- oder Ölfeuerung sind die vorgenannten Oxydationsleistungen ohne weiteres zu erreichen. Bei Gasteuerungen genügt ein Luftüberschuß von $n = 1,05$ bis $1,2$ und bei Ölfeuerungen $n = 1,2$ bis $1,35$. Damit wird ein Sauerstoffgehalt von etwa 2 bis 5 Volums-% in den Abgasen der Feuerung erzielt (Abb. 4). Dieser Sauerstoff gelangt über Tiegeldiffusion in das Schmelzbad und gestattet bei gleicher Brenneinstellung und gleicher Überhitzungsdauer eine ebenso konstante Sauerstoffaufladung zu erreichen, die im übrigen, wie schon erwähnt, durch Meß- und Regeleinrichtungen (Orsat-Apparat) überwacht und gegebenenfalls den Bedürfnissen nach Abb. 3 angepaßt werden kann.

Eine einfache Kontrollmöglichkeit bietet auch das Schmelzen einer gasfreien Blockkupfer-Charge, wobei der erzielte Oxydationsgrad aus dem Kupferoxydulgehalt direkt bestimmt werden kann.

Es versteht sich von selbst, daß für derartige metallurgische Schmelzprozesse eine sichere Steuerung des Verbrennungsvorganges vorausgesetzt werden muß, und daß sich hierzu nur Gas- oder Ölfeuerungen eignen, nicht aber Koksbeheizungen. Die Brenner ermöglichen ein einwandfreies Anpassen an die vorerwähnten Schmelzbedingungen, sie sind aber auch mit entsprechend dimensionierten Gebläsen auszuliegen. Die erforderliche Verbrennungsluftmenge geht aus Abb. 5 hervor. Vielfach arbeiten Gießereibetriebe mit unterdimensionierter Gebläseleistung, wodurch unzureichende Ofen-Oxydationsleistungen zustandekommen; die Verbrennung verläuft dann neutral oder gar reduzierend, womit zwar eine höhere Temperatursteigerungsgeschwindigkeit, aber auch eine verminderte Wirtschaftlichkeit infolge zu hohen Brennstoffverbrauchs verbunden ist. Neben einer ungenügenden Gebläsauslegung kann auch eine Unterdimensionierung der Brenner oder eine unzureichende Ofenbauweise für mangelhafte Oxydationsleistungen verantwortlich sein; kennzeichnend ist die Erfahrungstatsache, daß mit derartigen ungeeigneten Öfen bei luftüberschüssiger Feuerung die Temperatursteigerungsgeschwindigkeit bedeutend abnimmt oder

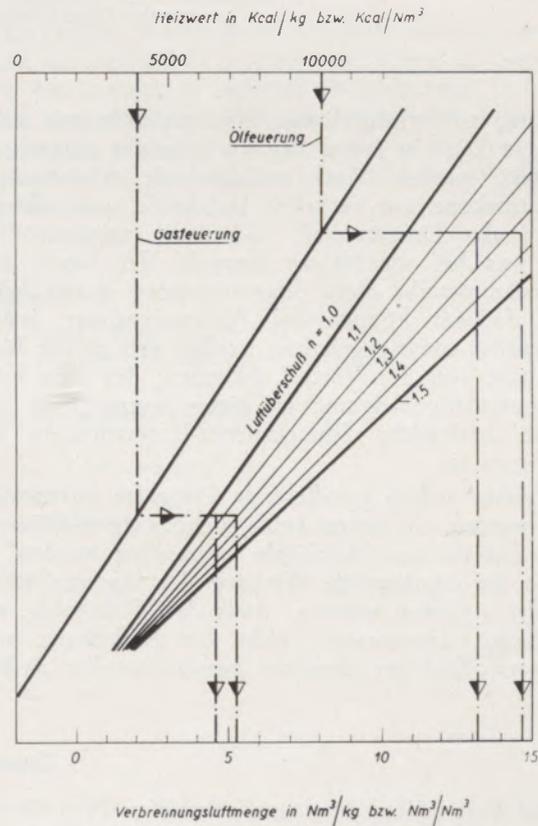


Abb. 5

Schaubild zur Bestimmung der Verbrennungsluftmenge (nach E. Lenhart)

sogar nahezu Null wird, das heißt, daß dann keine Wärmeabgabe an den Tiegel mehr erfolgt. Normalverbrauchszahlen für das Schmelzen von Kupfer im bereits vorgewärmten Tiegel bei üblicher Ofenoxydationsleistung gibt die Abb. 6 wieder.

Metallabbrand und reduzierende Abdeckungen

Hohe Oxydationsleistungen haben unter Umständen hohen Metallabbrand zur Folge. Reicht die Ofen-

infolge Wassergasbildung eine erneute Wasserstoffaufnahme möglich wäre (Abb. 7). Wird dagegen wasserstoffreies Einsatzmetall verwendet und der Ofen mit ausreichender Oxydationsleistung gefahren, so sind Holzkohleabdeckungen außerordentlich nützlich, da sie die erzielte Sauerstoffaufladung durch Bildung einer Kohlenmonoxyd-Atmosphäre wieder kompensieren. Auch zur Bemessung der Desoxydationszusätze ist eine alleinige oxydierende Feuerung von Vorteil, da diese zu einer stets gleichbleibenden Sauerstoff-

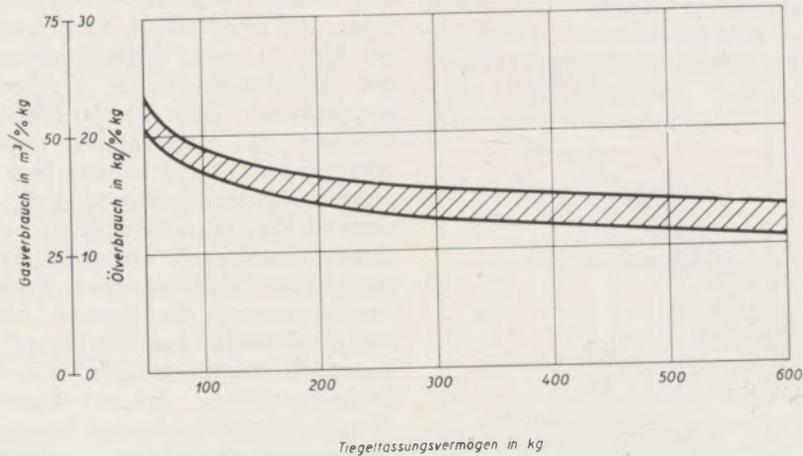


Abb. 6

Gas- bzw. Ölverbrauch für das Schmelzen von Kupfer bei normaler Ofen-Oxydationsleistung (Tiegelofen) (4)

leistung zur erforderlichen Sauerstoffaufladung allein aus, so kann in jedem Fall die Schmelze neutral abgedeckt werden. Auch reduzierende Abdeckungen wie trockene, gut verkockte Holzkohle sind zulässig, wenn das Einsatzmetall vollständig wasserstofffrei ist, was bei sorgfältiger Auswahl der Block- und Kreislaufmetalle ohne Schwierigkeiten durchführbar ist; dadurch können die Abbrandverluste außerordentlich niedrig gehalten werden und gerade hieraus läßt sich der Vorteil erkennen, den eine hohe Ofenoxydationsleistung zu bieten vermag, die auf keine zusätzliche Schmelzmittel-Unterstützung angewiesen ist.

Müssen jedoch oxydierende Präparate mitverwendet werden, so dürfen keine gleichzeitig reduzierenden Zusätze wie Holzkohle vorgesehen werden, da diese die oxydierende Wirkung der Sauerstoffträger wieder aufheben würden. Auch darf Holzkohle, wie eingangs vorausgesetzt, nicht zur Abdeckung noch wasserstoffhaltigen Schmelzen benutzt werden, da hier

aufladung der Schmelze führt, während bei einer notgedrungenen Mitbenutzung oxydierender Abdeckungen keine Gewißheit über die Höhe der jeweils erreichten, tatsächlichen Sauerstoffanreicherung besteht.

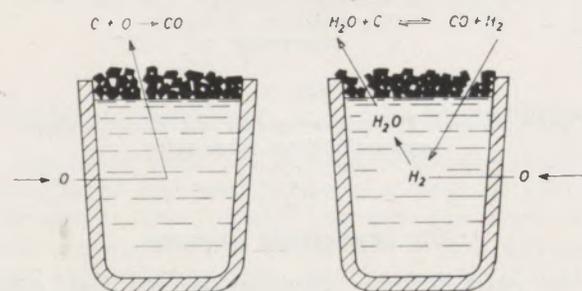


Abb. 7

Schematische Übersicht über die Wirkung von Holzkohle-Abdeckungen bei verschiedenen Schmelzbedingungen (5)

Zusammenfassung

Bei Verwendung brennstoffgefeuerter Öfen für das Schmelzen von Kupfer und Kupferlegierungen sind Gas- oder Ölfeuerungen zu bevorzugen. Zur Wasserstoffraffination der Schmelze und zur Vermeidung einer nachteiligen Wasserstoffaufnahme aus der Feuer-

ung ist eine oxydierende Schmelzweise erforderlich. Die optimale Gesamtsauerstoffaufladung soll 0,010 bis 0,025 Gew.-% O_2 betragen und nach Möglichkeit allein ofenseitig bewältigt werden können. Reicht diese Ofen-Oxydationsleistung nicht aus, sind oxy-

dierende Schmelzmittelzusätze vorzusehen, deren Sauerstoffträgergehalt den gegebenen Bedingungen anzupassen ist. Ungenügende Ofen-Oxydationsleistungen sollen Veranlassung zu einer Überprüfung der Ofenanlagen und der Gebläseauslegung sein.

Oxydierende Schmelzmittel sind nur zur Unterstützung und im wesentlichen als Notbehelf zu wer-

ten; ihr Sauerstoffträgergehalt muß bekannt sein und soll bei handelsüblichen Präparaten vom Hersteller eindeutig ausgewiesen werden. Bei einwandfreien Öfen mit ausreichender Ofen-Oxydationsleistung können reduzierende oder neutrale Abdeckungen zur Verminderung des Metallabbrandes vorgesehen werden.

Summary

If fuel fired furnaces are used for the melting of copper and copper alloys, preference should be given to gas- or oil firing. It is necessary to employ an oxidizing melting process for the refining of hydrogen from the melting bath and to avoid a disadvantageous absorption of hydrogen from the firing. The maximum charge of oxygen should be 0,010 to 0,025 weight % of O_2 and, if possible, employed through the firing conditions only. If the capacity of the furnace oxidation is not sufficient, oxidizing melting additions shall be employed; the respective content of oxygen bearing compounds should be in

accordance with the prevailing operating conditions. Unsufficient capacity of furnace oxidation should give cause to check the furnace and the capacity of the ventilator.

Oxidizing melting additions should be used only as supplementary means; the content of oxygen bearing compounds must be known and should be indicated by the manufacturer. In order to reduce the loss of metal, reducing or neutral covering of the bath may be used at furnaces with good performance which have a sufficient oxidizing capacity.

Résumé

En utilisant des fours chauffés au combustible pour le fusion du cuivre ou des alliages de cuivre il faut choisir des fours chauffés au gaz ou au mazout. Afin de pouvoir raffiner l'hydrogène de la fusion et pour éviter une absorption nuisible de l'hydrogène du chauffage on doit préconiser une fusion oxydante. Le maximum de l'enrichissement en oxygène sera de 0,010 à 0,025 poids-% de O_2 et sera effectué autant que possible seulement de la part du four. Lorsque ces capacités de four-oxydation sont insuffisantes, il faut prévoir des additions de fondants oxydants dont la

teneur en oxygène sera adaptée aux conditions de service. Des rendements insuffisants d'oxydation du four devront donner lieu à un examen du four et de la capacité du ventilateur.

En général, les fondants oxydants serviront seulement des moyens de secours; leur teneur en oxygène doit être connue et indiquée nettement par le fabricant. Des couvercles réducteurs ou neutres diminuant la perte de métal peuvent être prévus aux fours impeccables avec un rendement suffisant de l'oxydation du four.

Literaturverzeichnis

1. Klare, P., Dissertation, Techn. Hochschule Berlin (1943).
2. Hanson, D., u. W. T. Pell-Walpole, Chill-Cast Tin Bronzes, London (1951).
3. Brunhuber, E., Vortrag auf der VDG-Gießereitagung in Düsseldorf (1959).
4. Untersuchungen des Fachausschusses „Schwermetallguß“ im VDG: Gießerei-Kalender 1960, S. 207.
5. Brunhuber, E., Schmelz- und Legierungstechnik von Kupferwerkstoffen, Düsseldorf (1959).

Erstarrungs- und Kristallisationsprobleme bei der Herstellung von Stahlformguß

Von B. Matuschka, Wien

(Ablauf der Erstarrungsvorgänge in Kokillen und Sandformen; Kristallisationsvorgänge und Entstehung der Gußstruktur; Grundlagen der Volumsveränderung und der Kontraktion bei der Abkühlung im flüssigen Zustande, beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand und bei der Abkühlung im festen Zustand auf Raumtemperatur; Ablauf der Kontraktion und Lunkervorgänge bei Stahlgußstücken im Vergleich zu Kokillenguß; Lunkerbewegung; ferrodynamische Vorgänge und Wirkungen; Lunkerbildung und Lunkerneigung von Stahl; Untersuchungen über die Form der Lunkerausbildung durch die Kegelstumpfpfeife von Tatur; eigene Untersuchungen an ähnlichen Kokillenformen bei Stahl; offene und geschlossene Erstarrung; Makrolunker, verteilter Lunker; Abhebung des Stahles von der Form; einfallen der Oberfläche; Mikrolunker, Kristalllücken und Erstarrungshohlräume; spontane Kristallisation und Kristalldrusen; Anteil des Makrolunkers bei Stahlblöcken und Stahlformguß; Einfluß von Schwächestellen an den Kristallkorn Grenzen auf die Festigkeitseigenschaften von Stahlformguß.)

(Solidification processes in iron and sand moulds; principles of the change in volume and of the contraction during cooling in the liquid state, during solidification and during cooling in the solid state to room temperature; contraction and piping in steel castings as compared with steel die castings; movement of pipes; ferrodynamical processes and their effect; formation of pipes and tendency of the steel for piping; the Tatur truncated cone test for the investigation of the pipe-shape; some investigations on steel with similar shaped dies; open and closed solidification; macro-piping, scattered pipes; buckling away of the steel from the mould; falling in of the surface of the steel casting; micro-piping; interstices between crystals and solidification cavities; spontaneous crystallization and crystal druse; proportion of macro-pipes in steel ingots and steel castings; influence of weak spots in crystal grain boundaries on the mechanical properties of steel castings.)

(Développement des processus de solidification en coquilles et moules en sable; processus de cristallisation et de formation de la structure du coulage; solidification progressive après la coulée; causes de la variation du volume et de la contraction pendant le refroidissement en état liquide, dans la transition de l'état liquide à l'état solide et dans le refroidissement en état solide, de l'acier non allié et allié; développement de la contraction et processus de retassement dans les pièces d'acier moulé, en comparaison avec la fonte en coquille; mouvement de la retassure; processus ferrodynamiques et leurs effets; configuration de la retassure et tendance de l'acier aux retassures; recherche sur la forme de la retassure par l'essai tronconique de Tatur; quelques recherches sur coquilles de formes semblables dans le cas de l'acier; solidification ouverte et fermée; macro-retassures; retassement avancé; retrait de l'acier du moule; micro-retassures; lacunes cristallines et cavités de solidification; cristallisation spontanée et vides cristallins; rapport de la macro-retassure dans les lingots d'acier et dans l'acier moulé; destruction de la structure du coulage et homogénéisation par recuit; influence de points faibles dans les joints des grains sur les caractéristiques de résistance de l'acier moulé.)

Die ersten grundlegenden Arbeiten über den Ablauf der Erstarrungsvorgänge bei Stahlblöcken in Kokillen sind schon Anfang der Dreißigerjahre von A. Hultgreen, H. Nelson und F. Lightfoot gemacht worden. Zahlreiche ergänzende Studien und praktische Arbeiten sind seitdem auf dem Gebiete der Erstarrung und Kristallisation von verschiedenen Forschern durchgeführt worden.

Erwähnt sollen besonders werden die Studien von Professor Chipmann und R. W. Ruddle, USA. Letzterer befaßt sich auch schon mit der Erstarrung von Formgußstücken aus verschiedenen Metallen und auch Stahl, die in Sandformen gegossen wurden.

Auch der Verfasser hat sich seit vielen Jahren mit den Problemen der Erstarrung und Kristallisation der Stahlblöcke befaßt.

Schon frühzeitig beobachteten verschiedene Forscher, daß das Fortschreiten der Erstarrung von der Wandung der Gießform gegen das Innere derselben der mathematischen Beziehung

$$\delta_t = q \sqrt{t} \pm C$$

entspricht. Hierbei bedeutet δ die Stärke der an der Wandung erstarrten festen Schale, zur Zeit t nach dem Guß. Diese angelegte Stärke der erstarrten Schale δ ist proportional der Quadratwurzel aus der Zeit t .

q ist ein Koeffizient, der von verschiedenen Umständen abhängt. Insbesondere von der Intensität der Wärmeabfuhr und der Wärmeleitfähigkeit des Materials, aus welchem die Wandung der Form besteht. Ferner von der Gießtemperatur und der spezifischen Wärme des vergossenen Metalles. Für Stahl- und Kokillenguß wurde der Wert q zu 2,5 bis 3 cm ermittelt. Zur Untersuchung des Ablaufes und der fortschreitenden Zunahme der Hautstärke d der an der Kokillenwandung erstarrten Stahlschale bedient sich der Forscher zumeist der sogenannten Ausleermethode. Das heißt, die Stahlform wird nach der Beobachtungszeit t umgekippt und der noch flüssige Stahl ausgeleert, so daß nur die erstarrte Haut an der Wandung der Form erhalten bleibt. Nach dem Zerschneiden dieser Schale kann die zu dem betreffenden Zeitpunkt an der Wandung angelegte Hautstärke gemessen werden. Durch Wiederholen des gleichen Vorganges nach angemessenen Zeitabständen von 1, 2, 3 usw. Minuten nach dem Guß konnte so die fortschreitende Zunahme der Hautstärke d ermittelt und als Funktion der abgelaufenen Zeit ins Diagramm gelegt werden.

Ähnliche Versuche führte auch der Verfasser vor 25 Jahren durch, um den Ablauf der Erstarrungsvorgänge bei Stahl in Kokillenformen zu studieren.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse eines solchen Versuches für mittelharten Kohlenstoffstahl und eine Kokille mit 200 mm Innendurchmesser. Die Kurve d_0 zeigt die fortschreitende Zunahme der Hautstärke am oberen Ende der Kokille. e_0 sind die Werte der Erstarrungsgeschwindigkeit $\frac{d_0}{dt}$ je Minute.

Im Kokillenguß nimmt die Hautstärke d zunächst sehr rasch zu und erreicht schon nach einer Minute etwa 25 mm. Sie wächst dann immer langsamer, um etwa nach 9 Minuten die Blockmitte zu erreichen, womit die Erstarrung dieses Blockes beendet ist.

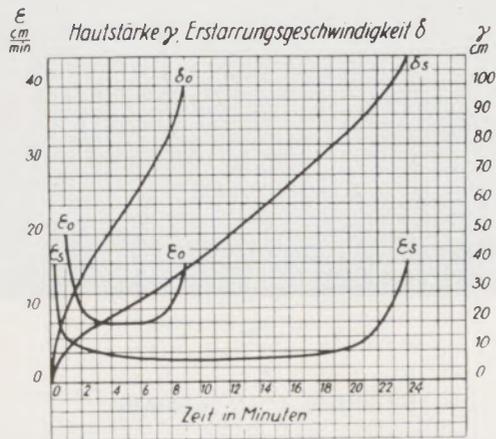


Abb. 1

200-kg-Block, 200/180 mm ϕ . Kokille und Sandform, zeitlich erstarrte Stahlschicht

Die Erstarrungsgeschwindigkeit e_0 hat zu Beginn ihren Höchstwert von 2,5 cm pro Minute und fällt dann sehr rasch auf weniger als den halben Wert ab, um gegen Ende der Erstarrung wieder zuzunehmen.

Später wurden vom Verfasser ähnliche Versuche auch beim Vergießen von flüssigem Stahl in Sandformen durchgeführt.

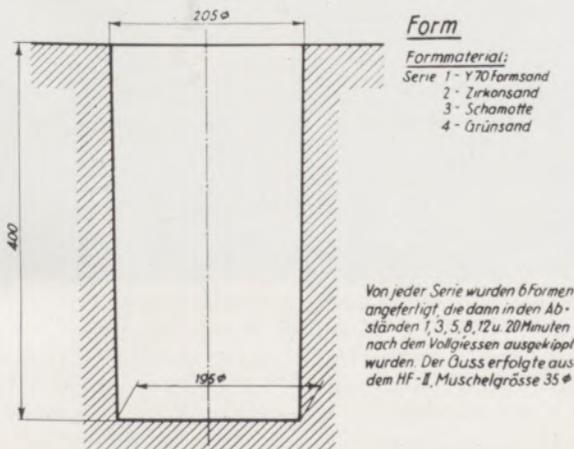


Abb. 2

Versuchsabgüsse

Abb. 2 zeigt die Abmessungen der verwendeten Sandform, die ebenfalls einen Innendurchmesser von 200 mm und eine Höhe von 400 mm besitzt.

Abb. 3 zeigt ein Schema des in dieser Sandform vergossenen und nach 8 Minuten ausgeleerten Stahlzylinders, der eine gleichmäßige Hautstärke von etwa 35 mm aufweist.

Auch die Ergebnisse dieses Versuches der fortschreitenden Erstarrung von Stahl in Sandformen ist in Abb. 1 als Funktion der Erstarrungszeit eingetragen.

Wie zu erwarten, liegt die Kurve für die zunehmende Hautstärke bei der Erstarrung in der Sandform d_s wesentlich niedriger als die für Kokillenguß d_0 . Die Erstarrungszeit bis zur Erreichung der Mitte des Gußstückes und Beendigung der Erstarrung in Sand ist fast dreimal so lang als beim Guß in Kokillen und beträgt etwa 24 Minuten gegenüber früher 9 Minuten.

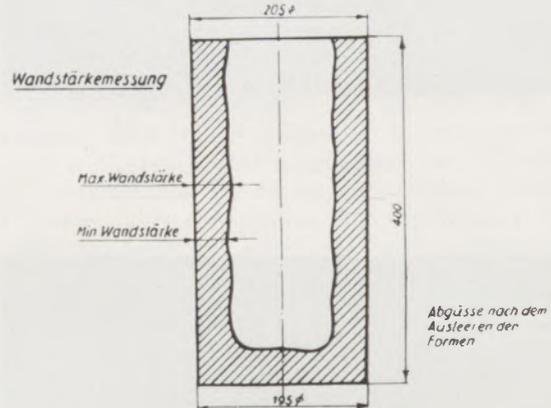


Abb. 3

Versuchsabgüsse

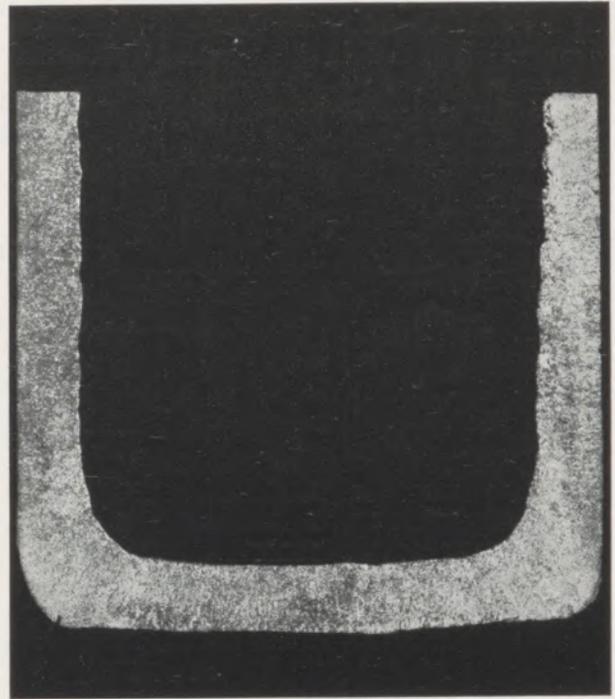
Sehr interessant ist der Vergleich der Kurven für die Entwicklung der Erstarrungsgeschwindigkeit e_s und e_0 . Auch hier ist der grundsätzliche Verlauf der Kurve bei Stahlguß der gleiche wie bei Kokillenguß. Die Erstarrungsgeschwindigkeit e_s ist bei Sand schon von Anfang an mit 1,75 cm pro Minute gegenüber 2,5 cm pro Minute niedriger als in der Kokille. Sie fällt auch dann sehr rasch auf sehr geringe Werte von etwa 0,5 cm pro Minute ab und verweilt bei diesem niedrigen Wert bis kurz vor Beendigung der Erstarrung, das ist bis zur 20. Minute, um dann, ähnlich wie bei Kokillenguß, im letzten Moment wieder rasch anzusteigen.

Es ergibt sich, daß die Erstarrung des Stahles in Sandformen grundsätzlich ähnlichen Gesetzen folgt wie die Erstarrung in Kokillen. Die Erstarrung in Sand geht jedoch, wie zu erwarten war, viel langsamer vor sich und dauert es daher auch viel längere Zeit, bis die Erstarrungsfront die Mitte erreicht hat und damit die Erstarrung beendet ist.

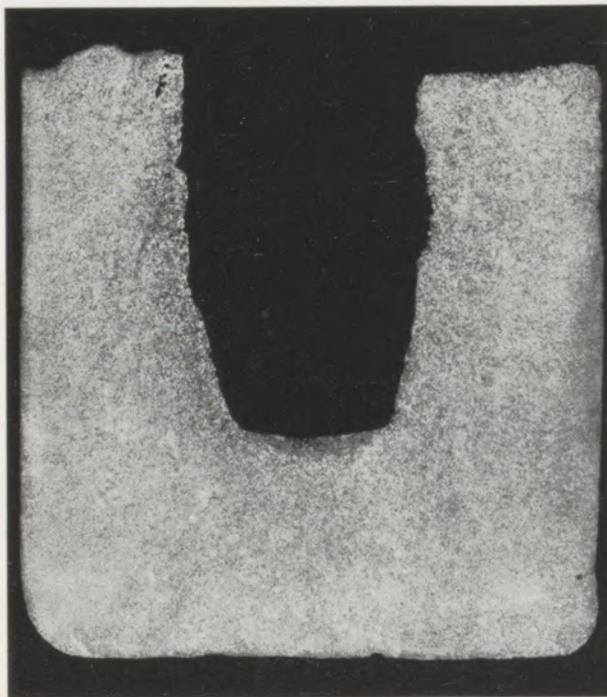
Dieser große Unterschied im Ablauf der Erstarrungsvorgänge beim Vergießen in Sandformen ist



A)



B)



C)



D)

Abb. 4 A) — D)

- A) Quarzsand Y—70 nach 1 min. ausgeleert
- B) Quarzsand Y—70 nach 5 min. ausgeleert
- C) Quarzsand Y—70 nach 12 min. ausgeleert
- D) Quarzsand Y—70 nach 20 min. ausgeleert

durch den wesentlich geringeren Wärmeentzug des Sandes gegenüber der Kokille gegeben.

Der fortschreitende Erstarrungsvorgang in Sandformen folgt zwar auch dem früher angeführten Gesetz $\delta_t = q \sqrt{t}$, jedoch gelten für den Koeffizienten q bei Sandguß viel geringere Werte, die etwa nur halb so groß, nämlich bei $q = 0,9 - 1,2$, gelten sind.

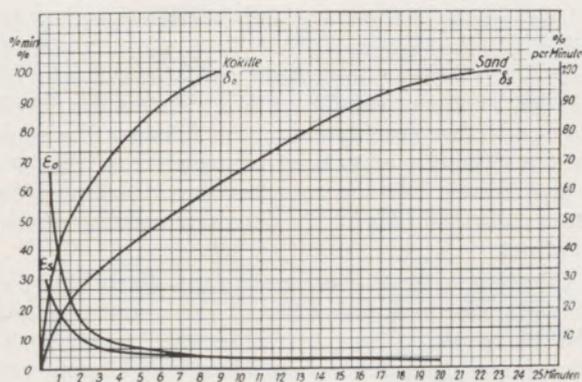


Abb. 5
Fortschreitende Erstarrung in %

Entstehung der Gußstruktur

Der Vergleich der beiden Kurven für die Erstarrungsgeschwindigkeit e_0 und e_s zeigt auch weitere wichtige Unterschiede. Die Erstarrungsgeschwindigkeit bei Kokillenguß e_0 fällt zwar in den ersten Minuten rasch ab, erreicht aber erst nach 3 Minuten ihren tiefsten Wert. Dies entspricht etwa einer Hautstärke von 43 mm.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit beim Sandguß fällt viel schneller ab und erreicht schon fast nach einer Minute ihren tiefsten Wert von 0,5 cm pro Minute. Bei dem langsamen Fortschritt der Erstarrung in Sandguß entspricht dies einer viel geringeren Hautstärke von nur 10 mm.

Bekanntlich ist das Ausmaß der Erstarrungsgeschwindigkeit ein wichtiger Faktor für die Kernzahl und das Kornwachstum. Hohe Werte der Erstarrungsgeschwindigkeit führen bei gerichteter Wärmeabfuhr zur Ausbildung von transkristallinen Tannenbaumstrukturen. Während es daher bei Kokillenguß zur Ausbildung von transkristallinen Randzonen in der Stärke von 35 bis 50 mm kommt, zeigen die untersuchten Erstarrungsschalen der Sandgußstücke praktisch keine oder nur sehr geringe Ansätze einer gerichteten Dendritenstruktur.

Abb. 4A bis 4D zeigt die jeweils nach ein, fünf, zwölf und zwanzig Minuten ausgeleerten und halbierten Querschnitte der Blockschalen des beschriebenen Gußzylinders von 200 mm Durchmesser. Diese Querschnitte sind nach dem Schleifen und Polieren nach Oberhoffer auf Primärstruktur geätzt.

Die Abbildungen zeigen, daß die Erstarrung in ziemlich parallelen Schichten zur Wandung der Form fortgeschritten ist.

Die Primärstruktur ist bei diesen Gußstücken nur sehr undeutlich ausgeprägt. Eine transkristalline dendritische Zone ist lediglich in der äußersten Randzone zu erkennen. Auch die Kristallseigerung ist nur geringfügig.

Eine Errechnung des Anteiles des erstarrten ringförmigen Querschnittes im Verhältnis zu dem vollen Querschnitt der zylindrischen Form zeigt, daß nach einer Minute bereits 19 % des flüssigen Stahles erstarrt war. Nach 5 Minuten fast die Hälfte = 44 %. Nach 12 Minuten 75 % und nach 18 Minuten 94 %.

Fortschreitende Erstarrung (in Prozent)

Die räumliche fortschreitende Erstarrung in diesem Stahlgußstück von 200 mm Durchmesser, ausgedrückt als Prozentanteil des vollen Querschnittes, zeigt Abb. 5. Diese Kurven wurden wieder für Kokillenguß und Sandguß ausgerechnet und gegenübergestellt. Die Kurven zeigen auch für die räumliche Erstarrung einen ähnlichen Verlauf wie die der zunehmenden Hautstärke. Wieder ist der große Unterschied zwischen Kokillenguß und Sandguß deutlich ersichtlich. Die räumliche Erstarrung setzt in den ersten Minuten nach dem Guß sehr energisch ein, um dann rasch nachzulassen. Dies ist besonders deutlich aus den beiden unteren Kurven e_0 und e_s zu entnehmen, die sich auf die prozentuelle Erstarrung pro Minute beziehen. Derartige Versuche wurden für verschiedene Formstoffe durchgeführt, wobei sich jedoch keine bedeutenden Unterschiede ergeben haben.

Die bisherigen Studien der fortschreitenden Erstarrung beziehen sich auf die sogenannten Zeiten des Erstarrungsbeginnes. Streng genommen gilt dieser Erstarrungsverlauf nur für Metalle und Legierungen, die mit einem sehr geringfügigen Erstarrungsintervall erstarren. Diese Voraussetzung ist für Stahlguß nach

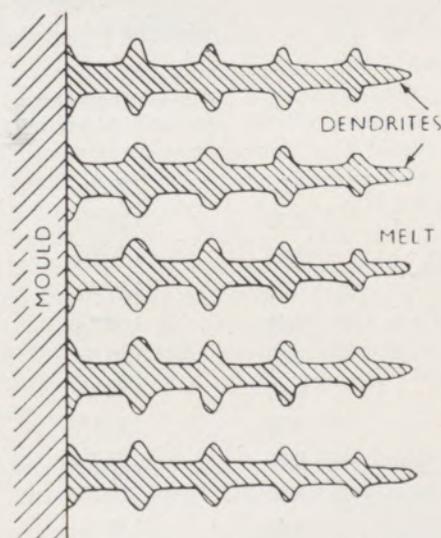


Abb. 6
Entstehung von kristallinen Lücken bei der dendritischen Kristallisation

dem Eisenkohlenstoffdiagramm nur bei sehr niedrigen Kohlenstoffgehalten gegeben. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt wird das Erstarrungsintervall zunehmend größer. Bei härteren Sorten wird sich daher, ähnlich wie bei vielen Metallen, in einem gewissen Zeitabstand nach Beginn der Erstarrung erst die Resterstarrung anschließen, die als Erstarrungsende bezeichnet werden kann. Erst nach dieser zweiten Erstarrungswelle kann der Querschnitt als vollkommen erstarrt und verfestigt angesehen werden.

Bei diesem durch das Erstarrungsintervall verursachten verlängerten Erstarrungszeitraum ist die für die Erstarrung zur Verfügung stehende Zeit und Geschwindigkeit zu beachten.

Beim Kokillenguß, wo — wie früher gezeigt — die Erstarrung sich ziemlich schnell und in einer verhältnismäßig kurzen Zeit abspielt, fällt der Erstarrungsbeginn und das Erstarrungsende praktisch zusammen, so daß auch bei Stählen mit größerem Erstarrungsintervall mit ähnlichen Erstarrungsvorgängen wie bei reinen Metallen zu rechnen ist, die nur einen Erstarrungspunkt aufweisen. Bei den viel längeren Erstarrungszeiten und geringeren Erstarrungsgeschwindigkeiten bei der Erstarrung in Sandformen muß jedoch der örtlich nicht mehr gleichzeitig verlaufenden Erstarrung in den Stahlgußstücken größere Bedeutung beigemessen werden.

Ruddle führt diesen örtlichen Unterschied im Erstarrungsablauf auf die dendritischen Erstarrungsvorgänge zurück. Der Unterschied in der Erstarrungsgeschwindigkeit in der Richtung der Achse und quer zur Achse der Dendriten führt hier zu zeitlichen Verschiebungen. Aus Abb. 6 sind diese Vorgänge bei ausgesprochen dendritischer Kristallisation zu sehen. Zwischen den Dendriten entstehen längliche

Zwischenräume, die sich nicht mehr so leicht und erst später mit Restschmelze ausfüllen. In diesem Falle ist mit einer ausgeprägteren Gußstruktur zu rechnen und unter Umständen auch mit der Entstehung von Kristalllücken und Erstarrungshohlräumen. Auf diese besonderen Umstände bei der Erstarrung von Stahlguß soll später nochmals zurückgekommen werden.

Grundlagen der Volumsänderung bei der Erstarrung

Eine genaue Erforschung der Volumsänderung der Stähle bei der Erstarrung hat Prof. Benedix, Stockholm, 1929 durchgeführt. Auf Grund dieser Ergebnisse hat der Verfasser die Gesamtkontraktion des flüssigen Stahles bei der Abkühlung im flüssigen Zustande bis zum Schmelzpunkt, beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand und bei der Abkühlung im festen Zustand bis auf Zimmertemperatur nachgerechnet.

Tabelle 1 zeigt die so ermittelten Werte der Gesamtvolumskontraktion während der Erstarrung und Abkühlung des flüssigen Stahles für Kohlenstoffgehalte von 0 bis 2,5 % und einer Überhitzung von 100 Grad der flüssigen Schmelze.

Wie ersichtlich, nimmt die Zusammenziehung des flüssigen Stahlvolumens während der Abkühlung um 100 Grad bis zum Schmelzpunkt mit steigenden Kohlenstoffgehalten von 1,51 % auf 2,33 % zu. Ebenso nimmt die Kontraktion bei der Erstarrung von 1,98 % bei 0 Kohle bis auf 4,13 % bei 0,5 Kohlenstoff zu, um dann wieder bis auf 2,0 % bei 2,5 % Kohlenstoff abzufallen.

Die Zusammenziehung bei der Abkühlung vom Schmelzpunkt auf Raumtemperatur nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt von 6,7 % auf 5,3 % ab.

Tabelle 1

Gesamtvolumskonzentration bei der Erstarrung der Stahlblöcke bei C-Gehalten von 0 bis 2,5 % C

C %	Flüss. Kontraktion für 100 ° Abkühlung	Kontraktion bei der Erstarrung	Abkühlung auf Raumtemperatur	% Summe
0,0	1,51 %	1,98	6,67	10,16
0,10	1,50 %	3,12	6,50	11,14
0,20	1,50 %	3,39	6,47	11,36
0,30	1,59 %	3,72	6,41	11,69
0,40	1,59 %	4,03	6,38	11,96
0,50	1,62 %	4,13	6,35	12,10
0,60	1,62 %	4,04	6,38	12,04
0,70	1,616 %	4,08	6,37	12,07
0,80	1,68 %	4,05	6,35	12,08
0,90	1,68 %	4,02	6,34	12,04
1,00	1,75 %	3,9	6,29	11,94
1,50	1,96 %	3,13	6,10	11,19
2,00	2,11 %	2,50	5,85	10,46
2,50	2,33 %	2,00	5,32	9,65

Die Gesamtkontraktion beträgt somit bei 0 Kohlenstoff 10,16 ‰, steigt bei 0,5 ‰ Kohlenstoff auf 12,08 ‰ an, um von da ab bis 2,5 ‰ Kohlenstoff wieder auf 9,65 ‰ abzufallen.

Diese Veränderung der Schwindung mit steigendem Kohlenstoffgehalt ist deutlich aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 7 zu sehen. Durch Zusatz von Nickel steigt die Kontraktion bei der Erstarrung bis zu 36 ‰ Ni von 3 ‰ auf 6,6 ‰ an.

Bei zunehmenden Mangangehalten sinkt hingegen die Kontraktion bei der Erstarrung auf sehr geringe Werte von 0,44 bis 0,13 ‰ ab. Eisensiliziumlegierungen von 3 bis 9 ‰ Si zeigen gleichfalls geringe

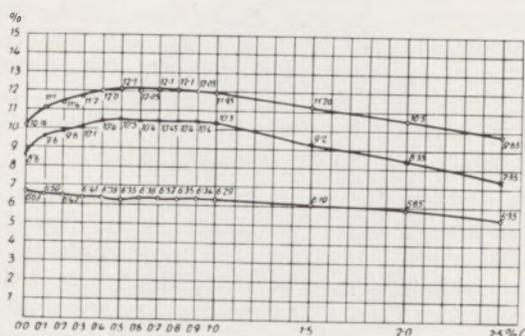


Abb. 7

Gesamtvolumskontraktion bei der Erstarrung und Abkühlung von Stahlblöcken auf 0 °C für „C“-Gehalte von 0 bis 2,5 ‰ (Überhitzungstemperatur 100 °C)

Kontraktionswerte von 1,7 bis 0,9 ‰. Auch rost-sichere Chromstähle schwinden bei der Erstarrung nur um 0,9 ‰.

Wie ersichtlich, kann die Kontraktion der Stähle bei der Erstarrung durch Zusatz von Legierungsbestandteilen große Veränderungen erfahren. Diese Unterschiede sind dem praktischen Stahlwerker seit langem geläufig.

Das unterschiedliche Verhalten der Stähle bei der Erstarrung ist für die Art der Lunkerausbildung und Lunkerneigung von Stahlgußstücken von Bedeutung.

Bei der Abkühlung und Erstarrung von Stahl in Kokillen bildet sich durch den raschen Wärmeentzug sehr bald an der Kokillenwandung eine erstarrte Schale, die sich bei weiterer Abkühlung zusammenzieht und von der Kokillenwandung abhebt. Dadurch wird der innere Raum, der noch mit flüssigem Stahl erfüllt ist, verkleinert. Diese Volumsänderung durch die Kontraktion der erstarrten Blockschale errechnet sich etwa zu 2 ‰. Dadurch wird auch der Lunkerhohlraum im Inneren des Stückes von 4,5 auf 2,5 ‰ verkleinert.

Durch wiederholte Ausmessungen der im oberen Teil der Blöcke auftretenden offenen Lunkerhohlräume durch Anfüllen derselben nach beendeter Erstarrung durch flüssige oder pulverförmige Stoffe hat sich bestätigt gefunden, daß dieser Restlunker tatsächlich nur zwischen 2 bis 2,5 ‰ des Blockvolumens beträgt.

Diese Zusammenziehung oder Schwindung der Stahlhaut an der Wandung der Form spielt beim Vergießen von Stahlformgußstücken die gleiche Rolle, nur geht dieser Schwindungsvorgang, entsprechend der langsameren Erstarrung, mehr allmählich und über einen viel längeren Zeitraum vor sich. Zum Unterschied von der Blockerstarrung spielt hier die äußere Form des vergossenen Stückes und das von Stück zu Stück wechselnde Verhältnis zwischen der Größe der Oberfläche und dem Querschnitt bzw. Volumen des Formstückes eine große Rolle. Hierzu kommt noch der zeitlich unterschiedliche Ablauf der Erstarrung an dickwandigen und dünnwandigen Teilen des Stückes. Außerdem spielt auch die raschere Erstarrung an Ecken und Kanten der Stücke eine Rolle. Es ist daher notwendig, bei der Beurteilung der Lunker- und Erstarrungsvorgänge, diesen beiden Faktoren Erstarrungsgeschwindigkeit und Wandstärke besondere Beachtung zu schenken. Es gehört zur Kunst des Stahlgießers, an gefährdeten Stellen durch Einbau von eisernen Schreckplatten die Erstarrungsverhältnisse zu verbessern und durch Zuleitung flüssigen Stahles die Entstehung von lokalen Sekundärlunkern zu vermeiden.

Sowohl bei Stahlblockherstellung als auch beim Vergießen von Stahlformgußstücken ist man bemüht, diesen Restlunker womöglich in den verlorenen Köpfen oder Aufgüssen zu konzentrieren, um einen vollkommen dichten und kompakten Gußkörper und ein fehlerfreies Stück zu erzeugen. Während jedoch bei Stahlblöcken das Warm- und Flüssighalten in den feuerfesten ausgekleideten Blockhauben leicht gelingt, liegen die Verhältnisse bei Stahlgußstücken ungünstiger, weil hier sowohl das Stück selbst als auch der Steiger oder Aufguß mit der gleichen feuerfesten Formmasse hergestellt ist als die Form selbst. Während beim Blockguß die Erstarrung in der Kokille doppelt so schnell fortschreitet wie in der feuerfesten Haube, fällt dieser Unterschied bei Formguß weg. Es ist daher notwendig, durch die Zugabe von exothermischen Lunkermitteln in die Steiger und Aufgüsse gleich nach Beendigung des Gusses den Stahl aufzuwärmen und an der Abkühlung und Erstarrung zu hindern, damit während der Erstarrung des Gußstückes genügend warmer und flüssiger Stahl zur Verfügung steht, um die sich bei der Kontraktion bildenden Lunkerhöhlräume wieder aufzufüllen und so den Restlunker im obersten Teile der Aufgüsse zu konzentrieren. Für richtige Bemessung der Aufgüsse und Steiger der geformten Stücke ist es notwendig, den Ablauf der Erstarrung und die Lunkervorgänge sowie die sich hierdurch ergebenden ferrodynamischen Bewegungen im Inneren der Formstücke zu kennen.

Lunkervorgänge und Lunkerbewegung, Lunkerausbildung und Lunkerneigung

Um die Lunkerbewegung näher zu studieren, wurden die früher gezeigten Ergebnisse über die fortschreitende Erstarrung bei Kokillen- und Sandguß weiter ausgewertet. In den untersuchten Blöcken von 200 mm Durchmesser ergibt sich aus der fortschrei-

tenden Zunahme der erstarrten Schale auch die dem erstarrten Stahlvolumen entsprechende Volumsverminderung, die automatisch durch den nachsinkenden flüssigen Stahl ausgefüllt werden muß. Durch diese Lunkerbewegung des flüssigen Stahles tritt ein Absinken des Flüssigkeitsspiegels im Blockkopf oder Aufguß ein. Das Absinken der flüssigen Stahloberfläche ergibt sich aus dem Quotienten der in der Zeiteinheit durch die Erstarrung entstehenden Volumsverminderung ausgedrückt in mm^3 , gebrochen durch die noch freie und flüssige innere Querschnittsfläche des Gusses. Dieser Wert ist die im Aufguß oder an einer bestimmten Stelle auftretende Absinkgeschwindigkeit.

In Abb. 8 ist diese Lunkerbewegung und Absinkgeschwindigkeit für den untersuchten Querschnitt von 200 mm Durchmesser für Kokillenguß und Sandguß errechnet und als Funktion der Zeit eingetragen.

Wie ersichtlich, liegt der Wert der Absinkgeschwindigkeit sowohl beim Blockguß als auch beim Sandguß zu Beginn am höchsten. Er fällt dann in beiden Fällen

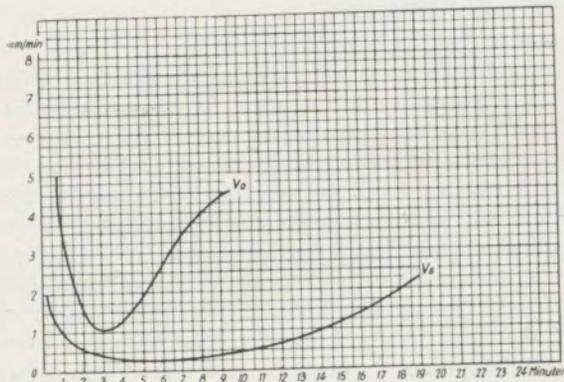


Abb. 8

Lunkerbewegung-Absinkgeschwindigkeit v

rasch ab um schon nach 2 bis 3 Minuten auf einen Bruchteil abzusinken. Bei Kokillenguß steigt er dann rasch wieder an, um in der 8. Minute wieder hohe Werte zu erreichen. Bei Stahlformguß geht die Lunkerbewegung ganz ähnlich vor sich, nur liegen schon die Anfangswerte viel niedriger. Das Minimum wird erst nach 5 Minuten erreicht. Die Werte bleiben dann längere Zeit auf niedrigen Höhen, steigen jedoch dann auch wieder an, um erst nach 18 Minuten den Anfangswert wieder zu überschreiten. Aus diesem Vorgang der Lunkerbewegung lassen sich wertvolle Schlüsse ziehen.

Die Lunkerung setzt zu Beginn der Erstarrung stark ein, fällt dann auf geringere Werte ab, um gegen Ende der Erstarrung erneut zur Restlunkerung anzusteigen.

Um möglichst dichte und lunkerfreie Stücke zu erhalten, ist es daher notwendig, der Anfangslunkerung durch energische Lunker verhütungsmaßnahmen Rechnung zu tragen. Dies geschieht durch die Aufgabe von Lunkeriten und Lunkerthermiten. Dann muß der

Stahl im Aufguß weiter flüssig gehalten werden. Gegen Ende der Lunkerung muß dann abermals eine intensive Lunkermaßnahme einsetzen. Es empfiehlt sich, für die Restlunkerung stärkere Heizmischungen anzuwenden, um den stark abgekühlten Stahl im Aufguß aufzuheizen und wieder zu verflüssigen und auch am Rande angesetzte Schalenbildungen wegzuschmelzen. Hierzu verwendet man Lunkerthermite wie zum Beispiel Schmelzit.

In letzter Zeit haben sich verschiedene Forscher, besonders der Franzose Tatur, mit der Lunkerform und Lunkerausbildung näher befaßt. Tatur verwendet hierzu die Kegelstumpflunkerprobe, wie sie Abb. 9 zeigt. Der flüssige Stahl wird in eine oben spitz zulaufende Kokille gegossen, die nach der Erstarrung gespalten wird. Die Lunkerform dieser Probe kann unterschiedlich sein. Wie die Figur zeigt, kann sich ein offener oder Makrolunker bilden (a) oder der obere Teil des Blockes fällt in der Mitte ein oder aber es bilden sich unter dem eingefallenen Teil Mikrolunker und Blasen Hohlräume (b, c).

Der Verfasser hat seinerzeit ähnliche Versuche bei Stahlblöcken für die Herstellung von Radreifen gemacht und dabei gleichartige Unterschiede in der Lunkerausbildung gefunden. In einer Arbeit, welche sich mit dem Unterschied in der Lunkerausbildung bei der offenen und der geschlossenen Erstarrung befaßt, hat der Verfasser schon vor 20 Jahren auf diese wichtigen Umstände hingewiesen. Unter offener Erstarrung ist hierbei eine Erstarrung bei künstlich flüssig gehaltenem Aufguß zu verstehen, bei welcher der volle Luftdruck auf das Innere des erstarrenden Stahlstückes einwirken kann. Unter geschlossener Erstarrung versteht man jene, bei welcher die Erstarrung im Inneren des Stückes unter einer bereits erstarrten Decke oder Oberfläche vor sich geht, in welchem Falle die Wirkung der Atmosphäre auf das Blockinnere nicht mehr möglich ist. Es kann vielmehr zur Entstehung eines Unterdruckes im Inneren der erstarrenden Stücke kommen. Wie Abb. 10a zeigt, bildet sich bei der offenen Erstarrung ein offener Makrolunker aus. Bei der geschlossenen Erstarrung,

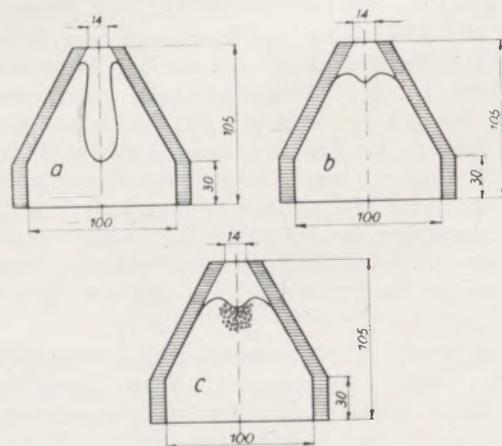


Abb. 9

Kegelstumpflunkerproben nach Tatur

die künstlich durch eine Abkühlung des Kopfes oder Aufgusses mit Wasser herbeigeführt wird, entsteht ein in Lunkerblasen und Hohlräume aufgeteilter Lunker (Abb. 10b).

Neben dem verteilten Lunker können im Inneren des Stückes auch Mikrolunker, Kristallücken und Erstarrungshohlräume auftreten. Diese sind immer ein Zeichen, daß nicht genug warmer und flüssiger Stahl vorhanden war, um die durch die Erstarrung entstehenden Schrumpfungshohlräume aufzufüllen.



Abb. 10a

Offene Erstarrung, Makrolunker



Abb. 10b

Geschlossene Erstarrung, Lunkerblasen und Hohlräume

Solche Mikrolunker und Kristallücken können besonders dann in Sandgüssen auftreten, wenn aus der Form Gase oder Feuchtigkeit in den flüssigen Stahl übergehen und bei beginnendem Unterdruck wieder austreten. Natürlich soll der Stahl gewisse Gas-mengen aufnehmen können, ohne sie wieder abzugeben. Es empfiehlt sich daher, diese Kontrolle auf die Lunkerneigung und Ausbildungsform des Lunkers nach Tatur auch bei Stahlguß durchzuführen, um die Empfindlichkeit des Stahles auf Druckänderungen zu prüfen.

Wenn man den Erstarrungsablauf im Kokillenguß mit dem in der Sandform vergleicht, so fällt — wie früher schon angeführt — als besonderer Unterschied auf, daß die Erstarrung in der Kokillenform viel schneller fortschreitet als in der Sandform. Dies führt nicht nur zu einer geringeren Erstarrungsgeschwindigkeit und einer längeren Erstarrungszeit. Die ganze Erstarrung spielt sich in Sandformen anders ab als in der Kokille. Der erste Unterschied äußert sich, wie erwähnt, in einer geringeren Schreckwirkung und einem Zurücktreten der Transkristallisation gegenüber dem Blockguß. Dies führt auch zu einem geringeren Temperaturgradienten. An Stelle des scharfen Temperaturabfalles tritt eine mehr gleichmäßige Temperaturverteilung, welche nur mehr geringe Temperaturunterschiede im flüssigen Stahl aufweist. Die Temperatur im flüssigen Stahl sinkt dann über den ganzen Querschnitt ziemlich gleichmäßig ab, was zur Folge hat, daß größere Bereiche, welche weit in das Innere des Stückes hineinreichen, gleichzeitig die Erstarrungstemperatur erreichen. Wenn auch jetzt noch, wie die Ergebnisse gezeigt haben, die Erstarrung von außen nach innen fortschreitet, so treten doch nach einer gewissen Zeit Verhältnisse ein, welche neben der von außen nach innen fortschreitenden Erstarrungsfront auch schon im flüssigen Stahl selbst Kristalle durch spontane Kristallisation entstehen lassen. Durch diese spontane Kristallisation kommt es im Inneren der noch flüssigen Schmelze zur Entstehung von Kristalldrüsen, wie sie auch schon bei der Erstarrung großer Schmiedeblocke beobachtet wurden. Durch diese örtliche spontane Kristallbildung tritt natürlich neben der durch die früher untersuchte fortschreitende Erstarrung entstehenden Volumsverminderung und Kontraktion auch im Inneren des flüssigen Stahles eine örtliche Schwindung und Erstarrungskontraktion auf, die gleichermaßen die Lunkerungsvorgänge und die Entstehung von Erstarrungshohlräumen in den Stahlgußstücken fördern kann. Bei der Herstellung von Stahlformguß ist daher noch mehr als beim Kokillenguß der möglichst vollkommenen Auffüllung der beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand bei der Erstarrung entstehenden Volumskontraktion große Beobachtung zu schenken. Neben der Wichtigkeit, daß hierfür genügend warmer und flüssiger Stahl zur Verfügung steht, spielt hierbei vor allem auch das Ausmaß des vorhandenen ferrostatischen Druckes eine entscheidende Rolle. Von der Größe dieses Druckes wird es abhängen, ob die zwischen den Dendriten und Einzelkristallen verbleibenden und entstehenden Hohlräume und Kanäle durch den flüssigen Stahl bei der

Lunkerbewegung vollständig aufgefüllt und geschlossen werden können.

Es gehört zur Kunst des Stahlgießers, daß er diesen besonderen Verhältnissen große Aufmerksamkeit widmet und — wenn notwendig — durch eine Verbreiterung der Verbindungsstege oder Anbringung geeigneter Zulaufkanäle für das Nachfließen an flüssigem Stahl nach den später erstarrenden größeren Querschnitten ausreichende Nachströmmöglichkeiten schafft und daß durch eine genügende Höhe des Aufgusses der ferrostatische Druck ausreicht, um den flüssigen Stahl an alle gefährdeten Stellen zu bringen. Wenn auf diese Weise ein dichtes und lunkerfreies Stahlgußstück hergestellt wird und jede Bildung von örtlichen Erstarrungs- und Lunkerhohlräumen vermieden ist, ist noch nicht die volle Gewähr gegeben, daß nicht doch noch kleine mikroskopische Schwachstellen und Kristalllücken an den Kristallkorngrenzen auftreten können. Solche Schwachstellen treten besonders auf, wenn diese Kristalllücken und kleinen Kristallerstarrungshohlräume trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nicht mehr mit flüssigem Stahl ausgefüllt worden sind, sondern durch geseigerte noch flüssige Mutterlauge und Restschmelze oder durch austretende Gase oder schließlich durch neu gebildete Restschlacken an den Korngrenzen erfüllt sind, die den kontinuierlichen Zusammenhang der Kristalle untereinander unterbrechen. Wie die praktische Erfahrung bei der Herstellung von Stahlgußstücken ergeben hat, können durch solche Schwachstellen an den Kristallkorngrenzen die Festigkeitseigenschaften von Stahlgußstücken sehr nachteilig beeinflußt werden. Die gleichen Erscheinungen sind auch aus der Herstellung großer Schmiedeblocke bekannt.

Ein besonders interessanter und lehrreicher Fall hat sich in der Praxis des Verfassers dadurch aufgeklärt, daß durch besonders niedrige Schmelzpunkte und ungenügende Haltbarkeit des verwendeten Ofenzustellungsmaterials leichtflüssige Schlackeneinschlüsse und Schlackenhäute an den Kristallkorngrenzen zur Abscheidung kamen, welche den Kristallzusammenhang sehr nachteilig schwächten. Hiedurch wurden die Festigkeitseigenschaften, insbesondere die Deh-

nungswerte, so ungünstig beeinflußt, daß sogar die in den Normen vorgeschriebenen Minimalwerte nicht mehr erreicht werden konnten.

Bei einer Stahlgußschmelze mit normaler chemischer Zusammensetzung von

0,18 — 0,20 % C,
0,70 — 0,80 % Mn und
0,30 — 0,35 % Si

wurden an Stelle der normalen Dehnungswerte $d_{10} = 21 - 26\%$ nur solche von 4 bis 6% erreicht. Im einzelnen wurden folgende Festigkeitswerte erreicht:

bei schlechten Schmelzen		bei guten Schmelzen nachher:	
F	d_{10}	F	d_{10}
45	6	45	26
47	5	48	24
44	4	48	21

In der ersten Rubrik sind die bei der Erschmelzung des Stahles in dem Hochfrequenztiegel mit einer Feldspatzustellung von zu geringer Feuerfestigkeit angeführt, in der zweiten Rubrik die Festigkeitswerte, welche in demselben Ofen bei Verwendung der üblichen Ofenwand aus feuerfestem Quarz geschmolzen wurden.

Wie ersichtlich, konnten hiedurch die ungünstigen Festigkeitswerte vollkommen vermieden werden.

Ähnliche Fälle sind auch bei Ausscheidung von hochschmelzenden Aluminiumoxyd- und Silikateinschlüssen an den Korngrenzen von Stahlgußstücken bekannt.

Um solche Schwachstellen und in der Folge ungünstige Festigkeitswerte bei unlegiertem und legiertem Stahlguß zu vermeiden, ist es erforderlich, den Lückenbildungen und Abscheidungen an den Kristallkorngrenzen große Aufmerksamkeit zu widmen und solche durch eine richtige Stahlqualität, Lunkerbewegung, Erstarrung und Kristallisation sowie Formtechnik zu vermeiden.

Zusammenfassung

Über den Ablauf der Erstarrungsvorgänge in den Kokillen vergossenen Stahlblöcken sind seit vielen Jahren Studien von verschiedenen Forschern gemacht und veröffentlicht worden. Die für das Fortschreiten der Erstarrung geltenden Gesetze können als bekannt angesehen werden. Ähnliche Versuche sind auch vom Verfasser gemacht worden. Über die Erstarrungsvorgänge beim Vergießen von Stahl in Sandformen liegen noch wenige Arbeiten vor. In der vorliegenden Untersuchung wurden ähnliche Versuche über die fortschreitende Erstarrung beim Vergießen von flüssigem Stahl in Sandformen durchgeführt und die Ergebnisse mit denen schon früher beim Vergießen von Stahl in Kokillen erhaltenen verglichen. Es ergibt sich, daß die Erstarrung des Stahles in Sandformen

grundsätzlich ähnlichen Gesetzen folgt, wie in den Kokillen. Die Erstarrung in Sand oder Masse geht jedoch viel langsamer vor sich und es dauert daher auch viel länger bis die Erstarrungsfront die Mitte erreicht hat und damit die Erstarrung beendet ist. Da auch die Erstarrungsgeschwindigkeit viel schneller beim Sandguß abfällt und bei viel niedrigeren Werten konstant bleibt, kommt es nur zu geringerer Transkristallisation. Bei der langsameren Erstarrung und Kristallisation kommt jedoch der örtlich nicht mehr gleichzeitig ablaufenden dendritischen Kristallausbildung bei der Erstarrung von Stahlgußstücken größere Bedeutung zu. Eine ausgeprägte Gußstruktur mit Bildung von Kristalllücken und Erstarrungshohlräumen kann unter besonderen Umständen entstehen.

Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende fallen bei Stählen mit größeren Erstarrungsintervallen nicht mehr zusammen.

Der Verfasser bespricht anschließend die Volumsveränderungen bei der Erstarrung und die Kontraktion des Stahles bei der Erstarrung und Abkühlung im flüssigen und festen Zustand, die zur Schwindung, Abhebung von der Form und zur Lunkerbildung führt. Zum Unterschied vom Blockguß spielt beim Sandguß die äußere Form des vergossenen Stückes und das wechselnde Verhältnis zwischen der Größe der Oberfläche und dem Querschnitt beziehungsweise Volumen des Formstückes eine große Rolle. Ferner die Unterschiede in der Erstarrungszeit bei dünnwandigen und dickwandigen Stücken sowie an Ecken und Kanten, denen der Stahlgießer durch verschiedene Maßnahmen Rechnung tragen muß. Durch richtige Wahl der Aufgüsse und Steiger und Zuläufe von flüssigem Stahl und richtige Anwendung von gewöhnlichen Lunkeriten und exothermischen Lunkerthermiten, wie Schmelzit müssen Lunker und Schwindungshohlräume im Inneren des Gußstückes vermieden und der Restlunker in den Aufgüssen konzentriert werden, um ein dichtes und vollkommen kompaktes Stück zu erzeugen. Es wird dann der

Vorgang der dynamischen Bewegung und Lunkerbewegung, der sich durch die Kontraktion ergibt, behandelt und die Kegelstumpflunkerprobe nach Tatur besprochen.

Der Verfasser berichtet anschließend über eigene Erfahrungen hinsichtlich der offenen und geschlossenen Erstarrung, die zu einer offenen oder verteilten Lunkerausbildung führen können und zur Bildung von Mikrolunkern, Kristallücken und Erstarrungshohlräumen im Innern des Stückes. Die Gefahr von Bildung von Unterdruck und Gasausscheidungen, sowie mikroskopischen Schwachstellen an den Kristallkorngrenzen mit Lücken und Seigerungen und Schlackeneinschlüssen wird besprochen, welche die Festigkeitseigenschaften von Stahlgußstücken nachteilig beeinflussen können. Ein praktischer Fall, wo eine Stahlgußschmelze normaler chemischer Zusammensetzung durch solche Schlackenabscheidungen an den Kristallgrenzen an Stelle der normalen Dehnungswerte von 21/26 0/0 nur solche von 4/6 0/0 im Gußstück aufwies, wird besprochen. Auf die Bedeutung von Lunkerung, Erstarrung, Kristallisation und Stahlqualität, sowie richtige Formtechnik wird verwiesen.

Summary

During many years investigations by numerous researchers regarding the process of solidification of steel ingots cast in ingot moulds were made and published. The regulations concerning the progress of solidification may be considered well known. Similar research work was also made by the author. However, there are few treatises dealing with the process of solidification of steel in sand moulds. In the present investigation similar experiments regarding the progressive solidification of liquid steel cast in sand moulds were carried out and the results were compared with those obtained previously, when teeming steel into ingot moulds. It is found, that the solidification of steel in sand moulds in principle follows similar laws, as in ingot moulds. However, the solidification in sand or loamy sand is considerably slower and it takes considerably more time, until the solidification face reaches the center, thereby completing solidification. Since the speed of solidification also decreases more rapidly when casting is done in sand moulds and remains constant at much lower levels, reduced transcrystallization only takes place. Together with slower solidification and crystallization the formation of dendritic crystals during the solidification of steel castings is of major importance, since the formation of dendritic crystals does not take place simultaneously with the process of solidification. A pronounced casting structure, accompanied by the formation of interstices between crystals and contraction cavities may develop under special conditions. The beginning and the end of solidification do not coincide any more in brands of steel with a larger interval of solidification.

This introduction is followed by a discussion of the variations of volume during solidification and cooling in liquid and solid phase, which lead to shrinkage, buckling away from the mould and contraction cavities. Contrary to the teeming of ingots, the shape of steel castings in sand moulds and the varying proportions between the amount of surface and the cross-section or the volume of the casting respectively play an important part. Furthermore, the difference in time of solidification of thin and heavy castings as well as in corners and on edges, to which the steel foundryman must counteract by various measures. By the correct type of risers and runners for the liquid steel, the proper application of ordinary anti-piping compounds and exothermic thermites — like e. g. Schmelzit — pipes and contraction cavities in the interior of the castings must be avoided and the rest pipe must be concentrated in the risers, in order to secure a perfectly sound casting. Subsequently the phenomenon of the dynamic movement and the movement of pipe caused by contraction are treated, and the truncated cone pipe test according to Tatur is discussed. In continuation the author reports about his own experience with „closed“ and „open“ solidification, which may lead to the formation of open or distributed shrink cavities, micro pipes, interstices between crystals and solidification cavities inside the casting. The danger of depressions and separation of gases, as well as microscopic zones of weakness at the grain boundaries with pores, segregations and slag inclusions is discussed, all of which could detrimentally influence the physical properties

of steel castings. An actual case is quoted, where a heat of steel for castings of normal chemical analysis had an elongation of only 4—6 % in the casting instead of 21—26 %, due to slag segregations at

the crystal boundaries. Reference is made to the importance of contraction cavities, solidification, crystallization and the brand of steel, as well as to the correct moulding practice.

Résumé

Depuis longtemps des recherches ont été faites et publiées sur l'écoulement du processus de solidification des lingots d'acier coulés dans des coquilles. Les lois régissant la solidification graduelle peuvent être considérées comme connues. L'auteur a fait également des études analogues concernant le processus de solidification au coulage de l'acier dans les moules en sable il en existe toutefois peu de études. Des essais semblables sur la solidification graduelle au coulage de l'acier en fusion dans des moules en sable ont été faits dans la présente étude; les résultats obtenus sont comparés avec ceux atteints auparavant au coulage de l'acier en coquilles. Il en résulte qu'en principe la solidification de l'acier en moules de sable s'effectue suivant des lois analogues que le refroidissement en coquilles. Toutefois l'acier en sable ou en masses refroidit plus lentement et par conséquent le front de la solidification s'avance moins rapidement vers le centre où le refroidissement se termine. Vu que la vitesse de solidification décroît plus rapidement dans des moules en sable et reste constante à des valeurs beaucoup plus basses, seulement une transcrystallisation réduite a lieu. En même temps avec la solidification plus lente et la cristallisation, la formation des cristaux dendritique pendant le refroidissement des pièces d'acier coulé est d'une grande importance étant donné que la formation des cristaux dendritiques n'a pas lieu simultanément avec le processus de solidification. Une structure marquée de coulage accompagnée par la formation d'interstices entre les cristaux et des cavités peut se développer à des conditions particulières. Le début et la fin de la solidification ne coïncidant plus aux aciers d'un intervalle de solidification plus grand.

L'auteur discute alors les changements de volume pendant la solidification ainsi que la contraction de l'acier dans la phase solide et en fusion provoquant

des retrait, séparation du moule et des cavités. A la différence du coulage en coquilles, la forme extérieure des pièces coulées dans des moules en sable et la proportion variante entre la grandeur de la surface et la section ou le volume de la pièce de fonte jouent un grand rôle. Le fondeur d'acier doit en outre tenir compte de la durée différente de solidification des moulages à parois mince et épaisse, des coins et des arêtes. En choisissant les types exacts des événements et des chenaux de coulée et en appliquant des couvertes exothermiques-antiretassures comme p. e. Schmelzit, des retassures et des cavités de retrait dans l'intérieur des moulages seront évitées. Afin d'obtenir des moulages denses et complètement compactes il faut concentrer le reste des retassures dans les événements. Le processus du mouvement dynamique et du mouvement de retrait causé par contraction est traité; l'essai du cône tronqué de retassure suivant Tatur est discuté. L'auteur résume ses expériences quant à la solidification ouverte et fermée pouvant causer une formation ouverte ou répartie de retassure et la formation de micro-retassure, lacunes de cristaux et cavités de solidification dans le moulage. On discute le danger de dépression et de séparation de gaz, d'endroits faibles microscopiques aux joints des grains cristallins avec des lacunes, ségrégations et inclusions de scories qui peuvent influencer défavorablement la résistance des pièces coulées en acier. On cite un cas pratique où la charge d'acier d'une composition chimique normale ne présentant qu'une elongation de 4 à 6 % dans la pièce coulée au lieu de 21 à 26 % due aux ségrégations de scorie aux limites cristallines. On souligne l'importance de la formation de retassures; la solidification, cristallisation, qualité d'acier et le moulage correcte.

Zur Zustellung von Elektroöfen für das Schmelzen nichteisenermetallischer Erze*)

Von H. L. Steyrleithner, Radenthein

(Beheizungsprinzip; allgemeine Beschreibung der gebräuchlichen Ofentypen; Arbeitsweise; Beanspruchung der Auskleidung; Wahl geeigneter feuerfester Baustoffe und zustellungstechnische Überlegungen; Hinweise für die Inbetriebnahme; Haltbarkeitsergebnisse.)

(Principle of heating; general description of the customary type of furnace; working method of the furnace; strain on the lining; selection of suitable refractory material and technical aspects involved in the application of refractory lining; reference to putting the furnace into operation; data concerning service life.)

(Principe de chauffage; description générale du type de four conventionnel; mode d'opération; sollicitation du garnissage; le choix des matériaux réfractaires appropriés et considérations concernant la construction; indications sur la mise en service; résultats de durées.)

Allgemeines

Stets sind wirtschaftliche Gründe maßgebend, wenn zur Verhüttung von Nichteisenmetallen, vor allem von Kupfer, Nickel, Kobalt und Blei, Elektroöfen Verwendung finden, welche zum raschen Niederschmelzen der meistens sulfidischen Erzbeschickung dienen und die Trennung von flüssigem Stein und Schlacke ermöglichen. Metallurgische Forderungen solcher Art lassen sich vorteilhaft in kontinuierlich betriebenen, drehstrombeheizten Öfen erreichen, in denen genügend hohe Temperaturen erzeugt werden können und bei geringen Energieverlusten gute Übertragung der Wärme auf den Möller erfolgt.

Heute arbeiten solche Elektroöfen fast ausnahmslos nach dem Prinzip der Widerstandserhitzung, wobei fast der gesamte zugeführte Strom innerhalb der flüssigen Schlackendecke — die verhältnismäßig niederen elektrischen Widerstand besitzt — in Joulesche Wärme umgewandelt wird. Da bei dieser Beheizungsart die höchsten Temperaturen zwischen den, in die elektrisch leitende Schlackenschicht etwa 200—250 mm eintauchenden Elektroden auftreten, erfolgt die Erwärmung des Schmelzgutes im Gegensatz zum Flammofen von innen nach außen. Durch das Temperaturgefälle zwischen örtlich überhitzten Schlackenpartien und den kälteren Stellen der Ofenwände kommt es zu einer Badbewegung, wobei die Wärme sowohl auf den Möller, wie auch auf die Ofenausmauerung durch Konvektion und Leitung übertragen wird. Den Heizeffekt unterstützen außerdem noch starke elektrodynamische Kräfte, welche den unmittelbar unter den Elektroden befindlichen flüssigen Stein zur strahlenförmigen Zirkulation von den Elektroden gegen den Boden und von da nach den Wänden zwingen. Die für die Prozeßführung notwendige Wärme kann entweder durch Änderung der Spannung oder durch Änderung der Eintauchtiefe der Elektroden geregelt werden.

Neben runden oder elliptischen Öfen älterer Bauart wird vielfach für die Verhüttung nichteisener

metallischer Erze aus schmelztechnischen Gründen, aber auch mit Rücksicht auf ofenbauliche und elektrische Belange der Ofentyp mit langgestreckter rechteckiger Herdfläche bevorzugt.

Moderne Öfen baut man heute für tägliche Erzdurchsätze von 300 bis zu 800 t mit lichten Herdabmessungen bis zu 28 m Länge und 7 m Breite, sowie für Leistungsaufnahmen bis zu 18.000 kVA. Je nach der Ofengröße ragen, in Reihe angeordnet, durch das Gewölbe in Abständen von 3,0—3,5 m meistens drei bis sechs stromzuführende Söderberg-Dauerelektroden mit Durchmessern von 1,0—1,3 m in den Herdraum.

Vom Drehstromnetz wird jedes Elektrodenpaar über einen Einphasen-Transformator gespeist, dessen Belastung durch stufenweise Regelung der Spannung von 100 bis 400 V entsprechend den Erfordernissen des Ofenganges verändert werden kann. Mit Hilfe dieser Regelmöglichkeit läßt sich u. a. die Beaufschlagung der Elektroden am Schlackenende des Ofens derart einstellen, daß in diesem Teil geringere Turbulenz auftritt, wodurch sich Metallverluste durch ruhige Abscheidung weitgehend verringern. Außerdem gestattet die auf dem Mittelstreifen der Herdfläche einstellbare hohe Temperatur die Führung genügend dünnflüssiger Schlacken von 800—1500 mm Stärke, welche auch ohne besondere Zuschläge metallarm anfallen.

Der Eintrag der meistens feuchten, feinkörnigen Beschickung erfolgt ohne wesentliche Staubentwicklung über Aufgabestutzen durch zahlreiche Öffnungen im Gewölbe entlang der Seitenwände, entweder kontinuierlich oder in festgelegten Zeitintervallen. In demselben Maß wie der Möller durch den Schmelzprozeß niedergeht, läßt man normalerweise Schlacke und Stein aus dem Ofen abfließen. Für das Ablassen der oftmals bis zu 1400 °C überhitzten Schlacke befinden sich an einer Stirn- oder Seitenwand mehrere offene Mauerschlitze, deren Schwellenhöhe dem gewünschten Badstand angepaßt werden können. Schlackenstiche sind manchmal ebenfalls gebräuchlich. Zur guten Trennung von metallreicher Schmelze und Schlacke liegen bei rechteckigen Öfen üblicherweise die Steinstiche mit Durchmessern von 20 bis zu

*) Vorgetragen anlässlich der Tagung österreichischer Metallhüttenleute am 6. März 1959 an der Montanistischen Hochschule in Leoben.

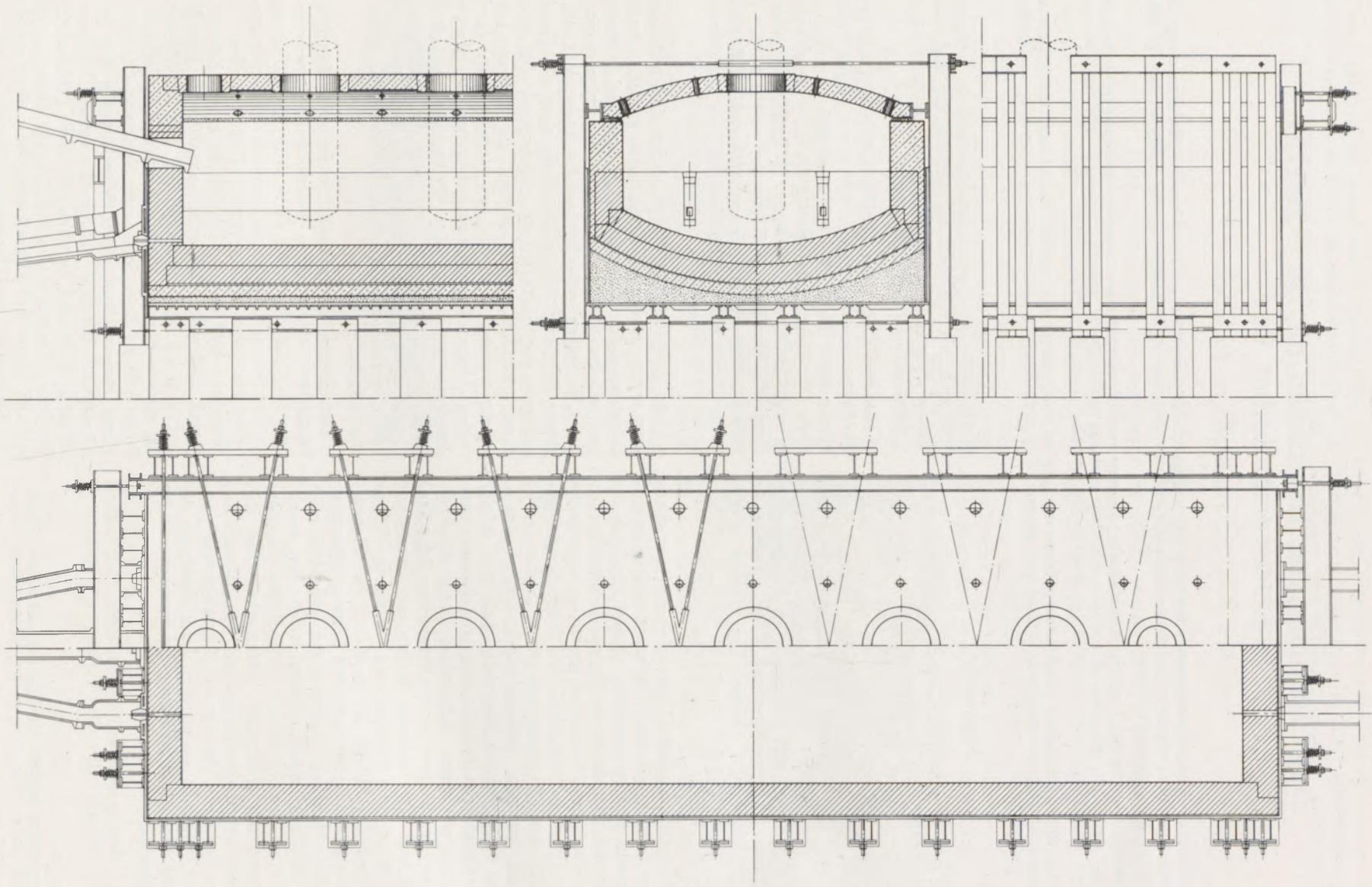


Abb. 1
Zustellung eines Elektro-Erzschnelzofens

75 mm an der, den Schlackenschlitzen gegenüberliegenden Stirnwand. Der stets schlackenbedeckte Spiegel des 1100—1300 °C heißen Metalls wird durch periodische Abstiche, je nach Ofengröße, in einer Höhe zwischen 400 und 800 mm gehalten. Ein genügend tiefer Metallsumpf schützt die obere Bodenlage des blanken Steinherdes vor Beschädigung durch Überhitzung und Erosion elektrodynamischer Wirbelung.

Feuerfeste Baustoffe

Vorstehende Betrachtungen lassen bereits erkennen, daß die feuerfeste Auskleidung derartiger Erzschnmelzöfen einer Vielzahl von Einflüssen und Verschleißbeanspruchungen ausgesetzt ist, wie vor allem: chemischen Angriffen; Infiltration; Erosion; hohen Temperaturen und möglicherweise auch Temperaturwechsel.

Für den Bau des wichtigsten Ofenteiles, des Schmelzgefäßes, haben sich gebrannte, handelsübliche, durch Wahl geeigneter Körnung raumbeständige, besonders dichte und feste Magnesitsteine hervorragend bewährt. Als ungefähre, kennzeichnende Eigenschaftsmerkmale eines derartigen Magnesitsteines wären u. a. anzuführen:

1. Chemische Analyse:

SiO ₂	unter	2,0 %
Fe ₂ O ₃	etwa	8,0 %
Al ₂ O ₃	etwa	1,0 %
CaO	unter	3,0 %
MgO	unter	86,0 %

Diese Zusammensetzung gibt lediglich Richtwerte an.

- Raumgewicht: etwa 3,1 kg/dm³.
- Kaltdruckfestigkeit: über 800 kg/cm².
- Druckfeuerbeständigkeit: (DIN 1064) bis zu 1750 °C.
- Scheinbare Porosität: möglichst unter 16 %.

Diese Steinqualität widersteht zufolge ihrer chemischen Zusammensetzung sowie ihres mineralogischen Aufbaues dem Angriff von Schmelzen, darüber hinaus besitzt sie durch ihre Dichte und Härte ausreichende Festigkeit gegen mechanischen Verschleiß.

Das Verhalten dieser Steinsorte ist in vielen Fällen besser, als die früher für den gleichen Zweck vorgeschlagenen und verwendeten temperaturwechselbeständigen Spezialmagnesitsteine. In langer Betriebsdauer läßt es sich allerdings nicht verhindern, daß auch derartig dichte Magnesitsteine von geschmolzenen Massen allmählich infiltriert werden. Es kommt dadurch zu einer Veränderung des ursprünglichen Steingefüges, welche jedoch so lange nicht gefährlich ist, als kein Temperaturwechsel und keine korrodierenden Lösungsvorgänge eintreten. Silika hingegen ist aus metallurgischen Gründen, so z. B. wegen der Schlackenführung, als Baustoff für den Herd weniger geeignet; ebenso scheidet die Verwendung üblicher Schamottequalitäten aus. Beide Steinsorten sind über-

dies kaum widerstandsfähig gegen Korrosionseinwirkung flüssiger Metall- und Schlackenphasen.

Richtunggebende Hinweise zur Feststellung der Brauchbarkeit von Zustellungsmaterialien für Herde von Metallschnmelzöfen lassen sich aus den bereits hinlänglich bekannten Verschlackungsversuchen gewinnen. Hierbei wird Schlacke bzw. Metall in Prüftiegeln oder auf Zylindern aus der zu untersuchenden Steinsorte sowohl in oxydierender als auch in reduzierender Atmosphäre geschmolzen und mehrere Stunden lang bei Verwendungstemperatur einwirken gelassen. Am erkalteten durchgesägten Tiegel und am Zustand des Zylinders kann dann an den durchtränkten Steinpartien die Verschlackungsbeständigkeit, d. i. der Widerstand gegen chemische Angriffe, durch Messung der Stärke der Auswaschungen bzw. der Eindringtiefe beurteilt werden.

Die Einwirkung einer aggressiven Schlacke mit ungefähr folgender Analyse:

37,25 % SiO₂; 44,50 % FeO; 4,94 % Al₂O₃; MnO-Spuren; Cr₂O₃ 0,09 %; CaO 6,77 %; MgO 1,33 %; Na₂O 0,60 %; K₂O 0,10 %; S 1,26 %; P₂O₅ 0,07 %; CoO 0,56 %; Glühzunahme + 6,18 %

auf Silika- und Schamottesteine veranschaulichen nachstehende typische Verschleißbilder von Verschlackungsversuchen.

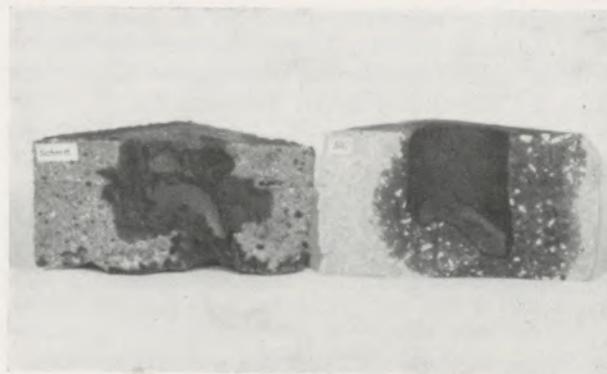


Abb. 2

Tiegelproben von Silika- und Schamottesteinen

Die bekannte Tatsache, daß Schlacken, die in größeren Mengen FeO oder CaO enthalten, in Betriebshitze besonders leicht an der unmittelbaren Berührstelle mit Schamotte- und Silikamassen unter Bildung dünnflüssiger eutektischer Schmelzen reagieren, ist hier abermals ersichtlich.

Dagegen steift bei Verwendung von hochbasischem, also magnesitischem Steinmaterial das aus der Tiegelwand in Lösung gegangene MgO die Schlacke örtlich ab, wodurch der Angriff und die Infiltration bedeutend schwächer sind. Das Resultat unter gleichen Bedingungen mit vorerwähnter Schlacke geprüfter Proben aus basischen Steinen veranschaulicht Abb. 3.

Zustellung

Schon bei Planung der Ofenausmauerung ist es unerlässlich, besonders für die Bemessung der Herdstärke den Wärmedurchgang mit dem mutmaßlichen Temperaturverlauf in den einzelnen Schichten zu ermitteln, wofür u. a. die möglichst genaue Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit nötig ist.

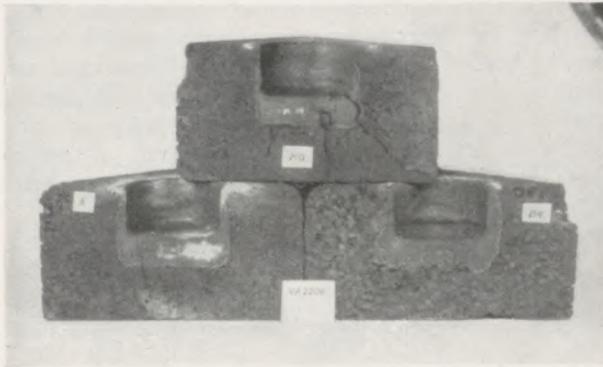


Abb. 3
Tiegelproben aus basischen Steinen

In diesem Zusammenhang sei in Abb. 4 das allgemein bekannte Diagramm der Wärmeleitfähigkeit verschiedener feuerfester Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur angeführt und hingewiesen, daß Magnesitsteine zum Unterschied von den meisten anderen Ofenbaustoffen mit steigender Temperatur fallende Wärmeleitfähigkeit besitzen.

Von Sonderfällen abgesehen, hat sich auf Grund der Betriebserfahrung nunmehr eine Art Standardausmauerung eingeführt und bewährt, die unter Berücksichtigung neuerer Erkenntnisse als allgemeines Zustellungsbeispiel großer, moderner Öfen mit rechteckigem Grundriß ungefähr folgend beschrieben werden kann:

Der Herd

Von Betonpfeilern oder Rippen getragen, ruht auf Gußplatten bzw. in einer geschweißten Stahlblechwanne das etwa 800—1000 mm starke Herdmauerwerk, welches immer aus mehreren Lagen feuerfester Materialien besteht. Durch die freistehende Bauweise ist der Boden des Ofengefäßes von außen zugänglich und von kühlender Luft bestrichen. Bei Verschleiß des Sohlenmauerwerks kann zur Verlängerung der Haltbarkeit und zur Verhütung von Durchbrüchen nötigenfalls zeitweise eine intensivere Kühlung mittels Preßluft, oder durch Wasserberieselung angebracht werden. Im Bereich der Fundamente ist es zweckmäßig, den Ofen in ein, mit Schamottesteinen ausgemauertes flaches, durch Zwischenmauern unterteiltes Becken zu stellen, um im Falle eines Undichtwerdens des Herdes auslaufende Schmelze aufzufangen, wo sie in transportable Masseln erstarrt.

Nach älterer Methode wurde auf den Gußplattenbelag der Bodenwanne der formgebende Unterbau für

den gewölbten Herd aus armiertem Beton hergestellt, der aber bei übermäßiger Hitzeeinwirkung gefährlichen Zerstörungen ausgesetzt war. Deshalb ist man neuerdings dazu übergegangen, diese Unterlage nach einer Schablone aus einer hydraulisch abbindenden, hochfeuerfesten Chromerz-Magnesitmasse monolytisch zu stampfen. Ein derartig ausgeführter Sockel, dessen Stärke an der schwächsten Stelle ungefähr noch 200 mm betragen soll, erweist sich widerstandsfähig gegen Schmelzen, wodurch in dieser Schicht bei einem Versagen der Bodenausmauerung ein Durchbruch zum Stehen kommen muß. Die Verwendung magnesitischer Stampfmassen für den Unterherd erübrigt auch den sonst üblichen Bau von massiven Schamottesteinfundamenten, die häufig an den Ofenlängswänden einen schädigenden Wärmestau verursachen.

Die eigentliche Zustellung des Herdes mit meistens zwei, etwa je 300—450 mm hohen, übereinanderliegenden Magnesitsteinscharen als sogenannte Verschleiß- und Dauerfutter, kann nach ungefähr folgenden Richtlinien vorgenommen werden:

Zur Verminderung der Wärmeverluste ist zumindest die gesamte Bodenfläche der stählernen Herdwanne mit etwa 10 mm Asbestpappe zu bedecken, über die dann noch als weitere Isolierung, eine oder zwei Rollschichten Schamottesteine guter Qualität mit versetzter Fugenanordnung vermauert werden.

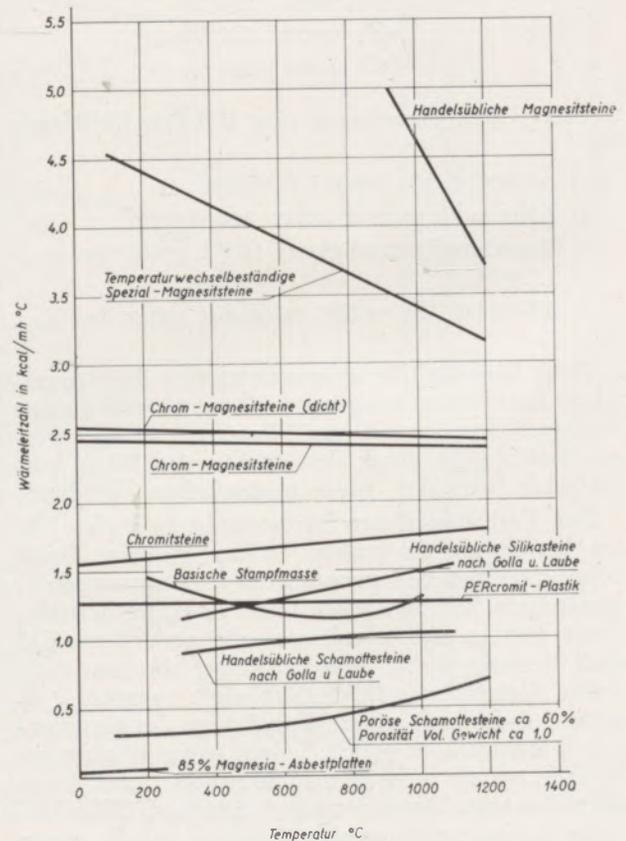


Abb. 4

Wärmeleitfähigkeiten verschiedener feuerfester Baustoffe

Nach genügender Trocknung der Dämmschichten erfolgt das Einbringen der gestampften Herdform. Auf diesen abermals gut ausgetrockneten Herdunterbau wird zuerst eine ungefähr 10 mm starke Lage aus mit Wasserglas befeuchtetem Magnesitmehl aufgebracht, die einerseits zur Bettung der Steine des Dauerfutters dient, andererseits als Gleitschicht gewisse Dehnungsbewegungen zuläßt. Darüber hinaus wäre noch, entsprechend dem Arbeitsfortschritt des nun folgenden Einbaues der ersten Steinschicht, das Auflegen von 0,5 mm starken Schwarzblechtafeln zu empfehlen. Diese metallische Zwischenschicht erleichtert durch Verminderung der Reibung Verschiebungen der benachbarten feuerfesten Lagen während des Anheizens. In den Temperaturen des späteren Betriebes verzundert dann das Blech und ergibt durch Reaktion mit dem MgO des basischen Materials gute Bindung in der Trennfuge.

Sodann wird an der tiefsten Stelle des Gewölbebogens mit der Verlegung, der gegen ein Aufschwimmen genügend keilig bemessenen Magnesit-Ganzwölber begonnen. Um gute Metaldichtheit und Festigkeit dieser Sohlenschicht zu erreichen, hat der vorzugsweise trockene Einbau der Formsteine im Verband mit durchlaufenden Fugen in Ofenlängsrichtung zu erfolgen. Es ist angezeigt, das Setzen der Steine von Ofenmitte ausgehend, gestaffelt nach den Ofenlängsseiten vorzunehmen, wo die Widerlager mit Mörtel vermauert werden. Erst nach vollständiger Fertigstellung der Steinlage sind alle offenen Fugen, — ausgenommen die Dehnfugen — durch Einkehren und Einklopfen von trockenem Magnesitmehl sorgfältig zu dichten. Obwohl möglichst dichter Einbau

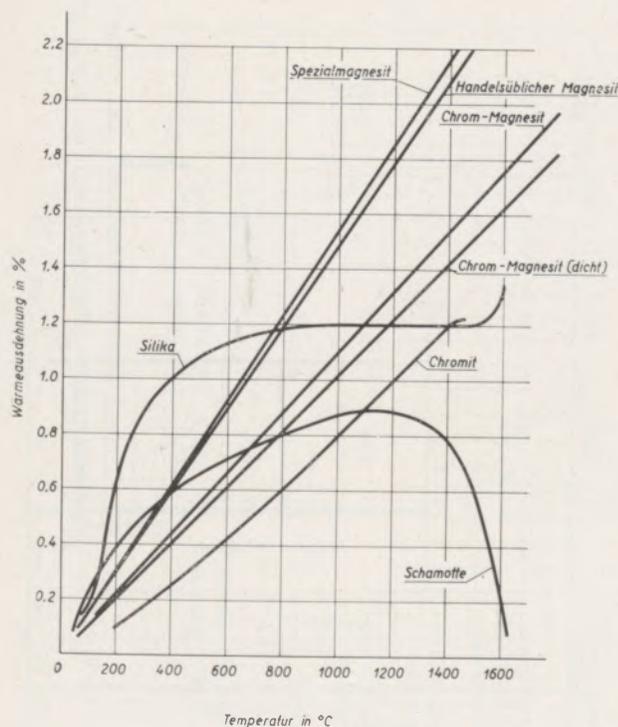


Abb. 5

Wärmeausdehnung feuerfester Steine

angestrebt werden muß, erfordert das großflächige Mauerwerk eine fachgemäße Anordnung von Dehnfugen, zu deren Bestimmung und richtigen Bemessung die genaue Kenntnis des Temperaturverhaltens, wie auch der Ausdehnungskoeffizienten der zur Verwendung gelangenden Steinsorten und der Fugenbaustoffe notwendig sind. Hierzu gibt Abb. 5 im bekannten Schaubild Aufschluß über die Wärmeausdehnung verschiedener feuerfester Steine in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zu geringe Dehnungsmöglichkeit würde durch Spannungen nicht nur zur Beschädigung der feuerfesten Auskleidung führen, sondern sich auch nachteilig auf die Ofenarmierung auswirken; zu groß bemessene Fugen hingegen bilden stets kritische Stellen für Durchbrüche.

Gemauerte Herde dehnen sich erfahrungsgemäß von der tiefsten Stelle des verkehrten Gewölbes nach den Seiten ziemlich gleichmäßig, weshalb der Wärmeausdehnung in der Weise Rechnung zu tragen ist, daß die in der Ofenlängs- und Querrichtung in regelmäßigen Abständen aufgeteilten Dehnfugen etwa nur 50 % der Gesamtausdehnung kompensieren. Beim Anheizen wird hierdurch ein vollständiges Schließen sämtlicher Fugen erreicht, während die andere Hälfte der ermittelten Dehnung von den gefederten Ankern der Armierung aufgenommen werden muß.

In einem speziellen Fall wurde z. B. unter Berücksichtigung vorerwählter allgemeiner Richtlinien, sowie des Verhaltens einer für die Herstellung des Bodens bewährten Magnesitsteinsorte die Aussparung von Dehnfugen mittels 4 mm starker Wellpappeinlagen vorgenommen, die im Dauerfutter sowohl in Längs- als auch in der Querrichtung eine Dehnung von max. 0,75 % der lichten Herdabmessungen zuließen.

Über das Dauerfutter — also auf die untere Steinschar — kommen sodann zum eventuellen Ausgleich von Unebenheiten nur einige Millimeter Magnesitmehl und ebenfalls eine Schwarzblech-Gleitlage, auf welche die obere, unmittelbar mit der Schmelze in Berührung stehende Verschleiß- oder Arbeitsschicht, in gleicher Weise wie bereits vorstehend beschrieben, verlegt wird. Von größter Bedeutung für die Stabilität eines Bodens ist eine ausreichend große Keiligkeit der zum Einbau gelangenden Ganzwölber. Die Böden müssen daher mit entsprechend kleinem Radius ausgeführt werden. Ist es nötig, mit einigen wenigen Rechtecksteinen ein Überwölben der Steine, bedingt durch Maßungenauigkeiten, auszugleichen, dürfen diese nur im Widerlagerbereich eingebaut werden. Unsachgemäßer Einbau der Steine im Boden kann zu einem teilweisen Aufschwimmen und in weiterer Folge zur völligen Zerstörung führen. Entlang der Längswände sind die Widerlagersteine mit Mörtel so zu versetzen, daß an der Verschneidung am Wandfuß keine durchgehende Fuge zum Widerlager des darunter liegenden Dauerfutters entsteht (Abb. 6).

Ferner gewährleistet die versetzte Anordnung der Stöße beider Bodenscharen gegen die Stirnwände auch an diesen Stellen die erforderliche Dichtheit (Abb. 7).

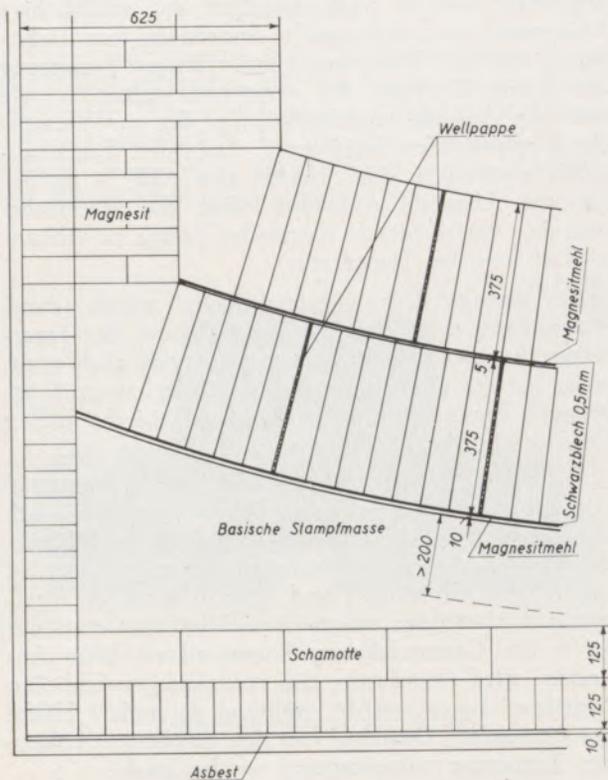


Abb. 6

Verlegungsskizze der Widerlager

Das Mauerwerk in den Ofenecken ist, um Ribbildung zu vermeiden, im Verband zu bauen.

Einen gewissen Schutz der Sohle bilden öfters Ablagerungen von Magnetit, der stets mit der reichen Konverterschlacke in den Ofen eingebracht wird und die Trennung von Stein und Schlacke erschwert. Ausbesserungen des banken Steinherdes während des Betriebes mittels Flickmassen und dgl. sind nicht durchführbar.

Im vorher erwähnten praktischen Ausführungsbeispiel wurden entsprechend den höheren Temperaturen, denen die obere Bodenschar ausgesetzt ist, Dehnfugen mit 4 mm Wellpappeinlagen im Gesamtausmaß von max. 0,9 % der lichten Herdmaße in regelmäßigen Abständen angeordnet und durch diese Maßnahme die erforderliche Metaldichtheit erreicht.

Zur Vervollständigung vorstehender Angaben sind Daten einiger ausgeführter basischer Herdzustellungen großer Öfen zusammengestellt (Tab. 1).

Die Ofenwände

In elektrischen Erzschmelzöfen ist das Zustellungsmaterial der Herdwände unterhalb des Badstandes weniger thermisch beansprucht, als durch die Schmelz- und Schlackenführung chemischen Angriffen ausgesetzt, wozu noch die zerstörende Wirkung durch Erosion kommt. Deshalb finden die gleichen feuerfesten Baustoffe wie für die Sohle auch in dieser Ofenpartie Verwendung.

Ebenso werden die beiden Stirnwände in der Umgebung der Stein- und Schlackenstiche, sowie an der Eingußöffnung für die Konverterschlacke basisch zugestellt, an welchen Stellen wegen der stärkeren Beanspruchung der Einbau von Magnesitsteinen in voller Mauerstärke notwendig ist. Stirn- und Seitenwände — vielfach einschließlich der Hintermauerung bis zu 750 mm stark — stößt man satt an die Ofenarmierung bzw. an die Kühlkasten. Feuerseitig sind jedoch auch hier im Streckerverband Dehnfugen mit Wellpappeinlagen im Gesamtausmaß von etwa 0,7 % der inneren Wandlänge vorzusehen. Das dahinterliegende basische Mauerwerk und die, wegen der verschiedenen Dehnung durch eine Schnittfuge getrennt aufzuführende Schamotteisolierung werden mit der zugehörigen Mörtelsorte so dicht als möglich verlegt.

Besonders hoch beansprucht sind auch die Stichlochsteine, welche zur Verhinderung der starken Auswaschungen in wassergekühlte Fassungen auswechselbar eingesetzt werden. Solche Lochsteine mit Bohrungen von 25—75 mm ϕ bewährten sich, je nach dem zu verhüttenden Metall, außer in der dichten Spezialmagnesitqualität, aus elektrisch geschmolzenem Magnesit und in Sonderfällen aus Graphit, durch befriedigende Haltbarkeit.

Über dem Schlacken höchststand sind die Wände der heißen Schmelzzone fast zur Gänze von den Böschungskegeln der Charge bedeckt, weshalb im oberen Teil der Wände meistens mit einer guten Schamottequalität das Auslangen gefunden wird, die bei feuchtem Eintrag überdies noch gegen eventuelle Hydratation unempfindlich ist. Im Schamottemauerwerk sind keine Dehnungsfugen anzuordnen.

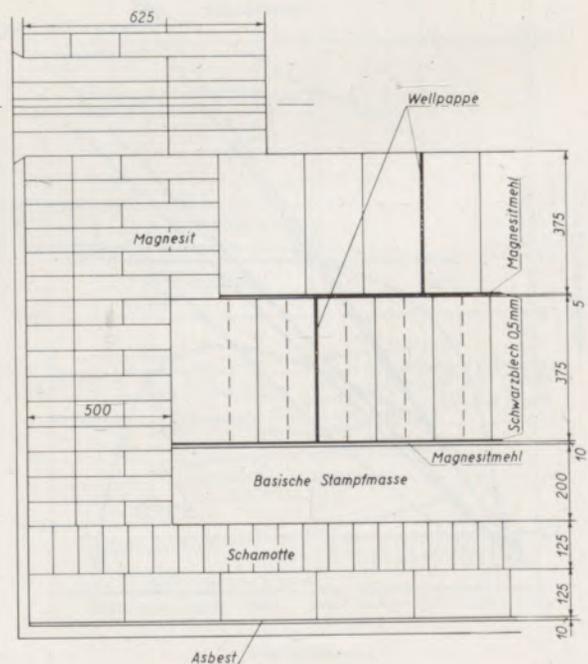


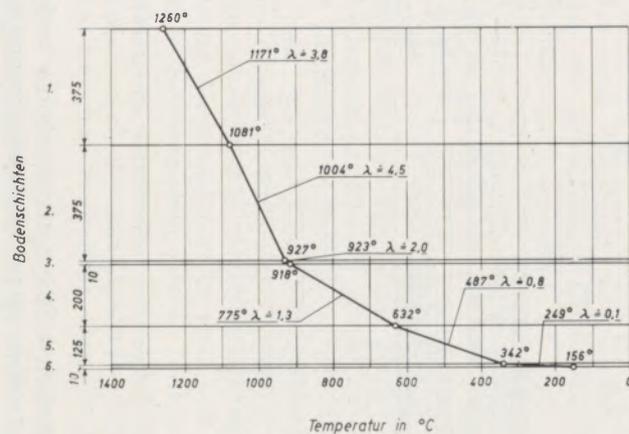
Abb. 7

Mauerwerksskizze der Verbindung zwischen Herd und Stirnwand

Tabelle 1

Errechnete Temperaturverhältnisse im neuen Bodenmauerwerk verschiedener Stärke von Elektro-Erzschmelzöfen mit basischer Zustellung, bei Zugrundelegung einer mittleren Badtemperatur von 1260°C.

Feuerfestes Material der einzelnen Schichten	Schicht- stärke	Mittlere Schichttemp.	Wärme- leitzahl λ	Fugentemp.	Schicht- stärke	Mittlere Schichttemp.	Wärme- leitzahl λ	Fugentemp.	Schicht- stärke	Mittlere Schichttemp.	Wärme- leitzahl λ	Fugentemp.
	mm	°C	kcal/m,h,°C	°C	mm	°C	kcal/m,h,°C	°C	mm	°C	kcal m,h,°C	°C
Schmelze		1260		1260		1260		1260		1260		1260
1. Gebrannte Magnesitsteine	300	1182	3.7	1104	375	1171	3.8	1081	450	1157	3.9	1053
2. Gebrannte Magnesitsteine	300	1039	4.4	913	375	1004	4.5	927	450	967	4.8	880
3. Magnesitmehl, befeuchtet mit Wasserglas	10	968	1.9	963	10	923	2.0	918	10	876	2.0	871
4. PERcromit- Feuerbeton	200	812	1.27	661	200	775	1.3	632	200	729	1.3	587
5. Schamottesteine	125	511	0.8	361	125	487	0.8	342	125	447	0.78	307
6. Asbestpappe	10	265	0.1	169	10	249	0.1	156	10	217	0.1	127



Das Ofengewölbe

Da aus Elektroerzschmelzöfen aus Beschickung und Schmelze neben Wasserdampf nur geringe Mengen von Reaktionsgasen entweichen und die Strahlung der flüssigen Schlackenoberfläche gegen das Gewölbe fast zur Gänze vom Möller abgeschirmt wird, ist die Temperatur im Ofenraum verhältnismäßig niedrig. Die Abgase verlassen, durch am Gewölbe aufgesetzte unausgemauerte Abzugstutzen den Ofen mit Temperaturen zwischen 400 und 600 °C. Wenn also nicht metallurgische Gründe — wie dies z. B. bei der Verhüttung von Blei der Fall ist, — die Verwendung

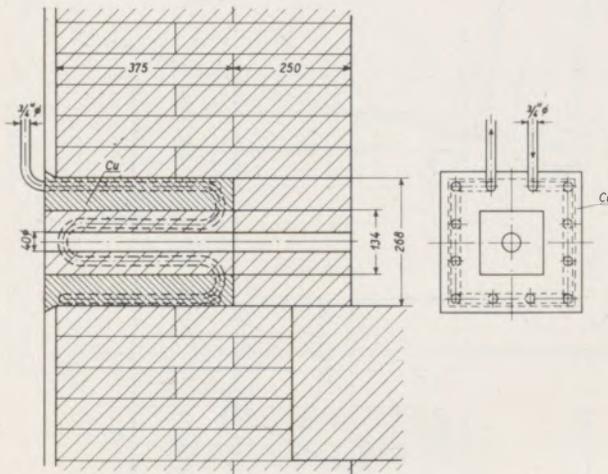


Abb. 8

Skizze eines Stichlochsteines samt Fassung

von basischem Steinmaterial geboten erscheinen lassen, genügen meist, je nach Spannweite, 300—400 mm starke Schamottesteine mit guter Kaltdruckfestigkeit für die einfache Gewölbebauart. Derartige Stichbogengewölbe werden gewöhnlich zwischen Widerlagerträger auf einem Lehrgerüst in mehreren größeren Teilstücken verlegt, die durch transversale Expansionsfugen von insgesamt etwa 0,3 % der Gesamtlänge voneinander zu trennen sind. Außerdem muß noch genügend freies Spiel für die Dehnung um die Elektroden vorhanden sein, damit diese im Betrieb nicht klemmen. Im Hinblick auf die meist zahlreichen Öffnungen für Elektroden, Gasabzüge und Beschickung, deren Form und Lage möglichst genau beibehalten werden sollen, ist es zweckmäßig, das Ofengewölbe von den Wänden unabhängig zu machen. Dies wird erreicht durch Anordnung aufgehängter Widerlagerprofile, unter denen ein ungefähr 50 mm betragender Spalt zwischen Gewölbe und Wänden offen bleibt, in welchen das Wandmauerwerk während des Anheizens ungehindert hineinwachsen kann.

Gewölbe großer Öfen werden, wegen der vielen kompliziert herzustellenden Öffnungen, im allgemeinen ziemlich flach, d. h. mit geringem Stich gebaut, weshalb man, um ein Durchsacken oder ein Herausfallen von Steinen zu vermeiden, verschiedentlich zu Hängekonstruktionen übergegangen ist. Be-

sonders an Öfen, wo der metallurgische Prozeß eine vollständig basische Zustellung erfordert, werden wegen ihrer Vorteile neuerdings basische Hängedecken aufgelegt, womit sich u. a. rascher Einbau ohne Lehrgerüst, leichte Reparaturmöglichkeit, Verlängerung der Haltbarkeit, sowie durch Verringerung der Steinformate vereinfachte Lagerhaltung erreichen lassen.

Inbetriebnahme

Vor dem Anheizen breitet man üblicherweise zum Schutz der Bodenausmauerung und als ersten Schlackenbildner auf die Ofensole eine gleichmäßig dicke Lage gebrochener Konverterschlacke, auf die eine durch Eisenabfälle leitend gemachte Koksdecke kommt. Ferner werden für das langsame Einbrennen der neuen Söderberg-Elektroden unter dieselben weite koksgefüllte Eisenblechzylinder gestellt, die untereinander metallisch so verbunden werden, daß je ein Elektrodenpaar für den Stromdurchgang einen Einphasenofen bildet.

Besondere Sorgfalt ist auf das Anwärmen des Ofens zu verwenden, wobei möglichst gleichmäßige und langsame Temperatursteigerung angestrebt werden muß, die zur Kontrolle mittels, im Mauerwerk an verschiedenen Stellen eingebauter Thermolemente gemessen und an einem Schreibgerät laufend registriert wird. Zu empfehlen wäre das Anwärmen mittels mehrerer Ölbrenner, weil dieselben an verschiedenen Schauöffnungen so angeordnet werden können, daß sich durch ihre Verteilung und leichte Regelbarkeit, der Ofenraum nahezu gleichmäßig beheizen läßt. Die Gesamtanheizzeit soll erfahrungsgemäß etwa 14 Tage betragen, wovon gewöhnlich 6 Tage für das Anwärmen mit Öl bis rund 600 °C anzusetzen wären und die restlichen 8 Tage zum weiteren Aufheizen mittels Strom zur Verfügung stehen. Dabei ist die Belastung bis zur Erreichung der erforderlichen Betriebstemperatur von ungefähr 1350 °C allmählich so zu steigern, daß die durchschnittliche Temperaturzunahme etwa 4 °C/h beträgt. Unvorsichtiges, zu rasches Anheizen mittels Strom kann bei der langgestreckten Ofenbauart leicht zu örtlichen Überhitzungen des Bodens im Bereich der Elektroden führen, wodurch es bei dem noch seichten Bad zu Beschädigungen der Herdausmauerung kommen kann.

Da es besonders während der Inbetriebnahme wichtig ist, die von der Wärmedehnung hervorgerufenen Kräfte und Bewegungen des Mauerwerks durch geeignete Maßnahmen zu beherrschen, sei hierfür eine einfache und bewährte amerikanische Methode zur Behandlung der Anker an großen Öfen mit rechteckigem Grundriß wiedergegeben. Nach dieser Vorschrift sind vor dem Anheizen die zylindrischen 20—25-t-Torsionsfedern sämtlicher unter dem Herd angeordneter Queranker so stark anzuspinnen, daß bei jeder Feder nur noch zwischen zwei ihrer Windungen je ein Spalt von ungefähr 1 mm vorhanden ist. Diese einmal eingestellte Feder- spannung ist während der ganzen Zeit des Aufheizens konstant zu halten, d. h. die betreffenden Federn müssen, entsprechend der Wärmedehnung des Mauerwerks, ständig auf das ursprüngliche Maß der

beiden Zwischenräume nachgelassen werden. An den unteren Längsankern hingegen sind die stirnwandseitigen Federn, — der großen Ankerlänge wegen — auf einen höheren Druck einzustellen, und zwar derart, daß an jeder Feder nur an einer Windung ein Zwischenraum von etwa 1 mm Breite offen bleibt. Auch diese Ankerfedern müssen während der Inbetriebnahme durch laufendes Entspannen auf dem einmal festgelegten konstanten Spalt gehalten werden. Sobald der Ofen auf Schmelztemperatur ist, also dann, wenn sich am Boden bereits ein flüssiger Schlackensumpf gebildet hat, sollen sämtliche Ankerfedern fest zugezogen werden, da sich unter dem kühlenden Einfluß der, von nun an kontinuierlich eingetragenen, kalten Beschickung das Herdmauerwerk wieder etwas zusammenzieht. Erst wenn sich nach etwa 10 Betriebstagen allmählich ein gewisses Temperaturgleichgewicht eingestellt hat und es zu keinerlei Bewegungen durch die Wärmedehnung mehr gekommen ist, entfällt das täglich erforderliche Nachziehen der Ankerfedern. Trotzdem ist es aber empfehlenswert, auch noch während der Ofenreise gelegentliche Kontrollen vorzunehmen und falls nötig, die Spannung der Anker zu regulieren. Durch die Beherrschung der Ankerkräfte in der Anheizperiode werden sich vorerst die richtig bemessenen und angeordneten Dehnfugen im Mauerwerk so schließen, daß es zu keiner schädlichen Druckbeanspruchung der feuerfesten Steine kommt. Allenfalls später auftretende Dehnungen, zufolge allmählichen Wachsens von metallinfiltrierter Auskleidung, müssen rechtzeitig durch vorsichtiges Nachlassen der Anker kompensiert werden, ohne dabei ein zu starkes Wandern der Ofenarmierung zuzulassen. Schamottegewölbe läßt man erfahrungsgemäß durch die Wärmedehnung im Scheitel sogar in mäßigen Grenzen steigen, um ein Durchsacken von Gewölbesteinen während des Betriebes zu verhindern. Noch etwa offen gebliebene Dehnfugen werden nachträglich mit dickem Mörtelbrei abdichtet.

Neuerdings armiert man auch schon derartig große Öfen, vollkommen starr; in diesem Falle sind jedoch durch besondere Konstruktionen der Herd und das Gewölbe elastisch-federnd eingespannt bzw. abgestützt.

Muß der Ofen auf längere Zeit außer Betrieb genommen werden, ist das Abkühlen mit möglichst langsamen, stetigem Temperaturintervall vorzunehmen, um größere Schrumpfrisse im Mauerwerk und ein Sinken des Gewölbescheitels zu vermeiden. Mit dem Abstellen sind daher sämtliche Anker so fest als möglich anzuspinnen.

Zusammenfassung

Es wird das Sondergebiet der Zustellung elektrisch beheizter Großraum-Schmelzöfen zur Verhüttung der Erze von Schwermetallen behandelt.

Einleitend geben eine kurze Beschreibung der hierfür benutzten Ofenbauart, sowie Hinweise zum Prinzip der angewandten Widerstandsbeheizung Aufschluß über den Betrieb und die daraus resultierenden Beanspruchungen der feuerfesten Auskleidung.

Haltbarkeiten

Ganz allgemein ist die Haltbarkeit einer vorstehend skizzierten basischen Ofenzustellung abhängig von der Art und Zusammensetzung der zu verschmelzenden Beschickung und der dadurch bedingten Betriebsweise, sowie natürlich auch von der Ofengröße und Belastung. Bislang liegen nur spärliche Angaben über Haltbarkeitsergebnisse vor, was nicht nur für die ausgestreifte Ofenkonstruktion, sondern besonders auch für die Zweckmäßigkeit der Anwendung basischen feuerfesten Auskleidungsmaterials spricht, welches oftmals jahrelangen ungestörten Betrieb ermöglicht.

Das Magnesitsteinmauerwerk des Herdes wird bei fachgemäßem Betrieb kaum nennenswert abgenutzt. Haltbarkeiten von 10 Jahren und darüber sind, manchmal bei nur geringfügigen Teilausbesserungen der Arbeitsschicht, keine Seltenheit.

Etwas stärkerem Verschleiß als die Sohle unterliegt meistens die Ausmauerung der Stirn- und Seitenwände im Bereich der Stiche und an der Berührungszone von metallreicher Schmelze mit der Schlacke, speziell dort, wo kein Schutz durch die Beschickung vorhanden ist. Obwohl gerade diese Stellen mittels Kühlelementen gekühlt werden können, erscheinen auch bei ständiger Temperaturkontrolle gelegentliche Wandstärkenmessungen angezeigt. Notwendige Reparaturstillstände zur Instandsetzung von ausgewaschenem Mauerwerk werden stets auch dazu benützt, das Badvolumen vermindernde Ansätze vorsichtig zu entfernen. Abgesehen von solch gelegentlichen Ausbesserungen geringen Ausmaßes hält der Großteil der basischen Herdwände ebenfalls jahrelang.

Die auswechselbaren Lochsteine der Stiche halten, je nach dem verwendeten feuerfesten Material, dem erschmolzenen Produkt, der durchgesetzten Menge und der Behandlung, in Magnesit-Sonderqualität oder Graphit etwa 20—50 Abstiche.

Die Schamottezustellung der Wände über dem Badhöchststand, sowie die Gewölbe bzw. Decken weisen bei ordnungsgemäßen, kontinuierlichem Betrieb des Ofens, in den meisten Fällen Haltbarkeiten von mehreren Jahren auf. Wo metallurgische Gründe es erforderten, haben basische, unabgestützte Stichbogengewölbe und neuerdings auch Hängedecken aus gebrannten Chrommagnesit- bzw. Magnesitchromsteinen, die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt.

Die richtungsweisenden Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen zur Ermittlung von geeignetem Zustellungsmaterial für den wichtigsten Ofenteil, das Schmelzgefäß, sind durch gute Haltbarkeiten der Praxis bestätigt worden. Es hat sich dabei eindeutig herausgestellt, daß Schamotte- und Silikasteine — abgesehen von ihrer oftmals zu geringen Feuerfestigkeit — sich schon zufolge ihres chemischen Charak-

ters im blanken Herdraummauerwerk zu wenig widerstandsfähig gegen Metall- und Schlackenschmelzen erwiesen haben. Hervorragend hingegen bewährten sich im Herd bis zur Zone des höchsten Schlackenstandes, ihrer basischen und sonstigen Eigenschaften wegen, besonders dichte Magnesitsteine. Mit dieser Feststellung finden, zunächst allgemein, die Grundlagen für die Bemessung der Mauerwerksstärke des Herdes Erwähnung, worauf im besonderen auf die Zustellungsdetails der einzelnen Bauteile näher eingegangen wird.

Beschreibung und sonstige Erläuterungen folgen sinngemäß dem Aufbau der feuerfesten Ausmauerung des Ofens, also zuerst: Herstellung des gestampften basischen Unterherdes; Verlegung des

Magnesit-Verschleiß- und Dauerfutters der Sohle; dann Mauerung der Herdwände bis Schlackenniveau mit Magnesitsteinen, und endlich, Bau der über dem Bad befindlichen Partien der Ofenwände mit Hintermauerung, sowie des Gewölbes bzw., wo erforderlich, der Decke.

Praktische Maßnahmen vor und während des Anheizens, insbesondere auch hinsichtlich der Kompensation der Wärmedehnung und des späteren Wachsens der feuerfesten Zustellung vervollständigen die kurzen Ausführungen über die Inbetriebsetzung.

Die wirtschaftlich vorteilhafte Verwendung von basischem Steinmaterial für die Zustellung von derartigen, elektrisch beheizten Erzschmelzöfen wird abschließend mit einigen Haltbarkeitsresultaten belegt.

Summary

Author deals with the refractory lining of large electrically heated furnaces for smelting ores of heavy metals.

An introduction with a brief description of the type of furnace used for this purpose and references to the principle of the electric resistance heating give information about the operation and the resulting strain on the refractory lining.

The results obtained from researchwork in the laboratory to obtain a suitable material for the lining of the most important part of the furnace, the hearth, were sustained by good service performance. The practical results have clearly shown that fireclay and silica bricks — apart from their relatively low refractoriness — rendered, due to their chemical characteristics, too little resistance in the hearth where they are exposed to the attack of molten metal and slag. Dense magnesite bricks, however, owing to their basic and other properties, rendered best service performance in the hearth up to the zone of the highest slag level. With this statement, the basis for the dimensioning of the lining thick-

ness of the hearth is given. Then a full explanation of the details regarding the lining of the various furnace sections follows. These descriptions and explanations are given for the rammed basic sub-hearth, the construction of the hearth consisting of magnesite bricks (working and backing up lining), building of the hearth walls up to the slag level with the same brick quality and for the lining of the parts of the furnace walls above the bath. Finally, explanation is given for the installation of an arched roof or, where necessary, for a suspended basic roof construction. A practical experience before and during the heating-up period, in particular regarding compensation of the heat expansion and the subsequent growth of the refractory lining, complete this short comment on putting the furnace into operation.

The economical advantage of the application of basic material for the lining of this type of electrically heated smelting furnace is proved by practical results obtained.

Résumé

L'auteur traite la construction de garnissage réfractaire de grands fours électriques pour le traitement métallurgique des minerais de métaux lourds.

Une brève description du type de four utilisé et des références sur le chauffage par résistance électrique employé donnent des éclaircissements sur la marche du four et les sollicitations du revêtement réfractaire qui en résultent.

Les résultats obtenus des recherches faites aux laboratoires pour déterminer le matériau approprié pour la sole, la partie plus importante du four, ont été confirmés en pratique par les durées excellentes atteintes. On constata nettement que les briques silico-alumineuses et de silice, à part de leur résistance au feu souvent insuffisante, résistent, par suite de leurs propriétés chimiques, trop peu aux métaux et scories en fusion. Par contre, les briques

de magnésie denses, grâce à leurs caractéristique basique et autres qualités s'avèrent très bien dans la sole jusqu'au niveau le plus haut de la zone de scorie. En constatant ce fait les bases permettant de déterminer l'épaisseur de la sole sont mentionnées en général; on précise alors les détails les différents éléments de construction.

Une description et autres explications sont alors données suivant l'ordre de la construction du revêtement réfractaire du four; donc d'abord, le damage de la sous-sole basique, le montage de l'assise d'usure et de l'assise de durée de la sole en magnésie, puis la construction des parois jusqu'au niveau de scorie avec des briques de magnésie et, finalement, la construction des parois au-dessus du bain avec fourrure arrière ainsi que de la voûte en arc ou, si nécessaire, d'une voûte suspendue basique.

Les indications succinctes de la mise en marche sont complétées par des mesures pratiques avant et pendant la chauffe surtout en ce qui concerne la compensation de la dilatation thermique et l'accroissement ultérieur du garnissage réfractaire.

L'avantage économique de l'emploi des matériaux basiques à la construction de tels fours électriques pour le traitement métallurgique des minerais est finalement mis en évidence par des résultats des durées atteintes.

Literaturverzeichnis

1. Hütter, L., Radex-Rundschau 1950, Heft 2, „Beitrag zur Technik der Magnesitanwendung“.
2. Hütter, L., Radex-Rundschau 1950, Heft 5, „Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der feuerfesten Steine für die Kupferindustrie“.
3. Barth, O., Sonderdruck aus: Handbuch der technischen Elektrochemie. 4. Band. 3. Teil A, 1956, „Kupfer, Nickel, Kobalt und Blei“.
4. Papst, K., Radex-Rundschau 1958, Heft 3/4, „Einiges aus dem Arbeitsgebiet Zustellung von Öfen der Nichteisenmetallindustrie“.
5. Trojer, F., Vortrag am 19. September 1958 auf der keramischen Tagung in Wiesbaden, „Kupferoxyd-Bursting an feuerfesten Magnesit- und Chrommagnetsteinen“.

Borgehalte in Magnesiten

Von M. Brandenstein und E. Schroll, Wien

Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal und Mineralogisches Institut der Universität Wien

(Emissionsspektrographische Methode zur Boranalyse in Magnesiten bis zur Nachweisgrenze von 1 ppm; Analyseergebnisse von 76 ostalpinen und außeralpinen Spat- und Gelmagnesiten; geochemische Diskussion und Auswertung.)

(Emission-spectrographic method for the determination of boron up to the detection-limit of 1 ppm; results of the analysis of 76 spatic- and gel-magnesites from the Eastern Alpines and other regions; geochemical discussion and evaluation.)

(Methode spectrographique à base d'émission pour l'analyse de bore dans les magnésies jusqu'à la limite de dosage de bore de 1 ppm; résultats d'analyses des magnésies spathiques et des gels de magnésie du type alpin-est et non-alpin; discussion géochimique et exploitation des résultats.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Spat- und Gelmagnesiten auf ihren Gehalt an dem Spurenelement Bor, wobei insbesondere die Vorkommen der Ostalpen berücksichtigt worden sind.

Nach bisherigen Untersuchungen hat A. Haas (8) bei spektrographischen Analysen von Magnesitproben ostalpiner Herkunft kein Bor nachweisen können. Die Ursache dürfte an der zu geringen Nachweisempfindlichkeit der verwendeten Methode gelegen gewesen sein.

A. Donath (5) gibt nach qualitativen spektralanalytischen Untersuchungen nur schwache bis mittlere Spurenkonzentrationen von Bor in dem sedimentär gebildeten Gelmagnesit von Bela Stena (Jugoslawien) an, während unter anderem im Gelmagnesit von Kraubath (Steiermark) kein Bor gefunden worden

ist. Es ist anzunehmen, daß die Nachweisgrenze der nicht beschriebenen Methode höchstens 10 g/t erreicht haben dürfte.

Für die Analyse des Bors wurde nachstehende spektralanalytische Methode ausgearbeitet:

Spektrograph:

Mittlerer Quarzspektrograph Zeiß Q 24 mit Dreistufenfilter (4,10 und 100 %) und mit Zwischenabbildung für 2600 Å.

Elektroden:

Borfreie Graphitelektroden RWO der Fa. Ringsdorff, ϕ 5 mm, Bohrung ϕ 2,5 mm und 5 mm tief. Gegenelektrode konisch angedreht.

Anregung:

Gleichstromdauerbogen 120V/5A, Trägerelektrode anodisch geschaltet.

Tabelle 1
Spektralanalytische Doppelbestimmungen

Nr.	Fundort	quantitativ	halbquantitativ
1	Hall	16 ± 1 ppm	20 ppm
2	Kaswassergraben	10 ± 1	15
7	Fieberbrunn	107 ± 1	120
8	Fieberbrunn	14,5 ± 2,5	15
13	Entachenalm	13 ± 1	15
14	„	47 ± 2	50
15	„	14,5 ± 0,5	20
16	„	44,5 ± 0,5	60
53	Breitenau	32 ± 3	30
59	Suldental	9,5 ± 0,5	10
65	Sommergraben	4,5 ± 0,5	8

Tabelle 2a
Borgehalte in alpinen Magnesiten

Nr.	Fundort	Art der Probe	B in g/t
a) Spatmagnesite (SM)			
1	Hall in Tirol	Schwarzer kristalliner SM	16
2	Gr. Reifling, Kaswassergraben	Dunkelbrauner xx	10
3	„	Dunkelbrauner xx	20
4	„	Bräunlicher xx (1 0/0 Kalzit)	15
5	„	Weißlichgrauer xx	12
6	„	Brauner xx	20
7	Fieberbrunn	Rötlicher feinkörniger SM	107
8	„	Weißlichgrauer SM	14,5
9	„	Grauer SM	30
10	„	Rötlichbrauner SM	100
11	„	Rosagrauer sehr feinkörniger SM	80
12	Entachenalm	Rosa bis grauer sehr feinkörniger SM	40
13	„	Hellgrauer SM	13
14	„	Rötlicher SM	47
15	„	Brauner SM	14,5
16	„	Hellgrauer SM	44,5
17	„	Hellgrauer SM	25
18	„	Rötlicher SM	15
19	„	Lichtbrauner SM	30
20	„	Schwarzer SM (Dolomit, Kalkspat je 2 0/0)	30
21	„	Hellgrauer SM	10
22	Hintertal	Dunkler feinkörniger SM (Dolomit, Kalkspat je 1 0/0)	15
23	Hintertal, Jetztgraben	Brauner grobspätiger SM	5
24	„	Grauer SM	8,5
25	Inschlagalm	Gelblichbrauner SM	10

Tabelle 2a (Fortsetzung)
Borgehalte in alpinen Magnesiten

Nr.	Fundort	Art der Probe	B in g/t
26	Inschlagalm	Grauer SM	7
27	Burgstein, Palfen	Grauer SM	10
28	Grimming	Pinolitmagnesit (Dolomit, Kalzit je 1%)	3
29	Sunk/Trieben	Pinolitmagnesit	2
30	"	"	1
31	"	" , gelblich	1
32	"	"	2
33	"	"	1
34	"	"	<1
35	Triebenstein	"	1
36	Wald	Weißer, grobkörniger SM mit Talk	3
37	Häuselberg	Pinolitmagnesit	1
38	Veitsch	"	<1
39	"	Pinolitmagnesit (10% Dolomit, 1% Kalzit)	3
40	"	Pinolitmagnesit, gelblich	2
41	Oberdorf	Weißer grobspätiger SM (3% Dolomit, 5% Kalzit)	1
42	"	Weißer grobspätiger SM	<1
43	"	"	<1
44	Dionysen, Kotzgraben	Pinolitmagnesit (3% Kalzit)	2
45	Sohlalpe Mürzzuschlag	"	5
46	Arzgraben	"	5
47	Eichberg	"	5
48	"	"	5
49	Breitenau	Dunkelgrauer Bändermagnesit	32
50	"	Weißer grobkristalliner SM	4

Tabelle 2a (Fortsetzung)
Borgehalte in alpinen Magnesiten

Nr.	Fundort	Art der Probe	B in g/t
51	Breitenau	Gelblichweißer grob-mittelkörniger SM	4
52	„	Bräunlicher Bändermagnesit	5
53	„	Weißer Bändermagnesit	3
54	Rabenwald	Weißer SM in Talk (Dolomit, Kalzit je 3%)	<1
55	Radenthein	Weißer zuckerkörniger SM	<1
56	„	Grauer zuckerkörniger SM	<1
57	„	Weißer grobspätiger SM	<1
58	„	Weißer grobspätiger SM (1—3% Kalzit)	1
59	Suldental, Zumpanel	Schwarzer feinkörniger SM	9,5
60	„	„	6
b) Gelmagnesite (GM)			
61	Kraubath	Weißer GM	4,5
62	„	Weißer GM	2
63	„	Weißer GM	<1
64	„	Weißer GM	4
65	Kraubath, Mitterberg	Weißer GM	8
66	Kraubath, Ramberg-Dürnberg	Weißer GM (20% Dolomit, verkieselt)	5
67	Gulsen	Weißer GM	5

Anmerkung: SM = Spatmagnesit, GM = Gelmagnesit.

Die kursiven Zahlen zeigen quantitative spektrochemische Werte an.

Einige Proben wurden röntgendiffraktometrisch mit einem Zählrohrgoniometer auf ihre Mineralzusammensetzung untersucht, da die Emissionsspektren merklich höhere Gehalte an Ca und Si ergeben haben.

Optische Bedingungen:

Spalt 10 μ , Zwischenblende 3,2.

Photoplatte:

Perutz-Spektralblau 6 x 24 cm².

Belichtungszeit:

90 sec. Festlegung nach Auswertung von Fahr-
diagrammen.

Auswertung:

Gebundenes Verfahren. Photometrische Messung
einiger höherer Borkonzentrationen unter Verwen-

derung der Spektrallinienpaare B 2497,73/Ir 2664,79 und B 2497,73/Ir 2694,23. Ermittlung der übrigen Werte durch visuelle Schätzung.

Die Eichproben wurden aus praktisch borfreiem Magnesit ($< 0,7$ ppm) von Radenthein durch Hinzufügen von Bor in Form von Borsilikatglas (National Bureau of Standards USA, Nr. 93 mit 12,76 % B_2O_3) hergestellt. Für die quantitative photometrische Auswertung wurde Iridium als innerer Standard ausgewählt. Die Magnesitproben und die Eichproben in der Verdünnungsreihe 300, 100, 30, 10, 3 und 1 ppm wurden daher durch Zumischen von borfreiem Graphitpulver (RWO), das mit 1 % Iridium-Metallstaub versehen war, im Verhältnis 1 : 1 verdünnt. Die erreichte photometrierbare Nachweisgrenze ist 0,0001 % (1 ppm), die der visuellen Schätzung u. U. 0,00007 %.

Die Reproduzierbarkeit der durch quantitativ-photometrische Auswertung gewonnenen Analysenwerte beträgt bei wiederholten Aufnahmen auf verschiedenen Photoplaten im ungünstigsten Falle ± 10 %. Die Abweichung der visuellen Schätzung

kann maximal mit ± 50 % angegeben werden, wobei diese eher etwas höher als die photometrierten Werte zu liegen kommen. Die Übereinstimmung ist trotzdem befriedigend, wie die Tabelle 1 zeigt.

Die Auswertung der Analysenergebnisse (Siehe Tabelle 2a und 2b) zeigt, daß die Magnesite im Gegensatz zu den Sideriten, die von V. M. Goldschmidt/Cl. Peters (7) sowie K. Landergreen (9) auf Bor untersucht wurden (siehe Tabelle 5), im allgemeinen arm an diesem Spurenelement sind. Der Gegensatz ist besonders augenfällig gegenüber hydrothermal gebildeten Sideriten.

Umfangreiche Untersuchungen an alpinen Sideriten sind derzeit in Arbeit. Orientierende Aufnahmen haben gezeigt, daß die Gehalte an Bor mit denen an Scandium oder Indium nicht unbedingt parallel gehen müssen. Das Bor soll im Eisenspat ($Fe^{+2}C^{+4}O_3$) gemäß Isomorphiebeziehungen als $In^{+3}B^{+3}O_3$ beziehungsweise $Sc^{+3}B^{+3}O_3$ (7) eingebaut werden können. Es wäre aber auch zum Valenzausgleich der Eintritt von Fe^{+3} an Stelle von Fe^{+2} theoretisch denkbar.

Tabelle 2b
Borgehalte in außeralpinen Magnesiten

Nr.	Fundort	Art der Probe	B in g/t
a) Spatmagnesite			
68	Pregosa Pyrenäen	Schwärzlicher mittelkörniger SM (10 % Dolomit, 1 % Kalkspat)	3
69	Asturetta	Weißer bis schwarzer Bändermagnesit	3
70	Snarum Dypingthal Norwegen	Klare xx	30
71	Snarum Dypingthal	Spaltstücke von Magnesit xx	10
b) Gelmagnesite			
72	Osrb-Magloj Bosnien	Weißer GM	20
73	Bieli Klanci Magloj	„	30
74	Mandondi Euböa	„	1
75	Mandondi Euböa	„	5
76	Sepetci Eskishehir Türkei	„	20

Tabelle 3
Borgehalte in verschiedenen Magnesitvorkommen

Typ des Magnesites	Proben- zahl	Variationsbreite in g/t	Durchschnitt in g/t
Spatmagnesite			
aus dem Haselgebirge (Hall, Kaswassergraben)	6	10—20	16
aus der Trias (Typ Zumpanell)	2	6—9,5	8
aus dem Karbon der Grau- wackenzzone (Typ Veitsch)	21	<1—5	2
aus dem Altpaläozoikum der Grauwackenzzone (Typ Fieber- brunn)	21	5—107	31
aus dem Grazer Altpaläozoikum (Typ Breitenau)	5	3—32	10
aus den Talklagerstätten (Typ Rabenwald)	1	<1	—
aus den Marmorzügen des Alt- kristallins (Typ Radenthein)	4	<1—1	<1
aus Sagvanditen (Norwegen)	2	10—30	20
Gelmagnesit			
aus dem Serpentin der Grau- wackenzzone (Typ Kraubath)	7	<1—8	4
aus anderen Serpentinvor- kommen	5	1—30	17

Zweifellos besteht ebenso die Möglichkeit von Verwachsungen mit mikroskopisch kleinen Turmalinkristallen.

W. Petraschek (12) hat als Seltenheit im Lösungsrückstand von Sideriten vom Erzberg Turmalin finden können.

Er konnte dagegen dieses Bormineral nicht im Spatmagnesit von der Veitsch nachweisen.

Die Frage des Einbaues von Bor in den Magnesit selbst ist noch nicht hinreichend geklärt. Es ist im Einzelfall nicht entschieden, ob Bor ein gittereigenes oder gitterfremdes Spurenelement ist. Ein Valenzgleich über Fe^{+3} , Sc^{+3} oder In^{+3} bei Einbau des dreiwertigen Bor an Stelle des vierwertigen Kohlenstoffes wäre theoretisch wohl möglich. Einige borreiche Magnesitproben wurden spektralanalytisch auf Indium und Scandium geprüft, ohne daß diese Spurenelemente überhaupt nachgewiesen werden konnten. Es sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig, um diese Frage zu klären. Besonders reich an Bor sind die feinkristallinen Spatmagnesite, während sich dagegen die grobkristallinen Pinolitmagnesite als ausgesprochen borarm erwiesen haben. Die schwarzen graphithaltigen oder die rötlichen, beziehungsweise braungefärbten Farbvarietäten des Spatmagnesites

sind borreicher als die weißen oder grauen. Dies spricht nicht gerade für die Gittergebundenheit dieses Spurenelementes.

Es ist bemerkenswert, daß die Magnesite der Ostalpen regionale und stratigraphisch-fazielle Unterschiede im Borgehalt aufweisen. Die höchsten Konzentrationen an diesem Spurenelement finden sich in den Magnesiten aus dem Altpaläozoikum der westlichen Grauwackenzzone (Typ Fieberbrunn), der maximal 100 g/t B überschreiten kann. Fast borfrei (unter 1 g/t) sind dagegen die Magnesite aus den Marmorzügen des Altkristallin (Typ Radenthein) und den alpinen Talklagerstätten (Typ Rabenwald). Auch die Magnesite aus dem Jungpaläozoikum der östlichen Grauwackenzzone sind arm an diesem Spurenelement. Sehr niedrige Gehalte zeigen in dieser Gruppe die Magnesite von Oberdorf, welche metasomatische Erzkörper in einem Kalkmarmor bilden. Überhaupt erscheinen alle Magnesite, die mit Talk vergesellschaftet sind, besonders arm an Bor zu sein. Auffälligerweise erwies sich auch der Talk selbst als borarmes Mineral.

Die „salinaren“ Magnesite des triadischen Haselgebirges zeigen mäßige Borgehalte in der Größenordnung von 10 bis 20 g/t. Die Gelmagnesite aus den Serpen-

Tabelle 4

Borgehalte im Nebengestein und einigen Begleitmineralen der Magnesitvorkommen

Vorkommen	Art der Probe	B in g/t	B in g/t im Magnesit
Sunk	Kalkschiefer	3	<1—2 ϕ 1
	Tonschiefer	30—50	
	Graphitschiefer	20—30	
	Brandenschiefer	30—50	
	Talk	<1	
	Talk	1	
Oberdorf	Kalkmarmor	<1	<1—1 ϕ <1
	Dolomit	<1	
	Talk	<1	
Eichberg	Talk	<1	5
Kaswassergraben	Ramsaudolomit	3—5	10—20 ϕ 15
	Gips im Haselgebirge	5—10	
Fieberbrunn	Dolomit	10—15	15—108 ϕ 66
Sommergraben Kraubath	Serpentin	3—5	<1—8 ϕ 4
	Serpentin aus Magnesitbrekzie	10—20	

tinen besitzen wechselnde Gehalte an diesem Spurenelement, wobei der Gelmagnesit von Kraubath zu den borärmeren Typen gehört (unter 10 g/t).

Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß die vorliegende kurze geochemische Untersuchung, abgesehen von Erkenntnissen allgemeiner Art zum Problem der Genese der ostalpinen Spatmagnesite Entscheidendes beizutragen vermag. Die geologischen Haupt-

fragen sind das Bildungsalter der verschiedenen Magnesitvorkommen und die Herkunft der mineralisierenden Magnesialösungen (1, 3, 6, 10, 12, 15), wobei man sich wohl von dem Gedanken an die Einmaligkeit der Magnesitbildung innerhalb einer alpinen Metallogenese freimachen muß.

Die vorliegenden Analysendaten ergeben nur in eindeutiger Weise, daß bei der Magnesitmetasomatose

Tabelle 5

Borgehalte in Gesteinen und Sideriten

Eruptivgesteine, Mittelwert (17)	10 g/t
Granite, Durchschnitt durch 14 deutsche (7)	3
Ultrabasische Gesteine, Finnisch-Lappland (16)	31
Sedimentgesteine (13)	256
Tone	310
Kalke	3
Marine Siderite (9)	28
Hydrothermale Siderite	160

Bor nicht in merkbaren Konzentrationen zugeführt wird. Der metasomatisch gebildete Magnesit scheint dieses Spurenelement aus dem Paläosom zu übernehmen. Darauf weisen Analysen vom Magnesit und den zugehörigen Nebengestein hin (siehe Tabelle 3). Die Gesteinsproben wurden allerdings nur halbquantitativ analysiert. Bei den Spatmagnetitbildungen scheint sogar eher eine Verminderung gegenüber der ursprünglichen Borkonzentration aufzutreten.

Eine Entscheidung auf Grund des Borgehaltes, ob sedimentär oder metasomatisch gebildeter Magnesit vorliegt, ist natürlich nicht möglich, da auch keine typisch sedimentären Proben zur Verfügung standen. Die Proben aus dem salinaren Bereich des Haselgebirges sind wohl epigenetische Bildungen des salinen Lösungsumsatzes. Dies trifft zumindest für die Magnesitproben vom Kaswassergraben sicher zu (6, 11). Es läßt sich zeigen, daß „salinare“ Magnesite meist einen merklichen Gehalt an Bor ≥ 10 g/t aufweisen, da der Borgehalt in Gesteinen von Salzlagerstätten vermutlich überhaupt erhöht ist. Magmatisch

gebildete Magnesite der Sagvandite (4) zeigen übrigens Borgehalte gleicher Größenordnung wie „salinare“ Magnesite.

Beim Gelmagnesit ist ebenso die Beziehung zum Borgehalt des Serpentin, beziehungsweise des ursprünglichen Ultrabasites gegeben (siehe Tabelle 4). Sowohl die Gelmagnesite des Typ Kraubath als auch die Spatmagnesite vom Typ Veitsch sind arm an Bor.

Für die Durchführung der Röntgenaufnahmen möchten wir Frau E. Stepan unseren herzlichen Dank aussprechen. Ferner danken wir für freundlicherweise zur Verfügung gestellte Magnesitproben Herrn Prof. F. Machatschki (Mineralogisches Institut der Universität Wien), Herrn Prof. H. Heritsch (Mineralogisches Institut der Universität Graz), Herrn Prof. F. Raaz (Mineralogisches Institut der TH Wien), Herrn Doz. W. Siegl (Montanistische Hochschule Leoben), Herrn E. Krajicek (Joanneum Graz) und Herrn Leopold (Steirische Magnesit AG).

Zusammenfassung

Es wurden 76 Spat- und Gelmagnesite spektralanalytisch auf Bor untersucht. Der Vergleich mit den metasomatisch verdrängten Nebengesteinen zeigt, daß dieses Spurenelement nicht mit dem Magnesium zugeführt, sondern aus dem Primärbestand übernommen wird. Dieselbe Beziehung besteht zwischen dem Borgehalt des Serpentin und dem des Gelmagnesites.

Die Spatmagnesite des salinar-epigenetischen Typs (Hall i. T.) enthalten > 10 g/t B, die der westlichen Grauwackenzone (Typ Fieberbrunn) > 10 g/t B, während die der östlichen Grauwackenzone < 10 g/t B (Typ Veitsch) aufweisen. Am borärmsten (< 1 g/t) sind die Magnesite aus den Marmorzügen des Altkristallins (Typ Radenthein). Die Magnesite sind borärmer als die Siderite.

Summary

76 samples of spatic- and gel-magnesite were examined by means of spectrophotographic analysis to determine their content of boron. A comparison with the associated rocks that were metasomatically displaced shows that this trace element is not conveyed with the magnesium but comes from the primary formation. The same relation exists between the content of boron of the serpentine and that of the gel-magnesite.

The spatic magnesite of the salin-epigenetic type (Hall in Tyrol) contain > 10 g/to B, the spatic magnesite of the western graywacke area (type Fieberbrunn) contain > 10 g/to B, while those of the eastern graywacke area contain < 10 g/to B (type Veitsch). The magnesite of the marble strata of the old crystalline formation (type Radenthein) contain the lowest content of boron. The content of boron of the magnesite is lower than that of the siderites.

Résumé

On a examiné spectroscopiquement 76 échantillons de magnésie spathique et de gel de magnésie pour déterminer la teneur de bore. La comparaison avec les roches voisines métasomatiques déplacées montre que cet élément de trace n'est pas amené avec le magnésium mais qu'il est emmené de la formation primaire. La même relation existe entre la teneur en bore de la serpentine $(\text{OH})_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5$ et celle du gel de magnésie.

Les magnésies spathiques du type salin — épigénétique (Hall en Tyrol) contiennent > 10 g/to B, celle de la zone de grauwaque de l'ouest (type de Fieberbrunn) > 10 g/to B, tandis que celles de la zone orientale de grauwaque (type de Veitsch) présentent < 10 g/to de B. Les magnésites des strates de marbre de la vieille formation cristalline comportent la teneur en bore la plus basse (< 1 g/to) (type de Radenthein). Les magnésies sont plus pauvres en bore que les sidérites.

Literaturverzeichnis

1. Andreatta, C., Petrographische und petrotektonische Studien über die Entstehung der Magnesitlagerstätten des Zumpanells (Ortlergruppe) und über die geologische Geschichte der umgebenden Dolomitformation. Njb. Min. Abh. 91 (1957), S. 582—622.
2. Angel, F., und F. Trojer, Der Ablauf der Spatmagnetit-Metasomatose. Radex-Rundschau 1953, S. 459—467.
3. Angel, F., und F. Trojer, Zur Frage des Alters und der Genesis alpiner Spatmagnetite. Ibid. 1955, S. 374—392.
4. Barth, T. F. W., Über die Sagvandite und ihre Entstehung durch Syntexe von Dolomitgesteinen. Min. petr. Mitt. 40 (1930), S. 221.
5. Donath, M., Zur Genesis von Lagerstätten dichter Magnetite. N. Jb. Min. Abh. 91 (1957), S. 573—584.
6. Friedrich, O., Zur Genesis der ostalpinen Spatmagnetit-Lagerstätten. Radex-Rundschau 1959, S. 393—420.
7. Goldschmidt, V. M., und Cl. Peters, Zur Geochemie des Bors I und II. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math-Kl III. 25, IV 27 (1932), S. 402 und III, 28, IV 31 (1932), S. 528.
8. Haas, H., Die Begleitelemente in rhomboedrischen Karbonaten. Radex-Rundschau 1953, S. 459.
9. Landergreen, K., Bergens Museum Arbok naturviedenk. Rakke 5 (1944), 1—20 (cit. aus (17)).
10. Leitmeier, H., und W. Siegel, Untersuchungen an Magnesiten am Nordrand der Grauwackenzone Salzburgs und ihre Bedeutung für die Entstehung der Spatmagnetite der Ostalpen. Berg- und Monatshefte 99 (1954), S. 201—253.
11. Machatschki, F., Das Magnesitvorkommen vom Kaswassergraben bei Groß-Reifling. Zeitschrift f. Min. 1922, S. 11.
12. Petraschek, W., Die österreichischen Magnetite als Glieder der alpinen Metallogenese. Berg- und Monatshefte 98 (1953), S. 207—211.
13. Rankama, K., Geochemistry, 1950 Chicago.
14. Raupach, F., Die rezente Sedimentation im Schwarzen Meer, im Kaspischen und Aral und ihre Gesetzmäßigkeiten, Geologie 2 (Berlin), 1951.
15. Redlich, A., Die Typen der Magnetitlagerstätten. Zeitschrift prakt. Geologie 42 (1934), S. 156—166.
16. Sahama, Th., Bl. Com. Geolog. Finnland Nr. 135 (1945), S. 5—86.
17. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Bor-Ergänzungsband 1954

Die moderne Auffassung über den Korrosionsmechanismus von Metallen, insbesondere Stahl^{*)}

Von H. Grubitsch, Graz

(Nach einleitender Besprechung des Ausmaßes von Korrosionsschäden wird auf die thermodynamische Ursache des Auftretens der Metallkorrosion hingewiesen; die Kinetik der Korrosionsreaktionen ergibt sich aus der Überlagerung von Primärvorgängen zu denen Diffusion, Adsorption und elektrochemische Durchtrittsreaktionen gehören, und aus Sekundärvorgängen, die zur Hemmung des Ablaufes der Primärvorgänge führen können; durch Überlagerung dieser Erscheinungen — wobei jede als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend sein kann — ergeben sich die mannigfaltigen praktisch auftretenden Korrosionsfälle; aus der elektrochemischen Korrosionstheorie ergeben sich Hinweise für die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes, die in großen Zügen besprochen werden, wobei auf die Wirkungsweise der Inhibitoren näher eingegangen wird.)

(An introduction dealing with the magnitude of the damage caused by corrosion is followed by a discussion of the thermodynamic causes of the occurrence of corrosion of metals; the kinetics of the reactions of corrosion result from the superposition of the primary phenomena which include diffusion, adsorption and electro-chemical pass-through reactions, together with the secondary phenomena which may tend to hamper the running off of the primary phenomena; by the superposition of these phenomena — each of which may be dominating regarding the speed if being the slowest — the manifold actual cases of corrosion occur; the electrochemical theory of corrosion furnishes allusions to the possibilities of protections against corrosion, which are sketched in a few strokes; the effect of inhibitors is treated at length.)

(Après une discussion introductive sur l'étendue des destructions provoquées par la corrosion l'auteur indique la cause thermodynamique des phénomènes de la corrosion des métaux; la cinétique des relations de corrosion résulte de la superposition des processus primaires auxquels appartiennent la diffusion, l'adsorption et des réactions de débit électrochimiques, et des processus secondaires pouvant ralentir et même arrêter l'écoulement du processus primaire; par la superposition de ces phénomènes où le processus le plus lent de chacun d'eux peut déterminer la vitesse il résulte les multiples cas de corrosion dans la pratique; la théorie électrochimique de la corrosion fournit des indications pour protéger les métaux contre la corrosion; ces possibilités sont discutées succinctement en précisant l'effet de l'inhibition.)

Wo unedle Metalle in Industrie, Gewerbe und Haushalt gebraucht werden, tritt eine Zerstörung der daraus hergestellten Werkstücke unter den Einflüssen der äußeren Bedingungen auf. Wir definieren:

„Korrosion ist die unbeabsichtigte chemische oder elektrochemische Zerstörung eines festen Werkstoffes, die von der Oberfläche ausgeht“, ohne näher auf die Natur des Werkstoffes, ob Metall, Kunststoff oder Baustoff, einzugehen. Wir wollen uns hier nur mit der Metallkorrosion befassen, wobei eine erschöpfende Darstellung im gegebenen Rahmen nicht möglich ist.

Zunächst ein paar Zahlenangaben, um die wirtschaftliche Bedeutung der Korrosion und der Korrosionsforschung zu umreißen. Man hat berechnet, daß in den Jahren 1890—1923 etwa ein Drittel der gesamten Weltproduktion an Eisen, das sind 718 von insgesamt produzierten 1766 Mill. Tonnen, wieder durch Korrosion zerstört wurden. Amerikanische Korrosionsforscher wie Uhlig und Fontana haben berechnet, daß im Jahre 1958 durch direkte Korrosionsverluste und durch Aufwendungen für den Korrosionsschutz in den USA Schäden bzw. Ausgaben in der Höhe von 6 Milliarden Dollar entstanden, wobei indirekte Verluste durch Produktionsausfall nicht berücksichtigt wurden. Ich könnte Ihnen mit noch mehr Zahlen aufwarten; alle zeigen, daß die Korrosion ein volkswirtschaftliches Problem ersten Ranges darstellt, da nicht nur produktive

Arbeit vernichtet wird, sondern die zerstörten Metalle infolge der geringen Konzentration der anfallenden Korrosionsprodukte der Wirtschaft meist vollkommen oder zum größten Teil verlorengehen. Bei den enormen in Frage stehenden Werten wirken sich auch geringfügige Verbesserungen im Korrosionsverhalten sehr stark aus. In den USA hat man in richtiger Erkenntnis der Sachlage die Korrosionsforschung sehr stark gefördert. Es ist bedauerlich, daß in unserem Land für die Förderung der Korrosions-Grundlagenforschung kein Interesse besteht.

Sinn und Zweck der Korrosionsforschung ist, einen wirksamen Korrosionsschutz durchzuführen und dazu müssen wir uns die Frage stellen: „Warum korrodieren Metalle?“

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die Erzeugung der Gebrauchsmetalle aus ihren Oxyden und Oxydhydraten nur mittels Energiezufuhr möglich. Mit anderen Worten, die Gebrauchsmetalle sind thermodynamisch instabil und trachten in energieärmere Verbindungsformen überzugehen, wobei die bei der Reduktion aufzuwendende Energie wieder frei wird. Somit könnten wir annehmen, daß die Werte der freien Energie laut Tabelle ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Korrosionsreaktionen darstellen sollten. Diese Annahme gilt beschränkt nur in jenen Fällen, wo durch die auftretenden Korrosionsprodukte keine Hemmung im Reaktionsablauf eintritt. In allen diesen Fällen, zu denen z. B. die Auflösung der Metalle in Säuren oder die Oxydation des Molybdäns gehört, haben wir eine Reaktion nullter Ordnung zu erwarten, d. h. die Reaktions-

^{*)} Vortrag, gehalten am 21. 1. 1960 in Leoben vor der „Eisenhütte Österreich“.

Tabelle 1

Reversible Potentiale V (in Volt) und freie Energien ΔF^0 (in kcal/Mol) für den Sauerstofftyp der Korrosion. $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Me}(\text{OH})_2$;
 $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Atm. nach J. C. Warner}$

		V	ΔF^0
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,042	— 140.000
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2,70	— 180.700
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1,69	— 117.000
Fe	Fe_3O_4	1,30	— 80.000
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,15	— 80.000
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1,27	— 58.500
Zn	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	1,636	— 75.200
Cd	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	1,12	— 51.700
Ni	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1,05	— 48.500
Pb	PbO rot	0,97	— 44.600
Cu	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,615	— 28.300
Ag	Ag_2O	0,047	— 1.080

geschwindigkeit bleibt bei konstanter Temperatur und gleichbleibender Oberfläche konstant.

Fällt dagegen bei der Oxydation oder bei der Korrosion in einem flüssigen Medium an der Oberfläche ein dichthaftendes, schwerlösliches Korrosionsprodukt aus, dann wird der Primärvorgang gehemmt und die Korrosionsgeschwindigkeit wird mit zunehmender Dicke dieser Schutzschicht immer stärker abnehmen. Besonders eindrucksvoll kann man diese Verhältnisse an Zundervorgängen, d. h. der Oxydbildung von Metallen bei höheren Temperaturen studieren. In erster Annäherung werden diese Erscheinungen durch die Regel von Pilling und Bedworth bestimmt, die aussagt, daß lineare Zundergeschwindigkeiten dort auftreten, wo das Molvolumen des entstehenden Oxydes kleiner ist als das Atomvolumen des Grundmetalles. Ist dagegen das Molvolumen des entstehenden Oxydes gleich oder geringfügig größer als das Atom-Volumen des Grundmetalles, so können dichte, festhaftende Deckschichten, wie bei Chrom oder Aluminium, entstehen. In vielen Fällen, besonders bei höheren Temperaturen, gilt das Parabolische Anlaufgesetz, das leicht abzuleiten ist:

Bezeichnen wir mit y die Schichtdicke der Zunderschicht, so wird — unabhängig von dem Mechanismus des Vorganges — die Beziehung gelten, daß die Anlaufgeschwindigkeit der Schichtdicke verkehrt proportional ist, mathematisch ausgedrückt

$$\frac{dy}{dt} = k \cdot \frac{1}{y} \quad [1]$$

oder integriert

$$y = k' \cdot \sqrt{t} \quad [1a]$$

Wir erhalten das Parabolische Anlaufgesetz, das z. B. für Anlaufvorgänge vieler Metalle bei höheren

Temperaturen gilt. In den meisten Fällen wandern die Metallionen durch das sich fest aufbauende Anionengitter hindurch. Bei niederen Temperaturen bewirken Raumladungseffekte verschiedene Formen von Anlaufgesetzen, die nach Mott, Cabrera, Wagner und Hauffe einer formal-mathematischen Behandlung zugänglich sind. Gegen die formal-mathematische Behandlung der Anlauf- und Zundervorgänge hat Feitknecht Stellung genommen, der darauf hinweist, daß eine wesentliche Lenkung des Korrosionsgeschehens durch die morphologische Verschiedenheit der entstehenden Korrosionsprodukte z. B. in Abhängigkeit von der Konzentration des Korrosionsmittels und der Temperatur, auftreten kann.

Betrachten wir nun die Korrosionsvorgänge in einem wäßrigen Milieu, so haben wir auch hier zwischen der Primärreaktion der Korrosion und Sekundärreaktionen zu unterscheiden, wobei letztere Schutzschichtbildungen bewirken und damit das Zeitgesetz des Korrosionsablaufes grundlegend ändern können.

Auch die Korrosion von Eisen unter freien Bewitterungsbedingungen gehört in diese Gruppe von Korrosionserscheinungen, da die Korrosionsvorgänge sich zwischen einer kapillaren Flüssigkeitshaut an der Metalloberfläche vollziehen.

In Abb. 1 läßt sich gut erkennen, daß sich in Landluft auf Eisen eine korrosionshemmende Schutzschicht ausbilden kann, während in der stark SO_2 -haltigen Industrieluft ein annähernd linearer Korrosionsverlauf auftritt. Man hat berechnet, daß jährlich aus der Verbrennung von Kohle auf Groß-London 750.000 Tonnen Schwefelsäure niederfallen; eine Menge, die genügt, um 400.000 t Eisen aufzulösen.

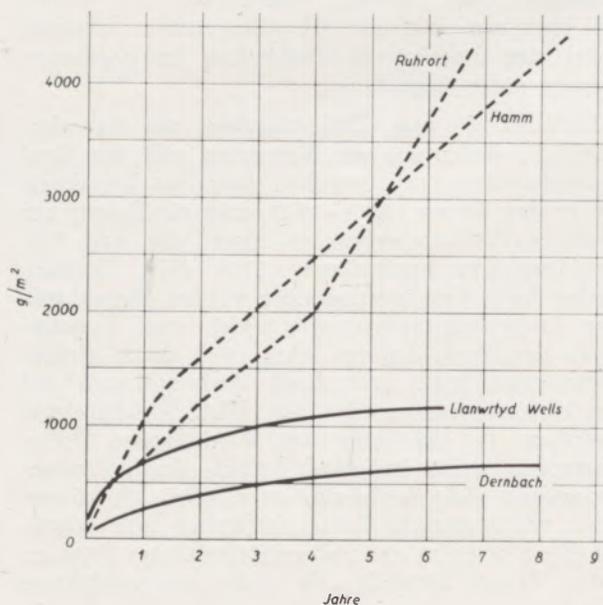


Abb. 1

Rostungsverlauf in Industrieluft (Ruhrort, Hamm) und in Landluft (Dernbach, Llanwrtyd Wells)

Besonders wichtig ist die an bestimmte Bedingungen geknüpfte Schutzschichtbildung in eisernen Wasserleitungsrohren. Wie gleich dargelegt werden soll, kann man den Grundvorgang der Korrosion als elektrochemischen Vorgang auffassen, bei welchem kathodisch Hydroxylionen gebildet werden. Fließt mittelhartes, im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht befindliches Wasser durch ein korrodierendes Eisenrohr, so tritt durch den Korrosionsvorgang an den kathodischen Stellen der Eisenoberfläche eine Alkalisierung auf. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird gestört und es scheidet sich Aragonit in Form eines dichthaftenden Schutzüberzuges ab.

Die Vorstellung der elektrochemischen Natur der Korrosionsvorgänge im wäßrigen Milieu geht auf H. de la Rive (1830) zurück, die auf Grund von

Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit z. B. durch Quecksilber wurde damals nicht beobachtet. In speziellen Fällen wurde festgestellt, daß spektroskopisch reines Zink in 1n Salzsäure eine Wasserstoffentwicklung von 1/1000 ml Wasserstoff pro $\text{cm}^2\text{-min.}$ aufweist, während 99,1 0/0iges Zink mit denselben Abmessungen unter sonst gleichen Bedingungen 2,83 ml Wasserstoff/ $\text{cm}^2\text{-min.}$ entwickelt. Diese und ähnliche Beobachtungen wurden auf die Wirkung von Lokalelementen zurückgeführt, denen zufolge in einer Anodenreaktion Metallionen und freie Elektronen gebildet werden.



wobei diese freien Elektronen in einer Kathodenreaktion mit Wasserstoffionen nach



unter Bildung von Hydroxylionen oder von Wasser verbraucht werden. Infolge der Elektro-Neutralitätsbedingung muß stets eine Anoden- und eine Kathodenreaktion so miteinander gekoppelt sein, daß der Elektronenumsatz gleich groß ist. Je nachdem ob elementarer Wasserstoff entwickelt wird oder unter Sauerstoffdepolarisation verbraucht wird, unterscheidet man zwei Korrosionstypen:

den Wasserstoff- und den Sauerstofftyp der Korrosion, die auch nebeneinander verlaufen können. Abb. 3 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf bei der Auflösung von Eisen in Säure.

Bezeichnet man mit i_L den Korrosionsstrom eines Lokalelementes, mit κ die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten, mit C die Widerstandskapazität des

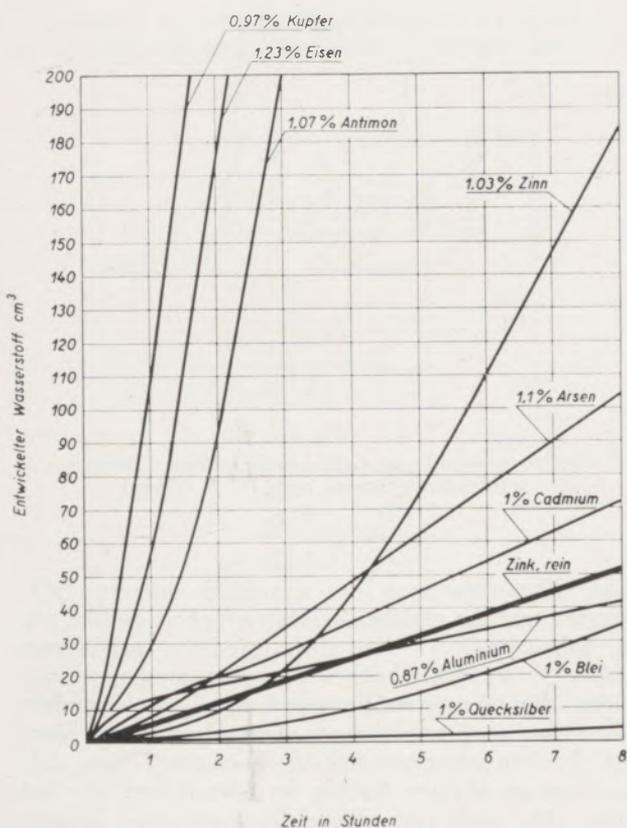


Abb. 2

Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Zeit für reinstes Zink und für verschiedene Zinklegierungen, in 2n H_2SO_4 , nach R. Vondraček und J. Izák-Križko

Beobachtungen über die Korrosionsgeschwindigkeit von Metallen aufgestellt wurde, die verschiedene Mengen von Legierungselementen als Verunreinigungen enthielten.

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Zink in Säure (Abb. 2), gemessen an der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung, erfährt z. B. eine starke Erhöhung, wenn das Zink geringe Beimengungen an Kupfer, Eisen, Antimon, auch Platin enthält. Die

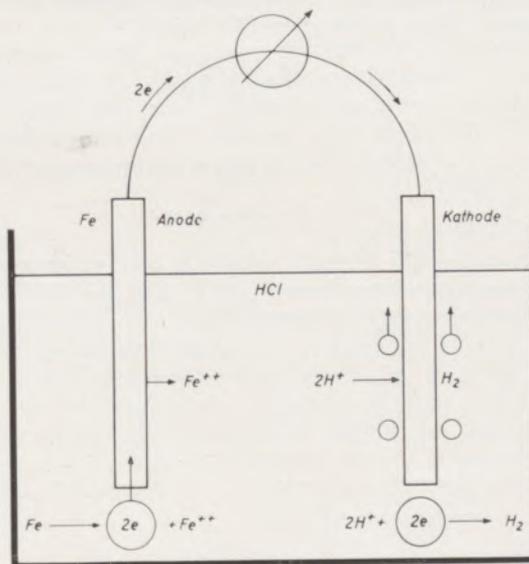


Abb. 3

Schematische Darstellung des Auflösungsverganges eines Metalls (Eisen) in Säuren

Lokalelementes bzw. mit $w = \frac{C}{\alpha}$ den Widerstand mit ϵ_A bzw. ϵ_K das Anoden- bzw. Kathodenpotential des Lokalelementes, so gilt die Beziehung:

$$i_L = \frac{\alpha}{C} (\epsilon_K - \epsilon_A) = \frac{\epsilon_K - \epsilon_A}{w} \quad [2]$$

Bezieht man die Formel auf 1 cm² der korrodierenden Fläche, so hat man über alle Lokalelemente zu summieren. Unter der Annahme, daß pro cm² n gleiche Lokalelemente vorhanden sind, erhält man die Formel

$$i_L = n \cdot \frac{\epsilon_K - \epsilon_A}{w} \quad [3]$$

die leider nicht ausgewertet werden kann, weil die Potentiale und die darin einbezogenen Überspannungswerte von der Strombelastung selbst abhängig sind. Wohl erweist sich die Formel als sehr nützlich, um mit ihr die verschiedenen Möglichkeiten des Korrosionsschutzes abzuleiten. Davon soll später die Rede sein.

Vor etwa 30 Jahren wurde von Pietsch darauf hingewiesen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit eines thermisch verschieden vorbehandelten Stahles in Säure proportional der jeweiligen Korngrenzenstrecke war. Diese Beobachtung wurde mit der Annahme erklärt, daß die Adsorption der Säure an den Korngrenzen der die Lösungsgeschwindigkeit bestimmende Vorgang sei. Diese Theorie wurde vergessen, da sie mit der allgemein als gültig angenommenen elektrochemischen Korrosionstheorie in Widerspruch zu stehen schien. H. Grubitsch wies später darauf hin, daß ein auffälliger Zusammenhang zwischen den Konstanten α und K der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme und der Korrosionsgeschwindigkeit von z. B. thermisch verschieden vorbehandeltem Kupferpulver in verdünnter Salpetersäure, auch von Eisenpulver in verdünnter Schwefelsäure, besteht. In der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme

$$a = \frac{\alpha \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad [4]$$

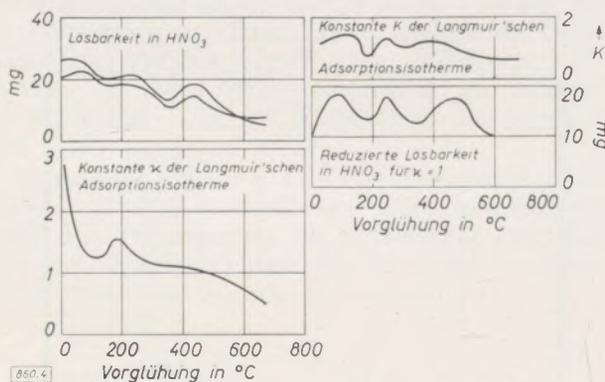


Abb. 4

Lösbarkeit von Cu-Pulver in HNO₃ in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur. α -, K-Werte der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme und „reduzierte Lösbarkeitskurve“, nach H. Grubitsch

ist α ein Maß für die Größe der adsorbierenden Oberfläche und K ein Maß für die Adsorptionsaffinität. C ist die Konzentration. Dividiert man die Lösbarkeitswerte L durch α , so bezieht man die Lösungsgeschwindigkeit auf eine konstante, willkürlich angenommene Oberfläche. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, verlaufen die K-Werte der Adsorptionsisotherme und diese „reduzierten Lösbarkeitswerte“ $\frac{L}{\alpha}$ symbath; dies ist als Beweis dafür anzusehen, daß der Primärvorgang der Korrosion in einem Adsorptionsvorgang besteht. Auch die experimentell beobachtete Tatsache, daß sich Eisen in Kohlendioxid-

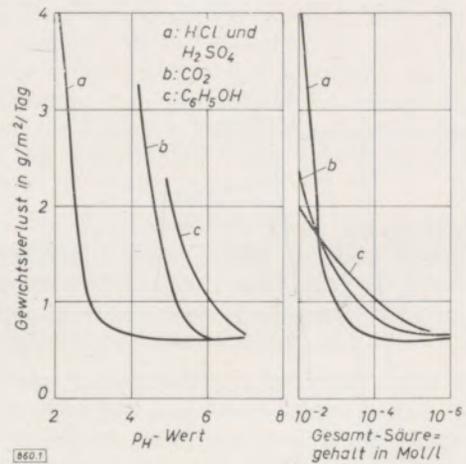


Abb. 5

Korrosionsangriff von Stahl durch wäßrige Lösungen verschiedener Säuren, nach M. R. Girard

oder Phenollösungen bei wesentlich höheren pH-Werten mit der gleichen Geschwindigkeit auflöst wie in Salzsäure bei wesentlich niederen pH-Werten (Abb. 5) ist erklärlich, wenn man annimmt, daß nicht die Wasserstoffionenaktivität, sondern der nichtdissoziierte Anteil der adsorbierten Säure die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Eine Adsorption an aktiven Stellen der Metalloberfläche hat man sich nach der Kossel-Stransky'schen Theorie nach Abb. 6 durch Blockierung aktiver Zentren in der Metalloberfläche vorzustellen. Daß derartige Vorgänge tatsächlich stattfinden, zeigt Abb. 7 nach einem Bild, das von Thiessen stammt und die Adsorption von kolloidem Gold an Kaolin zeigt. Das Vorhandensein derartiger aktiver Stellen an Metalloberflächen wurde mittels radioaktiver Indikation von Haissinski vor wenigen Jahren bewiesen.

Der Primärvorgang der Korrosion ist in folgende Schritte zu unterteilen, die analog auch bei anderen heterogenen Reaktionen anzunehmen sind:

1. Zudiffusion der Reaktionsteilnehmer zur Oberfläche, eventuell als langsamster, geschwindigkeitsbestimmender Vorgang („Diffusionskontrollierte Reaktion“).

2. Van der Waals'sche Adsorption der Reaktionsteilnehmer unter Bildung eines leichtbeweglichen „zweidimensionalen Gases“ an der Oberfläche. Aktivierungsenergie der Adsorption etwa 0,4 bis 4 kcal/Mol.
3. Aktivierte Adsorption an einzelnen energetisch begünstigten Stellen (aktive Zentren, Ecken, Kanten, Störstellen) mit einer Aktivierungsenergie von etwa 40 kcal/Mol, eventuell als langsamster, geschwindigkeitsbestimmender Vorgang („Adsorptionskontrollierte Reaktion“).
4. Verbindungsbildung bzw. Ionenbildung als elektrochemischer Vorgang („Durchtrittsreaktion“), eventuell gefolgt von Hydratation und Assoziation der gebildeten Stoffe; eventuell als langsamster, geschwindigkeitsbestimmender Vorgang („Reaktionskontrollierter Vorgang“).
5. Abdiffusion der Reaktionsprodukte, eventuell als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang (wie 1).

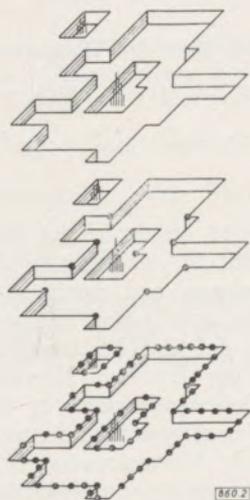


Abb. 6

Blockierung der aktiven Stellen eines Metalls,
nach I. N. Stransky

Es ist Sache der Definition, ob man alle, mit einem Ladungsaustausch verbundenen Reaktionen als „elektrochemische Reaktionen“ bezeichnen will oder ob man diese Bezeichnung auf Reaktionen beschränkt, die sich in eine Kathoden- und eine Anodenreaktion trennen lassen und an räumlich getrennten Stellen unter einem gerichteten Durchtritt von Elektronen bzw. Ionen durch Phasengrenzen vor sich geht. Die letztere Definition scheint den praktischen Bedürfnissen besser zu entsprechen.

Erfolgt die Reaktion innerhalb atomarer Abstände, so spricht man von topochemischen Reaktionen (Kohlschütter), die man verschieden unterteilen kann:

Tritt ein freier, direkter Elektronenübergang auf, so spricht man von „chemischer Korro-

sion“, während man z. B. Reaktionsarten wie die Methan-Korrosion in höher gekohlten Stählen



als „Atomkorrosion“ (ohne freien Elektronenübergang) bezeichnet.

Als „Ionenkorrosion“ bezeichnet man schließlich Austauschvorgänge, wie sie in Zeoliten oder unbeabsichtigt in Baustoffen auftreten können.

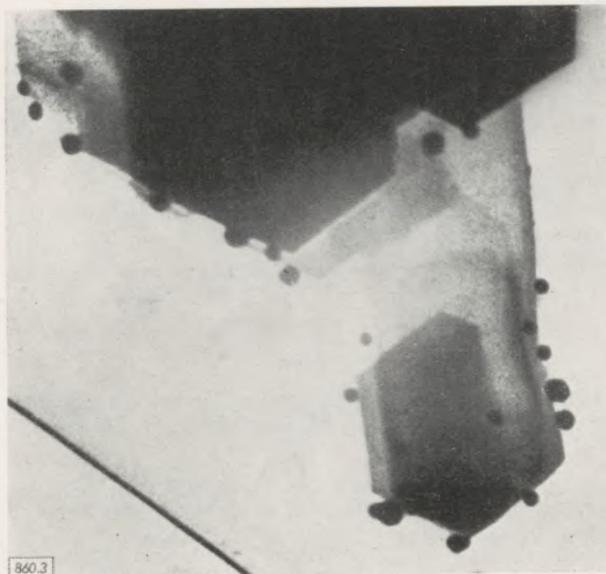


Abb. 7

Kantenbeladung von Kaolin mit kolloidalem Gold
nach P. A. Thiessen

Als typisches Beispiel einer „chemischen Korrosion“ ist z. B. die Auflösung von metallischem Natrium in Alkohol bzw. in Wasser zu nennen. Selar und Kilpatrick wiesen nach, daß bei der Natrium- (auch Kalium-, Magnesium-)Alkoholatbildung alle, die Metalloberfläche treffenden Wasserstoffionen nur 10^{-9} % des beobachteten Reaktionsumsatzes bewirken können; daß daher die Kathodenreaktion nicht mit dem Vorgang



beschreibbar ist. Dasselbe gilt für die Umsetzung von Natrium mit Wasser; man muß annehmen, daß das Natrium mit den Wassermolekülen direkt in Reaktion tritt. Von der Aktivitätshöhe aktiver Stellen (Überspannung η) der Oberfläche wird die Korrosionsgeschwindigkeit ebenfalls abhängen, da dieselbe in der Arrhenius'schen Formel für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in die Aktivierungswärme W eingeht:

$$v = H \cdot e^{-\frac{W}{RT}} \quad [5]$$

$$W_+ = {}_0W_+ - \alpha n \eta F \quad [5a]$$

$$W_- = {}_0W_- + (1-\alpha)n\eta F \quad [5b]$$

Diese Aktivitätshöhe beeinflusst auch die Lösbarkeit von geschliffenen und gefeilten Eisenproben in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 8). Bei längerem Ruhenlassen der frischgefeilten Oberfläche klingt die Oberflächenaktivität ab, und erreicht nach einer Woche etwa jene Werte, die für die Versuchsbedingungen für geschliffene Proben charakteristisch sind.

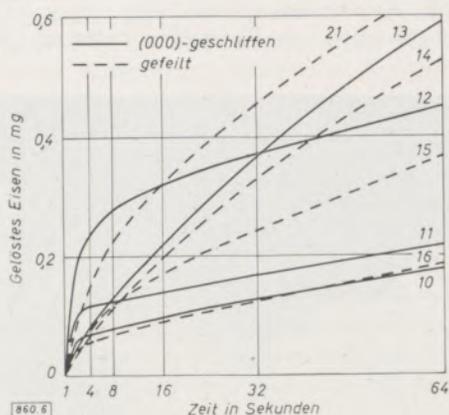
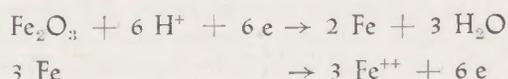


Abb. 8

Lösbarkeit von Armco-Eisen (25 cm² geom. Oberfläche) in 50 ml 0,1 n HCl, nach H. Grubitsch u. H. Väyrynen

- Proben 000 geschliffen
- Proben grob gefeilt
- No. 10 5 min. Luft
- No. 11 24 Std. Luft
- No. 12 strohgelb angelassen
- No. 13 2 Std. bei 450 °C in H₂ reduziert
- No. 14 2 Std. bei 450 °C in H₂ reduziert
- No. 15 24 Std. Luft
- No. 16 7 Tage Luft
- No. 21 sofort nach dem Feilen

Letztere bauen beim Ruhen an der Luft eine dicke Oxydschicht auf, die mit Säure in den ersten vier Sekunden nach



elektrochemisch abgebaut wird. Die rein chemische Auflösung des Fe₂O₃ erfolgt nach Evans und Pryor um eine Zehnerpotenz langsamer als der elektrochemische Vorgang.

In manchen Fällen treten bei experimentellen Korrosionsversuchen, speziell an kleinen Probestücken, sehr große Streuungen auf. Diese sind von der Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins aktiver Stellen pro Flächeneinheit abhängig. So zeigen z. B. Tropfen-Korrosions-Versuche an Eisen (Abb. 9), daß die Angriffswahrscheinlichkeit infolge der Inhibitorwirkung des Sauerstoffes mit zunehmender Sauerstoffkonzentration stark abnimmt; daß dagegen die Korrosionsintensität der korrodierten Stellen stark zunimmt.

Es fragt sich nun, aus welchen Komponenten sich Lokalelemente aufbauen. Man unterscheidet Chemische Lokalelemente, die aus verschiedenen Metallen oder elektronenleitenden Bestand-

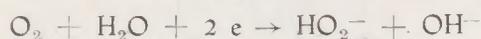
teilen aufgebaut sind, und Physikalische Lokalelemente, die sich auf verschiedene physikalische Zustände desselben Metalles beziehen. Die Belüftungselemente stehen in der Mitte, je nachdem, ob man annimmt, daß sich direkt Eisenoxyd auf der Metalloberfläche bildet, oder daß der Diffusionsstrom durch Elektronenübergang auf die adsorbierten Sauerstoffmoleküle mittels Tunnel-Effekt entsteht.

Chemische Lokalelemente können bei unsachgemäßen Konstruktionen, bei welchen verschiedene Metalle ohne elektrische Isolierung miteinander verbunden werden, zu schwersten Korrosions Anlaß geben.

In neutralem Milieu gehören die „Belüftungselemente“, die von U. R. Evans zuerst näher untersucht wurden, zu den häufigsten und wichtigsten Korrosionsursachen. Aus Abb. 10 geht die Funktion eines derartigen künstlichen Belüftungselementes hervor. Der kathodische Vorgang hat die Bruttoreaktion



der wahrscheinlich über das Wasserstoffperoxyd nach



verläuft.

Wie aus Abb. 11 ersichtlich ist, können derartige Belüftungselemente in erdverlegten Rohren zu großen Makro-Elementen und damit zu schweren Zerstörungen an den anodischen Stellen führen. Dabei hat sich gezeigt, daß der Bodenwiderstand von besonderer Bedeutung für den Korrosionsangriff ist. Je größer der Bodenwiderstand w wird, desto geringer ist nach der allgemeinen Korrosionsformel (3) der zu erwartende Korrosionsangriff. Man nimmt daher vielfach Bodenwiderstandsprofile auf (Abb. 12), um Hinweise zu bekommen, an welchen Stellen mit Korrosionsangriffen („hot spots“) in einer verlegten Leitung zu rechnen sein wird.

Betrachtet man die möglichen Elektrodenreaktionen an einem Metall, so gibt darüber die Strom-Spannungskurve Auskunft.

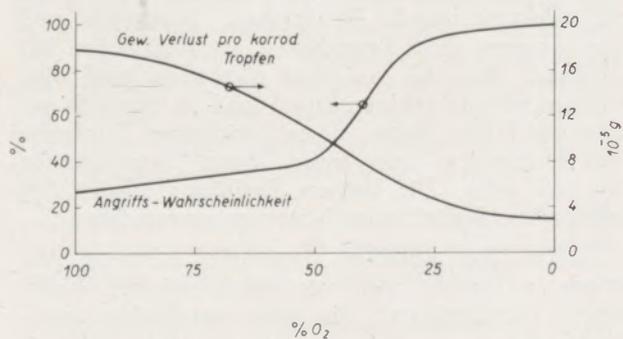


Abb. 9

Statistische Tropfenversuche nach U. R. Evans u. R. B. Mears

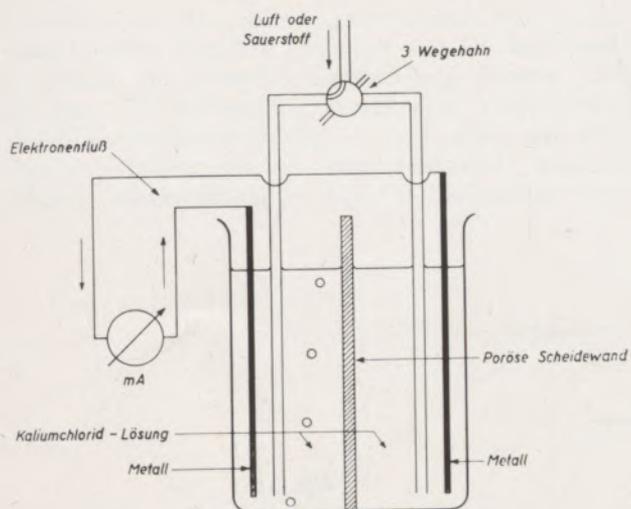
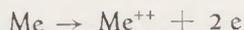


Abb. 10

Funktion eines künstlichen Belüftungselementes, nach U. R. Evans

Die meßbare Strom-Spannungskurve (Abb. 13) baut sich aus der Überlagerung der Teilstromkurve des anodischen Vorganges



und der Teilstromkurve des kathodischen Vorganges



auf. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit dieser beiden Teilvorgänge begrenzt („Durchtrittsreaktion“), gilt der Ausdruck

$$\frac{i}{q} = k_{\text{red}} \cdot C_{\text{red}} \cdot e^{-\frac{n\alpha\varepsilon F}{RT}} - k_{\text{ox}} \cdot C_{\text{ox}} \cdot e^{-\frac{n(1-\alpha)\varepsilon F}{RT}} \quad [6]$$

wobei der erste Ausdruck der anodischen, der zweite Ausdruck der kathodischen Reaktion entspricht.

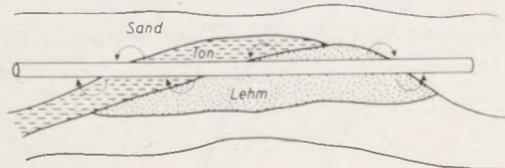


Abb. 11

Entstehung von Belüftungselementen in erdverlegten Rohrleitungen

k sind die Geschwindigkeitskonstanten, C -Konzentrationen, n der Elektronenumsatz im Elementarvorgang, α ist der Durchtrittsfaktor, ε das Potential. Die Indices red bzw. ox beziehen sich auf den reduzierten bzw. oxydierten Zustand.

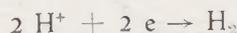
Setzt man die beiden Teilstromvorgänge gleich, so erhält man das Ruhepotential ε_0 der Elektrode und den dabei fließenden „Austauschstrom“ i_0 . Ist die Überspannung η durch

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad [7]$$

gegeben, so erhält man folgende Form für die meßbare Polarisationskurve

$$\frac{i}{q} = i_0 \cdot \left[e^{\frac{n\alpha\eta F}{RT}} - e^{-\frac{n(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right] \quad [8]$$

Tritt nun als Kathodenvorgang die Abscheidung von Wasserstoff nach



auf, so erhält man eine Überlagerung von Polarisationskurven, wie sie in Abb. 14 dargestellt sind. Sind mehrere elektrochemische Reaktionen gleich-

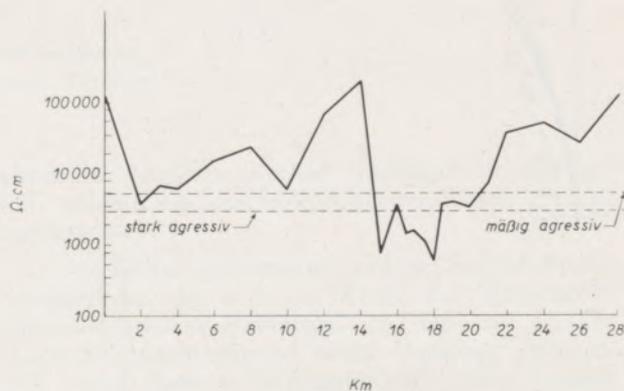


Abb. 12

Bodenwiderstandsprofil

zeitig im Wettbewerb, so werden in einer galvanischen Zelle jene mit höchstem Kathoden- bzw. mit niedrigstem Anodenpotential (also jene mit der größten verfügbaren Potentialdifferenz) zunächst ablaufen.

Dabei wird im stromliefernden Lokalelement infolge der auftretenden Polarisation das Kathodenpotential nahezu gleich dem Anodenpotential, wenn nicht größere Elektrolyt- oder Elektronenwiderstände vorhanden sind. Je nach der Lage der Polarisationskurven spricht man von „kathodisch gesteuerten“ oder „anodisch gesteuerten“ Vorgängen, je nachdem, ob die kathodische oder anodische Polarisationskurve besonders steil verläuft. Diese Vorgänge sind nach U. R. Evans in einem vereinfachten Diagramm in Abb. 15 dargestellt.

Aus Abb. 16 ist der Einfluß steigender Säurekonzentrationen auf die Auflösungsgeschwindigkeit eines Metalles zu entnehmen. Dabei ergibt sich die zunächst unerwartete Tatsache, daß bei einer Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit mit erhöhter Säurekonzentration auch eine Veredelung (Erhöhung) des Metallpotentials eintritt.

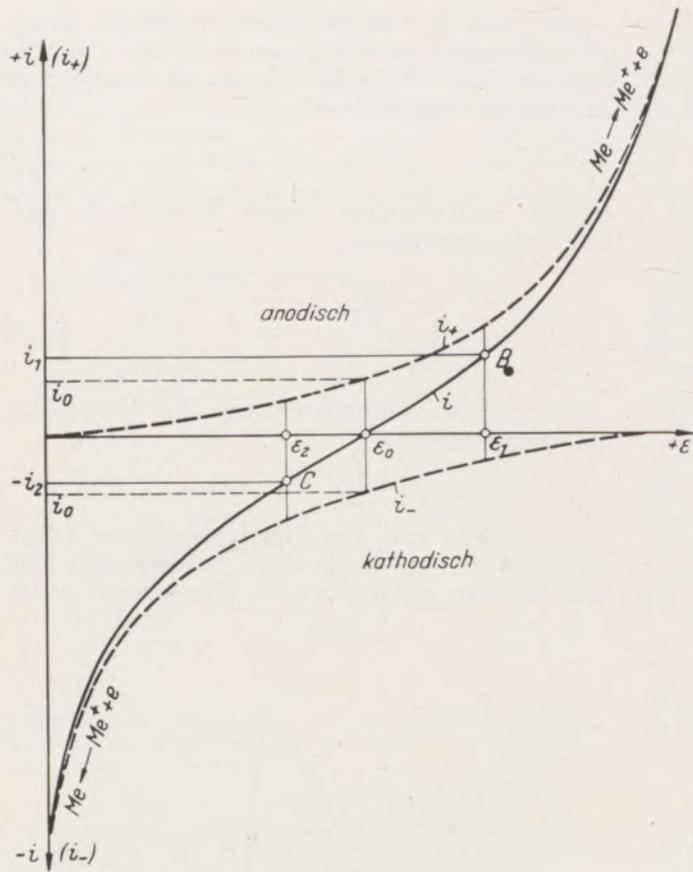


Abb. 13
Die meßbare Strom-Spannungskurve der Metallauflösung und -abscheidung als Resultierende der Teilstromkurven

— Teilreaktionskurven
- - - - - meßbare Strom-Spannungskurve

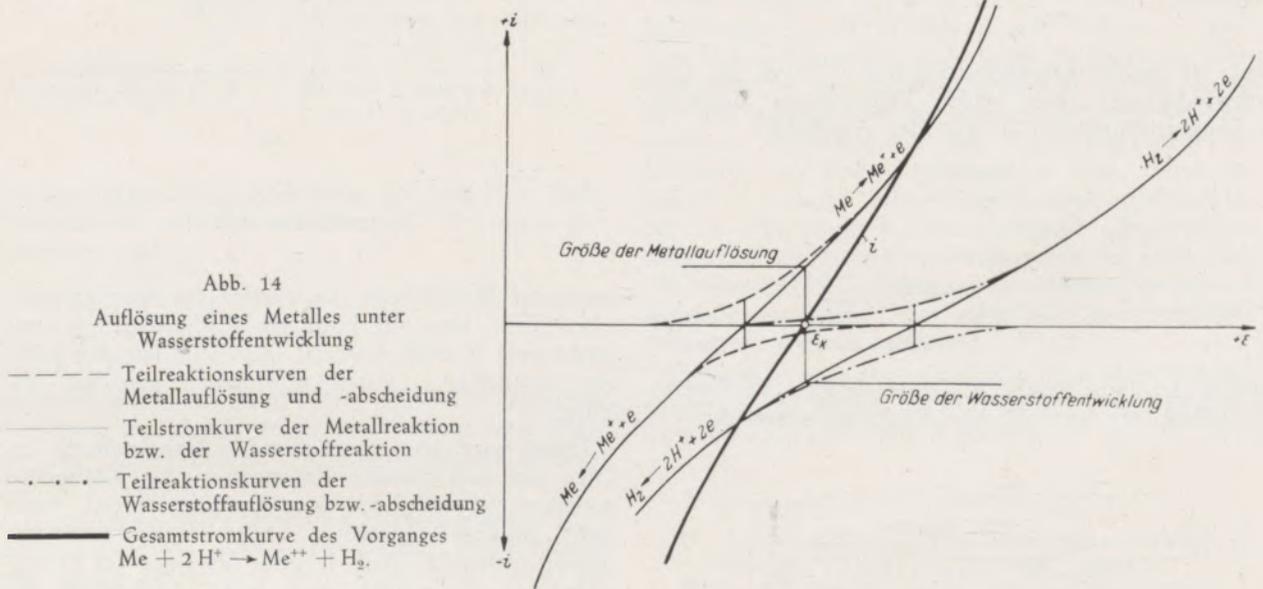


Abb. 14
Auflösung eines Metalles unter Wasserstoffentwicklung

— Teilreaktionskurven der Metallauflösung und -abscheidung
— Teilstromkurve der Metallreaktion bzw. der Wasserstoffreaktion
- - - - - Teilreaktionskurven der Wasserstoffauflösung bzw. -abscheidung
— Gesamtstromkurve des Vorganges $Me + 2H^+ \rightarrow Me^{++} + H_2$.

Bei Säurekorrosion ohne Fremdelektrolytzusatz erhält man unter bestimmten Versuchsbedingungen einen diffusionskontrollierten Grenzstrom nach

$$\frac{i}{q} = \frac{nDFH^+}{\delta v_A} \quad [9]$$

wobei n den Elektronenumsatz, D die Diffusionskonstante, F die Faraday'sche Konstante, H^+ die

Wasserstoffionenkonzentration, δ die Dicke der Diffusionszone und v_A die Beweglichkeit des Anions bedeuten.

Das nächste Polarisationschema (Abb. 17) zeigt die Auflösung eines Metalles auf Grund der Lokalelementtheorie.

Bei dieser Darstellung ist auch auf das Auftreten des Differenzeffektes hinzuweisen, der zuerst von Thiel und Eckell beobachtet wurde. Bei

Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit bei Zutritt eines zweiten Metalles verändert sich bei der Säurekorrosion die Wasserstoffentwicklung derartig, daß an dem sich auflösenden Metall eine Verringerung der Wasserstoffentwicklung $-\Delta_1 H_2$ dafür auf dem zweiten, edleren Metall eine wesentlich stärkere Wasserstoffentwicklung $+\Delta_2 H_2$ in Erscheinung tritt.

an der Elektrode, c die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten bedeuten, K ist eine Konstante, in die, wie H. Grubitsch nachweisen konnte, die Potentialdifferenz, der pH-Wert und die Aktivität der Elektrode eingehen.

Abb. 18 zeigt Sauerstoffdepolarisations-Kurven, die als diffusionskontrollierte Vorgänge einen

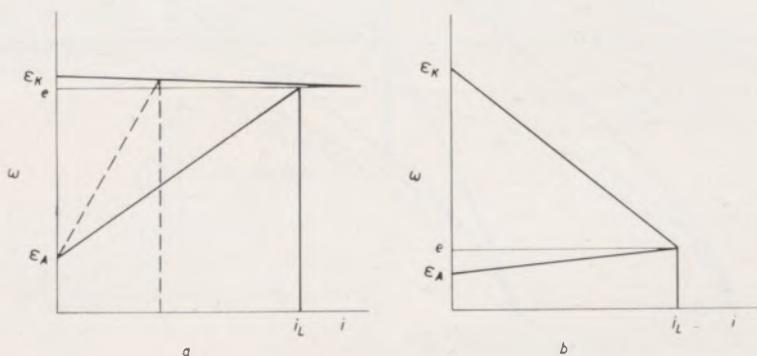


Abb. 15

- a anodisch gesteuerte Korrosion
- b kathodisch gesteuerte Korrosion

Bei der Sauerstoffkorrosion ist die Korrosionsgeschwindigkeit diffusionsgesteuert; nach dem 1. Fick'schen Gesetz ist die Diffusionsstromstärke i , durch

$$\frac{i}{q} = \frac{nFD(c - c_{El})}{\delta} \cdot K \quad [10]$$

gegeben, wobei c_{El} die, bei kleinen Widerständen gegen Null gehende Konzentration des Sauerstoffes

wesentlich anderen Verlauf (horizontaler Kurventeil) zeigen, wie die reaktionskontrollierten Polarisationskurven.

In dem linken gekrümmten Teil der Sauerstoffpolarisationskurve ist noch ein Anteil der Wasserstoffpolarisationskurve enthalten, so daß bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen beide Vorgänge (Wasserstoff- und Sauerstoffdepolarisation) nebeneinander verlaufen können.

Der Aufbau eines Lokalelementes bei der Sauerstoffkorrosion von Eisen ist schematisch aus Abb. 19 ersichtlich, wobei eine von Poren durchbrochene oxydische Deckschicht als Kathode, Poren in dieser Deckschicht als Anoden wirken. Unter der Annahme von W. J. Müller, daß als hauptsächliche Polarisationsursache Widerstandspolarisation anzunehmen ist, verändert sich das Potential nach

$$\epsilon_A = {}_0\epsilon_A' + iw_p \quad [11]$$

$$\epsilon_K = {}_0\epsilon_K' + iw_s \quad [12]$$

Daraus ergibt sich, die Korrosionsstromstärke zu

$$i = \frac{{}_0\epsilon_K' - {}_0\epsilon_A'}{w_p + w_s} \quad [13]$$

entsprechend dem Schnittpunkt der beiden Polarisationskurven im Evans-Diagramm, wobei die Symbole ${}_0\epsilon'$ darauf hinweisen sollen, daß die Ruhepotentiale von den thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen ${}_0\epsilon$ infolge Fehlorderungen usw. abweichen können.

Möglichkeiten des Korrosionsschutzes:

Aus der allgemeinen Korrosionsformel [3] ergeben sich folgende Schutzmöglichkeiten:

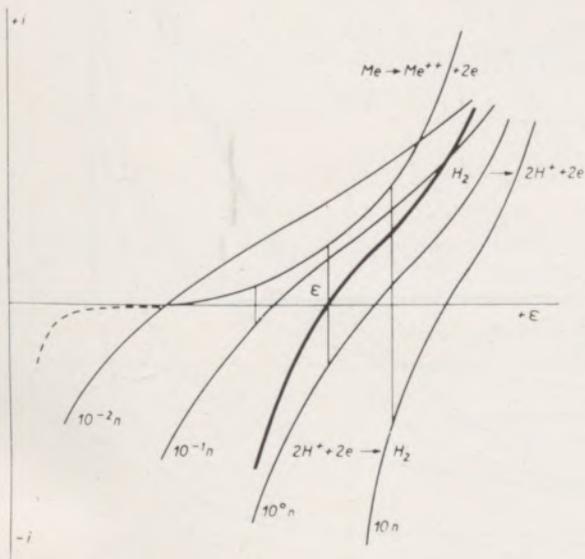


Abb. 16

Einfluß einer steigenden Säurekonzentration auf die Auflösungsgeschwindigkeit eines unedlen Metalles. Die Gesamtstromkurve (dick ausgezogen) bezieht sich auf die Wasserstoff-Teilreaktionskurve in 1 n Säure

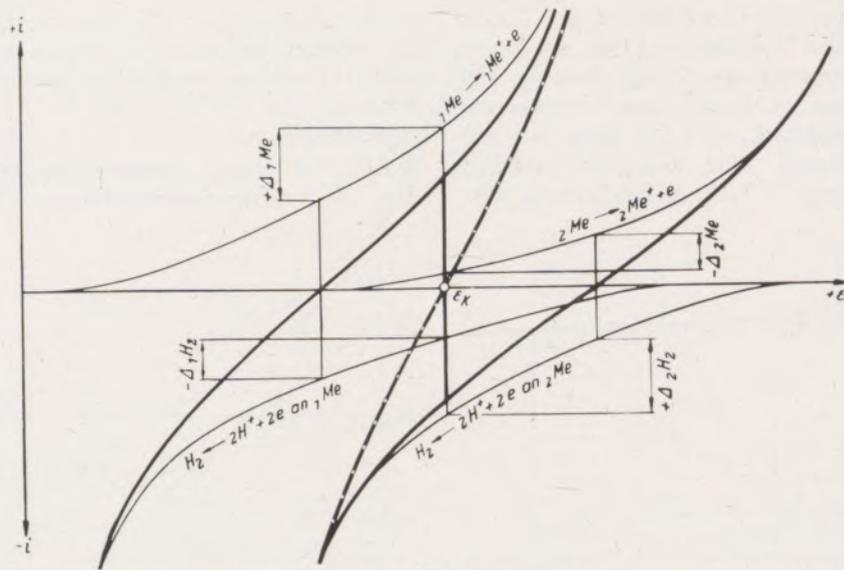


Abb. 17

Wasserstoffkorrosion eines Metalles mit Lokalelementen. Die meßbare Strom-Spannungskurve (strichliert) entsteht durch Überlagerung des anodischen Teiles der Stromspannungskurve ${}_1\text{Me}$ und der kathodischen Wasserstoff-Entwicklungskurve an ${}_2\text{Me}$

1. Verringerung der Zahl und Größe der Lokalelemente.
2. Verringerung der Potentialdifferenz (${}_0\varepsilon_K' - {}_0\varepsilon_A'$).
3. Vergrößerung des Widerstandes im Lokalelement.

1. Die Verringerung der Zahl der Lokalelemente zeigt sich im Korrosionsverhalten extrem reiner Metalle. Gegenüber den technischen Metallen haben die extrem gereinigten Metalle in der Regel eine

wesentlich größere Korrosionsbeständigkeit. Leider ist dieser Weg wegen der hohen Kosten und der oft technisch ungünstigen Eigenschaften der Reinstmetalle nicht immer gangbar. Durch geeignete Legierungsbildung kann die Ausbildung von natürlichen Deckschichten auf dem Metall gefördert werden (Passivität). Abb. 20 zeigt die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen-Chromlegierungen unter verschiedenen technischen Beanspruchungen in Abhängigkeit

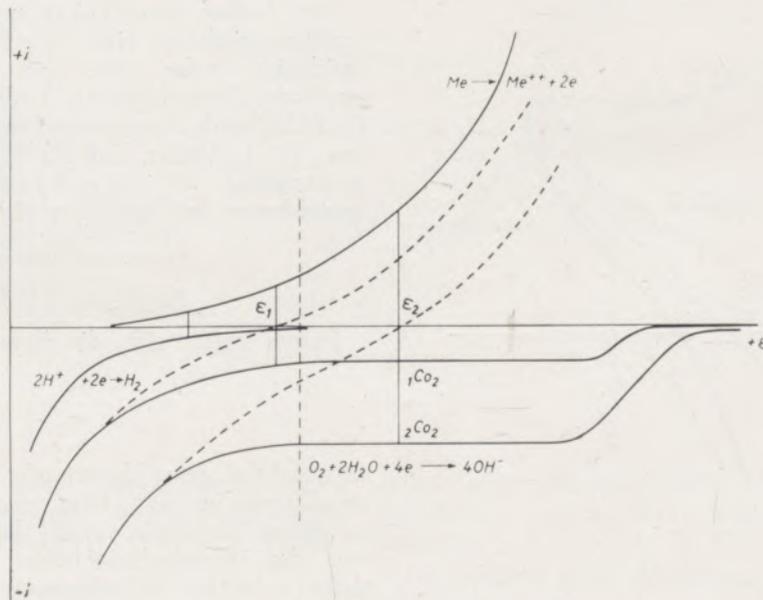


Abb. 18

Sauerstoffkorrosion eines Metalles mit Lokalelementen. Die meßbare Strom-Spannungskurve (strichliert) ergibt sich aus der Überlagerung der anodischen Auflösungskurve des Metalles und der kathodischen Depolarisationskurve des Sauerstoffes (bestimmter Konzentration im Elektrolyten)

vom Chromgehalt. Die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Chrom-Nickel-Stähle ist ebenfalls auf die Ausbildung von in Gegenwart von Luft selbstpassivierenden Deckschichten zurückzuführen. Tritt Passivierung ein, so verschiebt sich die anodische Auflösungskurve des Metalles (Abb. 18) um etwa 1 Volt nach rechts.

2. Die Verringerung der Potentialdifferenz kann durch elektrische und chemische Maßnahmen, meist in Verbindung mit einer Erhöhung des Systemwiderstandes bewirkt werden.

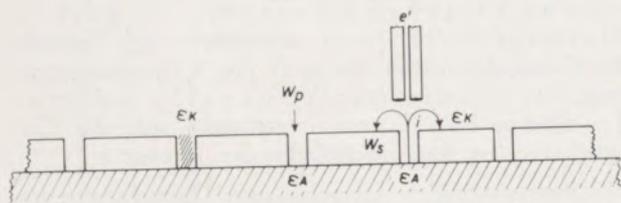


Abb. 19

Modell eines Lokalelementes,
nach W. J. Müller und M. Straumanis

Aus dem thermodynamisch berechneten Potential-pH-Diagramm von Pourbaix (Abb. 21), kann man die Bereiche ablesen, in denen das Eisen anodisch (Passivierung) bzw. durch entsprechendes Absenken des Kathodenpotentials kathodisch geschützt wird. Weiters sieht man, daß man durch Erhöhung des pH-Wertes ebenfalls in das passive Gebiet gelangen

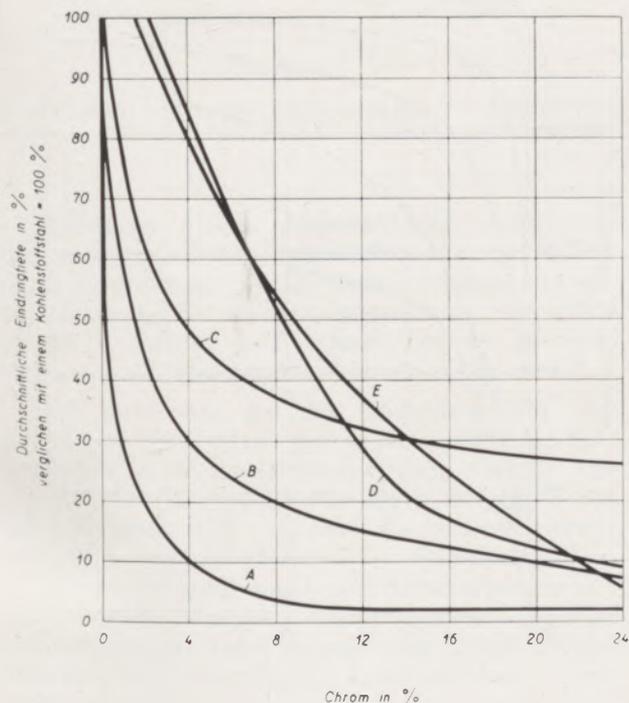


Abb. 20

Korrosion von Eisen-Chrom-Legierungen in Abhängigkeit vom Chromgehalt bei verschiedener Beanspruchung in der Ölindustrie

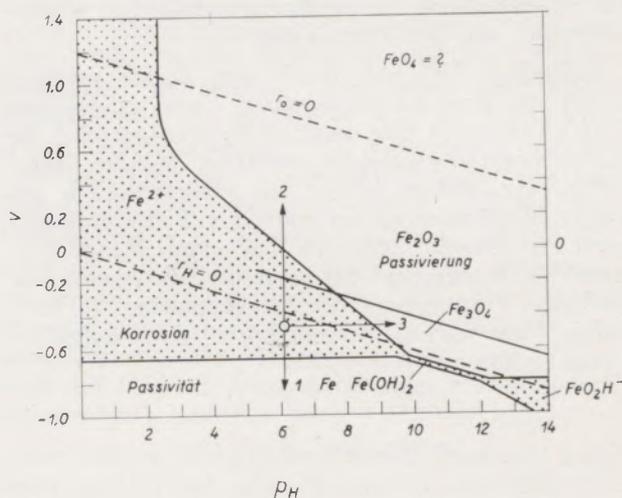


Abb. 21

pH-Potentialdiagramm des Systems Fe-H₂O, nach M. Pourbaix

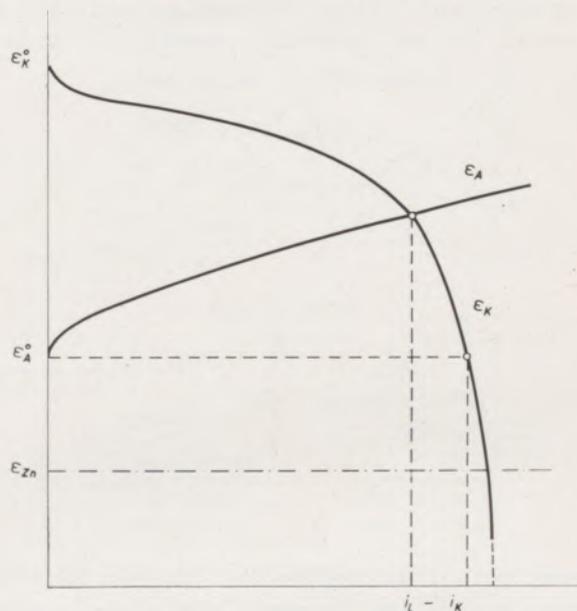


Abb. 22

Wirkungsweise des kathodischen Schutzes, nach U. R. Evans

kann; eine Erscheinung, auf der die Möglichkeit der Herstellung von Eisenbeton beruht, da die Reaktion im Beton stark alkalisch ist (pH 11–12).

Die Wirkungsweise des kathodischen Schutzes ist aus dem Diagramm 22 zu entnehmen: senkt man das Kathodenpotential bis zum Anoden-Ruhepotential ab, so ist die Potentialdifferenz zwischen den Lokalanoden und Lokalkathoden = 0: es kann kein Korrosionsstrom fließen. Die Absenkung des Potentials erfolgt entweder mittels eines externen Stromes und einer anodisch geschalteten Hilfselektrode oder durch Verbindung mit einer unedleren (anodischen) Verbrauchselektrode („Opferanode“, Magnesium, Zink). Auf derselben Wirkungsweise beruht zum Teil auch

die Schutzwirkung der unedleren metallischen Schutzüberzüge, wie der Verzinkung.

Schließlich läßt sich durch den Zusatz gewisser Stoffe zu dem Korrosionsmittel, den sogenannten Inhibitoren eine wesentliche Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit bewirken. Manche Säure-Inhibitoren wirken bereits in außerordentlich geringen Verdünnungen. So bewirkt z. B. Dibutylharnstoff in sauren Lösungen bei einer Menge von 0,003 %, bezogen auf das korrodierende Agens, eine 90 %ige Verringerung der Säurekorrosion. In ähnlicher Weise wirken die von Lüttringhaus aufgefundenen Trithione.

diese Kategorie gehört z. B. die Bildung der Kalkrostschuttschicht in Wasserleitungsrohren.

Bei kathodischer Kontrolle und anodischem Inhibitor verringert sich durch die Inhibitoreinwirkung die Anodenfläche. Da die Korrosion kathodisch gesteuert wird, bleibt bei geringen Inhibitormengen die Korrosionsstärke konstant; da sie aber auf eine kleinere Fläche wirkt, ist die Korrosionsintensität größer geworden. Es besteht bei diesen „gefährlichen kontraktiven Inhibitoren“ die Gefahr der Lochfraßbildung, wenn man zu wenig Inhibitor anwendet.

Bei anodischer Kontrolle und kathodischem Inhibitor verringern sich sowohl die Gesamtkorrosion als auch die Korrosionsintensität, bei anodischer Kontrolle und anodischem Inhibitor verringert sich die Gesamtkorrosion bei gleichbleibender Intensität.

Selbstverständlich kommen auch Übergangsformen sowohl in der Kontrolle als auch in der Funktion der Inhibitoren vor. So wurde seinerzeit nachgewiesen, daß Chinolinjodäthylat in saurem Milieu ein hervorragender anodischer Inhibitor ist; dagegen ein sehr mäßiger kathodischer Inhibitor in neutralem Milieu.

Die Inhibitorwirkung wird allgemein auf eine Blockierung reaktionsfähiger Stellen der Oberfläche nach Stranski zurückgeführt. Je nach der Hemmung der Elementarreaktion kann man weitere Unterteilungen vornehmen. So unterscheidet Fischer „physikalische Inhibitoren“, die an der Ober-

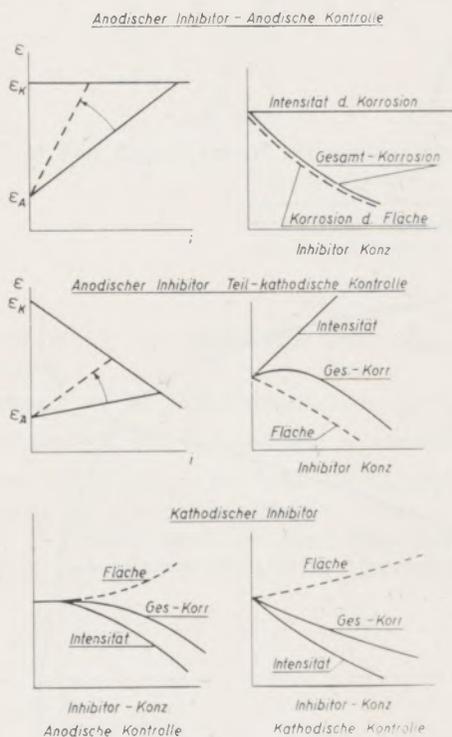


Abb. 23

Wirkung anodischer bzw. kathodischer Inhibitoren bei anodischer bzw. kathodisch kontrollierten Korrosionsvorgängen, nach U. R. Evans

Nach Evans unterscheidet man kathodische und anodische Inhibitoren, je nachdem, ob der Inhibitor die Anoden- oder die Kathodenreaktion beeinflusst. Da die elektrochemischen Korrosionsvorgänge nun wieder unter kathodischer oder anodischer Kontrolle stehen, ergeben sich vier Möglichkeiten der Inhibitorwirkung, die in Abb. 23 dargestellt sind.

Bei kathodischer Kontrolle und kathodischem Inhibitor wird die Größe der Kathodenfläche und damit des bestimmenden kathodischen Vorganges verkleinert; die Gesamtkorrosion und die Korrosionsintensität verringern sich; es handelt sich um einen „sicheren expansiven Inhibitor“, weil gleichzeitig die Anodenfläche bei Verringerung der Gesamtkorrosion zunimmt. In

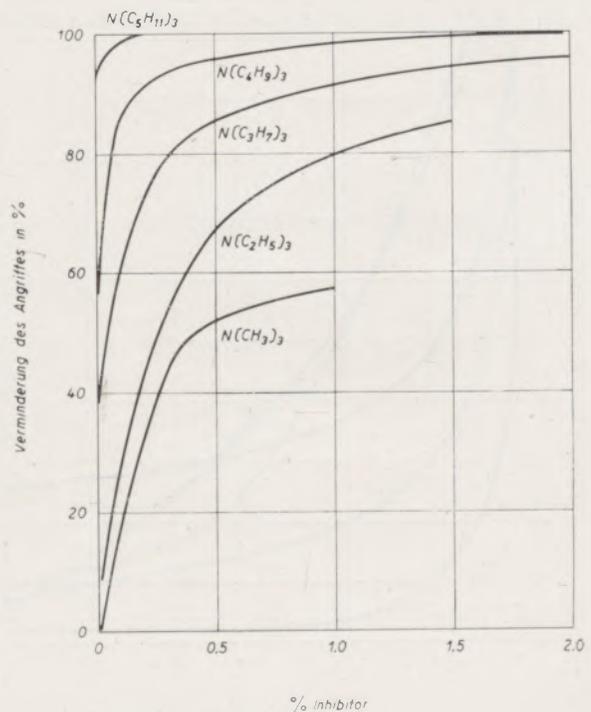


Abb. 24

Inhibitorwirkung von homologen Trialkylaminen. Stahl in 1 n H_2SO_4 ; nach C. A. Mann, B. E. Lauer und C. T. Hultin

fläche reversibel in monomolekularer Schicht adsorbiert werden und chemische Inhibitoren, bei welchen Chemisorption und Filmbildung eintritt. Er unterscheidet Passivatoren, Deckschicht-Inhibitoren und elektrochemische Inhibitoren. Letztere wie Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , wirken anodisch, besitzen eine hohe Überspannung und hemmen dadurch in saurem Milieu die Rekombinationsreaktion des Wasserstoffes.

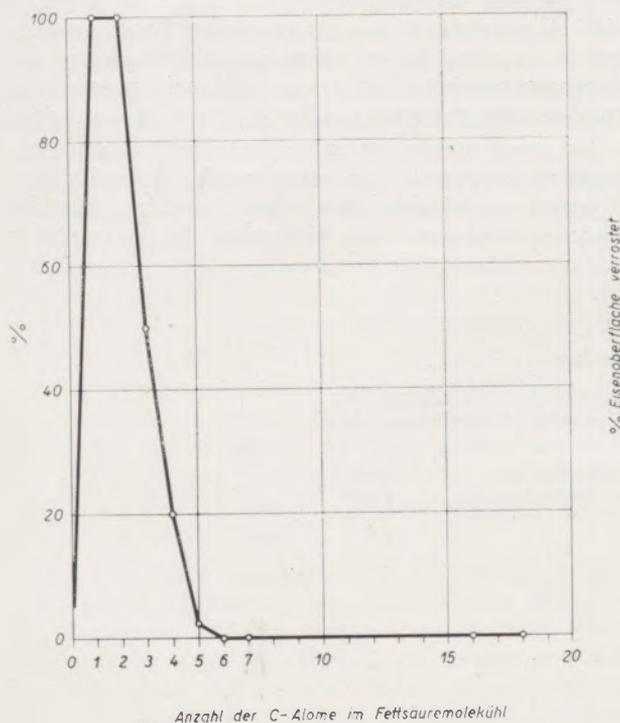


Abb. 25

Rostfördernde und rosthemmende Wirkung von 0,25 % Fettsäuren in (Vaselinöl + 1 % H_2O) bei 60 °C, nach Dantszen

Inhibitoren wirken demnach durch Blockierung der anodischen oder kathodischen aktiven Stellen, durch Erschwerung der Durchtrittsreaktion und damit Erhöhung der Überspannung; durch Adsorption an der Oberfläche und dadurch bewirkte Konzentrations- und Widerstands-Polarisation (Machu).

Sehr interessant ist die Inhibitorwirkung von homologen Inhibitoren: mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt die Inhibitorwirkung stark zu, wie aus Abb. 24 hervorgeht. Bei der homologen Reihe der Fettsäuren, Abb. 25, tritt die Inhibitorwirkung erst ab 6 Kohlenstoffatomen in Erscheinung. Dies ist für die Wirkung von Leinölanstrichsystemen von entscheidender Bedeutung. Die Inhibitorwirkung wird bei Anwesenheit von Pigmenten mit hohem Oxydationspotential, wie Pb_3O_4 , Zinkoxychromat, noch weiter verstärkt.

In gewissen Fällen schien die Abdeckung der korrosionsanfälligen Metalloberfläche mit einem

geeigneten, im Idealfall Wasser-, Ionen- und Elektronen- undurchdringlichen Schutzüberzug der einfachste Weg zu sein, um einen wirksamen Korrosionsschutz zu erzielen. Man kennt anorganische Schutzschichten wie das Bonder- und das Parker-Verfahren, die Emaillierung, die Verwendung metallischer Schutzüberzüge und die Aufbringung von Anstrichfilmen. Das letztere Verfahren hat für den Außenschutz von Konstruktionsteilen größte Anwendung gefunden. Die ursprüngliche Auffassung von einem „undurchdringlichen Film“ hat sich als Irrtum erwiesen; die experimentell gefundenen Durchlässigkeitswerte für Wasser und Luft sind außerordentlich hoch; sie betragen für einen 0,1 mm dicken Bleimennige-Leinölfirnis 5400 g $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2\text{Jahr}$.

Die Schutzwirkung eines Anstrichs (Abb. 26) kann daher nicht auf dem Abdeckeffekt beruhen. Die Korrosionshemmung beruht in erster Linie auf Inhibitoren und passivierenden Pigmenten, die im Anstrichfilm inkorporiert sind.

Man hat sich vorzustellen, daß ein Anstrichfilm ein Kapillarsystem darstellt, in dem durch Kapillarkondensation Wasser enthalten ist, das mit den, aus

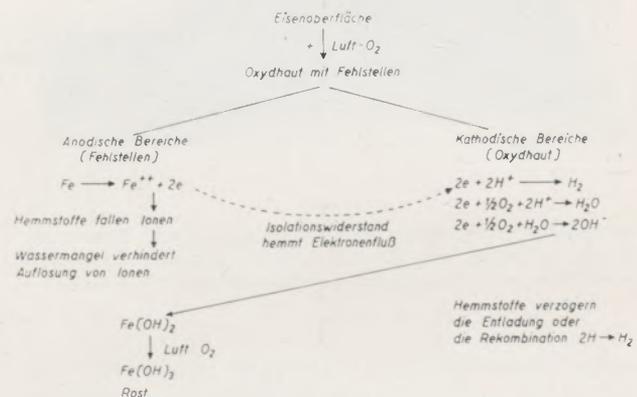


Abb. 26

Schema der Verhütung von Korrosionsvorgängen unter einem Anstrichfilm, nach A. V. Blom, modifiziert

dem Pigment oder Vehikel stammenden Inhibitoren gesättigt ist. Dabei können noch elektroosmotische Erscheinungen eine wesentliche Rolle spielen, so daß ein Anstrichsystem ein kolloidchemisch sehr kompliziertes Gebilde darstellt.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen angelangt. Naturgemäß mußte eine so kurze Übersicht unvollständig bleiben. So habe ich mit Absicht die komplizierten Erscheinungen bei der Passivierung von Metallen, ferner die Theorien der Wasserstoffabscheidung und Wasserstoffüberspannung kaum streifen können.

Trotzdem hoffe ich, daß es mir gelungen ist, Sie zu überzeugen, daß auch in Österreich Korrosionsforschung in viel größerem Ausmaße als bisher notwendig ist.

Zusammenfassung

Die Korrosionserscheinungen sind, wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, außerordentlich komplexer Natur. Es werden noch große Aufwendungen zur Durchführung von Grundlagenforschungen auf dem Gebiete der Korrosion notwendig sein, um das Ziel der Korrosionsforschung, im Einzelfalle einen wirksamen Korrosionsschutz aufzubauen, zu ermöglichen. Da viele Kulturländer die volkswirtschaftliche Bedeutung dieses Forschungszweiges erkannt haben, ist zu hoffen, daß auch in Österreich für die Korrosionsforschung mehr Interesse als bisher geweckt werden kann.

Summary

It results from the preceding statements that the phenomena of corrosion are of extremely complex nature. It still will require great efforts in axiomatic research work regarding corrosion, in order to arrive

at the objective of corrosion research, which is in a special case the creation of an efficient protection against corrosion.

Since many countries are aware of the economic importance of this branch of research, it may be expected that also in Austria more interest will be devoted to corrosion research in future.

Résumé

Dans l'étude présente l'auteur précise la nature extrêmement complexe des phénomènes de la corrosion. Il est évident que les recherches fondamentales sur le domaine de la corrosion exigent encore des dépenses considérables avant qu'il soit possible de trouver une protection efficace contre la corrosion.

Un grand nombre de pays ayant déjà reconnu l'importance économique de cette branche des recherches, il serait souhaitable que dans l'avenir l'Autriche s'occupe également des recherches de la corrosion sur une plus grande échelle.

Literaturverzeichnis

Zum näheren Studium der wissenschaftlichen Grundlagen der Korrosion sei auf die zusammenfassenden Darstellungen des Autors:

Chem. Ing. Techn. 27 (1955), S. 287-98; 28 (1956) S. 8-25; 29 (1957), S. 312-22; Heraklith Rundschau, H. 36 (1956), S. 8-14; H. 38 (1956), S. 17-27, H. 41 (1957), S. 23-27 verwiesen.

FÜR DEN PRAKTIKER

Ein Zusatzgerät zum Erhitzungsmikroskop von Leitz

Das Erhitzungsmikroskop wurde u. a. in dieser Zeitschrift beschrieben (1). Das Gerät hat sich vor allem bei der Kennzeichnung des thermischen Verhaltens von Kohlenaschen bis zum Schmelzen bewährt und sich dadurch in den entsprechenden Industrien und Forschungsstätten einen unverdrängbaren Platz geschaffen (2) (3).

Daneben wird das Gerät auch in steigendem Maße allgemein zum Studium der Eigenschaften von Stoffen in Abhängigkeit von der Temperatur eingesetzt werden können. Insbesondere ist die Keramik und Glasindustrie angesprochen, da hier mit Vorteil viele der interessierenden Reaktionen leicht verfolgt werden können (vgl. dazu z. B. (4)).

Wir setzen z. B. dieses Gerät bis 1800 °C in unserem Institut ganz generell zur Untersuchung und Charakterisierung von keramischen Rohstoffen, Fritten, Glasuren und Emaillen sowie Fertigwaren, aber auch zum Studium von Festkörperreaktionen, Reaktionen mit der Gasphase u. ä. ein.

Eine besonders wichtige Rolle spielt dieses Instrument bei der Erkennung von Korrosionen und Angriffen, da die zu studierenden Systeme durch einen Spiegelkasten auf der Mattscheibe direkt verfolgt werden können, wobei die besonders interessierenden Phasen sofort photographisch festgehalten werden. Solche Vorgänge können in praktisch beliebiger Atmosphäre durchgeführt werden. Man kann daher die Reaktionen weitgehend an die Praxis angleichen bzw. Voraussagen machen, die den technischen Gegebenheiten weitgehend entsprechen. Ein Beispiel, das den

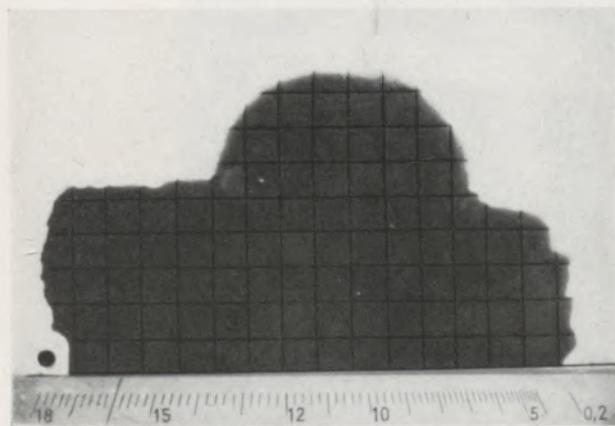


Abb. 1

Das System Metall/Schamottestein in reduzierender Atmosphäre. Man bemerkt deutlich den geschmolzenen Regulus. Erhitzungsmikroskopische Aufnahme bei 1600 °C

Metallurgen ebenso anspricht wie die Feuerfest-Industrie, illustrieren die folgenden Aufnahmen (1-3). Sie zeigen den Angriff einer Metall-Legierung auf einen Schamottestein in oxydierender und reduzierender



Abb. 2

Das System Metall/Schamottestein in oxydierender Atmosphäre. Das Metall ist stark gebläht und mit der Unterlage nur in losem Zusammenhang. Aufnahme ebenfalls bei 1600 °C

der Atmosphäre. Während in oxydierendem Milieu lediglich ein Wachsen zufolge Oxydation des Metalles ohne Angriff auf den Schamottestein auftritt, ist bei reduzierender Atmosphäre Schmelzen des Metalles beobachtbar, wobei es im weiteren Verlauf zur Ausbildung von Korrosion kommt.

Die Beobachtbarkeit solcher Vorgänge stellt also einen wesentlichen Vorteil dieses Gerätes dar. Indessen sind derartige Beobachtungen, insbesondere wenn ein langsamer Temperaturanstieg vorgeschrieben ist, langwierig. Der Beobachter ist daher der Möglichkeit ausgesetzt, in seiner angespannten Tätigkeit der Verfolgung von Vorgängen auf einer Mattscheibe in der Größe von etwa 24 x 36 mm² mit der Zeit zu ermüden. Aus diesem Grunde wurde eine Projektionsvorrichtung gebaut, die sehr einfach, zum Teil sogar aus den vom Herstellungswerk gelieferten Teilen selbst erzeugt werden kann.

Sie besteht aus folgenden Bestandteilen: (Vergleiche Abb. 4)

1. Ein Kugelgelenk.
2. Ein Spiegel (Umlenkspiegel zur Schräglichtbeleuchtung der Fa. Leitz).



Abb. 3

Lupenaufnahme der beiden Versuchskörper. Beide sind bis 1600°C erhitzt worden, in reduzierender Atmosphäre erfolgte Schmelzen und Angriff, in oxydierender Atmosphäre Oxydation unter starker Blähung aber ohne Angriff auf den Schamottestein

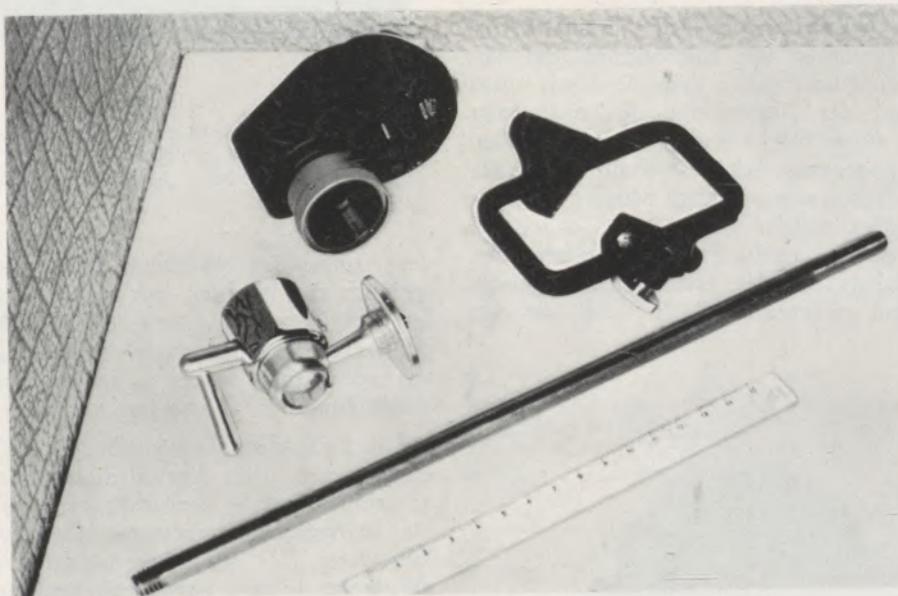


Abb. 4

Einzelteile der Projektionsvorrichtung

3. Ein Eisendraht von 9 mm Durchmesser und etwa 300 mm Länge mit Photogewinde.
4. Eine Übersichtslupe (4x) mit abgewinkeltem 45° Einblick der Fa. Leitz.

Den Zusammenbau illustriert Abb. 5.

Das Kugelgelenk wird am einfachsten in dem Photo-

gewinde auf der Unterseite der Kamera befestigt und trägt über den 300 mm langen Eisendraht den Umlenkspiegel. Das Kugelgelenk könnte auch in dem Einschubfuß auf dem Spiegelkasten gehalten werden. Die Übersichtslupe wird auf dem Spiegelkasten so befestigt, daß das Okular nach oben zeigt. Solchermaßen kann das vergrößerte Bild der Probe über den

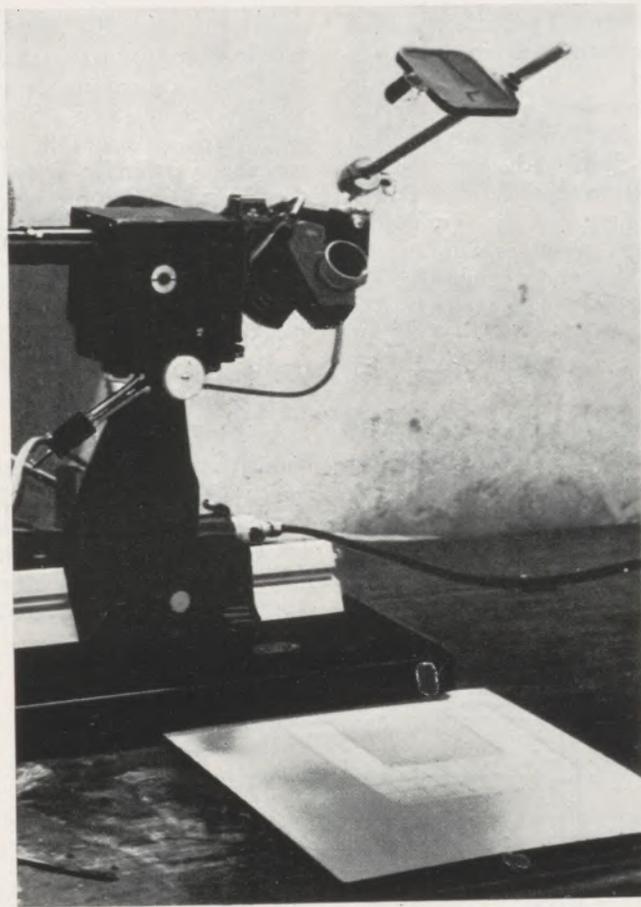


Abb. 5

Der Projektionszusatz montiert und in Tätigkeit

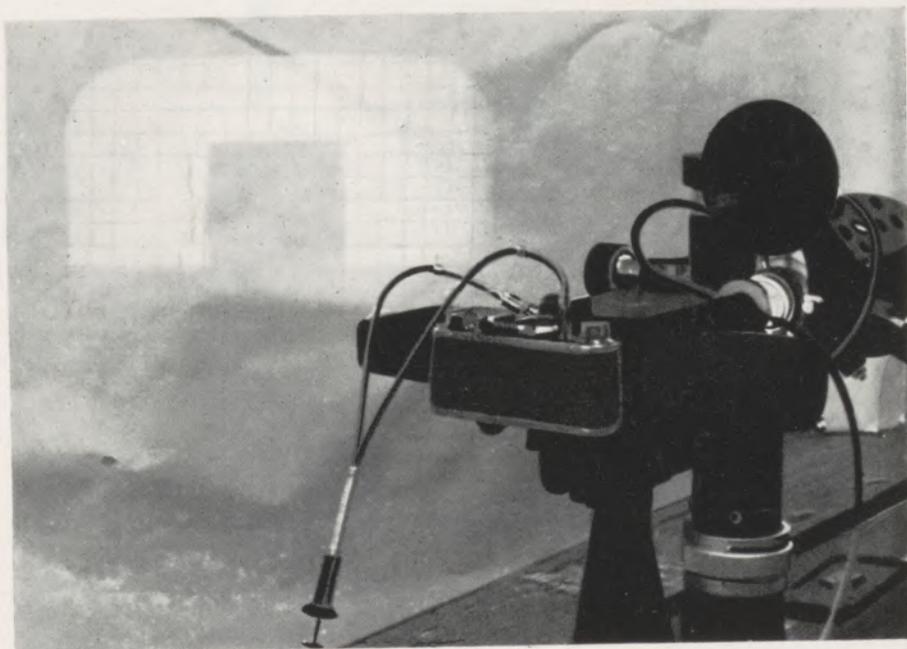


Abb. 6

Verwendung der Übersichtslupe mit abgewinkeltem 45°-Einblick zur Projektion auf eine etwa 1 m entfernte Wand

Umlenkspiegel auf den Arbeitsplatz projiziert werden. Die Helligkeit der auf 5A gestellten Lampe im Durchlicht bei Klarscheibe genügt, um in einem durch die üblichen Rolljalousien abgedunkelten Raum tadellos erkennbare Schattenwürfe der Proben zu erhalten. Dabei ist es möglich, das Bild auch ohne Spiegel direkt auf einen etwa 1 m weit entfernten Schirm zu werfen. Wir benützen diese Art der Verfolgung von Reaktionen immer dann, wenn es nur auf die Beobachtung und gelegentliche photographische Registrierung ankommt. Dadurch können mehrere Personen zugleich dem Reaktionsablauf folgen; in bequemer Haltung und mit der Möglichkeit, den Vorgang sofort zu diskutieren (Abb. 6).

Neben der Bequemlichkeit hat die Projektion aber weitere Vorteile. Man kann die Sinterung, Blähung usw. direkt zeichnend mitverfolgen. Dadurch kann man Stellen, auf denen Unregelmäßigkeiten, Gasausbrüche usw. auftreten, sofort markieren. Der Ablauf der Reaktionen kann mit der Kamera nur nebeneinander registriert werden. Nach unserer Erfahrung ist

es oft günstiger, die Änderung der Blähung oder Sinterung übereinander festhalten zu können. Die Abb. 7 zeigt im Original ein derartiges Diagramm, das bloß aus drucktechnischen Gründen mit Tusche umgezeichnet wurde. Ansonsten wird Bleistift oder Kugelschreiber verwendet. Diese Art der Registrierung hat den Vorteil, sehr oft einen instruktiveren Eindruck über die Reaktionsabläufe zu geben. Wir kombinieren die Zeichnung mit der photographischen Aufnahme, wobei in der Regel außer dem Anfangszustand nur dann belichtet wird, wenn bestimmte, ausgezeichnete Temperaturereignisse eintreten wie zum Beispiel Sinterende, größte Blähung, Halbkugel- und Fließpunkt und ähnliche.

Solche Zeichnungen sind sehr wertvoll wegen ihrer unmittelbaren Verfügbarkeit und man erspart sich wegen der Größe der projizierten Schattenrisse die Verwendung eines Meßmikroskopes, wenn man aus der Höhe der Prüflinge eine Schmelzkurve zeichnen will, so daß für die meisten Zwecke die Messung mit einer guten Schublehre genügt.

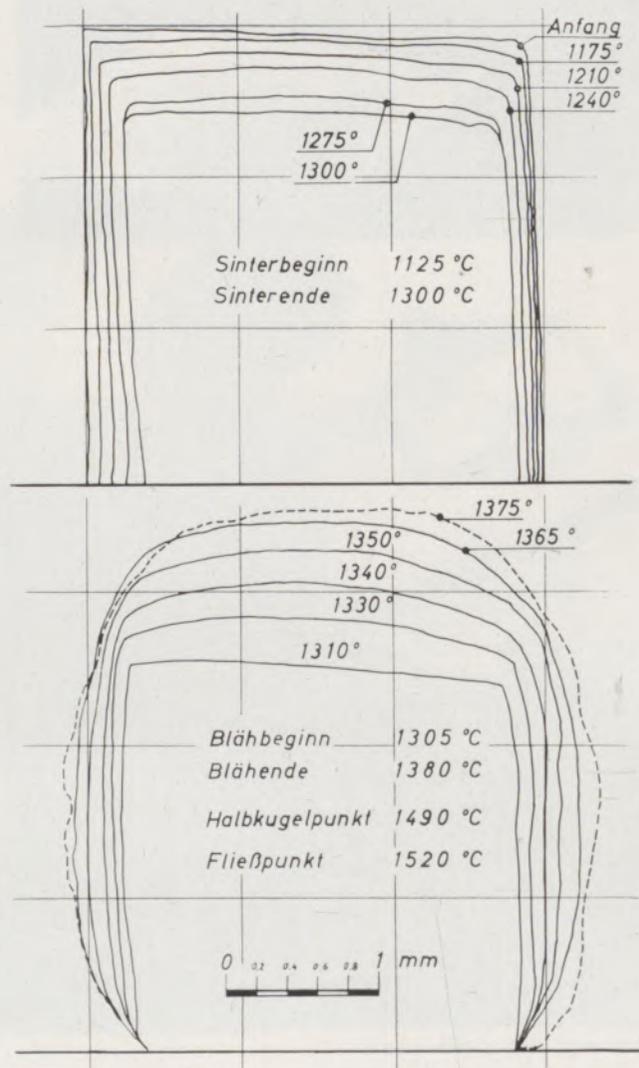


Abb. 7

Schmelzverhalten einer Glasur (nach H. Svejda)

In der Praxis interessiert aber sehr oft nicht nur die Angabe der Dehnung oder Schwindung in einer Richtung allein, sondern die Raumänderung überhaupt. Wir kommen der Forderung nach solchen Angaben nicht nur durch Angabe der Höhen- und Breitenänderung nach, sondern vor allem auch durch Ausplanimetrieren der gesamten Fläche des Schattenrisses entgegen. Bei Verwendung zylindrischer Probekörper kann somit besser auf Volumsänderungen geschlossen werden. Zuerst ermöglichten wir die Flächenmessung durch Projektion der Filmnegative in einem etwa 30 x Spektrenprojektor, jetzt gelingt die

Planimetrierung leicht und viel angenehmer an den gezeichneten Diagrammen selbst, wobei wieder in vielen Fällen ein einfaches Gerät, nämlich ein Schneidenplanimeter genügt.

Durch die Möglichkeit, einfache Meßgeräte anzuwenden, kann der gesamte Registrier- und Meßvorgang auch angelegerten Hilfskräften übertragen werden.

Meinem Mitarbeiter, Herrn H. Balduin, möchte ich für interessante Diskussionen meinen Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis

1. Metz, A., Radex-Rundschau 4 (1959), S. 612.
2. DIN Norm 51730.
3. Vgl. z. B. W. Radmacher, Brennstoffchemie 30 (1949), S. 377. Schor, Energie 8. Januar 1956.
4. Zwetsch, A., Ber. DKG 33 (1956), S. 349. Rasch, R., Glas Email Keramo, Rdsch. 4 (1957), S. 212.

H. Svejda, Fachschule und Versuchsanstalt für industrielle Keramik am Technologischen Gewerbemuseum
Wien IX

424,90

RADDEX

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM AUGUST 1960

INHALT

	Seite
Mathematische Betrachtung des Drehrohrofens als Wärmeaustauscher Mathematical Analysis of the Rotary Kiln Heat Exchanger <i>Von M. Imber und V. Pasdikis, New York</i>	183
Zum binären System $BaO-Al_2O_3$ <i>Von G. Purr, Rapperswil, Schweiz</i>	198
Ein neuer Weg zur Prüfung von losem Schleifkorn, I. <i>Von H. Stotko, Braunschweig</i>	203
Über basisches Gitterwerk von Glasöfen <i>Von N. Skalla, Radenthein</i>	221
Das Viskositätsverhalten binärer Kaliumsilikatgläser <i>Von E. Eipeltauer, Wien, und A. More, Radenthein</i>	230
Für den Praktiker Zweiseitig aufhängbare Ferroclipsteine	239



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.

Mathematische Betrachtung des Drehrohrofens als Wärmeaustauscher¹⁾

1. Teil. Der „gut durchmischte“-Zustand

von M. Imber²⁾ und V. Paschkis³⁾

Mathematical Analysis of the Rotary Kiln Heat Exchanger¹⁾

Part 1. The "Well-Mixed" Condition

by M. Imber²⁾ and V. Paschkis³⁾

(Einleitung; Annahmen und Annäherungsmethoden; der „well-mixed“-Zustand; angenäherte Gleichung für den Wärmeaustauscher; Zahlenbeispiel; Schlussfolgerungen.)

(Subscripts; Assumptions and Method of Approach; the "Well-Mixed" Condition; Approximate Heat Exchanger Equation; Numerical Example; Conclusions.)

(Introduction; suppositions et méthodes d'approximation; des conditions „well-mixed“; équation d'approximation pour l'échangeur de chaleur; exemple numérique; conclusions.)

Zeichenerklärung

Nachstehende Symbole wurden in dieser Arbeit verwendet und die Dimensionen in Klammern angeführt.

A	$= \frac{Q_w c_p \bar{r}^2 \omega}{k_w}$ (dimensionslos)
B	$= \frac{h g_w \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]}$ (dimensionslos)
c_p	= spezifische Wärme bei konstantem Druck (Btu/lb, F)
C	$= \frac{h_{wc} \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]}$ (dimensionslos)
D_n	= siehe Anhang 2 (dimensionslos)
E	= $w c_p$ (Btu/h, F)
h	= Grenzleitfähigkeit (Btu/sq, ft, h, F)
k	= Wärmeleitfähigkeit (Btu/ft, h, F)
L	= Länge des Rotierofens (ft)
M	= Siehe Gleichung 28 (dimensionslos)
Q_1	= Wärmeverlust am unbedeckten Teil der Ofenzustellung (Btu/h, ft)
Q_2	= Wärmeverlust am bedeckten Teil der Ofenzustellung (Btu/h, ft)

List of Nomenclature

The following symbols are used in this paper, and a set of typical dimensions are added in parantheses.

A	$= \frac{Q_w c_p \bar{r}^2 \omega}{k_w}$ (dimensionless)
B	$= \frac{h g_w \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]}$ (dimensionless)
c_p	= the specific heat at constant pressure (Btu/lb, F)
C	$= \frac{h_{wc} \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]}$ (dimensionless)
D_n	= see Appendix 2 (dimensionless)
E	= $w c_p$ (Btu/hr, F)
h	= boundary conductance (Btu/sq ft, hr, F)
k	= thermal conductivity (Btu/ft, hr, F)
L	= kiln length (ft)
M	= see equation 28 (dimensionless)
Q_1	= heat lost from exposed kiln wall (Btu/hr, ft)
Q_2	= heat lost from covered kiln wall (Btu/hr, ft)

¹⁾ Nach einer Dissertation, welche als Teil der Arbeiten zur Erlangung eines Dokortitels der Technischen Wissenschaften für Maschinenbau an der Columbia University, New York, vorgelegt wurde.

²⁾ Dozent für Maschinenbau an dem Polytechnischen Institut Brooklyn.

³⁾ Direktor des Laboratoriums für Wärmefluß und Massenbewegung, Professor für Maschinenbau an der Columbia University, New York.

¹⁾ Based on the dissertation undertaken in partial fulfillment for the degree of Doctor of Engineering Science in Mechanical Engineering at Columbia University, New York, New York.

²⁾ Assistant Professor in Mechanical Engineering at the Polytechnic Institute of Brooklyn.

³⁾ Director of the Heat and Mass Flow Analyzer, Laboratory, Professor in Mechanical Engineering at Columbia University.

r	= Mantelradius (ft)	r	= kiln wall radius (ft)
\bar{r}	= Mittlerer Radius der Zustellung (ft)	\bar{r}	= mean kiln wall radius (ft), $\bar{r} = \frac{r_o + r_i}{2}$
	$\bar{r} = \frac{r_o + r_i}{2}$	\bar{T}	= circumferential wall temperature,
\bar{T}	= Temperatur am Mantel,		$\bar{T} = \frac{T(\Theta) - T_g}{T_c - T_g}$ (dimensionless)
	$\bar{T} = \frac{T(\Theta) - T_g}{T_c - T_g}$ (dimensionslos)	$T(L)$	= temperature measured at L (F)
$T(L)$	= Bei L gemessene Temperatur (F)	w	= weight flow (lb/hr)
w	= Durchsatz (lb/h)	z	= distance from entrance of charge (ft)
z	= Abstand vom Einlaßende (ft)	α	= $A/2$ (dimensionless)
α	= $A/2$ (dimensionslos)	β	= $\sqrt{(A/2)^2 + B}$ (dimensionless)
β	= $\sqrt{(A/2)^2 + B}$ (dimensionslos)	γ	= $\sqrt{(A/2)^2 + C}$ (dimensionless)
γ	= $\sqrt{(A/2)^2 + C}$ (dimensionslos)	Θ	= angle (radians)
Θ	= Winkel (Bogenmaß)	Θ_0	= included angle of the charge (deg or radians)
Θ_0	= Vom Einsatz bedeckter Bogenabschnitt (Grad oder Radianten)	μ	= $\frac{1}{E_g} - \frac{1}{E_c}$ (hr, F/Btu)
μ	= $\frac{1}{E_g} - \frac{1}{E_c}$ (h, F/Btu)	λ	= sec equation 24 (Btu/hr, ft, F)
λ	= Siehe Gleichung 24 (Btu/h, ft, F)	ρ	= density (lb/cu ft)
ρ	= Dichte (lb/cu ft)	ω	= angular velocity of rotation of the kiln wall (rph)
ω	= Winkelgeschwindigkeit der Umdrehung der Ofenwand (rph)		

Subscripts

Index			
c	= Einsatz	c	= charge
i	= Innenseite	i	= inside
g	= Gas	g	= gas
o	= Außenseite	o	= outside
w	= Zustellung	w	= wall
1	= Unbedeckter Teil des Ofenmantels	1	= exposed section of kiln wall
2	= Bedeckter Teil des Ofenmantels	2	= covered section of kiln wall
gw	= Gas zu Ofenwand	gw	= gas to wall
gc	= Gas zu Einsatz	gc	= gas to charge
wa	= Ofenwand zur Atmosphäre	wa	= wall to atmosphere
wc	= Ofenwand zu Einsatz	wc	= wall to charge
Θ	= Beim Winkel Θ	Θ	= at angle Θ

1. Einleitung

Ein Drehrohrofen kann als ein zylindrischer Ofen definiert werden, der sich um die geneigte Achse des Zylinders dreht. Der Ofenzylinder dient nicht nur

1. Introduction

A rotary kiln may be defined as a cylindrical furnace rotating about the inclined axis of the cylinder. The wall serves not only to retain the material, but also, (because of its inclination and rotation), to impart an axial and circumferential velocity to the frequently granular material to be

dazu, den Einsatz zusammenzuhalten; durch seine Neigung und Umdrehung erteilt der Ofenzylinder dem granulierten Material, das meistens in solchen Öfen erwärmt wird, eine axiale und eine Umdrehungsgeschwindigkeit. Während in konventionellen Öfen das Gut durch Berührung mit den Heizgasen erwärmt wird, besteht im Drehrohrofen noch ein zusätzlicher Weg für die Erwärmung des Gutes in der sich drehenden Ofenwand; so wird ein schnellerer Temperaturanstieg des Gutes erzielt. Ein Drehrohrofen kann daher — was im weiteren Verlauf dieser Abhandlung auch erfolgt — als ein Wärmeaustauscher angesehen werden. Wie in einem Wärmeaustauscher gibt es hier zwei Stoffe (das Aufgabegut und das Gas) und eine rohrförmige Ofenwand. Beim konventionellen Wärmeaustauscher dient die Wand dazu, die beiden Stoffe von einander zu trennen und der thermische Widerstand der Wand ist in Reihenschaltung mit den Wärmeübergangswiderständen zu verstehen. Beim Drehrohrofen umgibt die Auskleidung beide Stoffe der thermische Widerstand der Wand ist parallel zu dem Wärmeübergangswiderstand zwischen den zwei Stoffen.

Angesichts dieser komplexen Wärmeübergangsverhältnisse kommt es nicht überraschend, daß sich die Konstruktion von Drehrohrofen in erster Linie auf Erfahrungen stützt. Der Zweck dieser Abhandlung soll sein, einen ersten Schritt zu einer mathematischen Betrachtung des Drehrohrofenproblems vorzunehmen.

Der Einfachheit halber beschränkt sich diese Arbeit auf einen Brennofen, in welchem weder chemische Reaktion noch ein Trockenprozeß vor sich geht und in welchem sich das Aufgabegut und das Gas im Gegenstrom bewegen.

Die wärmetechnische Bemessung eines Drehrohrofens soll die folgenden Forderungen erfüllen: eine vorgeschriebene Produktion, ausgedrückt in lbs/hr, soll unter Innehaltung eines vorgeschriebenen Gleichförmigkeitsgrades erwärmt werden, welcher Grad durch den höchsten Temperaturunterschied im Gut am Ausgangsquerschnitt bestimmt wird. Die wesentlichsten Punkte bei der Konstruktion eines Drehrohrofens sind die Bestimmung des Innendurchmessers, der Ofenlänge, der Umdrehungsgeschwindigkeit, der Dicke des Ofenfutters und die Mengen an Gas und Aufgabegut.

Abb. 1 zeigt in schematischer Darstellung einen Querschnitt durch den Ofen mit den Wärmepfaden und den entsprechenden Bezeichnungen. Tatsächlich gibt es mehr Pfade als dargestellt, in der Abbildung jedoch sind nur jene enthalten, welche für die Ableitung der Formeln verwendet werden.

2. Annahmen und Berechnungsmethode

Ein erster Überblick über das Problem ergab die Notwendigkeit für folgende Annahmen:

1. Vernachlässigung der Wärmeleitung in der Ofenausmauerung in axialer Richtung,

handled, traveling down its length. The rotary kiln, thus in sharp distinction from the conventional furnace, augments the rise in temperature of the material caused by the contact between gas and charge, by utilizing the, (rotating), wall as a heat flow path which contributes to the heating of the material.

A rotary kiln can be, and is later in this paper fruitfully considered as a heat exchanger. As in the heat exchanger, there are two streams of fluids, (charge and gas), and a tubular wall. In the conventional heat exchanger this wall serves to separate the two fluids, and the thermal resistance of the wall is in series with the boundary resistances. In the kiln, the wall, (kiln lining), encompasses both fluids: the thermal resistance of the wall is in parallel to that of the boundary resistance between the two fluids.

Considering this complex heat transfer pattern, it is not surprising to learn that kilns are largely designed from experience. The purpose of this study is to provide a first step towards a rational analysis of rotary kilns.

For simplicity the study is limited to a kiln in which no chemical reaction, nor any drying takes place, and through which the charge and gas pass in counterflow.

The thermal design of a kiln should be based on a prescribed production (lbs/hr) of a given material to a desired degree of uniformity defined by the maximum and minimum temperatures of the charge. Essentially the design of a kiln comprises the determination of the inside diameter, the kiln length, the rotational speed, the thickness of the kiln lining, and the quantities of gas and charge.

Figure 1 shows schematically a cross-section of the kiln with the heat flow paths, and the nomenclature. Actually there are more paths than shown, but only those that are used in the derivations are included in the picture.

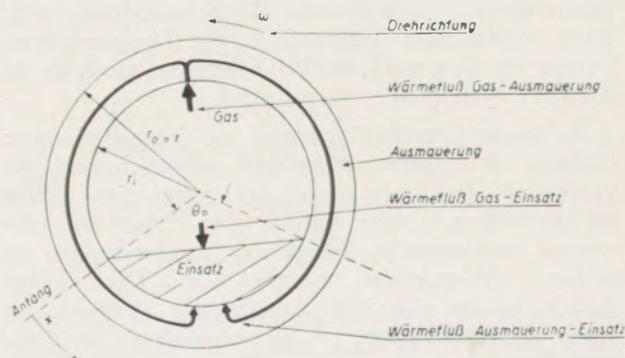


Abb. 1

Schematischer Querschnitt des Drehrohrofens
Schematic cross section through kiln

2. Es wird angenommen, daß alle Eigenschaften des Aufgabegutes, des Gases und des Ofenfutters von der Temperatur unabhängig sind,
3. Vernachlässigung der Wärmeverluste des Mantels,
4. Vernachlässigung der Rückstrahlung von jenem Teil der Auskleidung, welcher von den Gasen umspült wird, auf die freie Ofenfläche des Aufgabegutes.

Selbst für die stationären Verhältnisse ist die analytische Lösung derart kompliziert, daß man gezwungen ist, nach zwei Grenzbedingungen zu suchen, welche zu Ergebnissen führen, von denen eines größer und das andere kleiner ist, als das des wirklichen Drehrohrofens. Diese zwei Bedingungen werden als der gutdurchmischte Zustand und der nicht-gemischte Zustand bezeichnet.

Der „gut gemischte Zustand“ führt zur Bestimmung der Minimallänge des Ofens. In diesem Fall wird der Ofen als ein Wärmeaustauscher angesehen, ohne eine Zwischenwand, welche die beiden Stoffe (d. i. Aufgabegut und Verbrennungsgase) trennt. Das rotierende Ofenfutter dient jedoch als zusätzlicher Weg für die Wärmeübertragung. Im gut gemischten Zustand wird die Temperatur in jedem Querschnitt als konstant angenommen; dann steigen die Temperaturen in dem Gut rascher an als in Wirklichkeit. Formeln für die Temperaturen ins Aufgabegut, im Gas und in der Ofenwand werden abgeleitet.

Als zweiter Fall wird der „ungemischte Zustand“ behandelt. Das Gut im Drehrohrofen wird jetzt als ein durch den Ofen bewegter fester Körper, mit einem Querschnitt wie in Abb. 1 dargestellt, angesehen. In jedem Querschnitt hat das Gut eine endliche Wärmeleitfähigkeit, welcher Ausdruck in dem gleichen Sinn verwendet wird; wie für Sand oder irgend ein anderes gekörntes Material, bei welchem zwischen den Teilchen Zwischenräume vorhanden sind. Dieser Zustand führt zu einem Drehrohrofen, der länger ist als praktisch notwendig, da im wirklichen Drehrohrofen das Gut eine höhere scheinbare Wärmeleitfähigkeit hat, als die angenommene feste Masse: diese höhere scheinbare Wärmeleitfähigkeit ist auf die Umwälzung und Mischung des Gutes zurückzuführen. Eine zweite Veröffentlichung wird diese Verhältnisse untersuchen; die Temperaturverteilung im Gut wird hierbei bestimmt, wenn es an beiden Oberflächen erwärmt wird.

Da beide Grenzbedingungen auf Vereinfachungen beruhen, ist es selbstverständlich wünschenswert, die Ergebnisse der Rechnungen mit gemessenen Daten zu vergleichen. Leider wurden aber bisher nur sehr wenige systematische Wärmeübergangsmessungen an solchen Drehrohrofen veröffentlicht. Die einzige Arbeit, welche sich nach Ansicht der Verfasser für einen Vergleich eignet, ist die von Gilbert (1). Dennoch können aber auch seine Werte nicht direkt benutzt werden und die Verfahren, welche in der vorliegenden und demnächst herauskommenden Veröffentlichung angewandt wurden, müssen abgeändert werden, um sich den verfügbaren Unterlagen anzu-

2. Assumptions and Method of Approach

A preliminary survey of the problem showed the need for the following assumptions:

1. Disregard heat conduction in the lining in the axial direction,
2. Assume all properties of the charge, gas, and lining to be independent of the temperature,
3. Disregard the heat losses from the shell,
4. Disregard re-radiation from that part of the lining which is washed by the gases to the top surface of the charge.

Even for the steady state regime, the analytical solution is so complex that it is necessary to seek two limiting conditions which lead to results straddling the true values for the rotary kiln.

These two conditions are called the "well-mixed" and "non-mixed" conditions.

The "well-mixed" condition leads to the minimum length of the kiln. For this case the rotary kiln will be considered a heat exchanger without a wall separating the two fluids, (i.e. charge and combustion gases), but with the rotating wall serving as an additional heat flow path. In the "well-mixed" condition the charge temperature in any one polar plane is assumed constant. Then the temperatures in the charge rise faster than they do in the actual kiln. Expressions for the temperatures in the charge, gas, and kiln wall are derived.

The second case is that of the "non-mixed" condition. The charge in the rotary kiln will now be considered to move down the kiln as a solid slab having the cross-section shown in Fig. 1. The charge possesses a finite thermal conductivity in the polar plane, the term "conductivity" being used as for sand or any other granular material comprising conduction from particle to particle as well as radiation across the interstices between parts. This condition leads to a kiln, longer than actually needed, since in the actual kiln the charge has an apparent thermal conductivity that is higher than that of the solid slab: the tumbling action of the charge is responsible for this higher value of the apparent thermal conductivity. These conditions are treated in a second paper in which the temperature distribution in the charge is determined when it is being heated at both its surfaces.

Since both extremes are based upon simplifications, it is obviously desirable to compare results from the calculations with measured data. Unfortunately very little systematic heat transfer measurements on such kilns have been published. The only one that the authors found which lends itself to a comparison is that by Gilbert (1). However, even his data can not be used directly, and the method of calculation used in the present and forthcoming paper has to be modified in order to accommodate the available data. Thus a detailed comparison of calculated data with measurements by Gilbert is the subject of a third paper.

passen. Somit wird ein ins Detail gehender Vergleich von errechneten Daten mit Messungen von Gilbert Gegenstand einer dritten Abhandlung sein.

Einstweilen sei hier nur gesagt, daß die mit Hilfe des „gut durchmischten Zustands“ errechneten Ergebnisse mit den besten nach Gilbert's Auffassung verfügbaren Werten gut übereinstimmen.

3. Der „gut durchmischte Zustand“

Zuerst werden Gleichungen für die Temperaturverteilung im Ofenfutter abgeleitet, und zwar sowohl für den Teil, der vom Gut bedeckt ist, als auch für den freien Teil. Die Ableitung stützt sich auf die Annahme, daß beide Teile der Wand sich in einer Umgebung (Gas bzw. Gut) von gleichförmiger Temperatur befinden. Die Wärme, welche vom Gas an die nicht bedeckte Ofenwand und an die freie Oberfläche des Gutes übertragen wird, kann berechnet werden. Somit kann auf Grund einer Wärmebilanz für Gut und Gas eine Wärmeaustauschgleichung, Gleichung 8, für den Drehrohrofen aufgestellt werden. Aus dieser Gleichung und der Wärmebilanz kann die Temperatur von Gas und Aufgabegut als Funktion der Lage gemäß der konventionellen Wärmeaustausch-Theorie abgeleitet werden.

Das Ofenfutter hat eine endliche Wärmeleitfähigkeit und, wie in Abb. 1 dargestellt, wird es durch das heiße Gas erhitzt und das Ofenfutter seinerseits erhitzt wieder die Unterseite des Aufgabegutes. Der Winkel Θ wird in der Drehrichtung des Ofens als positiv gezählt; der Einfluß des Ofenmantels wird vernachlässigt.

Aus der Wärmebilanz für den bedeckten und den freien Teil der Wand können die Temperaturfunktionen, welche die stationäre Temperaturverteilung in der Ofenwand beschreiben, wie folgt bestimmt werden:

$$\bar{T}_1(\Theta) = D_1 e^{(\alpha+\beta)\Theta} + D_2 e^{(\alpha-\beta)\Theta} \quad \Theta_0 \leq \Theta \leq 2\pi \quad [1]$$

und

$$\bar{T}_2(\Theta) = D_3 e^{(\alpha+\gamma)\Theta} + D_4 e^{(\alpha-\gamma)\Theta} + 1 \quad 0 \leq \Theta \leq \Theta_0 \quad [2]$$

Die Einzelheiten der Wärmebilanz sind in Anhang I dargestellt.

Von den Grenzbedingungen

$$\bar{T}_1(2\pi) = \bar{T}_2(0) \quad [3]$$

$$\bar{T}_1(\Theta_0) = \bar{T}_2(\Theta_0) \quad [4]$$

$$\left. \frac{d\bar{T}_2}{d\Theta} \right|_{\Theta_0} = \left. \frac{d\bar{T}_1}{d\Theta} \right|_{\Theta_0} \quad [5]$$

und

$$\left. \frac{d\bar{T}_2}{d\Theta} \right|_0 = \left. \frac{d\bar{T}_1}{d\Theta} \right|_{2\pi} \quad [6]$$

Suffice it here to say, that the results computed on the basis of the "well-mixed" condition check well with the best available interpretation of Gilbert's values.

3. The "Well-Mixed" Condition

Expressions for the circumferential temperature distributions in the kiln wall are first derived both for the exposed section, and the section covered by the charge. This derivation is based upon the concept that either part of the wall, (exposed and covered), is faced by an ambient of constant temperature, (the gas and charge respectively). The heat transferred by the gas to the exposed wall and to the free surface of the charge can be calculated; therefore by a heat balance for both the gas and charge, a heat exchanger equation, equation 8, for the rotary kiln is established. From this equation, and the heat balance, the temperatures of gas and charge as functions of position are derived following conventional heat exchanger theory.

The kiln wall has a finite thermal conductivity, and as shown in Fig. 1, the wall is heated by the hot gas, and the wall in turn heats the underside of the charge. The angle Θ is measured positive in the same direction as the angular rotation of the wall, and the effect of the kiln shell is neglected.

From heat balances for the exposed and covered portions of the wall the temperature functions describing the steady state temperature distribution in the walls are determined as follows:

$$\bar{T}_1(\Theta) = D_1 e^{(\alpha+\beta)\Theta} + D_2 e^{(\alpha-\beta)\Theta} \quad \Theta_0 \leq \Theta \leq 2\pi \quad [1]$$

and

$$\bar{T}_2(\Theta) = D_3 e^{(\alpha+\gamma)\Theta} + D_4 e^{(\alpha-\gamma)\Theta} + 1 \quad 0 \leq \Theta \leq \Theta_0 \quad [2]$$

The details of the heat balances are shown in Appendix 1.

From the boundary conditions

$$\bar{T}_1(2\pi) = \bar{T}_2(0) \quad [3]$$

$$\bar{T}_1(\Theta_0) = \bar{T}_2(\Theta_0) \quad [4]$$

$$\left. \frac{d\bar{T}_2}{d\Theta} \right|_{\Theta_0} = \left. \frac{d\bar{T}_1}{d\Theta} \right|_{\Theta_0} \quad [5]$$

and

$$\left. \frac{d\bar{T}_2}{d\Theta} \right|_0 = \left. \frac{d\bar{T}_1}{d\Theta} \right|_{2\pi} \quad [6]$$

complicated expressions for D_1 , D_2 , D_3 , and D_4 as functions of α , β , γ and Θ_0 are obtained and presented in Appendix 2.

The change in heat content of the gas as it passes through the differential element of kiln length is equal to the sum of the differential amounts of heat

werden komplizierte Ausdrücke für D_1 , D_2 , D_3 und D_4 als Funktion von α , β , γ und Θ_0 erhalten und im Anhang 2 wiedergegeben.

Die Veränderung des Wärmeinhaltes des Gases auf seinem Weg durch die unendlich kleine Strecke (Differential) der Rohrlänge ist gleich der Summe der unendlich kleinen Wärmemenge (Differential), welche vom Gas auf das Gut und der Wärme, welche vom Gas auf die Ofenwand übertragen wird. Wird Gleichung 1 in die Ausdrücke für die unendlich kleinen Mengen eingesetzt, so ergeben sich neue Ausdrücke, welche proportional dem Temperaturunterschied $T_g - T_c$ sind.

Der differentielle Unterschied im Wärmeinhalt des Gases ist

$$dQ_g \left[\frac{1}{E_g} - \frac{1}{E_c} \right] = d[T_g - T_c] \quad [7]$$

Wenn man die unendlich kleinen Mengen an Wärme durch dQ_g ersetzt und dann integriert über die Grenzen \int_0^z und $\int_{T_g(o) - T_c(o)}^{T_g(z) - T_c(z)}$ so erhält man die

Wärmeaustauscher-Gleichung 8 für den Drehrohrofen:

$$\frac{T_g(z) - T_c(z)}{T_g(o) - T_c(o)} = e^{\mu \lambda z} \quad [8]$$

wobei

$$\lambda = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{k_w [r_o - r_i]}{\bar{r}}$$

$$\left\{ D_1 (-\alpha + \beta) (e^{(\alpha + \beta) 2\pi} - e^{(\alpha + \beta) \Theta_0}) + D_2 (-\alpha - \beta) (e^{(\alpha - \beta) 2\pi} - e^{(\alpha - \beta) \Theta_0}) \right\} \quad [9]$$

und z die Entfernung des Gutes von der Eintrittsöffnung ist. L ist die Länge des Drehrohrofens.

Die Wärmeverluste von der Drehofenausmauerung an die Umgebung können in die Wärmebilanz eingeführt werden, wie in Anhang 1 dargestellt. Wenn man diese Verluste in Betracht zieht, so erhält man die Gleichung [10]. Die Auswertung derselben erfordert Verfahren wiederholter Annäherungen, welche in Teil 5 erklärt sind.

$$\frac{T_g(z) - T_c(z)}{T_g(o) - T_c(o)} = e^z \left\{ \mu \lambda + \frac{Q_1}{E_g (T_g - T_c)_{avg.}} + \frac{Q_2}{E_c (T_g - T_c)_{avg.}} \right\} \quad [10]$$

wobei Q_1 = Wärmeverlust nach außen von dem freien Teil des Ofens / Länge des Ofens.

Q_2 = Wärmeverlust nach außen von dem bedeckten Teil des Ofens / Länge des Ofens.

Gleichung 8 ist sehr ähnlich der herkömmlichen Wärmeaustauschergleichung, Gleichung [26]; der Unterschied besteht nur im Exponenten auf der rech-

transferred from the gas to the charge and the heat transferred from the gas to the wall in the element. When equation 1 is substituted into the expressions for the differential quantities, new expressions are obtained which are proportional to the temperature difference, $T_g - T_c$.

The differential change in heat content of the gas is

$$dQ_g \left[\frac{1}{E_g} - \frac{1}{E_c} \right] = d[T_g - T_c] \quad [7]$$

Upon substitution of the differential quantities of heat for dQ_g , and integrating over the limits \int_0^z and

$\int_{T_g(o) - T_c(o)}^{T_g(z) - T_c(z)}$ the rotary kiln heat exchanger equation, equation [8] is obtained.

$$\frac{T_g(z) - T_c(z)}{T_g(o) - T_c(o)} = e^{\mu \lambda z} \quad [8]$$

where

$$\lambda = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{k_w [r_o - r_i]}{\bar{r}}$$

$$\left\{ D_1 (-\alpha + \beta) (e^{(\alpha + \beta) 2\pi} - e^{(\alpha + \beta) \Theta_0}) + D_2 (-\alpha - \beta) (e^{(\alpha - \beta) 2\pi} - e^{(\alpha - \beta) \Theta_0}) \right\} \quad [9]$$

and z is the distance from the entrance of the charge. L is the rotary kiln length.

The heat losses from the kiln wall to the surrounding can be included in the heat balances shown in Appendix 1. When taking the losses into consideration equation [10] is obtained, evaluation of which requires a trial and error procedure, explained in part 5.

$$\frac{T_g(z) - T_c(z)}{T_g(o) - T_c(o)} = e^z \left\{ \mu \lambda + \frac{Q_1}{E_g (T_g - T_c)_{avg.}} + \frac{Q_2}{E_c (T_g - T_c)_{avg.}} \right\} \quad [10]$$

where Q_1 = heat lost to the outside from exposed part of wall / length of kiln

Q_2 = heat lost to the outside from covered wall / length of kiln.

Equation 8 is very similar to the conventional heat exchanger equation, equation 26, the difference being in the exponent on the right side of the equation: this exponent in the conventional heat exchanger equation is

$$\mu h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} z$$

where $2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} z$ represents the area of heat trans-

ten Seite der Gleichung: dieser Exponent in der konventionellen Gleichung für den Wärmeaustauscher ist nämlich:

$$\mu k_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} z$$

wobei $2r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} z$ die Fläche darstellt, auf welcher

eine Wärmeübertragung vor sich geht. Für den Drehrohren ist der Exponent $\mu\lambda z$. Wenn daher λ bekannt wäre, so würde es möglich sein, die konventionelle Wärmeaustauschergleichung in die des Drehrohrens überzuführen. Das wird in Abschnitt 4 vorgenommen.

Aus Gleichung [8] und der Wärmebilanz zwischen Gas und Gut

$$E_g [T_g(z) - T_g(o)] = E_c [T_c(z) - T_c(o)] \quad [11]$$

findet man die Ausdrücke (Gleichungen 12 und 13) für die Temperaturen des Gases und des Aufgabegutes.

$$T_g(z) = T_g(L) \left\{ \frac{-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda z}}{-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda L}} \right\} + T_c(o) \left\{ \frac{1 - e^{\mu\lambda z}}{1 - \frac{E_g}{E_c}} - \frac{[1 - e^{\mu\lambda L}] \left[-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda z} \right]}{\left[-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda L} \right] \left[-\frac{E_g}{E_c} + 1 \right]} \right\} \quad [12]$$

$$T_c(z) = T_g(L) \left\{ \frac{-\frac{E_g}{E_c} [1 - e^{\mu\lambda z}]}{-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda L}} \right\} + T_c(o) \left\{ \frac{1 - e^{\mu\lambda z}}{1 - \frac{E_g}{E_c}} - \frac{[1 - e^{\mu\lambda L}] \left[-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda z} \right]}{\left[1 - \frac{E_g}{E_c} \right] \left[-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda L} \right]} + \frac{[1 - e^{\mu\lambda L}] e^{\mu\lambda z}}{-\frac{E_g}{E_c} + e^{\mu\lambda L}} + e^{\mu\lambda z} \right\} \quad [13]$$

Die Austrittstemperaturen für Gas und Gut können ohne weiteres aus den Gleichungen 12 und 13 erhalten werden, wenn man z durch L ersetzt.

4. Angenäherte Gleichung für den Wärmeaustauscher

Zufolge der komplizierten Struktur der Gleichungen für D_n wird die Bestimmung des Wertes von λ schwierig, λ kann jedoch annähernd gefunden werden, wenn man die Zähler und die Nenner von D_1 , D_2 , D_3 und D_4 in Taylor'sche Reihen um (α, α, α) entwickelt und jene Glieder, welche vernachlässigt werden können, ausläßt.

Wenn man jetzt in die Ausdrücke für $B/2\alpha$ und $C/2\alpha$ extreme Werte für die verschiedenen Eigenschaften und Abmessungen — wie diese in Tab. 1 angeführt sind — einsetzt, so findet man, daß selbst

fer. For the rotary kiln the exponent is $\mu\lambda z$. Thus if λ were known it would be possible to convert the conventional heat exchanger equation into the rotary kiln equation. In section 4 this has been done.

From equation 8, and the heat balance between gas and charge,

$$E_g [T_g(z) - T_g(o)] = E_c [T_c(z) - T_c(o)] \quad [11]$$

the expressions for the temperatures of the gas and charge are found. They are equations [12] and [13].

The exit temperatures for the gas and charge can be readily obtained from equations [12] and [13] by replacing z by L .

4. Approximate Heat Exchanger Equation

Because of the complicated structure of the equations for D_n , evaluation of λ is difficult. However λ can be found approximately by expanding the nume-

rators and denominators of D_1 , D_2 , D_3 , and D_4 in Taylor series about the point (α, α, α) , and neglecting the negligible terms.

Now by introducing into the expressions for $B/2\alpha$ and $C/2\alpha$ extreme values for the several properties and dimensions as listed in Table 1, one finds that even at the limits both $B/2\alpha$ and $C/2\alpha$ are much smaller than α . Thus, with excellent approximation

$$\beta = \alpha + \frac{B}{2\alpha} \quad [14]$$

$$\gamma = \alpha + \frac{C}{2\alpha} \quad [15]$$

bei den Grenzwerten sowohl $B/2\alpha$ wie auch $C/2\alpha$ viel kleiner sind als α . Daher ist mit guter Annäherung

$$\beta = \alpha + \frac{B}{2\alpha} \quad [14]$$

$$\gamma = \alpha + \frac{C}{2\alpha} \quad [15]$$

Tabelle 1

Bereiche der Werte für die Parameter

Ausdrücke	Bereich	verwendeter Wert
ω , (rph)	30 bis 150	30
r_i , (ft)	1.5 bis 10	1.5
q_w , (lb/cu ft)	60 bis 200	60
k_w , (Btu/ft, hr, F)	0.5 bis 1.5	1
c_{pw} , (Btu/lb, F)	0.24 bis 0.3	0.24
$r_o - r_i$, (ft)	0.5 bis 0.75	0.5
h_{gw} , (Btu/sq, ft, hr, F)	2 bis 10	
h_{wc} , (Btu/sq, ft, hr, F)	5 hgw	75

Wenn bei der Entwicklung Taylor'scher Reihen für die Zähler und Nenner alle Glieder über die erste Ableitung hinaus außer Acht gelassen und die Gleichungen [14] und [15] benützt werden, dann sind die D_n -Werte:

$$\text{angenähert } D_1 = 0 \quad [16]$$

$$\text{angenähert } D_2 = \frac{C\Theta_0}{B(z\pi - \Theta_0) + C\Theta_0} \quad [17]$$

$$\text{angenähert } D_3 = 0 \quad [18]$$

$$\text{angenähert } D_4 = \frac{-B(2\pi - \Theta_0)}{B(2\pi - \Theta_0) + C\Theta_0} \quad [19]$$

Eine Anzahl von Vereinfachungen führte zu Annäherungswerten von λ welche mit λ_{1a} , λ_{2a} und λ_{3a} bezeichnet wurden, geordnet nach zunehmender Vereinfachung.

Wenn man die Gleichungen [16] und [17] in die Gleichung [9] einsetzt, dann wird:

$$\lambda_{1a} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{k_w[r_o - r_i]}{\bar{r}}$$

$$\left\{ \frac{(\alpha + \beta)C\Theta_0}{B(2\pi - \Theta_0)} \left[e^{(\alpha - \beta) 2\pi} - e^{(\alpha - \beta) \Theta_0} \right] \right\} \quad [20]$$

Jetzt werden zwei weitere Annäherungen gemacht, nämlich:

$$e^{(\alpha - \beta) 2\pi} = 1 - \frac{B\pi}{z} \quad [21]$$

$$e^{(\alpha - \beta) \Theta_0} = 1 - \frac{B\Theta_0}{2\alpha} \quad [22]$$

Table 1

Range of Values for the Parameters

Property	Range	Value Used
ω , (rph)	30 to 150	30
r_i , (ft)	1.5 to 10	1.5
q_w , (lb/cu ft)	60 to 200	60
k_w , (Btu/ft, hr, F)	0.5 to 1.5	1
c_{pw} , (Btu/lb, F)	0.24 to 0.3	0.24
$r_o - r_i$, (ft)	0.5 to 0.75	0.5
h_{gw} , (Btu/sq, ft, hr, F)	2 to 10	15
h_{wc} , (Btu/sq, ft, hr, F)	5 hgw	75

If in the Taylor series expansions for the numerators and denominators all terms beyond the first derivatives are disregarded, and equations 14 and 15 are used, then the D_n 's become:

$$\text{approximate } D_1 = 0 \quad [16]$$

$$\text{approximate } D_2 = \frac{C\Theta_0}{B(z\pi - \Theta_0) + C\Theta_0} \quad [17]$$

$$\text{approximate } D_3 = 0 \quad [18]$$

$$\text{approximate } D_4 = \frac{-B(2\pi - \Theta_0)}{B(2\pi - \Theta_0) + C\Theta_0} \quad [19]$$

A number of simplifications lead to approximate values of λ denoted by λ_{1a} , λ_{2a} and λ_{3a} in order of increasing simplification.

Substituting equations [16] and [17] into equation [9] λ becomes

$$\lambda_{1a} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{k_w[r_o - r_i]}{\bar{r}}$$

$$\left\{ \frac{(\alpha + \beta)C\Theta_0}{B(2\pi - \Theta_0)} \left[e^{(\alpha - \beta) 2\pi} - e^{(\alpha - \beta) \Theta_0} \right] \right\} \quad [20]$$

Two additional approximations are now made:

$$e^{(\alpha - \beta) 2\pi} = 1 - \frac{B\pi}{z} \quad [21]$$

$$e^{(\alpha - \beta) \Theta_0} = 1 - \frac{B\Theta_0}{2\alpha} \quad [22]$$

which when applied to equation [20] reduces it to

$$\lambda_{2a} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{k_w[r_o - r_i]}{\bar{r}}$$

$$\left\{ \frac{-(2\alpha + \frac{B}{2\alpha})C\Theta_0}{B(2\pi - \Theta_0) + C\Theta_0} \left[-\frac{B\pi}{z} + \frac{B\Theta_0}{2\alpha} \right] \right\} \quad [23]$$

Since as stated $\frac{B}{2\alpha}$ is much smaller than α , $\frac{B}{2\alpha}$

bei deren Einführung in die Gleichung 20 sich λ vereinfacht auf

$$\lambda_{2a} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{k_w [r_o - r_i]}{\bar{r}}$$

$$\left\{ \frac{-(2\alpha + \frac{B}{2\alpha}) C \Theta_0}{B(2\pi - \Theta_0) + C \Theta_0} \left[-\frac{B\pi}{\alpha} + \frac{B\Theta_0}{2\alpha} \right] \right\} \quad [23]$$

Da, (wie bereits festgestellt) $\frac{B}{2\alpha}$ viel kleiner ist als α , so ist $\frac{B}{2\alpha}$ ein Ausdruck, welcher in der Gleichung 23 vernachlässigt werden kann und der Ausdruck für λ wird

$$\lambda_{3a} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{1}{\frac{1}{h_{wc} r_i \Theta_0} + \frac{1}{h_{gw} [2\pi - \Theta_0] r_i}} \quad [24]$$

Daher ist die angenäherte Wärmeaustauschgleichung für den Drehrohren

$$\frac{\Delta T_e}{\Delta T_i} = e^{\mu \lambda_{3a} z} =$$

$$= e^{\mu z \left\{ h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{1}{\frac{1}{h_{wc} r_i \Theta_0} + \frac{1}{h_{gw} [2\pi - \Theta_0] r_i}} \right\}} \quad [25]$$

Es ist möglich, die konventionelle Wärmeaustauschgleichung in die Gleichung für den Drehrohren zu verwandeln, indem man den Exponenten in der konventionellen Gleichung mit einer konstanten M multipliziert. Die konventionelle Wärmeaustauschgleichung lautet:

$$\frac{\Delta T_e}{\Delta T_i} = e^{\mu h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} z} \quad [26]$$

Durch Vergleich dieser Gleichung mit Gleichung 25:

$$M h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} +$$

$$+ \frac{1}{\frac{1}{h_{wc} r_i \Theta_0} + \frac{1}{h_{gw} [2\pi - \Theta_0] r_i}} \quad [27]$$

Angesichts der großen Vereinfachungen, die bisher schon vorgenommen wurden, mag es als annehmbar sein, anzunehmen, daß $h_{gw} = h_{gc}$ ist. Unter dieser Annahme ist

$$M = 1 + \frac{1}{\frac{2 h_{gc} \sin \frac{\Theta_0}{2}}{h_{wc} \Theta_0} + \frac{2 \sin \frac{\Theta_0}{2}}{2\pi - \Theta_0}} \quad [28]$$

Abb. 2 ist eine graphische Darstellung der Gleichung 28, aus welcher die M -Werte für jeden Wert des Verhältnisses $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$ zwischen 0 und 1 und für

is a negligible term in equation [23] and the expression for λ becomes

$$\lambda_{3a} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{1}{\frac{1}{h_{wc} r_i \Theta_0} + \frac{1}{h_{gw} [2\pi - \Theta_0] r_i}} \quad [24]$$

The approximate rotary kiln heat exchanger equation is therefore

$$\frac{\Delta T_e}{\Delta T_i} = e^{\mu \lambda_{3a} z} =$$

$$= e^{\mu z \left\{ h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} + \frac{1}{\frac{1}{h_{wc} r_i \Theta_0} + \frac{1}{h_{gw} [2\pi - \Theta_0] r_i}} \right\}} \quad [25]$$

It is possible to convert the conventional heat exchanger equation into the rotary kiln equation by multiplication of the exponent in the conventional equation by a constant, M . The conventional heat exchanger equation is

$$\frac{\Delta T_e}{\Delta T_i} = e^{\mu h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} z} \quad [26]$$

By comparing this equation with equation 25

$$M h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} = h_{gc} 2 r_i \sin \frac{\Theta_0}{2} +$$

$$+ \frac{1}{\frac{1}{h_{wc} r_i \Theta_0} + \frac{1}{h_{gw} [2\pi - \Theta_0] r_i}} \quad [27]$$

In view of the great simplifications already involved otherwise, it may not be unreasonable to assume $h_{gw} = h_{gc}$. With this assumption

$$M = 1 + \frac{1}{\frac{2 h_{gc} \sin \frac{\Theta_0}{2}}{h_{wc} \Theta_0} + \frac{2 \sin \frac{\Theta_0}{2}}{2\pi - \Theta_0}} \quad [28]$$

Fig. 2 is a plot of equation 28 from which the M values can be read for any value of the ratio $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$ between 0 and 1, and for any Θ_0 between 30° and 170° .

From an examination of equations [12] and [13], one finds that for any given set of conditions the highest charge exit temperatures is achieved if λ becomes a maximum. The values of Θ_0 , for which λ_{3a} is a maximum are found by differentiation of equation [24]. These maxima are included in Fig. 2 as a dotted line, plotted against $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$. The intersection of this line with any of the Θ_0 curves gives the values both for Θ_0 and M which lead to the maximum λ_{3a} . The actual maximum value of λ_{3a}

jeden Wert von Θ_0 zwischen 30° und 170° abgelesen werden kann.

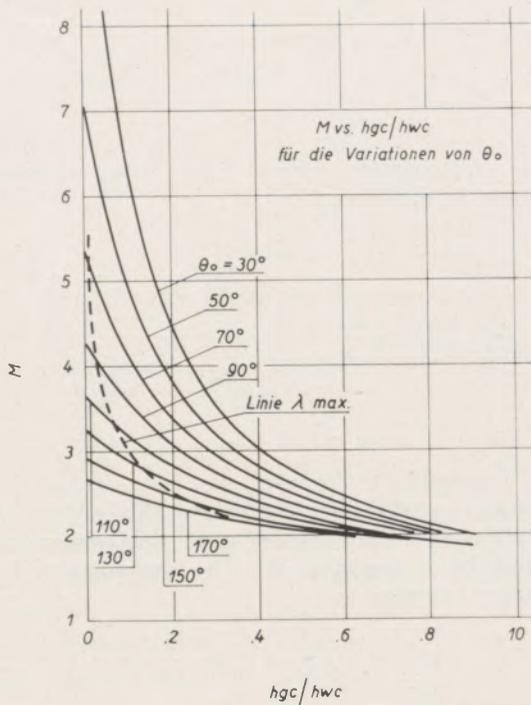


Abb. 2

Kennwert M als Funktion des Verhältnisses der Wärmeübergangszahlen
 Values of M. vs. ratio of boundary conductances

Eine Betrachtung der Gleichungen 12 und 13 zeigt, daß für jede Gruppe gegebener Bedingungen die höchste Austrittstemperatur dann erreicht wird, wenn λ ein Maximum wird. Die Werte, für welche Θ_0 ein Maximum wird, findet man durch Differenzierung der Gleichung 24. Diese Maxima sind in Abb. 2 in Form einer gestrichelten Linie eingezeichnet, und zwar als Funktion von $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$. Der Schnittpunkt dieser Linie mit irgendeiner der $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$ -Kurven gibt die Werte sowohl für Θ_0 , als auch für M, welche zu dem Maximum λ_{3a} führen. Der tatsächliche Maximalwert von λ_{3a} muß errechnet werden, indem man die zwei Ablesungen (Θ_0 und M), und den Wert von h_{gc} benützt:

$$\lambda_{3a} = M \cdot 2 \cdot h_{gc} \cdot r_i \cdot \sin \frac{\Theta_0}{2} \quad [29]$$

Das Produkt von $M \sin \frac{\Theta_0}{2}$ für das Maximum λ_{3a} wird in Abb. 3 in Abhängigkeit vom Winkel $\frac{\Theta_0}{2}$ gezeigt.

Im konventionellen Wärmeaustauscher trägt die Ofenwand nicht zur Erhitzung des Gutes bei. Das bedeutet, daß in einem konventionellen Wärmeaustauscher h_{wc} gleich Null ist und daher $M = 1$.

Beim Drehrohfen erhitzt die Ofenwand die Unterseite des Aufgabegutes: folglich sind in solchen Drehrohrfen die M-Werte größer als beim konventionellen Wärmeaustauscher.

has to be computed using the two readings, (Θ_0 and M), and the value of h_{gc} :

$$\lambda_{3a} = M \cdot 2 \cdot h_{gc} \cdot r_i \cdot \sin \frac{\Theta_0}{2} \quad [29]$$

The product of $M \sin \frac{\Theta_0}{2}$ for maximum λ_{3a} is plotted in Fig. 3 against the angle $\frac{\Theta_0}{2}$.

In the conventional heat exchanger the wall does not contribute to the heating of the charge. This means that in a conventional heat exchanger h_{wc} is zero, and therefore $M = 1$.

In the rotary kiln the wall heats the underside of the charge: consequently in such kilns the M values are larger than for the conventional heat exchanger.

5. Design Procedure

Within the limits given by the simplifying assumptions the derivations presented above make possible a rational design of a kiln. However, the "optimum design" must include economic considerations, which are not part of this study. The latter makes it possible to determine, for an arbitrarily chosen diameter, two of the following seven variables: exit charge temperature, entrance charge temperature; exit gas temperature; entrance gas temperature; kiln length; charge flow rate; flow rate of gas. The "optimum design" requires carrying through these calculations for a number of assumed diameters, and rates of gas flow. The ultimate choice may depend on available space, lowest overall operating

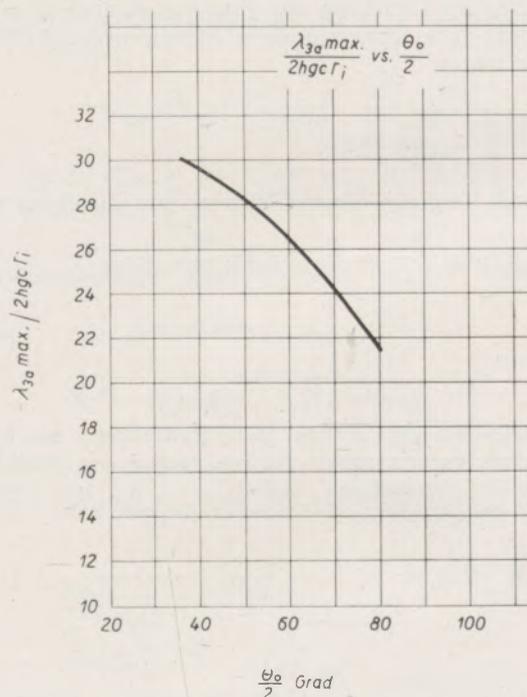


Abb. 3

λ_{3a} max als Funktion des Schüttwinkels
 λ_{3a} max vs. angle of coverage

5. Berechnungsverfahren

Innerhalb der durch die vereinfachten Annahmen gegebenen Grenzen ermöglichen die vorstehenden Ableitungen den Entwurf eines Drehrohrofens auszuführen. Der „Bestentwurf“ muß jedoch auch wirtschaftliche Überlegungen berücksichtigen, die in der vorliegenden Abhandlung nicht berücksichtigt sind. Die gegenwärtige Arbeit macht es möglich, für einen willkürlich angenommenen Ofendurchmesser zwei der nachfolgenden sieben variablen Größen zu bestimmen: Austrittstemperatur des Gutes, Temperatur des Gutes beim Eintritt, Gasaustrittstemperatur, Gaseintrittstemperatur, Ofenlänge; Fortbewegungsgeschwindigkeit des Gutes; Strömungsgeschwindigkeit der Gase. Die „optimale Konstruktion“ erfordert die Durchführung dieser Rechnungen für eine Anzahl beliebig gewählter Durchmesser und beliebig gewählter Geschwindigkeiten. Die endgültige Entscheidung kann im Hinblick auf verfügbaren Raum oder auf geringste Gesamtbetriebskosten oder auf niedrigste Anschaffungskosten getroffen werden. Das nachstehende Beispiel zeigt nur die Bestimmung der Beziehungen für einen einzigen Durchmesser und eine der Gasströmungsgeschwindigkeiten.

Um die in vorliegender Abhandlung gegebenen Unterlagen zu benützen, werden zwei Rechnungsarten vorgeführt. Bei der ersten wurden die Werte der Wärmeübergangszahlen geschätzt. Dies führt zu der Bestimmung des Verhältnisses $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$ und somit aus Abb. 2 zu dem Θ_0 - und dem M -Wert für ein Maximum von λ_{3a} . Aus Abb. 3 kann man das Maximum für λ_{3a} finden. Sodann ergibt sich die Austritts-Gas-temperatur und L aus den Gleichungen 11 und 25.

Scheint es aus einem Grund nicht wünschenswert, den Höchstwert für λ_{3a} zu verwenden, sondern irgendeinen anderen Wert von λ , so sind die Kurven hierfür ebenfalls gültig.

Ein zweites Verfahren der Berechnung schließt auch die Verluste von der Ofenwand an die Umgebung ein; dies ist ein Verfahren wiederholter Annäherungen. Die Durchschnittstemperaturen von Gas und Gut werden vorerst angenommen und der Wandverlust durch die Ofenwand in radialer Richtung wird für eine Wand berechnet, von der ein Teil der Oberfläche ($2\pi - \Theta_0$) der Gastemperatur und der andere Teil (Θ_0) der Temperatur des Aufgabegutes ausgesetzt ist. Die Außenseite des Ofens befindet sich in einer Umgebung von 60° F und hat eine Wärmeübergangszahl von 2. Setzt man jetzt den Maximalwert von λ_{3a} , der in der ersten Berechnung gefunden wurde und die Wärmeverluste in Gleichung 10 ein, so ergibt sich eine Beziehung zwischen der Länge L und der Gasaustrittstemperatur. Die Wärmebilanz zwischen Gas und Gut gibt eine weitere Beziehung; somit kann L und die Austrittstemperatur bestimmt werden. Neue Durchschnittstemperaturen können jetzt errechnet werden und die Methode wird solange fortgesetzt, bis nur mehr wenig Veränderung in den aufeinanderfolgenden Austrittsgastemperaturen auftritt.

cost, or lowest first cost. The example below will show only the determination of the relationship for a single selected diameter, and gas flow rate.

In order to use the available material presented in this paper two methods of calculation are presented; first is to estimate the boundary conductance values. This leads to the determination of the ratio $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$ and thus from Fig. 2 to the Θ_0 and M value for maximum λ_{3a} . Now by using Fig. 3 one can find λ_{3a} maximum. Then from equations 11 and 25, L and the exit gas temperature follow.

Of course, if for some reasons it is desired not to use maximum λ_{3a} but some other value of λ the curves still apply.

A second method of calculation includes the losses from the kiln wall to the surrounding and is a trial and error calculation. The average temperatures of the gas and charge are initially assumed and the steady state heat lost radially from the wall is computed for a wall, part of whose surface ($2\pi - \Theta_0$) is exposed to the gas temperature, and the other part (Θ_0) to the charge temperature. The outer portion of the wall faces an ambient of 60° F and has an assumed boundary conductance value of 2. Substituting the value of λ_{3a} maximum, as computed in the first calculation, and the heat losses into equation 10, a relationship between the length L and the exit gas temperature is obtained. The heat balance between the gas and charge gives a second relationship; therefore L and the exit gas temperature follow. New average temperatures can now be calculated, and the method is repeated until there is little change in the successive gas exit temperatures.

6. Numerical Example

For a rotary kiln having a 6 ft. inside diameter, and whose inlet gas temperature, inlet charge temperature, and exit charge temperature are respectively 2000 F, 200 F, and 1400 F, what kiln length is necessary to accomplish this charge temperature rise? What is the temperature of the outgoing gas when the water equivalents for the gas and charge are $E_g = 6000$ Btu/hr, F and $E_c = 2000$ Btu/hr, F respectively?

First Method

h_{gc} and h_{wc} are estimated to be 10 Btu/sq ft, hr, F and 40 Btu/sq ft, hr, F, respectively. The ratio of $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$ is therefore $10/40 = 0.25$. In Fig. 2 the vertical line 0.25 intersects the line of maximum λ at $\Theta_0 = 155$ deg. From Fig. 3 the value for max. $\lambda_{3a} / 2h_{gc} r_1 = 2.22$ for an angle $\frac{\Theta_0}{2} = 77.5$ deg. λ_{3a} maximum is therefore

$$\lambda_{3a} = 2 \times 3 \times 10 \times 2.22 = 133.2 \text{ Btu/hr, ft, F}$$

The heat balance, equation 11 is

$$6000 [2000 - T_g(0)] = 2000 (1400 - 200)$$

6. Zahlenbeispiel

Für einen Drehrohrofen mit 6 Fuß Innendurchmesser, dessen Gasaustrittstemperatur, Einbringungstemperatur und Ausbringetemperatur des Gutes 2000 °F, 200 °F bzw. 400 °F betragen, soll die Ofenlänge errechnet werden, die notwendig ist, um diese Temperatursteigerung zu erzielen. Wie hoch ist die Temperatur des austretenden Gases, wenn die Wasserwerte für das Gas und das Gut $E_g = 6000$ Btu/h, F und $E_c = 2000$ Btu/h, F sind.

Erstes Verfahren

h_{gc} und h_{wc} werden mit 10 Btu/sq ft, h, F und 40 Btu/sq ft, h, F angenommen. Das Verhältnis $\frac{h_{gc}}{h_{wc}}$ ist somit $10/40 = 0.25$. In Abb. 2 schneidet die vertikale Linie 0.25 die Linie des Maximums λ bei $\Theta_0 = 155$ Grad. Aus Abb. 3 ergibt sich der Wert für max. $\lambda_{3a}/2h_{gc}r_i = 2.22$ für einen Winkel $\frac{\Theta_0}{2} = 77.5$ Grade. λ_{3a} Maximum ist somit

$$\lambda_{3a} = 2 \times 3 \times 10 \times 2.22 = 133.2 \text{ Btu/h, ft, F.}$$

Die Wärmebilanz, Gleichung 11, ist
 $6000 (T_g(0) - 2000) = 2000 (1400 - 200)$
 und die Wärmeaustausch-Gleichung, Gleichung 25, ist

$$2000 - 1400/T_g(0) - 200 = e \left(\frac{1}{6000} - \frac{1}{2000} \right) 133.2 \text{ L.}$$

Von den zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, $T_g(0)$ und L kann der Wert für $T_g(0)$ und L bestimmt werden. Laut Gleichung 11 ist $T_g(0)$ 1600 °F und mit diesem Wert ergibt die Gleichung 25 $L = 19.1$ ft.

Zweites Verfahren

Als erste Annäherung für die durchschnittliche Gastemperatur wird der Wert des Austrittsgases aus der „Ersten Methode“ benützt. Somit ist der Durchschnitt $T_g = \frac{2000 + 1600}{2} = 1800$ °F.

Die Durchschnittstemperatur des Gutes wird aus den Anfangsbedingungen des Problems bestimmt und ist gleich 800 °F. Für eine Ofenwandstärke von 0.5 Fuß mit einer Wärmeleitfähigkeitszahl von 1 Btu/ft, h, F und einer Wärmeübergangszahl von 2 Btu/sq ft, h, F zwischen Ofenwand und Atmosphäre werden die Wärmeverluste berechnet:

$$Q_1 = \left\{ \frac{2\pi[T_g - 60]_{\text{avg.}}}{\frac{1}{h_{gw}r_i} + \frac{1}{h_{wa}r_o} + \frac{1}{k_w}} \right\} \left\{ \frac{2\pi - \Theta_0}{2\pi} \right\} \quad [30]$$

und

$$Q_2 = \left\{ \frac{2\pi[T_c - 60]_{\text{avg.}}}{\frac{1}{h_{wc}r_i} + \frac{1}{h_{wa}r_o} + \frac{1}{k_w}} \right\} \left\{ \frac{\Theta_0}{2\pi} \right\} \quad [31]$$

and the heat exchanger equation, equation 25, is

$$2000 - 1400/T_g(0) - 200 = e \left(\frac{1}{6000} - \frac{1}{2000} \right) 133.2 \text{ L.}$$

There now exists two simultaneous equations with two unknowns, $T_g(0)$ and L; therefore the values for $T_g(0)$ and L may be determined. From equation 11, $T_g(0)$ is 1600 F, and with this value equation 25 yields $L = 19.1$ ft.

Second Method

As a first approximation for the average gas temperature the value of the exit gas temperature from the "First Method" is used, therefore average

$$T_g = \frac{2000 + 1600}{2} = 1800 \text{ °F.}$$

The average charge temperature is determined from the initial conditions of the problem, and is equal to 800 F. For a rotary kiln wall 0.5 ft. thick, with a thermal conductivity of 1 Btu/ft, hr, F, and a boundary conductance value of 2 Btu/sq ft, hr, F, between the kiln wall and atmosphere, the heat losses are computed

$$Q_1 = \left\{ \frac{2\pi[T_g - 60]_{\text{avg.}}}{\frac{1}{h_{gw}r_i} + \frac{1}{h_{wa}r_o} + \frac{1}{k_w}} \right\} \left\{ \frac{2\pi - \Theta_0}{2\pi} \right\} \quad [30]$$

and

$$Q_2 = \left\{ \frac{2\pi[T_c - 60]_{\text{avg.}}}{\frac{1}{h_{wc}r_i} + \frac{1}{h_{wa}r_o} + \frac{1}{k_w}} \right\} \left\{ \frac{\Theta_0}{2\pi} \right\} \quad [31]$$

The values for h_{wc} , h_{gw} and Θ_0 have been previously determined as well as λ_{3a} maximum. The heat balance between gas and charge is

$$E_g[T_g(z) - T_g(0)] = E_c[T_c(z) - T_c(0)] + [Q_1 + Q_2]z \quad [32]$$

therefore solving the above equation for z and then substituting this expression for z into equation 10, one equation with unknown, $T_g(0)$, is obtained:

$$\ln \left\{ \frac{T_g(z) - T_c(z)}{T_g(0) - T_c(0)} \right\} = \frac{E_g[T_g(z) - T_g(0)] - E_c[T_c(z) - T_c(0)]}{Q_1 + Q_2} \left\{ \mu\lambda_{3a} + \frac{Q_1}{E_g[T_g - T_c]_{\text{avg.}}} + \frac{Q_2}{E_c[T_g - T_c]_{\text{avg.}}} \right\} \quad [33]$$

The solution of this equation yields a new value of $T_g(0)$ consequently a new $T_{g(\text{avg.})}$ and new values for Q_1 and Q_2 must be calculated. This procedure is repeated until there is little change in the succes-

Die Werte für h_{w0} , h_{gw} und Θ_0 wurden vorher ebenso bestimmt wie auch λ_{3a} Maximum. Die Wärmebilanz zwischen Gas und Aufgabegut ist:

$$E_g[T_g(z) - T_g(0)] = E_c[T_c(z) - T_c(0)] + [Q_1 + Q_2]Z \quad [32]$$

Wenn man daher obige Gleichung nach z auflöst und diesen Ausdruck für z in die Gleichung 10 einsetzt, erhält man eine Gleichung mit einer Unbekannten, $T_g(0)$:

$$\ln \left\{ \frac{T_g(z) - T_c(z)}{T_g(0) - T_c(0)} \right\} = \frac{E_g[T_g(z) - T_g(0)] - E_c[T_c(z) - T_c(0)]}{Q_1 + Q_2} \left\{ \mu\lambda_{3a} + \frac{Q_1}{E_g[T_g - T_c]_{avg.}} + \frac{Q_2}{E_c[T_g - T_c]_{avg.}} \right\} \quad [33]$$

Die Lösung dieser Gleichung liefert einen neuen Wert von $T_g(0)$, somit ein neues T_g (Durchschnitt) und neue Werte für Q_1 und Q_2 müssen errechnet werden. Dieser Vorgang muß solange wiederholt werden, bis sich in aufeinanderfolgenden Werten für $T_g(0)$ nur geringe Unterschiede zeigen. Wenn man nun diesen Wert von $T_g(0)$ in die Gleichung für die Wärmebilanz zwischen Gas und Gut einsetzt, kann die gewünschte Ofenlänge bestimmt werden. Tabelle 2 ist die Zusammenfassung von Werten, welche auf diese Art errechnet wurden:

Tabelle 2

Zusammenfassung errechneter Werte

	Durchschnitt T_g , F	Q_1 Btu/h, ft	Q_2 Btu/h, ft	$T_g(0)$, F	Ofenlänge, ft
1. Versuch	1800	19,910	5,460	1460	
2. Versuch	1730	19,110	5,460	1515	
3. Versuch	1758	19,400	5,460	1517	20.4

Die Gesamtwärmeverluste sind somit $20.4 (19.4 + 5.46) \times 10^3 = 5.07 \times 10^5$; die ganze nutzbare Wärme ist:

$(T_{co} - T_{ci})(E_c) = (1400 - 200) 2000 = 2.4 \times 10^6$; daher sind die Wärmeverluste annähernd 20%. Bei ihrer Berücksichtigung in der Rechnung erhöht sich die gewünschte Länge des Ofens von 19.1 auf 20.4 Fuß. Diese Verluste könnten durch den Einbau einer Isolierschicht zwischen Ofenauskleidung und Mantel vermindert werden. Ob letzteres gerechtfertigt ist, hängt von wirtschaftlichen Überlegungen ab.

7. Schlußfolgerungen

a) Innerhalb praktischer Grenzen beeinflusst die Drehgeschwindigkeit des Ofens lediglich die Geschwindigkeit des Gutes; diese Geschwindigkeit sowie

diverse values for $T_g(0)$. Substituting this value of $T_g(0)$ into the equation for the heat balance between the gas and charge, the required kiln length is determined. Table 2 is a summary of calculated values thus obtained.

Table 2

Summary of Calculated Values

	Avg. T_g , F	Q_1 Btu/hr, ft	Q_2 Btu/hr, ft	$T_g(0)$ F	Kiln Length, ft
1st trial	1800	19,910	5,460	1460	
2nd trial	1730	19,110	5,460	1515	
3rd trial	1758	19,400	5,460	1517	20.4

The total heat losses are thus

$$20.4 (19.4 + 5.46) \times 10^3 = 5.07 \times 10^5;$$

the total useful heat is

$$(T_{co} - T_{ci})(E_c) = (1400 - 200) 2000 = 2.4 \times 10^6;$$

thus the heat losses are approximately 20%. Their inclusion in the calculation increases the required kiln length from 19.1 to 20.4 ft. The losses could be reduced, by providing an insulating layer between lining and shell. If this is warranted depends on economic considerations.

7. Conclusions

a) Within practical limits the speed of rotation of the kiln wall influences only the velocity of the charge; this speed as well as the thermal conductivity and thickness of the wall has little bearing on the heat transfer from the gas to the charge and therefore does not appear in the approximate heat exchanger equation. The amount of heat exchange is controlled by the degree of filling (angle describing the covered part of the wall) and the relative magnitude of the several boundary conductance values.

b) The inclusion by a method of successive approximations of heat losses from the outside surface of the kiln wall leads to a greater required length of the kiln, if a certain temperature rise of the charge is to be accomplished. In the one example carried through, a heat loss of 20% of the useful heat resulted in an increase of required kiln length of 6.5%.

Appendix 1

For a differential section in the exposed portion of the kiln wall, the heat flows are illustrated schematically in Fig. 4.

The heat balance is

$$1 + 3 + 5 = 2 + 4 \quad [34]$$

die Wärmeleitfähigkeit und Stärke des Ofenfutters haben wenig Einfluß auf den Wärmeübergang von Gas auf das Gut und erscheinen daher nicht in der Annäherungsgleichung für den Wärmeaustauscher. Das Ausmaß des Wärmeaustausches wird durch den Füllungsgrad (Winkel, welcher den durch das Gut bedeckten Teil der Ofenausmauerung beschreibt) und der relativen Größe der verschiedenen Wärmeübergangszahlen beeinflusst.

b) Die Berücksichtigung der Wärmeverluste von der Außenfläche des Ofens in einer Methode wiederholter Annäherungen führt zu einer größeren benötigten Ofenlänge, wenn ein vorgeschriebener Temperaturanstieg im Ofen erzielt werden soll. In dem durchgerechneten Beispiel ergab ein Verlust von 20 % der nutzbaren Wärmemenge eine Vergrößerung der Ofenlänge von 6.5 %.

Anhang 1

Für einen Ausschnitt aus der freien Wand eines Drehrohrofens ist der Wärmefluß in Abb. 4 schematisch dargestellt.

Das Wärmegleichgewicht ist

$$1 + 3 + 5 = 2 + 4 \tag{34}$$

wobei

1 = Wärmedurchgang durch die Ofenwand bei einem Winkel Θ

$$= -k_w a_w \frac{dT}{r d\Theta} \Big|_{\Theta}$$

2 = Wärmedurchgang durch die Ofenwand bei einem Winkel $\Theta +$

$$= -k_w a_w \frac{dT}{r d\Theta} \Big|_{\Theta +}$$

3 = Wärme, welche durch die Bewegung der Wand befördert wird, bei einem Winkel Θ ,

$$= w_w c_{pw} T_1]_{(-)}$$

4 = Wärme, welche durch die Bewegung der Wand bei einem Winkel $\Theta +$ befördert wird.

$$= w_w c_{pw} T_1]_{(+)}$$

und

5 = Wärmeaufnahme durch die freie Ofenwand vom heißen Gas

$$= h_{gw} [T_g - T_1] r_i d\Theta dz.$$

Einsetzen der entsprechenden Ausdrücke in Gleichung 34 ergibt die Differential-Gleichung.

$$\frac{d^2 T_1}{d\Theta^2} - \frac{q_w c_w \bar{r}^2 \omega}{k_w} \frac{dT_1}{d\Theta} + \frac{h_{gw} \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]} \{T_g - T_1\} = 0. \tag{35}$$

Für einen Ausschnitt aus dem bedeckten Teil der Ofenwand zeigt eine Skizze auf Abb. 4 den Verlauf des Wärmeflusses. Die Wärmebilanz ist

$$1 + 3 = 2 + 4 + 5$$

where:

1 = the heat conducted in the wall at angle Θ

$$= -k_w a_w \frac{dT}{r d\Theta} \Big|_{\Theta}$$

2 = the heat conducted in the wall at angle $\Theta +$

$$= -k_w a_w \frac{dT}{r d\Theta} \Big|_{\Theta +}$$

3 = the heat transported by the moving wall at angle Θ

$$= w_w c_{pw} T_1]_{(-)}$$

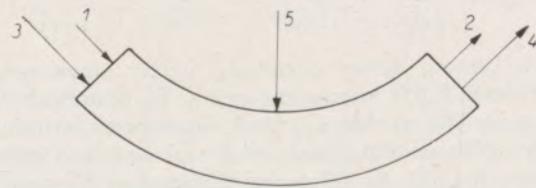


Abb. 4

Schema der Wärmebilanz der freien Wandfläche des Ofenfutters
Schematic heat balance for exposed portion of kiln wall.

4 = the heat transported by the moving wall at angle $\Theta +$

$$= w_w c_{pw} T_1]_{\Theta +}$$

and

5 = the heat received by the bare wall from the hot gas

$$= h_{gw} [T_g - T_1] r_i d\Theta dz.$$

Substitution of the appropriate terms into equation 34 yields the differential equation

$$\frac{d^2 T_1}{d\Theta^2} - \frac{q_w c_w \bar{r}^2 \omega}{k_w} \frac{dT_1}{d\Theta} + \frac{h_{gw} \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]} \{T_g - T_1\} = 0 \tag{35}$$

For a differential section in the covered portion of the kiln wall, a sketch of the heat flow paths is shown in Fig. 5.

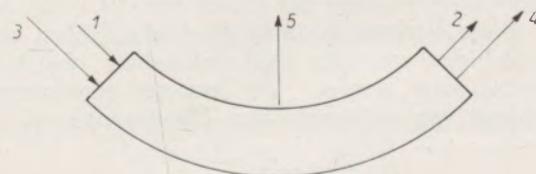


Abb. 5

Schema der Wärmebilanz der gutbedeckten Wandfläche
Schematic heat balance for covered portion of the kiln wall

Anhang 2 — Appendix 2

Die Konstanten D_1, D_2, D_3 und D_4 sind:

The constants D_1, D_2, D_3 und D_4 are:

$$D_1 = \frac{(\alpha-\gamma)(\alpha-\beta)(e^{\frac{(\alpha+\gamma)\Theta_0}{4\gamma\beta}} - 1)(e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}{2\alpha\Theta_0 + e}} - e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha-\beta+\gamma)\Theta_0}}) + (\alpha-\beta)(\alpha+\gamma)(1 - e^{\frac{(\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha-\beta+\gamma)\Theta_0}})(e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha-\beta-\gamma)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha+\beta+\gamma)\Theta_0}}) + (\alpha-\gamma)(\alpha+\gamma)(e^{\frac{(\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha-\beta-\gamma)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha+\beta+\gamma)\Theta_0}})(e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha-\beta-\gamma)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha+\beta+\gamma)\Theta_0}})}{(\beta+\gamma)^2(e^{\frac{(\alpha+\gamma)\Theta_0}{4\gamma\beta}} + e^{\frac{2\alpha\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha-\beta+\gamma)\Theta_0}}) - (\beta+\gamma)^2(e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha-\beta+\gamma)\Theta_0}} + e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (2\alpha+\beta+\gamma)\Theta_0}})} \quad [38]$$

$$D_2 = \frac{(\alpha+\gamma)(\alpha-\gamma)(e^{\frac{(\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\beta)\Theta_0}})(e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)(\alpha-\gamma)(e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)\Theta_0}{(\alpha+\gamma)\Theta_0}})} - 1)(e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}})}{Gleicher Nenner wie für D_1 \quad Same Denominator as for D_1 \quad [39]$$

$$D_3 = \frac{(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)(e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\beta)\Theta_0}{(\alpha-\beta)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}})(e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)(\alpha-\gamma)(e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}})} - 1)(e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha-\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}})}{Gleicher Nenner wie für D_1 \quad Same Denominator as for D_1 \quad [40]$$

$$D_4 = \frac{(\alpha-\beta)(\alpha+\gamma)(e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\beta)\Theta_0}{(\alpha-\beta)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha-\beta)\Theta_0}})(e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha+\beta)(\alpha+\gamma)(e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}})} - 1)(e^{\frac{(\alpha-\beta)\Theta_0}{(\alpha-\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)2\pi + (\alpha+\gamma)\Theta_0}{(\alpha+\beta)\Theta_0}})}{Gleicher Nenner wie für D_1 \quad Same Denominator as for D_1 \quad [41]$$

Sämtliche Ausdrücke sind die gleichen wie oben angeführt, mit Ausnahme der Größe 5, welche jetzt lautet

$$5 = \text{der Wärmeverlust aus dem bedeckten Teil der Ofenwand an die Ofenladung} \\ = h_{wc} [T_2 - T_c] r_i d\Theta dz.$$

Die Differential-Gleichung, welche die Temperaturverteilung an bedeckten Teil der Ofenwand darstellt, lautet:

$$\frac{d^2 T_2}{d\Theta^2} - \frac{Q_w c_{pw} \bar{r}^2 \omega}{k_w} \frac{dT_2}{d\Theta} - \frac{h_{wc} \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]} \{T_2 - T_c\} = 0. \quad [37]$$

Die Verfasser benützen die Gelegenheit, den Herren H. D. Baker, F. Freudenstein und J. H. Weiner der Maschinenbauabteilung der Columbia University für ihre wertvolle Beratung zu danken.

Zusammenfassung

Es werden die Ausdrücke für die Gas- und Einsatz-temperatur in einem vereinfachten Modell eines Drehrohrofens abgeleitet. Weitere Vereinfachungen werden vorgenommen, welche die komplizierten Ausdrücke auf relativ einfache Funktionen zurückführen. Aus den beigegebenen Diagrammen können die optimalen Konstruktionsverhältnisse eines Drehrohrofens unter den vereinfachten Bedingungen abgeleitet werden. Die Verwendung dieser Diagramme wird anhand eines Rechnungsbeispiels erklärt.

Résumé

L'auteur dérive les expressions pour la température du gaz et de la charge dans un modèle simplifié d'un four rotatif. On introduit des simplifications additionnelles réduisant les expressions compliquées à des fonctions relativement simples. Les diagram-

Literaturverzeichnis

1. Gilbert, W., Zement und Zement-Erzeugung, „Untersuchungen an einem Schlamm-trockner“, v. 9 (1936), Seiten 115, 139, 207.

The heat balance is

$$1 + 3 = 2 + 4 + 5 \quad [36]$$

All the terms are the same as before with the exception of item 5 which is now

$$5 = \text{the heat lost from the covered wall to the charge,} \\ = h_{wc} [T_2 - T_c] r_i d\Theta dz.$$

The differential equation describing the temperature distribution for the covered portion of the kiln wall is

$$\frac{d^2 T_2}{d\Theta^2} - \frac{Q_w c_{pw} \bar{r}^2 \omega}{k_w} \frac{dT_2}{d\Theta} - \frac{h_{wc} \bar{r} r_i}{k_w [r_o - r_i]} \{T_2 - T_c\} = 0 \quad [37]$$

Acknowledgements

The authors wish to take this opportunity to express their gratitude to H. D. Baker, F. Freudenstein, and J. H. Weiner, of the Mechanical Engineering Department at Columbia University for their valuable advice.

Summary

Expressions for the temperatures of the gas and charge in a simplified model of a rotary kiln are derived. Additional simplifications are introduced which reduce the complicated expressions to relatively simple functions. From the graphs presented, the optimum design of a kiln can be found for the simplified conditions. The use of these graphs is explained at the hand of a sample calculation.

Bibliography

1. Gilbert, W., Cement and Cement Manufacture, „Investigations on a Slurry Drier“, v. 9 (1936), pp. 115, 139, 207.

Zum binären System BaO-Al₂O₃

Von G. P u r t, Rapperswil, Schweiz

(Aus dem Laboratorium der Cerberus A.G., Männedorf/Schweiz)

(An Hand von mehr als 30 Proben verschiedener Zusammensetzungen wurde der Verlauf der Liquiduskurven im Gleichgewichtsdiagramm BaO-Al₂O₃ festgelegt; gleichzeitig wurde der Systemaufbau röntgenographisch kontrolliert; das Ergebnis früherer Autoren wurde im wesentlichen bestätigt; für die Verbindung 3 BaO · Al₂O₃ werden die Abmessungen der Elementarzelle gegeben.)

(On the basis of more than 30 samples of different composition the liquidus line in the equilibrium diagram BaO-Al₂O₃ was determined; at the same time the structure of the system was checked by means of x-ray examination; in general, the results obtained by other authors have been confirmed by the present study; the dimensions of the unit cell are given for the compound 3 BaO · Al₂O₃.)

(Pour le diagramme d'équilibre de BaO-Al₂O₃ les courbes „liquidus“ furent déterminées à l'aide de plus de 30 échantillons de différentes compositions; en même temps la structure du système fut confirmée par Rayons X; le résultat obtenu des auteurs antérieurs fut confirmé en essentiel; pour le composé 3 BaO · Al₂O₃ les dimensions de la cellule élémentaire sont déterminées.)

Die ersten Untersuchungen über das System BaO-Al₂O₃ stammen von H. Wartenberg und H. J. Rensch (1). Sie berichten nur über die Verbindung BaO · Al₂O₃ und geben nur Bruchstücke des Verlaufes der Liquiduskurven.

In Erweiterung hierzu konnten S. Wallmark und A. Westgren (2) später die einer β-Tonerde entsprechende Verbindung BaO · 6 Al₂O₃ nachweisen. Sie geben erstmals von dieser Verbindung wie auch von der erstgenannten, die Abmessungen der Elementarzelle. Nach ihren Angaben besitzt die Verbindung BaO · 6 Al₂O₃ hexagonale Struktur. Das molekulare Verhältnis 1 : 6 kann allerdings auch bei 1 : 5 oder 1 : 7 liegen. Als Gitterparameter werden a₀ = 5,577 Å und c₀ = 22,67 Å gegeben. Der Aufbau entspricht dem einer β-Tonerde-Struktur, d. h. dem D_{5h}-Typ (3). Auch die Verbindung BaO · Al₂O₃ wird als hexagonal erkannt. Die Abmessungen der

Elementarzelle werden mit a₀ = 5,209 Å und c₀ = 8,761 Å angegeben. Der Strukturtyp entspricht dem H_{2s}-Typ (3). Die Untersuchung wurde wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht bis in die BaO-reiche Seite des Systems ausgedehnt, sondern bei 50 Mol-% BaO abgebrochen. Erstmals einen vollständigen Überblick über das gesamte System geben die Autoren E. T. Carlson, T. J. Chaconas und L. S. Wells (4). Außer den bereits genannten Verbindungen wird von diesen auch noch eine der Zusammensetzung 3BaO · Al₂O₃ entsprechende beschrieben. Zum selben Ergebnis kommen auch N. A. Toropow und F. J. Galachow (5). Sie untersuchen den Aufbau des Systems allerdings nur auf Grund von Schmelzpunktbestimmungen. Nach ihren Angaben schmelzen alle 3 Verbindungen kongruent und bilden demgemäß 4 Eutektika bei 17, 45, 77,5 und 85 % BaO. Die folgende Tabelle 1 gibt das zusammenfassende Ergebnis dieser Untersuchungen.

Tabelle 1
Verbindungen und Eutektika im System BaO—Al₂O₃
nach (5)

		Gew. % BaO	Schmelzpunkt °C
Verbindungen	BaO · 6Al ₂ O ₃	20.1	1900
	BaO · Al ₂ O ₃	60.2	1830
	3BaO · Al ₂ O ₃	81.8	1750
Eutektika	Al ₂ O ₃ — BaO · 6Al ₂ O ₃	17	1890
	BaO · 6Al ₂ O ₃ — BaO · Al ₂ O ₃	45	1790
	BaO · Al ₂ O ₃ — 3BaO · Al ₂ O ₃	77.5	1710
	3BaO · Al ₂ O ₃ — BaO	85	1660

Experimentelles

a) Herstellung der Proben

Die Proben wurden aus Bariumkarbonat Merck p.A. und reinstem Aluminiumoxyd von der Firma Schuchart erschmolzen. Aus dem auf 0,01 g genau zusammengewogenen Gemisch (die Einwaage betrug jeweils 20—35 g) wurden Pastillen gepreßt. Der Schmelzvorgang erfolgte in Tonerdetiegeln in einem Spezial-Kohlerohr-Kurzschlußofen. Der Ofen konnte sowohl im Vakuum als auch unter einem Überdruck von etwa 2 atü betrieben werden. Ein Schauglas aus Quarz gestattete den Schmelzvorgang zu beobachten und im richtigen Moment abzubreaken. Ein Teil der Zusammensetzungen erlaubte infolge ihres hohen Schmelzpunktes die Verwendung von Tonerdetiegeln nicht. Nur für diese wurden Zirkonoxydtiegel benützt.

Aus den Proben wurde zuerst bei etwa 1000 °C die durch die Zersetzung des Karbonats entstehende Kohlensäure durch Evakuieren des Ofens aus diesem entfernt und dann nach Einlaß eines Inertgases auf Normaldruck der Schmelzvorgang durch weitere Temperatursteigerung eingeleitet. Als Inertgase waren sowohl Stickstoff als auch Schweißargon verwendet worden. Letzteres verlängerte die Lebensdauer des Heizrohres erheblich. Ein Einfluß auf die Probenqualität war nicht zu beobachten. Im Vakuum lassen sich die Proben zwar auch erschmelzen, aber die Verdampfung von BaO, besonders bei den BaO-reichen Zusammensetzungen verschob nicht nur die Mengenverhältnisse der Einwaage, sondern erschwerte auch die Beobachtung des Schmelzvorganges erheblich. Durch die Anwendung eines leichten Inertgas-Überdruckes, wie er sich beim Aufheizen von selbst einstellte, konnte die BaO-Verdampfung fast vollkommen unterdrückt werden. Mit Hilfe eines Ventils ließen sich zu hohe Überdrucke ablassen. Die Beobachtung des Schmelzvorganges führte bereits zu einer angenäherten Schmelzpunktbestimmung.

Nach dem Erkalten des Ofens wurden die Tiegel entnommen und unter Stickstoff zerschlagen, die Schmelzkuchen grob zerkleinert und anschließend fein gemahlen. Es wurde hierfür eine Vakuumkugelmühle, wie sie schon von E. Zintl und W. Morawietz (6) bereits beschrieben wurde, benützt. Die Mahldauer betrug etwa 48 Stunden. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurden die gepulverten Präparate eine Woche bei 1250 °C im Tonerdeschiffchen an Luft geglüht und noch warm unter Stickstoff in Gläsupullen eingeschmolzen. Die so behandelten Proben wurden einer chemischen Kontrollanalyse unterworfen und dienten sowohl für die Schmelzpunktbestimmung als auch für die röntgenographische Untersuchung.

b) Kontrollanalyse

Die chemische Kontrollanalyse erfolgte gravimetrisch. Nach dem Aufschluß mit Borax wurde das BaO als Sulfat und das Aluminiumoxyd als Oxy-

chinolat bestimmt (7). Die BaO-reichen Proben ließen sich bereits mit verdünnter Salzsäure zersetzen. Es wurden nur geringe Abweichungen von der Einwaage gefunden.

c) Schmelzpunktbestimmungen

Aus den getemperten Pulverproben wurden erneut Pastillen geformt und diese in einem kleinen Zirkonoxyd- oder Aluminiumoxyd-Tiegel stehend langsam im bereits beschriebenen Kohlerohr-Kurzschlußofen aufgeheizt. Ein leichter Inertgas-Überdruck verminderte auch hier die Verdampfung von BaO bei den BaO-reichen Proben erheblich. Die Schmelzpunkte lassen sich sehr gut am beginnenden Zusammenfließen der Pastillenoberflächen bestimmen. Am deutlichsten zeigt sich dies an den Rändern der zylindrischen Preßkörper. Mit Ausnahme der eutektischen Zusammensetzungen erfolgte das Zusammensacken der Körper erst bei höheren Temperaturen. Dies beruht offenbar darauf, daß die Ofentemperatur zu rasch ansteigt und die Pastillenoberfläche und das Pastillennere sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Ganz langsames Aufheizen verkleinerte das Intervall erheblich. Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte in der Regel einige Male. Die Abweichungen betragen höchstens 40—50 °C. Die Meßwerte wurden gemittelt, wobei stark abweichende Extremwerte unberücksichtigt blieben.

Die beschriebene Methode wurde an Hand der bekannten Schmelzpunkte von Aluminiumoxyd und Bariumoxyd, sowie an einigen Testgemischen aus Kalziumoxyd und Aluminiumoxyd überprüft und als geeignet befunden. Die ermittelten Werte müssen deshalb als verlässlich betrachtet werden, auch wenn sie von den Angaben der beiden russischen Autoren (5) teilweise abweichen.

d) Röntgenographische Untersuchungen

Die getemperten und gepulverten Proben wurden unter Abschluß von Kohlensäure und Feuchtigkeit in Mark-Kapillaren abgefüllt. Es wurden hierzu die von P. J. Hagelston und H. W. Dunn (8) beschriebene Vorrichtung, deren ein Schliffstück der Vakuumkugelmühle angepaßt war, benützt. Die Pulverdiagramm-Aufnahmen wurden teilweise je in einer Kamera mit 114,6 mm (evakuierbar) und einer solchen mit 57,3 mm Durchmesser hergestellt.

Verwendet wurde Cu-K α -Strahlung, Nickel-gefiltet, bei 40 KVA und 20 mA. Teilweise waren Belichtungszeiten von 6—8 h erforderlich. Besonders bei den BaO-reichen Präparaten und bei Bariumoxyd selbst konnten in der größeren Kamera keine brauchbaren Diagramme erhalten werden. Das Evakuieren verminderte diese Schwierigkeiten zwar erheblich, genügte aber nicht immer. In solchen Fällen gelang es aber, in der kleineren Kamera halbwegs befriedigend ausmeßbare Diagramme zu erhalten. Die Filme wurden asymmetrisch eingelegt und wie üblich ausgemessen und ausgewertet.

Tabelle 2
Debye-Scherrer-Pulverdiagramm von 3BaO·Al₂O₃

No.	Σh ²	J	10 ³ sin ² Θ beob.	10 ³ a*	No.	Σh ²	J	10 ³ sin ² Θ beob.	10 ³ a*	No.	Σh ²	J	10 ³ sin ² Θ beob.	10 ³ a*
1	12	m	36.41	3.034	32	124	ss	366.00	2.952	63	252	ss	748.04	2.968
2	14	s	42.20	3.014	33	126	ss	372.01	2.952	64	254	sss	752.73	2.963
3	20	s	60.89	3.044	34	128	ss	379.52	2.965	65	260	ss	769.11	2.958
4	22	sss	65.60	2.982	35	130	ss	385.67	2.967	66	266	ss	788.81	2.965
5	24	sst	71.33	2.972	36	132	ss	391.38	2.965	67	268	sss	795.43	2.968
6	30	ss	89.20	2.973	37	136	ss	404.43	2.973	68	274	ss	811.62	2.962
7	34	sss	100.89	2.967	38	138	ss	409.92	2.970	69	278	ss	824.27	2.965
8	36	m	107.39	2.983	39	140	ss	415.10	2.965	70	282	sss	835.86	2.964
9	38	ss	113.00	2.974	40	142	sss	422.07	2.972	71	284	sss	843.19	2.969
10	40	ss	118.10	2.952	41	148	sss	438.90	2.965	72	286	sss	849.00	2.968
11	42	ss	124.37	2.961	42	154	ss	456.92	2.964	73	290	sss	858.46	2.960
12	44	ss	131.36	2.985	43	158	ss	468.43	2.965	74	292	sss	865.78	2.965
13	48	st	142.89	2.977	44	162	sss	479.24	2.958	75	294	ss	871.71	2.965
14	50	s	148.50	2.970	45	164	sss	485.88	2.963	76	300	sss	889.78	2.966
15	54	sss	159.64	2.956	46	166	m	491.63	2.962	77	302	sss	897.63	2.972
16	60	m	177.67	2.961	47	168	sss	498.12	2.965	78	304	sss	900.49	2.962
17	68	sss	201.19	2.959	48	174	sss	517.00	2.971	79	306	ss	907.88	2.967
18	72	st	213.36	2.963	49	180	ss	533.84	2.966	80	308	ss	913.91	2.967
19	76	sss	225.32	2.965	50	184	sss	545.49	2.965	81	312	ss	924.50	2.963
20	80	m	237.56	2.969	51	186	sss	551.40	2.965	82	314	ss	930.92	2.965
21	82	sss	243.13	2.965	52	190	sss	564.57	2.971	83	316	sss	936.22	2.963
22	88	ss	260.50	2.960	53	198	ss	587.07	2.965	84	320	sss	948.86	2.965
23	94	m	278.00	2.957	54	202	sss	597.30	2.957	85	322	sss	953.21	2.960
24	96	ss	285.00	2.969	55	204	ss	603.62	2.958	86	324	m	958.98	2.960
25	98	ss	290.44	2.964	56	212	s	629.42	2.969	87	326	ss	965.70	2.692
26	100	sss	296.50	2.965	57	220	s	652.30	2.965	88	328	s	972.57	2.965
27	106	ss	315.00	2.972	58	230	m	682.93	2.969	89	330	ss	978.76	2.966
28	110	sss	326.15	2.965	59	236	ss	700.03	2.967	90	332	ss	983.77	2.963
29	112	s	332.08	2.965	60	242	sss	717.60	2.965					
30	118	ss	348.50	2.953	61	246	ss	727.48	2.957					
31	120	m	356.00	2.967	62	248	sss	735.20	2.965					

a* = 2.9675

a₀ = 14.151 Å

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmung decken sich mit den aus der röntgenographischen Untersuchung gewonnenen Ergebnissen. Abgesehen vom Verlauf der Liquiduskurven bestätigt sich der von

N. A. Toropow und F. J. Galachow (5) angegebene Aufbau des Systems. Im Gegensatz zu den Angaben dieser Autoren findet man allerdings Abweichungen im Verlauf der Liquiduskurven, die teilweise sogar mehr als 200 °C nach tieferen Temperaturen zu be-

tragen. Bei der beschriebenen Methode wurde kein Binder für die Pastillen benützt, auch wurde wie bereits ausgeführt, eine Kontrolle dieses Verfahrens vorgenommen. Die Beschreibung der von N. A. Toropow und F. J. Galachow (5) benützten Einrichtung zur Schmelzpunktsbestimmung ist zu ungenau, als daß man sich ein Bild über etwaige Fehlermöglichkeiten machen kann.

Im folgenden Diagramm (Abb. 1) ist der Aufbau des Systems nach eigenen Messungen gegeben. Die

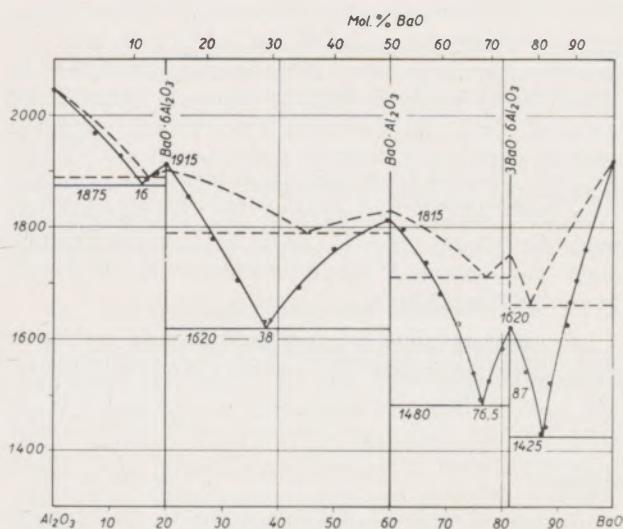


Abb. 1
System BaO—Al₂O₃

Angaben der beiden russischen Autoren sind strichliert eingetragen.

Die Ergebnisse der Auswertung der Röntgendiagramme bis 50 Mol % BaO decken sich voll mit den

Angaben von S. Wallmark und A. Westgren (2). Unsere Aufnahmen ließen sich sehr gut mit den von ihnen für die Gitterparameter gegebenen Werten indizieren.

Der Bereich mit mehr als 50 Mol % BaO ist bis jetzt röntgenographisch noch nicht untersucht worden. Wie auf Grund der Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmungen zu erwarten war, konnte nur das Auftreten der Verbindung $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ im Gemenge mit $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. BaO beobachtet werden. Zur exakten Eliminierung der Linien des BaO im linienreichen Pulverdiagramm von $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ wurden auch Pulverdiagramme von ersterem erstellt. Die besten Ergebnisse wurden hierbei an durch Verglühung von BaO₂ hergestellten Präparaten erzielt. Die nach der oben beschriebenen Technik hergestellten Pulverdiagramme zeigten deutlich die Linien für BaO, wobei kaum Fremmlinien zu beobachten waren. Die Auswertung ergab für die Gitterkonstante einen Wert von 5,54 Å, was gut mit den Angaben von R. J. Zollweg (9) übereinstimmt. Die Tabelle 2 gibt die Auswertung für das Pulverdiagramm der Verbindung $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Das Diagramm ließ sich kubisch indizieren, wobei allerdings die quadratische Form einer doppelten Zellkantenlänge angewendet werden mußte, da „verbotene“ Quadratsummen auftraten. Es ergibt sich somit, daß die Verbindung ein kubisch raumzentriertes Gitter aufbaut, dessen Kantenlänge $a_0 = 14,151 \text{ Å}$ beträgt. Aus der Dichte, die mit 4,61 g/cm³ experimentell ermittelt wurde, ergibt sich weiter, daß in der Elementarzelle 14 Gruppen $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, das heißt, 154 Atome enthalten sein müssen. Aus den Auslöschungen kann auf O⁵ als wahrscheinlichste Raumgruppe geschlossen werden. Die Bestimmung der Anordnung der Atome in der Zelle ist sicher sehr zeitraubend und schwierig und wurde daher vorerst unterlassen.

Der Geschäftsleitung der Firma Cerberus A.G. danke ich für die freundliche Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

In einem Spezialkohlerohrfen wurde eine Reihe von Proben verschiedener Zusammensetzungen aus Bariumoxyd und Aluminiumoxyd hergestellt. Diese wurden für Schmelzpunktbestimmungen und röntgenographische Untersuchungen herangezogen. An Hand der so gewonnenen experimentellen Ergebnisse wurde der Aufbau des Gleichgewichtsdiagramms festgelegt. Es treten 4 Eutektika und 3 kongruent schmelzende Verbindungen im System BaO—Al₂O₃ auf. So bildet Bariumoxyd mit der kubisch raumzentrierten Verbindung $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($a_0 = 14,151 \text{ Å}$) bei 87 Gewichts% BaO ein Schmelzpunktminimum bei 1425 °C,

wohingegen das Eutektikum zwischen dieser und der Verbindung $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ mit hexagonaler Struktur ($a_0 = 5,209 \text{ Å}$ und $c_0 = 8,761 \text{ Å}$) bei 76,5 Gew.% BaO und 1480 °C liegt. Auch die Verbindung $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ baut ein hexagonales Gitter mit β -Tonerdestruktur auf ($a_0 = 5,577 \text{ Å}$ und $c_0 = 22,67 \text{ Å}$). Das Schmelzpunktminimum mit $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ liegt bei 30 Gew.% und 1620 °C, jenes mit Tonerde hingegen bei 16 Gew.% BaO und 1875 °C.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse werden, soweit als möglich, den Angaben anderer Autoren gegenübergestellt.

Summary

A number of samples of different barium oxide and aluminium oxide contents were made in a special electric coal tube furnace. These samples

were used for the determination of melting points and x-ray examinations. On the basis of the experimental results obtained herewith the structure

of the equilibrium diagram was determined. There occur 4 eutectics and 3 compounds with congruent melting points in the system BaO—Al₂O₃. Barium oxide, for example, forms with the cubic body-centered compound 3BaO·Al₂O₃ ($a_0 = 14,151 \text{ \AA}$) with 87% BaO a minimum fusion point at 1425 °C whereas the eutectic between this compound and the compound BaO·Al₂O₃ with hexagonal structure ($a_0 = 5,209 \text{ \AA}$ and $c_0 = 8,761 \text{ \AA}$) with 76,5%

BaO is at 1480 °C. Also the compound BaO·6Al₂O₃ forms a hexagonal lattice with β -alumina structure ($a_0 = 5,577 \text{ \AA}$ and $c_0 = 22,67 \text{ \AA}$). The minimum melting point with BaO·Al₂O₃ is with 30% BaO at 1620 °C, the minimum melting point with alumina, however, is with 16% BaO at 1875 °C.

The results obtained are, as far as possible, compared with the data supplied by other authors.

Résumé

Une série d'échantillons de compositions différentes d'oxyde de barium et d'oxyde d'aluminium fut fabriquée dans un four spécial à tube de carbone. Ces échantillons furent utilisés pour déterminer les points de fusion et pour faire des recherches à Rayons X. A l'aide des résultats obtenus expérimentalement la structure du diagramme d'équilibre a été fixée. Dans le système BaO-Al₂O₃ se présentent 4 eutectiques et 3 composés dont la fusion est congruente. L'oxyde de barium constitue p.e. avec le composé du réseau cubique 3BaO·Al₂O₃ ($a_0 = 14,151 \text{ \AA}$) à 87% en poids de BaO un minimum de point de fusion à 1425 °C tandis que l'eutectique

entre ce composé et celui de BaO·Al₂O₃ de la structure hexagonale ($a_0 = 5,209 \text{ \AA}$ et $c_0 = 8,761 \text{ \AA}$) à 76,5% en poids de BaO se trouve à 1480 °C. Le composé BaO·6Al₂O₃ forme un réseau hexagonal avec la structure β d'oxyde d'aluminium $a_0 = 5,577 \text{ \AA}$ et $c_0 = 22,67 \text{ \AA}$). Le minimum du point de fusion avec BaO·Al₂O₃ se trouve à un pourcentage en poids de 30 et 1260 °C, celui de l'oxyde d'aluminium par contre à un pourcentage en poids de 16% BaO et 1875 °C.

Les résultats obtenus expérimentalement sont comparés, autant que possible, avec les d'autres auteurs.

Literaturverzeichnis

1. Wartenberg, H., und H. J. Rensch, Z. anorg. allg. Chemie 207 (1932), 1.
2. Wallmark, S., und A. Westgren, Arkiv for Kemi, Mineral. u. Geol. 12B (1937), Nr. 35, 1.
3. Vergl. Landolt — Börnstein, 1. Band/Teil 4, 2. Aufl., S. 106.
4. Carlson, E. T., T. J. Chaconas und L. S. Wells, Journ. of Research, Nat. Bur. Stand 45, Nr. 5, Paper 2149 (1950).
5. Toropow, N. A., und F. J. Galachow, Berichte der Akademie d. Wissenschaft SSSR 82 (1952), Nr. 1.
6. Zintl, E., und M. Morawietz, Z. anorg. allg. Chemie 236 (1938), S. 392.
7. Vergl. Analyse der Metalle, Springer-Verlag 1953.
8. Hagelston, P. J., und H. W. Dunn, Rev. Sci. Instruments 20 (1949), S. 373.
9. Zöllweg, R. J., Phys. Review 100 (1955), S. 671.

Ein neuer Weg zur Prüfung von losem Schleifkorn^{*)}, I.

Von H. Stotko, Braunschweig

Mitteilung aus dem Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Nach einem Hinweis auf die Bedeutung und das Bedürfnis einer Schleifkornprüfung wird der Stand der Technik auf diesem Gebiet erörtert; die Erfahrungen mit den bisherigen Prüfmethode führten auf einen neuen Weg der Schleifkornprüfung, der darin besteht, die Korngröße und ihre Veränderung während eines Schleifprozesses kontinuierlich zu messen; ein dazu geeignetes Prüfgerät und das angewandte Meßprinzip werden eingehend beschrieben.)

(The importance and the necessity of an investigation of abrasant grains are discussed and the present state in this field of knowledge is reviewed; the experiences with the methods hitherto used led to a new approach of the investigation of abrasant grains, based on the principle of continuously measuring the size of the grains and their variation during the process of grinding; a suitable instrument and the principle of measuring applied are described in detail.)

(Soulignant l'importance et la nécessité d'un essai des grains abrasifs, l'auteur discute l'état actuel de la technique sur ce domaine; les expériences avec les méthodes utilisées jusqu'à présent, permettaient de mettre au point un nouvel essai des grains abrasifs en mesurant constamment la grandeur de grains et ses changements pendant le processus de meulage; on décrit en détail le dispositif y approprié et le principe de l'essai utilisé.)

1. Qualitätsprüfung von Schleifmitteln

In wirtschaftlich geführten Industriebetrieben werden heute fast alle Roh- und Hilfsstoffe hinsichtlich ihrer Eigenschaften und damit hinsichtlich ihrer Eignung geprüft. Die Werkstoffprüfung ist in vielen Fällen zum festen Bestandteil eines Herstellprozesses geworden. Anerkannte und meist genormte Prüfverfahren finden dabei Anwendung. Würde die Werkstoffprüfung sich nicht durch Vermeidung von Ausschuß und Fehlschlägen rentieren, hätte sie ihren heutigen Stand niemals erreicht.

Auf dem Gebiete der Schleifmittel, insbesondere der Schleifkornstoffe, kann auf die in der Werkstoffprüfung bewährten Verfahren nicht zurückgegriffen werden. Der Grund hierfür mag in der Regellosigkeit der geometrischen Abmessungen und der Anisotropie von Schleifkörnern liegen, weshalb an die üblichen Festigkeitsprüfungen, die sich stets auf die Form oder einen Querschnitt des Prüflings beziehen, oder an bekannte Härteprüfverfahren nicht ohne weiteres angeknüpft werden kann.

Es darf aber nicht übersehen werden, daß gerade die Schleiftechnik eine Schlüsselstellung unter allen Bearbeitungsverfahren einnimmt. Einerseits lassen sich durch Schleifen alle Werkstoffe formen, insbesondere die schwer zu bearbeitenden, andererseits erfüllt das Schleifen am besten die hohen Anforderungen, die im Zuge der technischen Entwicklung an Oberflächen-güte und Maßgenauigkeit von immer mehr Werkstücken gestellt werden. Hohe Qualität der Werkstücke kann auf die Dauer in der Serienfertigung

aber nur sichergestellt werden, wenn auch die Qualität der Bearbeitungsmittel, in diesem Falle der Schleifmittel, gleichbleibend hoch ist. Aus diesem Grunde wünschen Hersteller und Verbraucher von Schleifkorn gleichermaßen ein geeignetes Kornprüfverfahren.

2. Anforderungen an ein brauchbares Prüfverfahren

Zur Charakterisierung eines Schleifmittels wäre die Angabe einer oder mehrerer Kenngrößen wünschenswert. Allerdings wird es sich zeigen, daß ein Zahlenwert allein nur eine unvollkommene Beschreibung der Schleifeigenschaften eines Kornstoffes geben kann. Denn das Verhalten eines Schleifmittels ist von einer großen Zahl von Beanspruchungsbedingungen abhängig. Daher wird auch die Herleitung einer Kennlinie verfolgt werden, die das Verhalten des Kornes über einen Beanspruchungsbereich hinweg zu beschreiben vermag. Im übrigen trifft die Aufstellung einer Korn-Kennzahl auf ähnliche Schwierigkeiten wie die Ermittlung einer Zerspanbarkeitskennzahl oder eines Zahlenwertes zur Beschreibung der Oberflächenbeschaffenheit, nämlich, eine Summe von Eigenschaften in einem Wert auszudrücken.

Damit erhebt sich die Frage, welche Eigenschaften eines Schleifmittels überhaupt in einem Schleifprozeß zur Wirkung kommen. Zweifellos sind es vornehmlich die mechanischen wie:

- Härte,
- Zähigkeit (Sprödigkeit),
- Druck- und Biegefestigkeit,
- Elastizität,
- Verschleißfestigkeit,
- geometrische Gleichheit der Körner untereinander,
- Scharfkantigkeit.

Verschiedene dieser Eigenschaften sind miteinander verknüpft.

^{*)} Gekürzte Wiedergabe der von der Fakultät für Maschinenwesen der TH Braunschweig genehmigten Dissertation (1959), (Berichter: Prof. Dr. Ing. G. Pahlitzsch, Mitberichter: Professor Dr. Ing. habil W. Hofmann). Der Verfasser ist Herrn Professor Dr. Ing. G. Pahlitzsch, der die Arbeit anregte und betreute, sehr zu Dank verpflichtet. Auch der Schleifmittelindustrie, die durch Überlassung von Kornstoffen und bereitwillige Auskünfte die Arbeit gefördert hat, bringt er seinen Dank zum Ausdruck.

Alle Eigenschaften einzeln erfassen zu wollen, würde eine Vielzahl von Prüfverfahren erfordern, was zu schwerfällig und aufwendig für den praktischen Gebrauch wäre. Deshalb wird man sie summarisch erfassen müssen. Wegen der mangelnden Einheitlichkeit der Körner, äußerlich in Bezug auf Größe und Form, innerlich bezüglich der Homogenität und des kristallinen Gefüges, muß man von Mittelwerten ausgehen, so daß von vornherein die Prüfung einer großen Anzahl von Körnern in Betracht zu ziehen ist. Um die Beziehungen zur Praxis sicherzustellen, muß für den Prüfungsvorgang eine dynamische Beanspruchung gefordert werden.

Besonderes Augenmerk ist auf die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu legen. Bekanntlich rechnet man bei Versuchen auf dem Gebiete des Schleifens mit Streuungen von mindestens $\pm 10\%$. Bei der Verwendung von losem Schleifkorn sind sie noch wesentlich größer, wenn nicht besondere Maßnahmen ergriffen werden. Lichtenberger gibt in seiner Arbeit über das Planlappen an, daß die Werkstoff-Abtragung nur mit einem Streubereich von $\pm 40\%$ ermittelt werden kann (1). Der Grund hierfür liegt hauptsächlich darin, daß es bei Versuchen im Rahmen der üblichen Schleifverfahren mit losem Korn nicht gelingt, das Korn genügend unter Kontrolle zu halten. Es ist schwer, dafür zu sorgen, daß alle Körner, die dem Prozeß zugeführt werden, auch tatsächlich daran teilnehmen und nicht abgeschleudert oder beiseitegeschoben werden, ohne daß sie zur Schleifarbeit herangezogen worden sind.

Ferner soll nach Möglichkeit das Verfahren so gerart sein, daß die an einer Kornprüfung beteiligten Hilfsstoffe, z. B. die Schleif- oder Kühlflüssigkeit oder auch die geschliffene Probe, keinen entscheidenden Einfluß auf die Prüfergebnisse ausüben. Es bereitet immer Schwierigkeiten, zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten Stoffe bereitzustellen, die untereinander genügend gleich sind, um im Schleifprozeß dieselben Wirkungen hervorzurufen und damit die Reproduzierbarkeit von Meßergebnissen — auch von früher oder an anderen Orten durchgeführten Versuchen — zu gewährleisten.

Besser ist es, wenn sich ein Prüfverfahren auf Hilfsstoffe und Werkstoffe stützt, die entweder kaum verbraucht werden oder keinen ausschlaggebenden Einfluß ausüben.

Soll das Verfahren auch zur Prüfung von Diamant-Körnungen geeignet sein, dann müssen die für den Prüfungsvorgang nötigen Mengen des Prüflings klein gehalten werden. Diamantbort steht oft nur in kleinen Mengen zur Verfügung und außerdem wäre das Verfahren sonst sehr kostspielig. Doch auch bei anderen Schleifmitteln ist es von Vorteil, wenn die zur Prüfung benötigte Kornmenge nur Proben-Charakter hat.

Zuletzt ist zu fordern, daß die Prüfung für alle vorkommenden Mittel ohne besondere Vorkenntnisse über diese durchgeführt werden kann. Gedacht ist hierbei etwa an die Angaben der Korngröße, des spezifischen Gewichtes oder der chemischen Zusammensetzung der Stoffe, die bei manchen Prüfverfahren notwendig sind, um die Prüfbedingungen entsprechend ansetzen zu können.

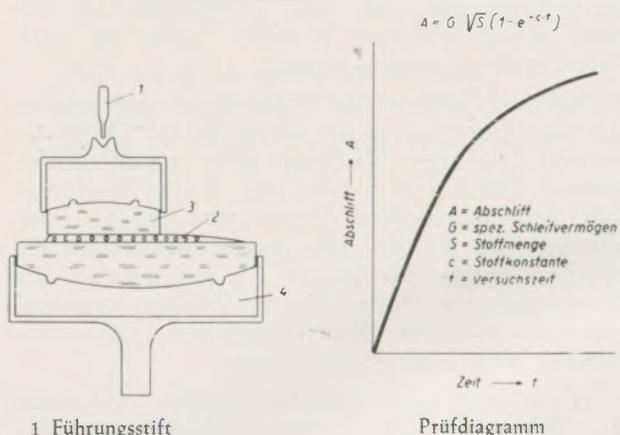
Zusammenfassend sind an ein Kornprüfverfahren also folgende Anforderungen zu stellen:

1. Lieferung von Kennzahlen oder Kennlinien, die den Prüfling eindeutig charakterisieren,
2. Integraler Charakter des Prüfergebnisses,
3. Erfassung eines Kollektivs von Körnern,
4. dynamischer Prüfungsablauf,
5. Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse,
6. bestmögliche Unabhängigkeit von Eigenschaften der beteiligten Hilfsstoffe,
7. Verwendung von geringen Stoffmengen (Proben),
8. Unabhängigkeit von Vorkenntnissen über den Prüfling.

Im folgenden werden einige Verfahren näher betrachtet, die bereits einen Teil der hier genannten Forderungen erfüllen.

3. Die bisher bekannten Prüfverfahren

Auf die möglichen Prüfungen einzelner Eigenschaften, die dann physikalischer oder chemischer Natur sind, soll hier aus den vorher angeführten Gründen nicht eingegangen werden. Es kommen also nur diejenigen Prüfverfahren zur Sprache, die auf dynamischer Grundlage stehen und die Eigenschaften der Schleifmittel summarisch erfassen.



- 1 Führungsstift
- 2 Schleifmittel
- 3 obere Scheibe
- 4 untere Scheibe

Kriterium für Schleifkorn $G \cdot c$
(gedeutet als: G = spez. Schleifvermögen,
 c = Anfangsschleifgeschwindigkeit)

Abb. 1

Kornprüfung nach Mindt (1922)

1) Verfahren nach Mindt

Im Jahre 1922 hat Mindt ein Verfahren zur Prüfung von Schleifkorn angegeben (2). Er brachte den Prüfling zwischen zwei Glasscheiben, die auf einer handelsüblichen Maschine der optischen Industrie eine Relativbewegung zueinander ausführten (Abb. 1). Gegenstand seiner Untersuchung war der Abschliff

am Glas, der durch Wiegen ermittelt wurde. Die Messungen ergaben, daß sich der erzielte Abschleiß durch die Gleichung

$$A = G \cdot \sqrt{S} \cdot (1 - e^{-c \cdot t})$$

ausdrücken ließ.

Darin bedeutet:

A = Werkstoffabschleiß zur Zeit t

G = spezifisches Gesamtschleifvermögen einer Einheitsmenge des zu untersuchenden Schleifmittels

S = Schleifmittelmenge

c = Materialkonstante

t = Schleifzeit

G und c sind für jedes Schleifmittel charakteristisch.

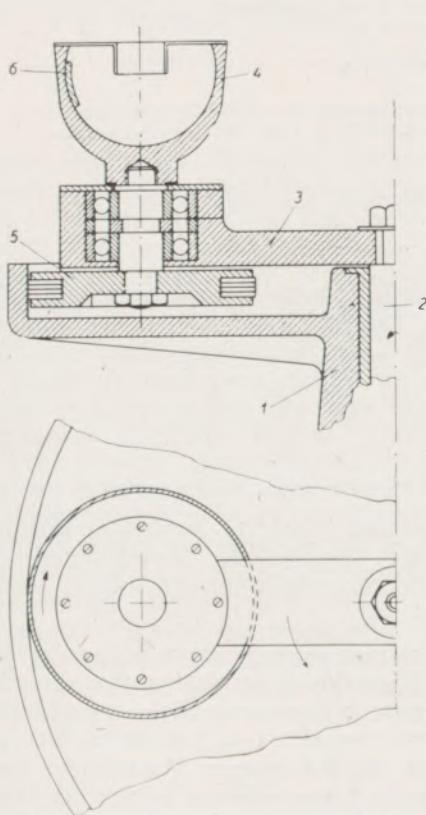
Es gilt ferner

$G \cdot \sqrt{S} = A_g$, wobei A_g das Gesamtschleifvermögen darstellt.

Der Abschleiß stieg also mit der Wurzel der Menge des Prüfgesetzes. In der Formel ist eine Kraftkomponente, z. B. die Zustellkraft, nicht sichtbar eingeführt. Sie war bei den Versuchen stets gleich und ist offenbar in den Konstanten enthalten. Mindt gibt an, daß die Variation der Zustellkraft nur mit Schwierigkeiten möglich war und daß ihr Einfluß keine Gesetzmäßigkeit erkennen ließ. Ferner war die Korngröße ohne Auswirkung auf den erzielbaren Abschleiß. Das Gesamtschleifvermögen A_g wurde jeweils aus drei Versuchspunkten bestimmt und dann mit Hilfe obiger Gleichung die Größen G und c ermittelt. Das Produkt $G \cdot c$ wurde als Kenngröße für das jeweilige Schleifkorn vorgeschlagen.

2) Verfahren nach Goerz

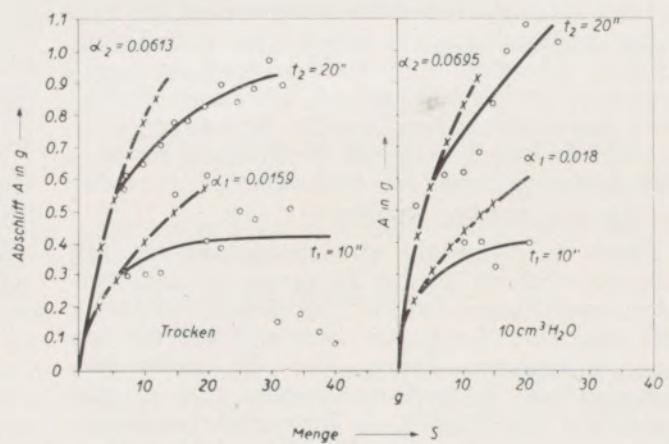
1928 hat Goerz in seiner Dissertation „Über ein neues Glasschleifverfahren und seine Anwendung zur Prüfung von Schleifmitteln“ einen weiteren Weg zur Schleifkornprüfung gewiesen (3). Theoretisch fußt er dabei auf der Arbeit von Mindt und benutzt ebenfalls das Produkt $G \cdot c$ als Schleifkornkriterium. Er arbeitet aber mit einer sehr viel besseren Prüfeinrichtung, die in Abb. 2 dargestellt ist. In einem Maschi-



- 1 Maschinengestell
- 2 Antriebswelle
- 3 Prüfarm
- 4 Prüfbehälter
- 5 Reibrad
- 6 Prüfkörper

Kriterium für Schleifkorn: $G \cdot c$ (wie nach Mindt)
Trocken- und Naßschleifversuche

- A = Abschleiß
- a = Steigewinkel des Prüfstückes
- t = Zeit
- x = theoretisch-rechnerische Werte
- o = Versuchswerte



c = 0,00415	c = 0,00415
G = 0,036	G = 0,040
G · c = 150 · 10 ⁻⁶	G · c = 166 · 10 ⁻⁶

Abb. 2

Kornprüfung nach Goerz (1928)

nengestellt 1 ist eine Welle 2 gelagert, die einen Schwenkarm 3 antreibt. Der umlaufende Arm trägt einen Prüfbehälter 4 mit kugelförmigem Hohlraum. Da hinein wird der zu prüfende Kornstoff, entweder trocken oder als Suspension, geschüttet. Beim Umlauf des Armes versetzt ein Reibrad 5 den Behälter in eine zusätzliche Rotation um seine eigene Achse. Dadurch verteilt sich das Schleifmittel und belegt die Wandung. Ein Prüfkörper 6 aus Glas wandert unter der Wirkung der Fliehkräfte auf den größtmöglichen Abstand von den Drehachsen und wird in dieser Lage gehalten, während sich die mit Schleifmittel belegte Kugelschale schleifend an ihm vorbei bewegt. Dadurch erleidet er einen Abschleiß, der nach Beendigung des Versuches durch Wiegen festgestellt wird. Es muß hervorgehoben werden, daß durch Ausnutzung von Fliehkräften eine konstante und definierte Anpressung des Prüfstückes an die Schleifschale erfolgt. Durch Änderung der Drehzahl ist die so erzeugte Zustellkraft variabel. Es zeigt sich, daß sie von ausschlaggebender Bedeutung für das Abschleiß-Ergebnis ist. Außerdem tritt mit dieser Einrichtung ein Einfluß der Korngröße zutage. Wie aus den in Abb. 2 angegebenen Prüfdiagrammen hervorgeht, wird die schon von Mindt angegebene Gleichung durch die erhaltenen Kurven nur im ersten Teil befriedigend erfüllt. In den Diagrammen stellen die durch Kreuz bezeichneten Punkte theoretische Werte dar, während die wirklich aufgetretenen Meßwerte durch Nullkreise wiedergegeben werden. Wegen der Ausnutzung der Fliehkräfte ist das Gerät selbstverständlich nur in einem bestimmten Drehzahlbereich arbeitsfähig. Außerdem muß die zu prüfende Kornmenge so bemessen sein, daß das Korn sich nicht in mehrere Schichten übereinanderlegen kann.

3) Kornprüfung nach Krug und Goedecke

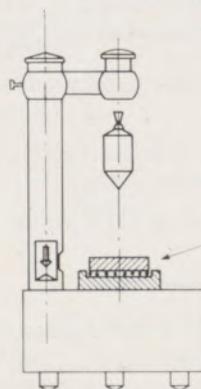
Im Jahre 1935 untersuchte Goedecke Kornstoffe auf ihre Brüchigkeit, um daraus Schlüsse auf das Verhalten des Einzelkornes zu ziehen, wenn es in Schleifscheiben gebunden einer Stoßbeanspruchung ausgesetzt wird (4). Er bediente sich dabei eines Verfahrens, das 1929 von Krug veröffentlicht wurde, ohne daß damals eine ausreichende Beschreibung der Versuchseinrichtung und der einzuhaltenden Versuchsbedingungen gegeben worden wäre (5).

Durch ein Fallgewicht wird eine Schicht von 150 Körnern möglichst gleicher Korngröße, die sich zwischen zwei Platten befindet, zertrümmert (Abb. 3). Mit Hilfe einer Siebanalyse kann an Hand der von Krug angegebenen Formeln auf die entstandene Kornoberfläche F_2 geschlossen werden. Sie ist größer als die Oberfläche F_1 des Kornkollektivs vor der Zertrümmerung. Aus dem Verhältnis beider Oberflächen wird die Beziehung

$$c = \frac{F_2 - F_1}{F_1}$$

abgeleitet und als Kornbruch-Ziffer bezeichnet. Sie stellt ein summarisches Kriterium für die Zähigkeit, Splitterfestigkeit, Kornbruchform und ähnliche Eigen-

schaften des Schleifmittels dar. Allerdings zeigt Goedecke, daß eine sehr starke Abhängigkeit der Kornbruchziffer c von der Auftreff-Geschwindigkeit besteht, die von der Fallhöhe abhängt, und quadratisch in die Schlagenergie gemäß $E = \frac{m \cdot v^2}{2}$ eingeht. Etwa bei Verdoppelung der Fallhöhe kehren sich die Anteile an großen und kleinen Kornsplittern um, was



Körner werden nur nebeneinander, nicht übereinander in den Prüfbehälter gelegt

150 gleich große Körner
(von 1 mm Durchmesser)
werden durch Schlag zertrümmert

Kriterium für Schleifkorn: Kornbruchziffer $C = \frac{F_2 - F_1}{F_1}$

F_1 = Kornoberfläche vor dem Zertrümmern,
 F_2 = Kornoberfläche nach der Zertrümmerung

Abb. 3

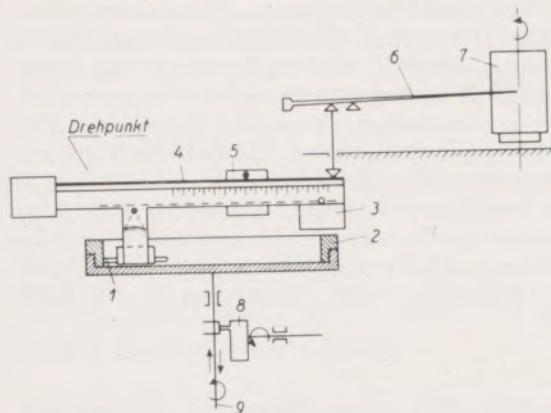
Kornprüfung nach Krug und Goedecke (1935)

eine entsprechende Verschiebung der Kornbruch-Ziffer zur Folge hat. Für die kleinen Korngrößen wird das Verfahren auch in der Handhabung, dem Auswählen und Auszählen der Körner, sowie ihrer Verteilung im Prüfbehälter sehr schwierig, und ist sicher ab Korngröße 150 (105 ... 88 μm) nicht mehr anwendbar.

4) Verfahren nach Bogomolow

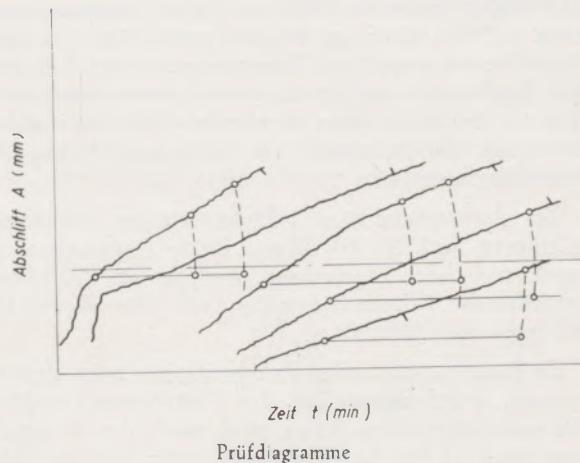
1956 erschien eine Arbeit von Bogomolow mit dem Titel „Über die Ursachen der Verminderung der Schneidfähigkeit eines Schleifmittels während eines Läpp-Prozesses“ (6).

Für seine Untersuchungen benutzte Bogomolow die in Abb. 4 wiedergegebene Einrichtung. Ein Versuchsstück 1 aus Bronze in Form einer Säule von 4x4 mm² Grundfläche wird gegen einen Schleifmittelfilm gedrückt, der sich an der inneren Mantelfläche einer topfartigen Scheibe 2 aus Gußeisen infolge der Fliehkraft hält. Dabei ist das Versuchsstück so mit einem Registriergerät 7 in Verbindung, daß seine Längenabnahme kontinuierlich aufgezeichnet wird. In dem topfförmigen Schleifmittelträger befindet sich eine Suspension, die etwa 250 mg Schleifkorn enthält. Der Topf führt neben der Drehbewegung eine Hubbewegung von 16 mm aus, wodurch eine gute Verteilung des Schleifkornes erreicht werden soll, aber auch eine



Prüfeinrichtung

- 1 Versuchsstück
- 2 Schleifmittelträger (Ge)
- 3 Gewicht
- 4 Skala
- 5 Gewicht, verstellbar
- 6 Schreibhebel
- 7 Schreibtrommel
- 8 Exzenter
- 9 Antriebswelle
(Rotierende Auf- und Abbewegung)



Prüfdiagramme

Kriterium für Schleifkorn: Abschleiß nach vorgegebener Schleifzeit bei einer spez. Zustellkraft von $p = 1 \text{ kg/mm}^2$

Abb. 4

Kornprüfung nach Bogomolow (1956)

entsprechend große Fläche des Gußeisentopfes zum Einsatz kommt, die dadurch örtlich weniger verschleißt. Vor allem wird auf diese Weise verhütet, daß die Schleifkörner in eingefahrenen Spuren umlaufen und dadurch ungenügend zur Wirkung kommen. Die Schleifgeschwindigkeit beträgt $151 \text{ m/min} = 2,5 \text{ m/s}$, während die spezifische Zustellkraft mit 10 g/mm^2 angegeben wird. Die Versuchszeiten liegen zwischen 10 und 77,5 min. und man erhält einen Abschleiß am Block in der Größenordnung von 3 mm.

Wenn das Gerät auch nicht mit dem Ziel der Kornprüfung gebaut worden ist, so scheint es doch dafür geeignet. Bogomolow stellt den Abschleiß A an einem Bronzeblöckchen als Funktion der Zeit fest und ermittelt dann q als die „durchschnittliche Leistungsfähigkeit des Läppens“. q kann aber bei sonst konstanten Bedingungen als momentane Leistungsfähigkeit des verwendeten Schleifmittels bezeichnet werden. Diese ergibt sich durch die Beziehung

$$q = \frac{dA}{dt}$$

5) Kornprüfverfahren der Schleifmittelindustrie

Von besonderem Interesse ist die Kornprüfung natürlich für die Schleifmittelhersteller. In den einzelnen Bereichen entstanden mehrere Prüfverfahren, die in einer umfangreichen Arbeit von Giesen (7) dargestellt und hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit

miteinander verglichen worden sind. Da die Untersuchungen in dieser Zeitschrift veröffentlicht wurden, braucht auf die Verfahren im einzelnen nicht eingegangen zu werden. Sie fußen alle, soweit sie für eine breitere Anwendung überhaupt in Betracht kommen,

1. auf der Prüfung der „Kornzähigkeit“,
2. auf der Korngrößenbestimmung durch Sieben vor und nach dem Prüfprozeß.

Dadurch sind diese Methoden auf die siebbaren Korngrößen beschränkt.

6) Vergleich der besprochenen Prüfverfahren

Die bisher bekannten Prüfverfahren lassen sich in zwei Gruppen gliedern:

1. Prüfung der Abschleißleistung,
2. Prüfung der Kornfestigkeit.

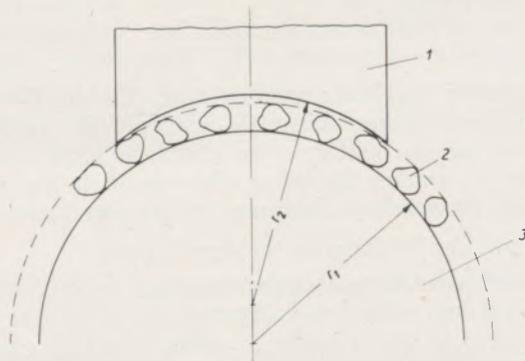
Die Verfahren der ersten Gruppe erlauben nur eine indirekte und relative Beurteilung des geprüften Kornstoffes. In starkem Ausmaße ist der Prüfbefund abhängig von dem Werkstoff, an dem die Abschleißleistung erprobt wird. Bekanntlich haben aber aus verschiedenen Chargen stammende Werkstoffe nur selten wirklich genau übereinstimmende Zerspanbarkeitseigenschaften. Dadurch müssen von vornherein werkstoffbedingte Streuungen und Einschränkungen in der Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse in Kauf genommen werden. Weil der Abschleiß meistens als

kleiner und meßtechnisch schwer erfassbarer Wert auftritt, ist man geneigt, den Prüfungsvorgang möglichst lange auszudehnen, um dadurch mit größeren Abschleifen arbeiten zu können. Jeder Fachmann weiß aber, daß das Korn im Schleifprozeß einer ständigen Veränderung unterliegt. Demzufolge ändert sich auch das Kräftespiel und entzieht sich, wie später noch klar werden wird, jeder Kontrolle. Deshalb wachsen wiederum die Streuungen mit der Ausdehnung des Schleifprozesses an.

Bei Anwendung von zylinderförmigen Schleifmittelträgern (vgl. 3. 4)) führen kurze Prüfprozesse zu stark streuenden Ergebnissen, weil der am Prüfkörper entstehende Krümmungsradius von der Korngröße abhängig ist (Abb. 5).

Zu Beginn eines jeden Prüfungsvorganges trägt deshalb nur ein unbekannter Teil des Prüfkörpers, wodurch die spezifische Zustellkraft p (g/mm^2) der Kontrolle entgleitet. Daher ist es unzweckmäßig, walzen- oder topfförmige Schleifmittelträger zu verwenden.

Beim Arbeiten mit losem Korn überhaupt, wie etwa beim Läppen, treten leicht Kornverluste durch Abspritzen und Abdrängen von der Arbeitsfläche auf. Gerade diese Verluste wirken sich maßgebend auf die beobachteten großen Streuungen des Abschleifes aus.



- 1 Prüfstück
- 2 Schleifkorn
- 3 Trägerwalze

$$r_1 = r_2$$

Abb. 5

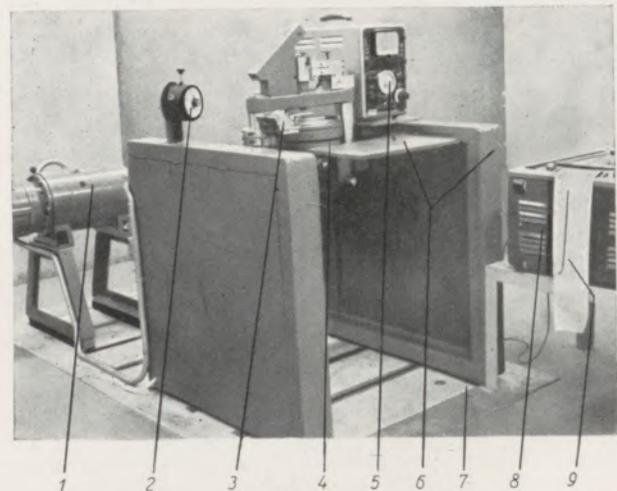
Erhöhte Kornbeanspruchung durch nicht angepasste Radien

In der Schleifmittel herstellenden Industrie werden Kornprüfverfahren bevorzugt, die in die zweite der oben genannten Gruppen fallen. Durch Siebung wird aus dem zu prüfenden Kornstoff eine Auswahl von Körnern bereitgestellt, die ihrer Größe nach in einer Dimension übereinstimmen. Von einer zweiten Dimension kann ausgesagt werden, daß sie kleiner (oder gleich) als die erste sein muß, während die dritte Dimension beliebig groß, aber nicht kleiner als die erste sein kann. Wird diese letzte Bedingung nicht erfüllt, dann gehört das betreffende Korn einer anderen Größenklasse an.

Man sieht, daß die Siebung ein Auswahlverfahren nach recht verwickelten Gesichtspunkten darstellt. Es ist durchaus möglich, daß Schleifmittel, die unter gleichen Betriebsbedingungen ausgesiebt worden sind, dennoch unterschiedliche Kornform aufweisen. Wie aber später noch gezeigt wird, hat auch die Kornform beziehungsweise Korngröße einen erheblichen Einfluß auf den erzielbaren Abschleiff. Darum ist eine Siebanalyse, wie sie durchweg in der zweiten Gruppe der Kornprüfungsverfahren zur Beurteilung von Schleifmitteln angewandt wird, nicht gerade die beste Lösung.

4. Vorschlag eines neuen Weges zur Prüfung von losem Schleifkorn

Das Wesen des neuen Prüfverfahrens besteht darin, während eines Schleifprozesses die Änderung der Korngröße zu verfolgen und daraus ein Kriterium für die Beurteilung des Schleifstoffes zu entwickeln. Damit wird von der bisher üblichen indirekten Methode der Abschleiffmessung wie auch von der Anwendung der Siebanalyse abgewichen. Später wird sich noch zeigen, welche engen Zusammenhänge zwischen der Korngröße und dem Abschleiff bestehen. Um unmittelbar Aussagen über das Verhalten eines Kornstoffes in einem Schleifprozeß mit losem Korn machen zu können, müssen die Zusammenhänge zwischen der zwangsläufig eintretenden Korngrößenabnahme und den zahlreich vorhandenen Einflußgrößen, die bei einem Schleifprozeß eine Rolle spielen, gründlich erforscht werden. Diese Untersuchungen werden in Abschnitt 6 und folgende behandelt. Nebenbei besteht



1. Antriebsaggregat mit stufenlos einstellbarem Untersetzungsgetriebe (Bauart Prym)
2. Schaltuhr mit Startknopf und Prüfzeit-Wählscheibe
3. Schwingdosierer
4. Prüfergerät
5. Trägerfrequenz-Meßverstärker
6. Gerätestander mit Schreibauflage
7. Schwingfundament
8. Schreibgerät
9. Prüfdiagramm

Abb. 6

Prüfstand für loses Schleifkorn

dann die Aussicht, auf dem angedeuteten Wege zu neuen Erkenntnissen über das hier verwendete Schleifverfahren, das Flachlappen, zu kommen.

Die Kornprüfung wäre somit auf ein Längenmeßproblem gebracht, zu dessen Lösung eine besondere, im nächsten Abschnitt beschriebene Versuchseinrichtung gebaut werden mußte, die sich später zu dem in Abb. 6 dargestellten Prüfstand für loses Schleifkorn entwickelte. Als Verfahren wurde eine berührungslose, induktive Meßweise gewählt, die kontinuierliche, im Bedarfsfalle registrierbare Werte liefert und den erforderlichen großen Meßbereich mit der nötigen Empfindlichkeit vereinigt.

5. Gerät und Meßeinrichtung zur Prüfung von losem Schleifkorn

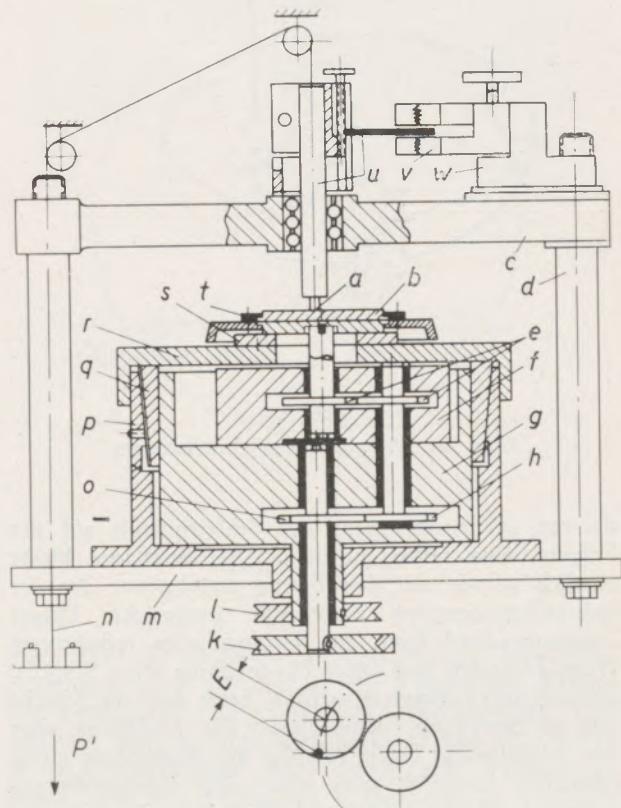
1) Prinzipielle Arbeitsweise (Abb. 7)

Ein Rundstab *a*, der als Prüfkörper und Meßbolzen dient, ist mittels einer kleinen Spannzange an den vertikal beweglichen Teilen einer Kugelgeradföhrung befestigt. Durch das Eigengewicht dieser Teile wird er gegen die Schleifmittelträgerscheibe *b* (Läppscheibe) gedrückt. Diese führt in horizontaler Ebene eine solche Bewegung aus, daß jeder Punkt des Rundstabes *a* eine verlängerte Hypozykloide auf ihr beschreibt. Eine solche, direkt aufgenommene Bahn ist in Abb. 9 wiedergegeben. Auch auf handelsüblichen Läppmaschinen werden Zyklidenbahnen bevorzugt. Die Kurvenform kommt durch folgenden Mechanismus zustande: Ein Sonnenrad *o* steht während des Prüfungsvorganges oder Versuches gerätefest im Innern des Gehäuses *p*, das heißt, die mit ihm verbundene Scheibe *k* ist in dieser Zeit festgestellt. Gegebenenfalls kann sie auch angetrieben werden, womit sich die Bewegungsverhältnisse ändern lassen. Der Hauptantrieb wirkt auf den Läufer *g* über die Riemenscheibe *l*. Dabei wird das Planetenrad *h* gezwungen, an *o* abzurollen. Diese Drehung um die Achse von *h* wird über das Räderpaar *e* durch eine elastische Kupplung auf die Trägerscheibe *b* geleitet. Die Achsen von *b* und dem Läufer *g* fluchten aber nicht, sondern sind um $E = 11,75$ mm gegeneinander versetzt.

Der Versatz entsteht durch Drehung des Schwenkblockes *f* um die durchgehende Buchse, in der das Planetenrad *h* gelagert ist. Durch die getroffene Ge triebeanordnung werden die Drehrichtungen der Antriebsscheibe *l* und die der Trägerscheibe *b* einander entgegengesetzt. Letztere führt zwei Bewegungen aus, die sich überlagern. Einerseits kreist der Mittelpunkt der Trägerscheibe *b* um die feste Geräteachse, zugleich die Achse der Antriebsscheibe *l* in einem Abstand von $E = 11,75$ mm. Andererseits dreht sich die Trägerscheibe relativ zum Schwenkblock *f*, in dem sie gelagert ist, um ihre eigene Achse.

Würde man durch geeignete Wahl der Zähnezahlen das Übersetzungsverhältnis so abstimmen, daß die Winkelgeschwindigkeiten des Läufers *g* (Antriebsdrehzahl) und der Trägerscheibe *b* relativ zum Schwenkblock *f* und damit zum Läufer *g* dem Betrage nach gleich wären, dann würde die Verbindungsstrecke zweier beliebiger Punkte der Trägerscheibe

stets parallel zu sich selbst bleiben. Jeder Punkt der Strecke — und wegen der beliebigen Wahl auch jeder Punkt der Trägerscheibe — würde dann kongruente Kreisbahnen beschreiben, deren Radien der Exzentrizität *E* entsprechen. Die Bewegung der Scheibe wäre eine vollkommene Translationsbewegung. Auch der Meßbolzen *a* würde eine solche — und immer die gleiche — Kreisbahn auf der Trägerscheibe beschreiben. Indem nun aber die Winkelgeschwindigkeiten von Antrieb und Trägerscheibe nicht, wie eben an-



Prinzipische Skizze

- a Rundstab (Meßbolzen)
- b Trägerscheibe
- c Querbalken mit Kugelföhrung
- d Säule
- e Räderpaar
- f Schwenkblock
- g Läufer
- h Planetenrad
- k Keilriemenscheibe (fest)
- l Keilriemenscheibe (Antrieb)
- m Grundplatte
- n Gewichtsbelastung
- o Sonnenrad
- p Gehäuse
- q Mackensen-Gleitlager
- r Lager-Einstellmutter
- s Gleitplatte (fest)
- t Gleitscheibe mit Schutzglocke
- u Tastbolzen mit Zunge
- v induktiver Wegaufnehmer
- w Aufnehmerhalter mit mechanischer Abgleicheinrichtung

Abb. 7

Gerät zur Prüfung von losem Schleifkorn

genommen, dem Betrage nach übereinstimmen, sondern sich wie 1 : 0,935 verhalten, werden die Kreisbahnen zu Zykloiden auseinandergezogen. Auf diese Weise bestreicht der Meßbolzen a die gesamte Scheibenebene. Diese ist im Falle der Prüfung oder des Versuches möglichst gleichmäßig mit der Suspension eines Schleifkornes in Petroleum belegt. Dadurch nimmt die Meßfläche, wenn sie auf das Schleifkorn abgesenkt wird, eine andere Höhenlage ein, als wenn

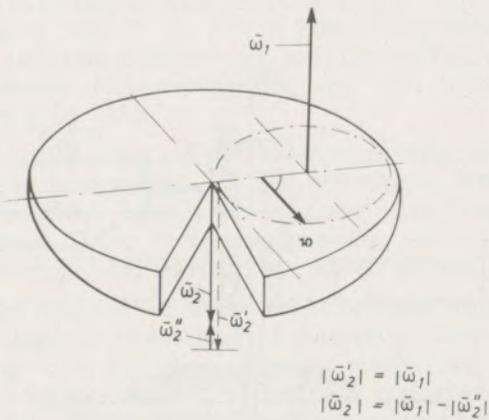


Abb. 8

Lage der Winkelgeschwindigkeitsvektoren

sie vor der Aufbringung des Schleifmittels auf der Trägerscheibe selbst aufliegt. Die Meßfläche bleibt nämlich gerade um den Betrag angehoben, der der dazwischenliegenden Korngröße entspricht. Dieser Lageunterschied kann auf berührungslos induktivem Wege gemessen und unter Hinzunahme eines Schreibgerätes auch registriert werden. Setzt man die Scheibe nun in Bewegung, dann gleitet die Meßfläche über den Schleifbelag. Dabei erleidet der Meßbolzen einen Abschleiß. Zugleich tritt aber eine Korngrößenabnahme des Schleifmittels ein. Beide Vorgänge werden durch die zugehörige Lageänderung der Zunge u meßtechnisch erfaßt (Abb. 7).

Der feste Teil der Kugelführung sitzt in einem stark dimensionierten Querbalken c aus Gußeisen, der über zwei Säulen d mit der Grundplatte m verschraubt ist. Auf diese Weise ist das Getriebe mit der Meßbolzenführung zu einer steifen Rahmenkonstruktion verbunden. Der Querbalken trägt außer der Kugelführung die Wegaufnehmer v der Meßeinrichtung, deren Arbeitsweise später noch beschrieben wird, und eine Rollenführung für den Seilzug zu einer Belastungseinrichtung, die den Zweck hat, dem Eigengewicht der geführten Teile mit der Kraft P' entgegenzuwirken. Dadurch läßt sich die auf das Korn wirkende Zustellkraft P in den Grenzen von Null bis etwa 1000 g variieren.

Die Lager des Planetengetriebes sind durchweg Gleitlager, um einen schwingungsarmen Lauf mit möglichst großer Dämpfung zu erzielen. Insbesondere wird der schwere Läufer g in einem Mackensenlager q geführt, dessen Spiel durch die Überwurfmutter r

eingestellt werden kann. Die auswechselbare Trägerscheibe b ist mit einer gehärteten Gleitscheibe t verbunden, die auf einer ebenfalls harten und verschleißfesten ebenen Gleitplatte s unter Ausnutzung eines dünnen Schmierfilmes verschoben und gedreht wird. Diese Art der Lagerung ist in Achs- und damit in Meßrichtung spielfrei und bildet die Voraussetzung dafür, daß man mit empfindlichen Meßmethoden die jeweilige Korngröße sicher und genau feststellen kann.

Die Messung selbst erfolgt dadurch, daß eine Stahllitze u, die mit den vorher erwähnten beweglichen Teilen fest verbunden ist, den Luftspalt zwischen zwei stromdurchflossenen Spulen verändert, entsprechend der maximalen Größe derjenigen Körner, die sich zwischen der Meßfläche des Bolzens a und der Trägerscheibe b befinden. Dadurch werden die Induktivitäten beider Spulen gegenläufig beeinflußt, was wiederum eine entgegengesetzte Änderung der Stromstärke zur Folge hat.

Die Ströme werden nun in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung miteinander verglichen. Insbesondere wird ihre Änderung durch Messung der diagonalen Brückenspannung festgestellt, die vor Versuchsbeginn auf Null abgeglichen wird. Somit ist die am Instrument des Meßverstärkers angezeigte Spannung ein Maß für die Korngröße auf der Trägerscheibe. Bei Anschluß eines Schreibgerätes entstehen auf diese Weise Schriebe und nach deren Auswertung Diagramme. Sie stellen die kontinuierliche Abnahme der Korngröße über der Zeit bzw. über dem Prüfweg dar, die zunächst noch vom Abschleiß überlagert ist. Benutzt man gehärteten, verschleißfesten Stahl als Meßbolzen, so liegt der Abschleiß für die gewählten Arbeitsbedingungen häufig nur in der Größenordnung von 1...2 µm und kann damit meist vernachlässigt werden. Ist diese Maßnahme nicht zulässig,

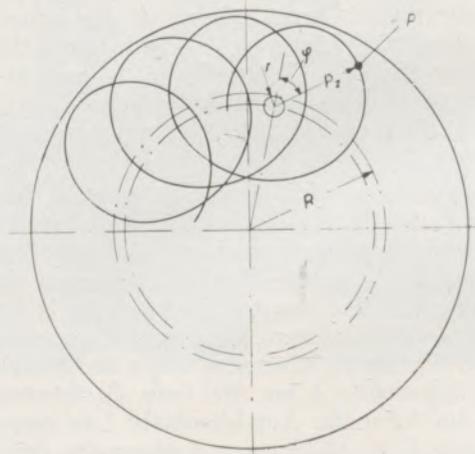


Abb. 9

Zykloidenbahn auf der Trägerscheibe

so kann er nachträglich eliminiert werden, weil er linear ansteigt und sein Endwert als Differenz zwischen der Nullstellung vor dem Versuch und einer statischen Messung nach Wiederreinigen der Scheibe

erfaßt werden kann. Die so entstandenen Korngrößenabnahmekurven sind für die einzelnen Schleifmittel unterschiedlich und für diese charakteristisch.

2) Kinematik

Wie schon festgestellt wurde, entsteht durch den Bewegungsmechanismus eine verlängerte Hypozykloide mit der Maßgabe, daß die Scheibe überwiegend eine Translationsbewegung vollführt. Für die Wahl der Bewegungsform waren zwei Gesichtspunkte maßgebend:

1. der Prozeß sollte sich an das Läppverfahren anlehnen und dabei voll der Definition des Läppens nach AWF entsprechen, die ungerichtete Bearbeitungsspuren verlangt. Auch bei handelsüblichen Läppmaschinen vollführt das Werkstück größtenteils Zyklidenbahnen relativ zur Scheibe. Es sind aber dann immer beide Teile, sowohl das Werkstück als auch die Läppscheibe in Bewegung, so daß eine Beobachtung des eigentlichen Prozesses sehr erschwert wird. In diesem Falle ist die Bewegung allein der Scheibe aufzugeben.
2. Die definierte geometrische Form der Bahnen gestattet eine rechnerische Verfolgung der Bewegungen.

Durch Integration erhält man für die bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen angewendeten Verhältnisse eine Zyklidenlänge von $l = 69,25$ mm. Längs der Bahn tritt eine Geschwindigkeitsschwankung von nur $\pm 13\%$ auf. Dieser günstige Umstand ist auf die bereits erwähnte vorherrschende Translation zurückzuführen. Bekanntlich vollführen alle Punkte eines Massensystems, die an einer translatorischen Bewegung teilnehmen, kongruente Bahnen und haben dadurch auch in jedem Augenblick nach Größe und Richtung übereinstimmende Geschwindigkeiten. Lediglich der Anteil von $6,5\%$ Rotation, der durch das ungerade Übersetzungsverhältnis von $1 : 0,935$ des Planetengetriebes entsteht, verursacht die Schwankung der Geschwindigkeit. In Abb. 8 sind

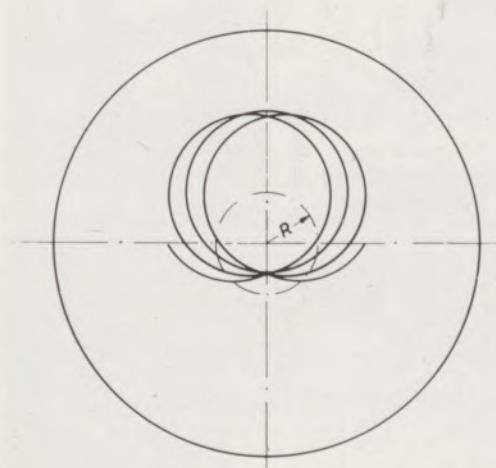


Abb. 10

Bahn bei abnehmendem R

die Verhältnisse vektoriell dargestellt. Die folgende Abb. 9 zeigt eine Zyklidenbahn in maßstabgerechter Darstellung mit dem zugehörigen Grund- und Rollkreis. Ihre Lage auf der Trägerscheibe ist abhängig von der Lage des erzeugenden Punktes. Als erzeugende Punkte interessieren hier nur solche, die dem Meßbolzen angehören. Die Lage der Meßbolzenachse in der Ebene läßt sich in weiten Grenzen durch Versetzen der Säulen d (Abb. 7) einstellen. Rückt der erzeugende Punkt weiter nach der Scheibenmitte zu,

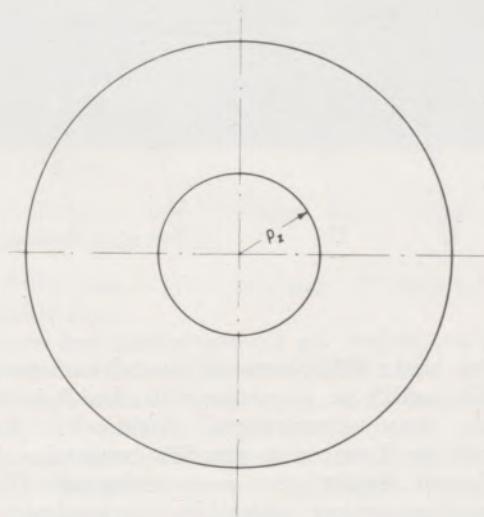
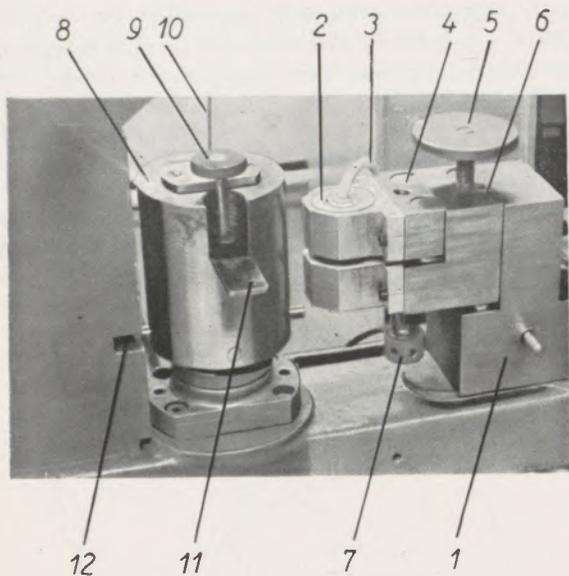


Abb. 11

Bahn bei $R = 0$

dann wird die verlängerte Hypozykloide zusammengeschoben (Abb. 10) bis sie die Form eines Kreises hat (Abb. 11). Bei weiterem gleichsinnigen Verschieben des erzeugenden Punktes geht die Kurve in eine Epizykloide über. Durch eine Verlagerung ändert sich das Verhältnis Grundkreis zu Rollkreis $R : r$ ebensowenig wie der Fahrstrahl p_z . Ersteres ist durch das Übersetzungsverhältnis des Planetengetriebes, letzteres durch die fest eingestellte Exzentrizität E gegeben. Dadurch ändert sich die Bahnlänge selbst bei großen Verschiebungen des erzeugenden Punktes nur sehr wenig. Beim Übergang von der Lage in Abb. 9 in die Lage Abb. 11 ergibt sich ein Bahnlängenunterschied von $0,3\%$. Mithin legen alle Punkte der Meßfläche am Prüfkörper weitgehend gleiche Wege zurück.

Die hauptsächlich translatorische Bewegung der Trägerscheibe gegenüber der Meßfläche bringt zwei sehr willkommene Erscheinungen mit sich: Erstens läuft das zu prüfende Korn im Zuge einer Antriebsumdrehung von allen Seiten in den Arbeitsspalt ein, wodurch eine gute Mittelwertbildung der Messungen gefördert wird. Zweitens behält das Korn im wesentlichen seine Richtung im Raum bei, wogegen der Krümmungsmittelpunkt seiner Bahn während einer Antriebsumdrehung um das Korn herumläuft. Damit greifen auch die Normalbeschleunigungskräfte am Korn mit zeitlicher Phasenverschiebung von allen



1. Aufnehmerhalter
2. Meßspule, isoliert
3. Aufnehmerkabel
4. Rundführung für Spulenabstand
5. Abgleichschraube
6. Rundführung für Abgleich
7. Stellschraube für Spulenabstand
8. Kugelführungskopf
9. Absenkschraube
10. Entlastungsseil
11. Meßzunge
12. Raste

Abb. 12

Aufnehmerhalter mit mechanischer Abgleicheinrichtung

Seiten an, fördern die Kornverteilung und unterstützen eine kurze Wälzbewegung, so daß es beim nächsten Überschliff in neuer Lage in den Arbeitsspalt einläuft. Eine nennenswerte „Fliehkraft“, die bei Rotation das Korngut an den Scheibenrand und darüber hinaus fördert, tritt somit nicht auf. Deshalb werden Kornverluste weitgehend vermieden.

3) Daten und Besonderheiten der Meßeinrichtung

Für die kontinuierliche Korngrößenmessung, deren prinzipieller Vorgang bereits dargelegt wurde, sind zwei handelsübliche, berührungslose Aufnehmer in

Aluminium-Gehäusen, durch Glaswatte vor plötzlichen Temperatureinwirkungen geschützt, an einem Aufnehmerhalter angebracht (Abb. 12). Sie werden mit einem hochfrequenten Trägerstrom von 5 kHz und 0,5 V Spannung beschickt. Die Meßwerte werden mit dem auf Abb. 13 sichtbaren Trägerfrequenz-Meßverstärker nach Bedarf verstärkt und zur Anzeige gebracht. Ein Direktschreiber gestattet ihre laufende Registrierung. Die Empfindlichkeit der Meßeinrichtung ist vom gegenseitigen Spulenabstand abhängig und wird so gewählt, daß im Meßbereich mit größter Verstärkung ein Skalenteil = 0,5 μm ist. Durch Ansprenge von Endmaßen auf eine ungebrauchte Trägerscheibe läßt sich eine Eichung leicht durchführen.

1. Geräteständer
2. Schaltuhr mit Startknopf und Prüfzeit-Wählscheibe
3. Schwingdosierer zum gleichmäßigen Aufbringen von Schleifkorn
4. Seilführung
5. Trägerfrequenz-Meßverstärker
6. Kupplung
7. Rücklauf-Schalter
8. Einschalter für Schwingdosierer
9. Relais für Vor- und Rücklauf
10. Rücklauf-Anschlag
11. Antriebsscheibe auf Kupplungsvorgelege
- a...w siehe Abb. 7

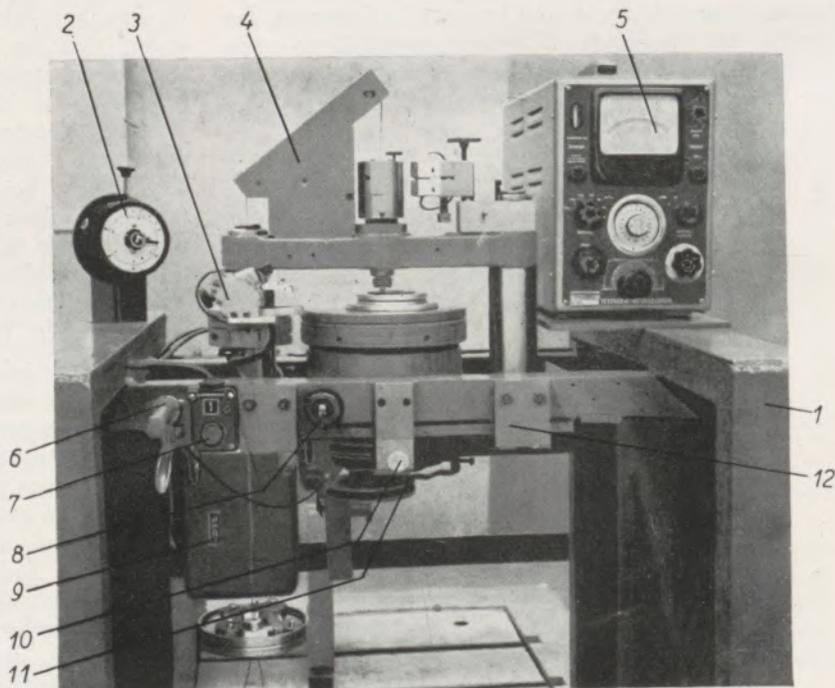


Abb. 13

Arbeitsraum am Prüfstand für loses Schleifkorn

Sowohl im empfindlichsten Bereich (Abb. 14) als auch bei geringeren Verstärkungen ist die Anzeige streng linear (Abb. 15).

Zu Beginn einer Kornprüfung wird der Meßbolzen in eine durch Anschlag und Strichmarke gekennzeichnete Stellung auf der Trägerscheibe eingefahren und

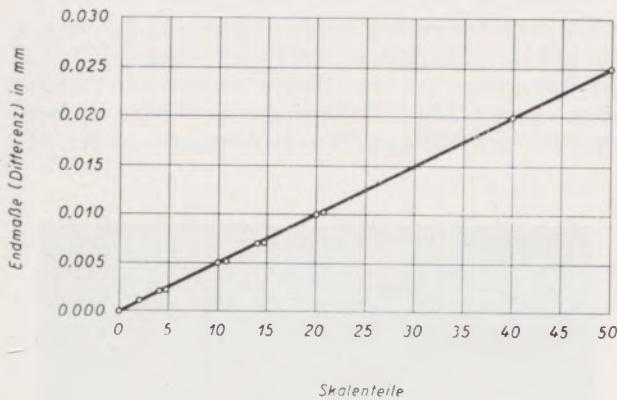


Abb. 14

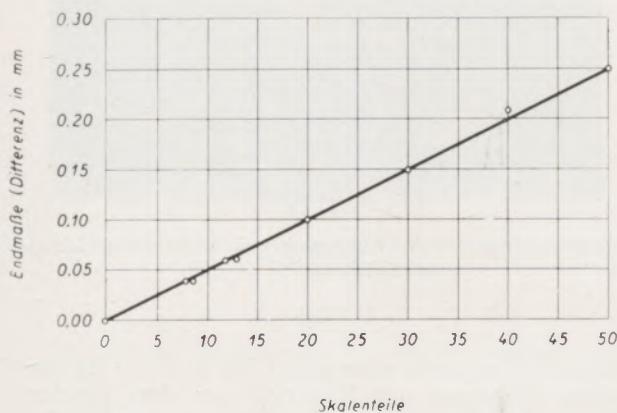
Eichung im Bereich 100 (1 Skt = 0,5 μ m)

Abb. 15

Eichung im Bereich 1000 (1 Skt = 5 μ)

dann ein Brückenabgleich vorgenommen. Dieser geschieht nicht wie üblich durch Zwischenschalten geeigneter elektrischer Widerstände, die sich durch Erwärmung beim Stromdurchgang ändern und den Nullpunkt zum Wandern bringen, sondern durch gemeinsame Verschiebung des Spulenpaares entlang einer doppelten Rundführung (Abb. 12), bis das Instrument in Nullstellung ist. Auf diese Weise sind zu Beginn einer jeden Messung stets die gleichen Luftspaltmessungen gewährleistet. Das Einfahren des Meßbolzens in die Meßstellung geschieht mit Hilfe eines Wenderelais und einer Rutschkupplung in der dem üblichen Antrieb entgegengesetzten Drehrichtung. Für die zeitliche Begrenzung der Versuchsdauer und damit die Konstanzhaltung des Prüfweges (Weg, den der

Meßbolzen während eines Prüfungsganges auf der Trägerscheibe zurücklegt) ist eine Schaltuhr vorhanden, die den Geräteantrieb selbsttätig unterbricht.

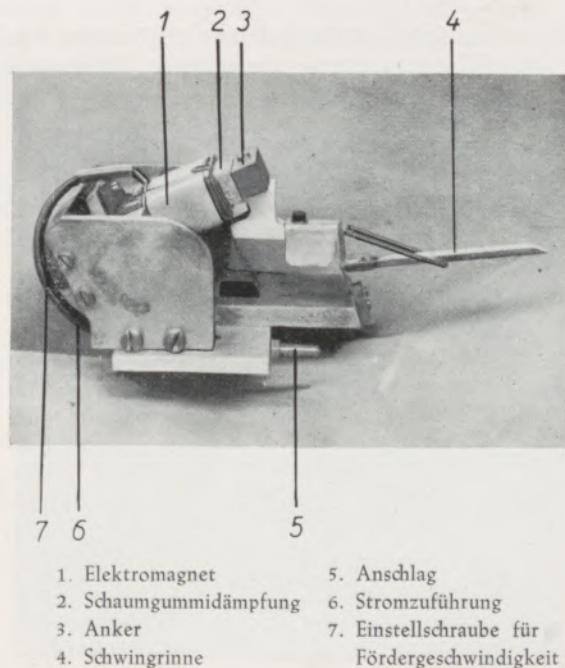
Eine besondere Behandlung verlangt die Aufbringung des zu prüfenden Kornes.

4) Kornaufbringung

Für die Reproduzierbarkeit von Versuchsergebnissen in Schleifprozessen mit losem Korn ist eine gleichmäßige Verteilung des Kornes auf der Trägerscheibe von großer Wichtigkeit, die nur unter Schwierigkeiten zu erreichen ist. Hierauf wurde von mehreren Forschern, die sich mit dem Läppen befaßten, hingewiesen (8) (1). Grundsätzlich kann das Beschicken der Trägerscheibe mit dem Schleifmittel in zweifacher Weise erfolgen:

1. Aufbringen und Verteilen einer vorher angesetzten Suspension,
2. Aufbringen, getrennt nach Bindemittel und Schleifkorn.

Die erste Art ist für ein Prüfverfahren bei den gewählten kleinen Abmessungen und Mengen abzulehnen, weil sich die Suspension entmischt und die Körner absinken. Dadurch geht die Kontrolle über die Zusammensetzung des Schleifkorn-Flüssigkeitsgemisches und die Kenntnis, welche aufgetragene Kornmenge sich auf der Scheibe befindet, verloren. Aus diesen Gründen wird bei der vorliegenden Prüfungseinrichtung das Schleifkorn mit Hilfe des nachfolgend beschriebenen Gerätes auf einen Flüssigkeitsfilm gestreut.



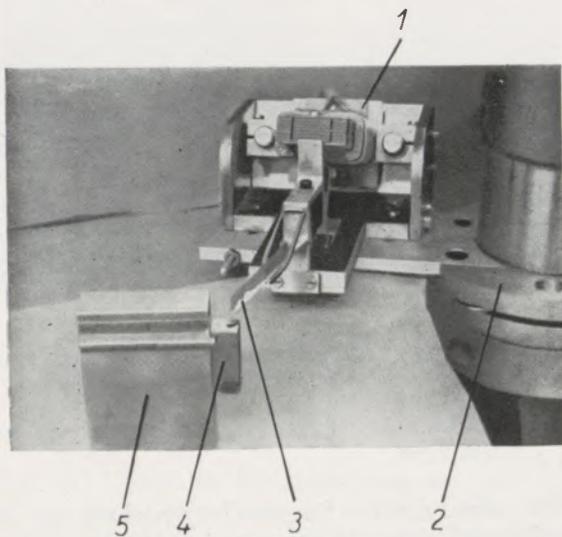
- | | |
|------------------------|---|
| 1. Elektromagnet | 5. Anschlag |
| 2. Schaumgummidämpfung | 6. Stromzuführung |
| 3. Anker | 7. Einstellschraube für Fördergeschwindigkeit |
| 4. Schwingrinne | |

Abb. 16

Gesamtansicht des Schwingdosierers

41) Dosiergerät

Nach den konstruktiven Gesichtspunkten, die für Schwingförderergeräte gelten (9), wurde eine Korn-Dosiereinrichtung gebaut, die in Abb. 16 dargestellt ist. Ein Elektromagnet übt auf einen Anker mit der



- | | |
|--------------------|----------------|
| 1. Schwingdosierer | 4. Maßblock |
| 2. Schwenkscheibe | 5. Blockhalter |
| 3. Korngut | |

Abb. 17

Abmessen eines Kornvolumens

Netzfrequenz von 50 Hz Kraftstöße aus. Der Anker ruht auf einem Federsystem und bewegt eine kleine Rinne von dreieckigem Querschnitt, in deren Grund das körnige Schleifmittel in dünnem Strom kontinuierlich zur Spitze fließt und dort abgeworfen wird. Auf diese Weise kann eine abgemessene Menge trok-

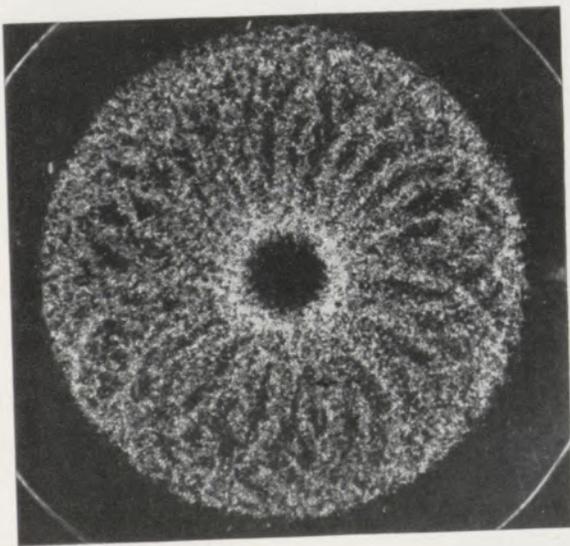


Abb. 18

Ausgangsverteilung des Kornes CKN 180 auf der Trägerscheibe

kenen Schleifkornes mit Hilfe des Prüfgerätes selbst in Zykloidenbahnen über die Trägerscheibe verteilt werden (Abb. 18). Durch Einstellung des Luftspaltes zwischen den Magnetpolen und dem Anker ist die Ablauf-Geschwindigkeit des Korngutes in weiten Grenzen wählbar.

42) Zumessung der Kornmenge

Für die Kornprüfung werden kalibrierte Bohrungen, die in kleine Stahlblöcke eingebracht sind, gefüllt und die Kornmenge auf diese Weise abgemessen. Abb. 17 zeigt einen solchen Meßzylinder und seine Anbringung bei der Füllung. Da sein Abstand von der Ab-

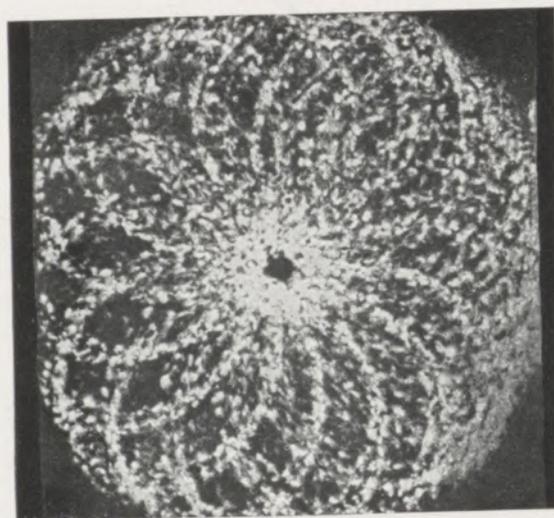


Abb. 19

„Häufchenbildung“ beim Aufstreuen von feinkörnigem Schleifmittel (BKE 400, $\leq 31 \mu\text{m}$)

laufstelle des Gutes stets gleich ist, ergeben die einzelnen Füllungen mit Kornstoff aus dem gleichen Vorrat Streuungen, die nicht größer als $\pm 3\%$ (Gewicht) sind. Bei den kleinen Körnungen bis ... 220 wird damit eine Genauigkeit von $\pm 0,3 \text{ mg}$ erreicht, die sonst nur unter erheblich größerem Zeitaufwand mit der Analysenwaage zu erzielen wäre. Größere Körnungen verlangen, wenn die Versuche vergleichbar sein sollen, viel größere Gewichtsmengen. Dann ist der Kornstoff über das Schüttvolumen nicht mehr auf Bruchteile eines Milligrammes zu bestimmen, jedoch bleibt die prozentuale Genauigkeit in den gleichen engen Grenzen wie bei Körnungen bis 220 (... 53 μm , Grenze der Siebungsmöglichkeit).

Bei kleineren Körnungen beginnen sich Adhäsionskräfte unangenehm bemerkbar zu machen. Die Körner treten nicht mehr einzeln auf, sondern in kleinen Ballen. Dadurch erfüllen sie den Schüttzylinder auch nicht mehr gleichmäßig genug, sondern bilden zwischen den Korngruppen unkontrollierbare Hohlräume. Ab Körnung 400 (31 ... 27 μm) ist es daher günstiger, die Kornmenge für jeden Versuch oder Prüfgang mit der Analysenwaage zu bestimmen.

Auch nach Aufschüttung auf die Trägerscheibe bilden sich noch kleine Häufchen (Abb. 19). Diese lassen sich aber auf eine einfache Weise auseinanderziehen. Man senkt den Meßbolzen zunächst ganz auf die Trägerscheibe ab, auf die noch vor dem Schleifmittel das Bindemittel (Petroleum) aufgetragen worden ist. Dann hebt man den Meßbolzen ungefähr auf die Höhe der zweifachen Korngröße an, was mit Hilfe der Meßeinrichtung und einer für das langsame Absenken des Meßbolzens vorgesehenen Schraube ohne weiteres möglich ist. Dabei bildet sich durch kapillare Kräfte im Spalt eine Flüssigkeitsbrücke aus, die auch während der Bewegung stehen bleibt und für eine Verteilung des Kornstoffes Sorge trägt (Abb. 20).



Der helle Fleck entsteht regelmäßig durch Kornstau unter dem Meßbolzen.

Abb. 20

Nach der Verteilung der Kornzusammenballungen

6. Beobachtungen und Messungen am Schleifkorn

Mit dem vorstehend beschriebenen Gerät und Verfahren wurden nun Versuche durchgeführt, die zum Ziele hatten, alle Einflußgrößen kennen zu lernen, die beim vorliegenden Schleifprozeß eine Rolle spielen.

Eine zentrale Stellung bei der Betrachtung des Schleifvorganges nimmt natürlich das Korn ein. Daher

sollen zunächst seine ohne Beanspruchung erkennbaren Eigenschaften, seine Größe und Form diskutiert und darauf sein Verhalten auf der Trägerscheibe und die Vorgänge im Arbeitsspalt zwischen Meßfläche und Trägerscheibe untersucht werden.

1) Korngrößenbezeichnungen

Neben der Stoffangabe ist die Korngröße die wichtigste Kennzeichnung eines Schleifmittels. Sie folgt aus der Maschenzahl je Zoll des Siebes, mit dem das Schleifmittel fraktioniert worden ist. Bekanntlich wird das Korn für die Herstellung von Schleifkörpern aus mehreren Fraktionen gemischt, obwohl auf dem Schleifscheiben-Etikett nur eine Korngröße angegeben wird. Dagegen wird das Korn für die Papier- und Bandherstellung „scharf“ gesiebt und meist nur in einer Fraktion aufgestreut.

Eine Auswahlreihe von Körnungen ist genormt (DIN 69 100) und vom Verband Deutscher Schleifmittelwerke sind dazu geeignete Korngrößenbereiche definiert worden. Tabelle 1 enthält die Körnungen und die Zuordnung der Korngrößenbereiche. Man erkennt, daß der Staffelung eine geometrische Reihe

mit dem Stufensprung $\varphi_K = \sqrt[4]{2} = 1,189$ zugrunde liegt. Die Bereiche erstrecken sich lückenlos und ohne Überschneidung von der größeren zur nächst kleineren Körnung. Die obere Grenzkorngröße wird im folgenden im Hinblick auf die hier verwendete Meßmethode „Nennkorngröße“ genannt, weil unter der Meßfläche die Höhe des größten Kornes erfaßt wird. Unter „Körnung“ soll dagegen immer die Anzahl der Maschen je Zoll verstanden werden.

2) Korngrößenbestimmung

Die Bestimmung der Korngröße eines Stoffes bereitet allerdings Schwierigkeiten. Eine exakte, allgemein gültige Definition, so daß jedem Partikel eindeutig eine Korngröße zugeschrieben werden könnte, läßt sich nicht geben. Wegen der Vielfalt der Formen kann nicht festgelegt werden, an welcher Stelle des Kornes gemessen werden soll. Nach den bisher bekannten und angewendeten Bestimmungsmethoden ist die Korngröße verfahrensabhängig.

Beim Sieben wird jedes Korn darauf geprüft, ob sich über die ganze Körperausdehnung hinweg ein Querschnitt findet, der im lichten Querschnitt einer Masche ganz verschwindet. Die übrigen Kornabmessungen bleiben unkontrolliert. Unter dem Mikroskop

Tabelle 1

Korngrößentabelle

Körnung Masch./Zoll		46	50	60	70	80	90	100	120	150	180	200	220	240	280
Korngröße in μm	von	420	350	297	250	210	177	149	125	105	88	74	62	53	45
	bis	350	297	250	210	177	149	125	105	88	74	62	53	45	37

stellt man die „Korngröße“ fest, indem man ein möglichst großes Kollektiv von Körnern wahllos ausschüttet und an jedes Korn in beliebiger, aber für eine Meßreihe gleichbleibender Richtung parallele Tangenten anlegt. Ihr Abstand wird gemessen und gemittelt. Die so erhaltene Korngröße liegt aus einleuchtenden Gründen jeweils über der des Siebens. Beim Sieben wird ein möglichst kleiner Querschnitt des Kornes gesucht, während die Meßrichtung unter dem Mikroskop dem Zufall überlassen bleibt.

Etwa zwischen diesen beiden Ermittlungsverfahren liegen die Werte, die man mit dem beschriebenen Schleifkornprüfgerät erhält. Denn wenn das Gerät auch für die kontinuierliche Messung der Korngröße während eines Schleifprozesses gedacht ist, lassen sich mit ihm auch statische Korngrößenmessungen am Einzelkorn und am Kollektiv vornehmen. Durch die Messung zwischen zwei Ebenen, der Trägerscheibe und der Meßfläche am Meßbolzen, gleicht die Methode im Prinzip dem Mikroskop-Verfahren. Allerdings wird die Messung vornehmlich in Richtung der kleinsten Ausdehnung des Kornes vorgenommen, wenn man Einzelmessungen durchführt und jedes Korn für sich unter die Meßfläche bringt. Das Korn ist dann in gewisser Weise gerichtet, weil sein Schwerpunkt eine möglichst tiefe Lage einzunehmen sucht. Hierin steht die Methode der Siebung näher.

In Tabelle 2 sind Einzelkornmessungen an Normal- und Edelkorund der Körnung 100 zusammengestellt. Der Kornstoff der linken beiden Spalten wurde im Labor eigens auf die Größe 149...125 μm fraktioniert. Bereits diese wenigen Zahlen lassen die Grenzen der Siebung erkennen. Bei 10 wahllos herausgegriffenen Körnern von Normalkorund BKN zeigt das kleinste nur 54 % der Höhe des größten und bei Edelkorund sogar nur 40 %. Man mußte allerdings erwarten, daß die hier angewendete Meßmethode kleinere Werte erbringt, als die Siebung; denn es wird nur in einer Dimension, und zwar vornehmlich in der kleinsten, gemessen, während beim Sieben zwei Dimensionen kontrolliert werden. Für einen Schleifprozeß mit losem Korn ist aber die hier gemessene Korndimension, die Kornhöhe, ausschlaggebend. Sie entscheidet, ob ein Korn in den Arbeitsspalt zwischen Werkstück und Schleifmittelträger einlaufen kann und demzufolge am Prozeß teilnimmt. Daher ist die Feststellung interessant, daß das kleinste von 10 Körnern aus im Labor gesiebttem Normalkorund BKN in seiner Höhe bereits 40 % (bei Edelkorund BKR 59 %) unter der Toleranzgrenze liegt. Wenn man indessen statt des Einzelkornes ein Kornkollektiv unter die Meßfläche bringt — zunächst von nur 5...10 Körnern, um mit dem Auge kontrollieren zu können, daß sich keine Partikel gegenseitig aufrichten — dann erhält man in mehr als 90 % der Messungen

Tabelle 2

Statische Korngrößenmessung am Einzelkorn

Lfd. Nr.	Al ₂ O ₃ im Labor gesiebt		Al ₂ O ₃ für Schleifkörperherstellung	
	Normalkorund BKN 100 in μm	Edelkorund BKR 100 in μm	Normalkorund BKN 100 in μm	Edelkorund BKR 100 in μm
1	118	51	70	107
2	105	118	180	89
3	113	95	95	68
4	139	89	149	79
5	90	87	153	83
6	101	109	85	135
7	115	127	53	119
8	82	88	100	149
9	75	123	115	121
10	105	99	131	125
Mittel	104,3	98,6	113,1	107,5
Max.	139	127	180	149
Min.	75 (Soll: 125)	51	53	68
Unter Toleranzminimum	40 %	59 %	57 %	45 %

Werte, die für die im Labor gesiebten Körnungen innerhalb der vorgegebenen Toleranz liegen. Bei den zur Verfügung gestellten anderen Kornstoffen, die für die Schleifkörperherstellung bestimmt waren, liegt die Kornhöhe 10 . . . 20 % über der Nennkorngröße und damit über der oberen Toleranzgrenze (Tabelle 2, rechte Spalte).

Normalkorund gilt als kompakter gegenüber Edelmetallkorund. Das Mikroskop kann darüber nicht ohne weiteres Aufschluß geben. Dagegen tritt durch die Kornhöhenmessung diese Eigenschaft deutlich zutage. Normalkorund BKN ergibt in beiden Fällen, sowohl

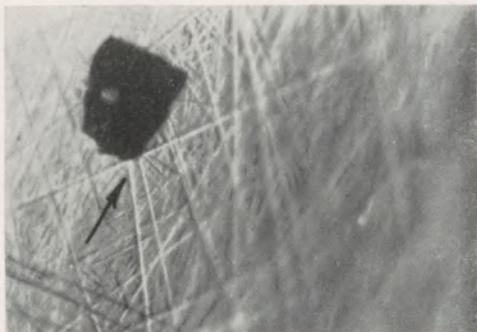


Abb. 21

In der Meßfläche steckendes Korn. (Vergr. 76x). Der Pfeil zeigt die Durchdringungslinie zwischen Korn und Meßfläche

in der Laborsiebung als auch in der Bereitstellung für Schleifkörper, einen um 6 % größeren Mittelwert der Kornhöhe gegenüber Edelmetallkorund BKR desselben Herstellers.

3) Kornhöhenmessungen

Übrigens ist die Durchführung der Einzelkornmessung recht einfach. Ab Körnung 60 haften die Partikel bereits infolge von Adhäsionskräften an Stahlnadeln. Dadurch kann man leicht ein einzelnes Korn aufnehmen und durch Aufstoßen der Nadel so absetzen, daß es unter der Meßfläche von $f = 50 \text{ mm}^2$ liegen bleibt. Um ein Kornkollektiv in die Meßlage zu bringen, taucht man die Nadel in den Kornvorrat und verfährt ebenso.

In der Regel bleibt das angemessene Korn in der Fläche des Meßbolzens stecken, obwohl dieser eine Härte von $Rc > 60$ besitzt und damit härter ist als die Trägerscheibe.

Im allgemeinen wird das Korn auf der Trägerscheibe mit mindestens drei Punkten aufliegen. Da es eine unregelmäßige, vielkantige Form besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß sein höchster Punkt von einer Spitze gebildet wird. Senkt sich nun die Meßfläche auf diese Kante herab, so ist die Flächenpressung höher als an den drei Berührungspunkten auf der Trägerscheibe. Nimmt man an, daß die hier angewendete Meßkraft von 100 g auf eine quadratische Fläche von der Kantenlänge 0,01 mm wirkt, so entsprechen die Verhältnisse bereits einer Flächenpressung von 1000 kg/mm^2 . Mit Sicherheit führt

diese Belastung also zu einer plastischen Formänderung in der Meßfläche und es ist verständlich, daß das angemessene Korn beim Abheben in dieser stecken bleiben kann. Durch interferenzielle Messungen läßt sich zeigen, daß die Eindringtiefe bei 100 bis 200 g Meßkraft in der Größenordnung von 2 bis 3 μm liegt. Abb. 21 zeigt ein in der Meßfläche steckendes Korn. Die Aufnahme ist schräg zur Meßfläche, so daß die mit Pfeil bezeichnete Durchdringungslinie zwischen Metall und Korn sichtbar ist. Man erkennt zu dieser eine parallele Kante des Kornes, mit der es auf der Trägerscheibe auflag. Abb. 22 stellt den Eindruck dieses Kornes dar. Damit die Metall-Korn-Verbindung den Ausbau des Bolzens überstehen konnte, mußte eine Meßkraft von 500 g angewendet werden, so daß die Eindringtiefe 6 . . . 7 μm beträgt. Um diesen Wert fallen die Messungen der Kornhöhe von vornherein zu klein aus, denn auch dann, wenn sich ein Kollektiv von Körnern unter der Meßfläche befindet, wird nur das größte erfaßt. Diese Tatsache geht daraus hervor, daß in der Regel nur ein Korn, mit Sicherheit das angemessene, steckenbleibt. Entfernt man es so, daß es nicht wieder auf die Trägerscheibe zurückfällt und wiederholt nun die Messung am verbliebenen Kollektiv, so ergibt sich ein kleinerer Meßwert. In dieser Art wurden an einer Gruppe von 20 Körnern Al_2O_3 BKN 100 folgende Kornhöhen erhalten:

Lfd. Nr.	Kornhöhe	Anzahl	Meßkraft P
1.	160 μm	1 Korn	100 g
2.	135 μm	2 Korn	200 g
3.	115 μm	1 Korn	100 g
4.	114 μm	1 Korn	200 g
5.	112 μm	1 Korn	200 g
6.	108 μm	1 Korn	200 g
7.	103 μm	3 Korn	500 g
8.	98 μm	1 Korn	500 g
9.	87 μm	1 Korn	500 g
10.	81 μm	1 Korn	500 g
11.	88 μm	2 Korn	500 g
12.	79 μm	—	
13.	59 μm	4 Korn	1000 g

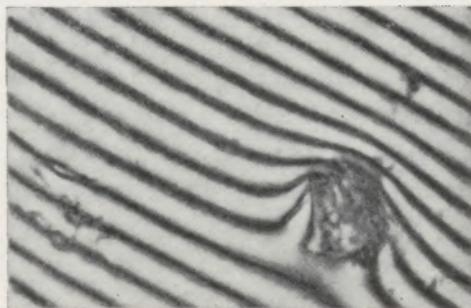


Abb. 22

Interferenzielle Vermessung des Eindruckes, den das Korn aus Abb. 21 hinterlassen hat. Linienabstand: 3 μm .
Eindringtiefe: 6 . . . 7 μm

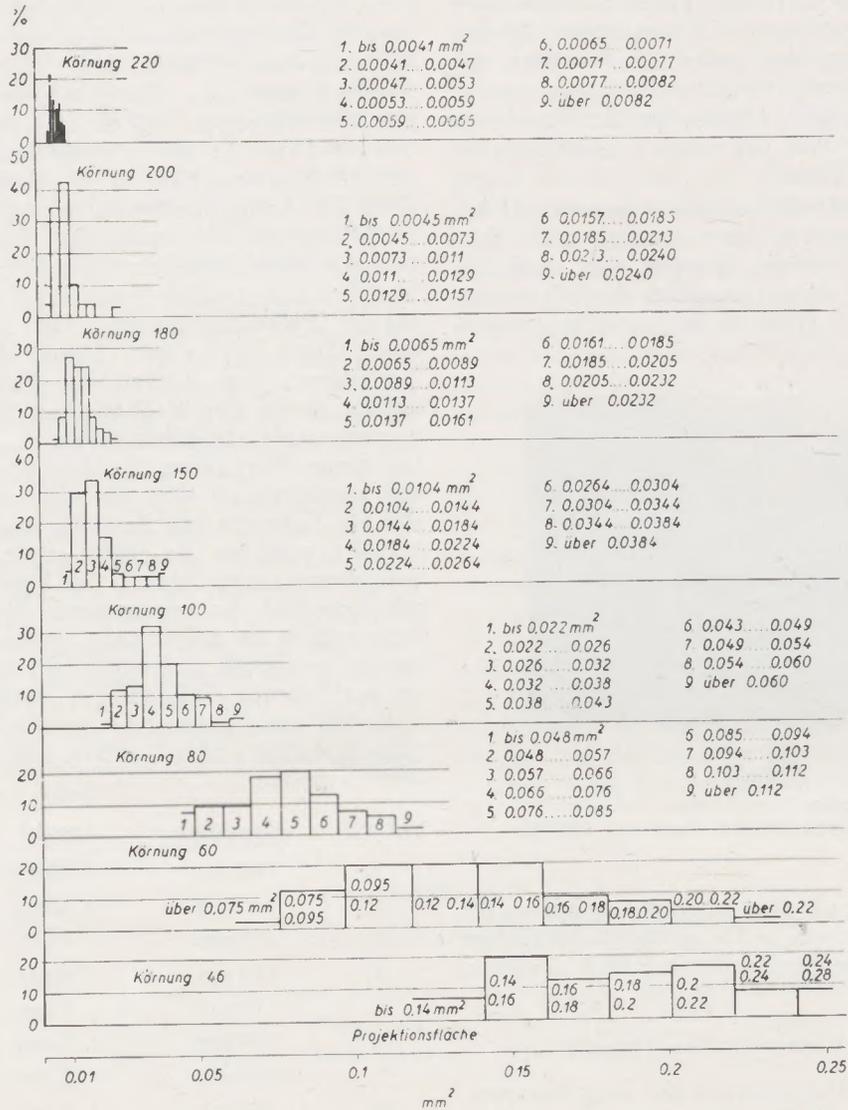


Abb. 23
Häufigkeitsverteilungen

Der erste Meßwert betrug 160 µm (Nennkorngröße 149 µm). Bei einer Meßkraft von 100 g konnte das 160 µm hohe Korn jedoch nicht gehoben werden. Daher wurde sie auf 200 g erhöht. Dabei brach das angemessene Korn hörbar und die Meßfläche fing sich in einer Höhe von 135 µm. Beim Abheben saßen in ihr zwei Körner, mit großer Wahrscheinlichkeit also das ursprüngliche mit 160 µm angemessene und das nächst kleinere des Kollektivs. Wenn mit der vorhandenen Meßkraft kein Korn gehoben werden konnte, wurde sie jeweils in der angegebenen Weise erhöht, wodurch die Kornauslese weiterlief. Bemerkenswert ist wieder, in welchem großem Bereich (160... 59 µm) die Kornhöhen eines Schleifmittels streuen.

4) Projektionsflächen-Messung

Um das Bild von Form und Größe zu vervollständigen, wurden Schleifmittel verschiedener Körnung

und verschiedenen Stoffes zu je 100 Einheiten nach dem Hinstreuen auf eine horizontale Glasplatte in diese Ebene projiziert und in der Vergrößerung planimetriert. Die Häufigkeitsverteilung für die unter den einzelnen Körnungen aufgetretenen Projektionsflächen von dem oben erwähnten Edelmetallkorund BKR ist auf Abb. 23 dargestellt. Es sind jeweils 9 Klassen aus den 100 Körnern gebildet worden. Man sieht, wie sich die Flächen bei den größeren Körnungen überschneiden. Bei den kleinen dagegen läuft die Siebung nur noch auf eine Einengung der Breitenstreuung hinaus. Man könnte bei der hier vorgefundenen Verteilung aus der Körnung 200 sowohl die nächst größere als auch die nächst kleinere Korngröße fraktionieren. Im Durchschnitt befinden sich immer über 50% des Korngutes in 2 bis 3, im allgemeinen in der Mitte des Bereiches liegenden, Klassen.

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Korngröße ¹⁾			Gewicht je Korn [mg]	Volumen ²⁾ [mm ³]	Theor. Würfelmantellänge	Schüttgewicht mg mm ³	Projektion mm ²	Flächenfaktor f ₁ ³⁾	Vergleichsstoff Al ₂ O ₃ BKN ⁴⁾			
	Bezeichnung	nach DIN 69100	Kornhöhe gemessen [µm]							Kornhöhe gemessen µm	Gewicht je Korn mg	Schüttgewicht mg/mm ³	Differenz d. Korngew. %
1	20	1190 1000	1071	3,602	0,936	980 - 2 %	—	1,850 ⁺	1,85	1210	3,427	—	- 5
2	36	590 500	554	0,358	0,0904	447 - 2 %	1,37	0,440	1,75	513	0,470	1,54	+30
3	46	420 350	320	0,162	0,0421	348 - 0,6 %	1,60	0,202	1,67	309	0,138	1,69	-15
4	60	297 250	244	0,079	0,02055	274 + 9,8 %	1,49	0,130	2,08	255	0,059	1,76	-25
5	80	210 177	167	0,022	0,00571	179 + 1,2 %	1,62	0,074	2,36	171	0,020	1,71	-10
6	100	149 125	119	0,0086	0,00223	131 + 5 %	1,59	0,037	2,38	133	0,0053	1,76	-38
7	150	105 88	71	0,00429	0,00111	103 + 17 %	1,59	0,0175	2,26	76	0,0022	1,86	-47
8	180	88 74	54	0,00146	0,00038	73 - 1 %	1,60	0,013	2,38	71	0,0011	1,71	-25
9	200	74 62	35	0,000833	0,000216	60 - 3 %	1,46	0,0090	2,37	48	0,0009	1,72	+ 8
10	220	62 53	26	0,000500	0,000130	51 - 4 %	1,51	0,0061	2,18	47	0,00035	1,52	-30
Mittelwert								1,54		2,13		1,68	-15,7

theor. Quadratfläche
wirklicher Fläche

¹⁾ Mittelwert aus 10 Einzelkornmessungen
²⁾ spez. Gewicht $\gamma = 3,85 \text{ g/mm}^3$ [Al₂O₃ — BKR]
³⁾ gibt das Verhältnis
⁴⁾ Korngewicht von Al₂O₃ — BKR = 100 %

5) Weitere Messungen am Korn

Weiterhin wurde das spezifische Gewicht vieler Schleifmittel nach der Pyknometermethode bestimmt. Es streut in Abhängigkeit von der Korngröße, dem Stoff (Normalkorund, Edelkorund verschiedener Hersteller) und sogar der Luftfeuchtigkeit, ohne daß sich eindeutige Tendenzen ergeben hätten. Im Bedarfsfalle wurden daher folgende festgestellte Mittelwerte benutzt:

Korund Al ₂ O ₃	= 3,85 mg/mm ³
Siliziumkarbid SiC	= 3,10 „
Borkarbid B ₄ C	= 2,40 „

Anschließend wurden von vielen Kornstoffen mindestens 100 gezählte Körner gewogen und das mittlere Gewicht eines Kornes errechnet. Bei kleinen Korngrößen geschah die Zählung unter dem Profilprojektor. Für Körnung 220 ergaben erst über 3400 Körner eine wägbare Menge von 0,7 mg.

Weiterhin wurden Messungen des Schüttgewichtes der Kornstoffe durchgeführt. Unter Benutzung des in Abschnitt 5,41) beschriebenen Schwingdosierers lassen sich die Schüttbedingungen relativ konstant halten. Dennoch sind die Messungen über den ganzen Korngrößenbereich mit einer Abweichung vom Mittelwert von $\pm 10 \%$ behaftet.

6) Abmessung der Schleifmittelmenge zum Versuch

Die unterschiedlichen spezifischen Gewichte der Schleifmittel (s. Abschn. 6.2) verbieten es, gleiche Gewichtsmengen für Versuche zu benutzen, die miteinander verglichen werden sollen. Bisher ist diesem Umstand aber in den Veröffentlichungen über das Schleifen mit losem Korn kaum Rechnung getragen worden. Es besteht die Möglichkeit, das spezifische Gewicht von jedem benutzten Schleifmittel zu bestimmen und somit das Volumen zu ermitteln. Exakt wäre aber dieser Vergleich auf der Grundlage gleichen Volumens auch noch nicht, wie eine Gegenüberstellung des Verhaltens der Korngewichte und der Kornhöhen von Al₂O₃ BKR und BKN in Tabelle 3 zeigt. Außerdem wäre der Weg recht umständlich und bei Vorhandensein sehr kleiner Kornmengen, wie bei Versuchen mit Diamantbort, gar nicht gangbar. Das richtige Maß für die Bemessung der Schleifmittelmenge ist die Anzahl der Körner. Eine Begründung dieser Feststellung wird sich aus den späteren Betrachtungen des Einflusses der Kornmenge auf Abschleiß und Korngrößenabnahme ergeben. Jedoch würde sich die Mengenbestimmung durch Abzählen der Körner nur mit Hilfe einer elektronischen Zählleinrichtung in tragbarer Zeit bewerkstelligen

lassen, die für diesen besonderen Zweck erst entwickelt werden müßte. In Richtung auf kleine Korngrößen wäre ihre Funktion aber auch begrenzt, wenn die Adhäsionskräfte so groß werden, daß sich die Körner nicht mehr einzeln manipulieren lassen. In dessen bietet die Zuteilung der Kornmenge durch Abmessen des Schüttvolumens einen Ersatz für die Zählung. Der Vergleich der Schüttgewichte von Normkorund BKN und Edelkorund BKR in Tab. 3 zeigt, daß diese Art der Mengemessung der Kornform am besten gerecht wird. Aus diesem Grunde wurden die für Versuche bzw. Prüfungen benötigten Kornmengen stets durch Abmessen eines Schüttvolumens bereitgestellt.

Mit Hilfe der Angaben der Tabelle 3 kann jeweils die ungefähre Kornzahl einer Menge ermittelt werden. Das Volumen V_K eines Kornes beträgt nach den vorangegangenen Ausführungen

$$V_K = \left(\frac{1}{4\sqrt{2}} \cdot K_N \right)^3$$

mit der Nennkorngöße K_N (obere Toleranzgrenze einer Körnung nach Tabelle 1

$$\left(\frac{1}{4\sqrt{2}} \right)^3 = 1,189^3 = 1,68 = \frac{1}{0,595}$$

$$V_K = 0,595 \cdot K_N^3$$

Das mittlere Gewicht eines Kornes ergibt sich dann als

$$G_K = V_K \cdot \gamma$$

Da das gesamte Gewicht einer Schleifmittelmenge mit Z als Kornzahl

$$G = V_K \cdot \gamma \cdot Z \text{ ist,}$$

kann man durch die Beziehung

$$Z = \frac{G}{V_K \cdot \gamma} = \frac{G}{0,595 \cdot K_N^3 \cdot \gamma}$$

auf die Kornzahl einer gewogenen Schleifmittelmenge schließen.

In dieser Formel ist das spezifische Gewicht γ unbequem, weil es in den wenigsten Fällen bekannt ist und deshalb immer erst ermittelt werden müßte. Man setzt deshalb

$$\frac{G}{\gamma} = V = V_s \cdot f_2$$

wenn V_s das Schüttvolumen und f_2 ein Faktor ist, der das Verhältnis zwischen Stoffvolumen und Schüttvolumen berücksichtigt,

$$f_2 = \frac{V}{V_s} = \frac{\gamma_s}{\gamma}; \quad \gamma_s = \text{Schüttgewicht.}$$

Im Mittel wurde für f_2 unter Berücksichtigung von Korund, Siliziumkarbid und Borkarbid ein Zahlenwert $f_2 = 0,42$ errechnet.

Damit ergibt sich die Kornzahl zu

$$Z = \frac{V_s \cdot 0,42}{0,595 \cdot K_N^3}$$

$$Z = 0,71 \frac{V_s}{K_N^3}$$

Auf diese Weise kann die an einem Versuch beteiligte Kornzahl mit einer Treffsicherheit von $\pm 20\%$ festgelegt werden. Die Anzahl der Schleifkörner ist beim Vergleich von Stoffen verschiedener Körnungen und selbst bei Stoffen der gleichen Nennkorngöße wegen der sicher anderen Korngrößenverteilung die allein gültige Bezugsgröße.

(Fortsetzung und Schluß im nächsten Heft)

Über basisches Gitterwerk von Glasöfen

Von N. Skalla, Radenthein

(Allgemeine Feststellungen bezüglich Gitterungen von Regeneratoren mit basischen Erzeugnissen; basische Erzeugnisse im Allgemeinen; Art, Bildung und Zusammensetzung von Flugstäuben von Wannöfen; Korrosionserscheinungen an Gittersteinen durch Silikate und Alkalien; Zermürbungserscheinungen; Einbau chemisch-gebundener oder gebrannter Steine; Wiederverwendung gebrauchter Gittersteine; Einfluß der Kammeratmosphäre auf basische Gittersteine; Verhalten gegen Kohlenmonoxyd und Methan; die Hydratation basischer Steine und ihre Verhinderung.)

(General observations regarding basic checkerworks of regenerators; general discussion of basic refractories; type, formation and composition of flue dust of continuous glass melting furnaces; corrosion of checker brick caused by silicates and alkalis; decay of the brick texture; installation of chemically bonded or burnt bricks; application of used checker bricks; influence of the chamber atmosphere upon basic checker bricks; behaviour against carbon monoxide and methane; hydration of basic brick and its avoidance.)

(Des constatations générales concernant les empilages des régénérateurs avec des produits basiques; les produits basiques en général; la nature, la formation et la composition de la cendre volante aux fours à bassin; phénomènes de corrosion aux briques d'empilages par les silicates et des alcalis; phénomènes d'effritement; moulage des briques liées chimiquement ou des briques cuites; récupération des briques d'empilage usées; l'influence de l'atmosphère des chambres sur les briques d'empilages basiques; comportement contre le monoxyde de carbone et méthane; l'hydratation des briques basiques et sa suppression.)

Überblickt man die Bestrebungen, Regeneratoren von Glasöfen basisch zu gittern und beurteilt die mit basischem Gitterwerk gemachten Erfahrungen, so kann man feststellen, daß die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, Regeneratoren von Glasöfen basisch zu gittern, eindeutig positiv beantwortet werden kann. Diese Erkenntnis, die durch viel Arbeit und geldlichen Aufwand seitens der Erzeuger basischer Steine gewonnen wurde, andererseits aber einer vorbildlichen Bereitschaft zur Zusammenarbeit seitens der Verbraucher zu verdanken ist, darf nicht zu gering eingeschätzt werden, da sie den erfolgreichen grundlegenden Abschluß langjähriger Versuche darstellt. Diese Feststellung soll natürlich nicht besagen, daß damit alle Probleme, die bezüglich basischer Gittersteine bestanden oder bestehen, gelöst wurden. Die

Berechtigung zu weiteren Entwicklungsarbeiten aber ist durch diese Erkenntnis gut fundiert. Derselbe Entwicklungsgang ist auch in den Vereinigten Staaten feststellbar (1). Zur Illustration für diese Feststellung mögen folgende Bilder dienen (22).

Abb. 1 zeigt die nahezu vollendete Neuzustellung einer Gitterkammer mit basischen Steinen (rückwärts) und „saurem“ Material (vorne).

Abb. 2 zeigt die Gesamtansicht derselben Gitterkammer eines Glasofens nach einem Betrieb von 26 Monaten. Die Zustellung mit herkömmlichen Gitterungsmaterialien ist um 1000—1500 mm abgesunken, während die basischen Steine die Ofenreise bestens überstanden haben.

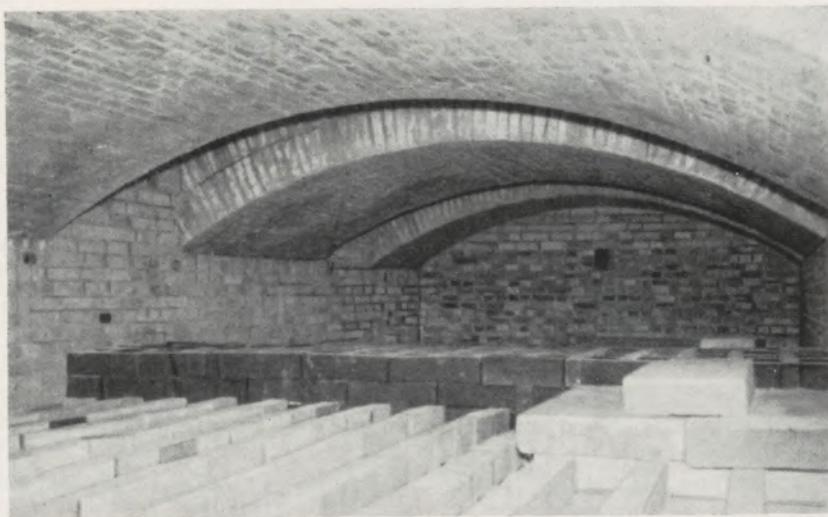


Abb. 1

Gemischte Neuzustellung der Gitterung eines quergefeuerten Wannöfens für Flaschenglaserzeugung

Ohne zunächst auf Details einzugehen, können für den Erfolg oder Mißerfolg eines technischen Vorschlages die daraus resultierenden Absatzmengen herangezogen werden. Aus der Absatzkurve eines österreichischen Magnesitwerkes (Abb. 3) ist der Entwicklungsgang deutlich erkenntlich. Nach Laboratoriumsarbeiten und Kleinversuchen in der Praxis vor dem Jahre 1953 wurde von diesem Zeitpunkt an zur praktischen Erprobung geschritten. Von 1954 bis 1957 zeichnet sich die Erprobungszeit ab, worauf die Bewährung basischer Gitterungen durch sprunghafte

als gebrannte als auch als chemisch gebundene Steine Anwendung fanden. Auch Forsterit- oder Forsteritchromsteine können noch in das Gebiet basischer Steine einbezogen werden. Reine Chromitsteine werden herkömmlicherweise als neutrale feuerfeste Baustoffe bezeichnet.

Über die Flugstäube in Glasöfen ist verhältnismäßig wenig bekannt. In einer umfangreichen Arbeit, die viel Material bezüglich der chemischen Zusammensetzung von Ansätzen oder Ablagerungen enthält, hat schon 1930 F. H. Zschake (3) versucht, die



Abb. 2

Ansicht derselben Kammer nach einer Betriebszeit von 28 Monaten

Steigerung der Absatzmengen deutlich erkennbar wird. Daß diese Beweisführung bezüglich der technischen Eignung eines Produktes zulässig ist, kann an einem Beispiel mit negativem Befund nachgewiesen werden. Obwohl noch 1950 H. Jepsen-Marwedel (2) auf die Möglichkeit hingewiesen hat, basische Steine als Baustoff für Böden und auch Seitenwände der Glaswanne selbst zu verwenden, ist heute der Absatz für diese Einbauorte auf Null abgesunken und damit nachgewiesen worden, daß basische Steine dort ihrer Natur nach den dort auftretenden Verschleißkräften nicht widerstehen können.

Solange über die im Gitterwerk von Regeneratoren auf basische Steine einwirkenden Verschleißkräfte wenig oder gar nichts bekannt war, ist es einzusehen, daß sämtliche bekannten Steintypen basischer Art versuchsweise als Gittersteine eingebaut wurden. Es handelt sich also, um das Gebiet basischer Erzeugnisse ganz knapp abzugrenzen, um reine Magnesitsteine, Magnesitspezialsteine, Chrommagnesit- und Magnesitchromsteine, wobei diese Steinarten sowohl

Reaktionen und Ursachen zu klären, die zur Bildung der Flugstäube bzw. Ansätze führen. Zweifellos müssen sowohl Verstaubung als auch Verflüchtigung für die Entstehung von Flugstäuben bzw. Ansätzen herangezogen werden. Bezüglich der Flüchtigkeit der Alkalien wurde bislang angenommen, daß es Alkalioxyde sind, die durch thermische Dissoziation von Alkalisulfat entstanden sind. Aus thermodynamischen Berechnungen von G. Eyber (4) geht aber hervor, daß es sich um undissoziierte Dämpfe von Alkalisulfaten handeln muß. F. H. Zschake (3) hat in Niederschlägen vielfach amorphe Kieselsäure gefunden und daraus mit Recht geschlossen, daß es sich nicht um die Verstaubung aus dem Gemenge, sondern um eine Verflüchtigung der Kieselsäure handeln muß. Während damals SiH_4 als Erklärung herangezogen wurde, liegt heute die Annahme, daß die Verflüchtigung über das Siliziummonoxyd erfolgt, viel näher. Für die Beurteilung von Korrosionsvorgängen an basischen Gittersteinen ist die Feststellung wichtig, daß die chemische Zusammensetzung der Flugstäube, Ansätze oder Ab-

lagerungen stark vom Ort der Probenahme abhängig ist. Im allgemeinen nimmt Kieselsäure in Richtung zur Esse hin ab, während in derselben Richtung der Anteil an Wasserlöslichem (Alkalien) stark ansteigt.

Die starke Korrosion von Gittersteinen durch Flugstäube, die Bor und Fluorverbindungen enthalten oder in Dampfphase in den Abgasen vorhanden sind, ist bekannt. Bislang ist es nicht gelungen, einen basischen Gitterstein zu finden, der diesen Beanspruchungen standhält. Wegen der starken Reaktionsfähigkeit von B_2O_3 mit MgO sprechen auch theoretische Bedenken gegen eine erfolgreiche Lösung dieser Frage. In neuester Zeit ergeben sich Anzeichen, die eine einigermaßen befriedigende Lösung der Probleme der Gitterung von Borsilikat-Wannen mit basischen Steinen erhoffen lassen.

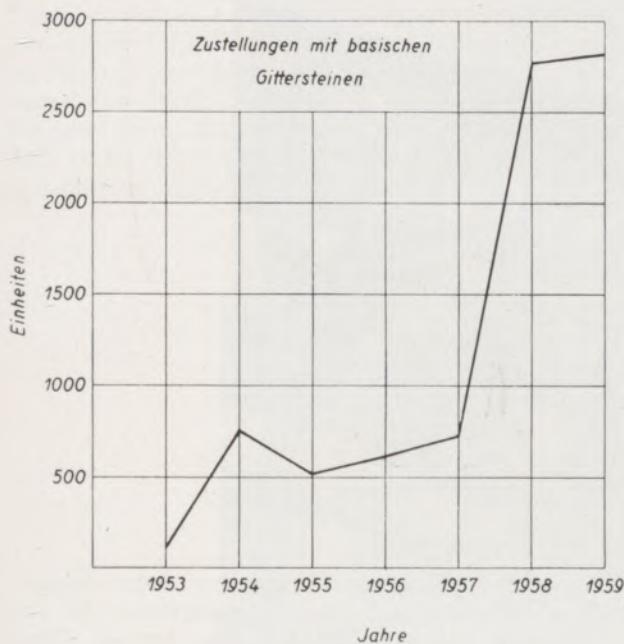


Abb. 3

Absatz eines österreichischen Magnesitwerkes an basischen Gittersteinen

Da, wie aus zahlreichen Untersuchungen hervorgeht (5)–(10), für den Verschleiß von Schamottegitterwerk Alkalien — also ein Bestandteil des Gemenges — verantwortlich zu machen sind, mußte bei basischen Gittersteinen als erste Verschleißkraft der Einfluß des Gemengestaubes, also Alkalien und Kieselsäure, und der Einfluß von Alkalien allein in Dampfphase in Rechnung gezogen werden, wobei insbesondere der zerstörende Einfluß der Kieselsäure auf basische Materialien zu befürchten war, während bekannt war, daß Alkalien mit Magnesiumoxyd nicht reagieren. Die Bemühungen der Glasindustrie, durch geeignete Maßnahmen, wie Brikettieren des Gemenges, technische Verbesserungen der Aufgabevorrichtungen, Verwendung von Quarzsand ohne Feinanteil, die Verstaubung des Gemenges, herabzuset-

zen, kommen basischen Gittersteinen sehr zugute, da die für basische Gittersteine gefährlichen Bestandteile, also die Kieselsäure, damit stark herabgesetzt werden, während diese Maßnahmen Schamottegittersteinen wenig Hilfe bringen, da die Alkalien in Dampfphase durch diese Maßnahmen nicht erniedrigt werden können und sogar durch die durch die Leistungssteigerung bedingte Erhöhung der Betriebstemperaturen ansteigen. Dazu kommt noch, daß durch die starke Reaktionsbereitschaft von Schamottesteinen Alkalien auch in Dampfphase reagieren und leichtschmelzende Verbindungen bilden bzw. bei niedrigeren Temperaturen aufblähen und Abblättern bewirken, während Alkaliendämpfe Magnesiumoxyd gegenüber als „inerte“ Gase betrachtet werden können. Wohl aber reagieren Alkalien mit der Matrix von Magnesitsteinen. F. Trojer (11) gelang es, durch Einwirkung von Alkalien auf Magnesitsteine Risse zu erzeugen; diese Erscheinung wurde als Alkalibursting bezeichnet. Da aber nach internationalen Absprachen der Ausdruck „Bursting“ nur auf die bekannten Erscheinungen der Reaktion von Eisen(II)-Oxyd auf Spinelle, insbesondere Eisen-Chromspinell angewandt werden soll, wird von F. Trojer (12) für die Rissebildung in basischen Steinen durch Alkalien der Ausdruck „Alkalibersten“ vorgeschlagen. F. Köbrich (13) hat in basischen Futteren von Zementrotieröfen Zerstörungen durch Alkalisulfate festgestellt. Ob diese Erscheinungen auch für die Rissebildung durch „Alkalibersten“ verantwortlich zu machen sind, ist noch nicht geklärt.

In den obersten Lagen von Gitterungen ist regelmäßig eine erhebliche Zuwanderung von Kieselsäure feststellbar. Diese stammt, wie schon auseinandergesetzt wurde, aus dem Gemenge, kann aber auch durch Abtropfen von „sauer“ zugestellten Gitterkammergewölben bzw. -decken stammen. Sind Gittersteine an der obersten Fläche leicht glasiert, zeigen sie Auswaschungen, von denen insbesondere der Feinanteil der Steine betroffen wird oder zeigen sie gar Lochfraß, ist wohl eindeutig mit Korrosion durch alkali-haltige Silikatschmelze aus dem Gewölbe zu rechnen. Starke Infiltrationen von Silikaten, die aus dem Gemenge stammen, können auch Rissebildung, die parallel zu den Seitenflächen oder auch netzförmig verläuft, verursachen. Sind also basische Steine der obersten Lage rissig oder neigen sogar zum Zerfall in würfel- oder quaderförmige, harte Stücke, ist mit der Erscheinung des Silikat- bzw. Alkaliberstens zu rechnen. Wenn auch der chemische Mechanismus der erwähnten Zerstörungserscheinungen noch nicht völlig geklärt ist, so ist das Erscheinungsbild klar umrissen und eine Diagnose gegeben, die den Einsatz von Abwehrmaßnahmen in der richtigen Richtung gestattet. Theoretisch ist z. B. die Korrosionserscheinung durch Abtropfen der Kammerdecke leicht durch basische Zustellung derselben vermeidbar. Praktisch spielt dabei der höhere Preis eines basischen Kammergewölbes eine Rolle, wobei aber bedacht werden muß, daß die Mehrkosten meist durch höhere Lebensdauer des Gitterwerkes und auch des Gewölbes kompensiert werden. Auch Maßnahmen, die Schlackenbeständigkeit der Steine zu erhöhen,

führen zu Erfolgen. Abb. 4 zeigt eine basische Gitterung mit durchaus befriedigender Haltbarkeit, an den Steinen der obersten Lage, ist aber das Rissigwerden der einzelnen Steine gut erkennbar.

Verschiedentlich konnte bei Gitterungen mit basischen Steinen ein Mürbewerden derselben festgestellt werden. Dieses Mürbewerden kann sich dadurch äußern, daß die von den Abgasen bespülten Seitenflächen der Steine Erosionserscheinungen zeigen, es

werden ein hohes Ausmaß annehmen und es kann zu einem Krümeligwerden oder Zerbröckeln der Steine kommen. Chromerzfreie, chemisch gebundene Magnesitsteine zeigen die Auswirkungen der Zwischenzone kaum (14) und können zweifellos als Gitterungsmaterial für die oberen Lagen verwendet werden. Damit ist wohl für das oft diskutierte Problem „Gebrannte oder chemisch gebundene Steine“ bezüglich Gittersteine eine gerechte Lösung gefunden.



Abb. 4

Verschleiß von Gittersteinen durch Silikat- bzw. Alkalibersten

kann bei Maßnahmen zur Reinigung des Gitterwerkes während des Betriebes das Mürbesein der Steine zu deren Beschädigung führen oder es können beim Ausbau von Gitterungen völlig unangegriffene Steine zerbrechen und damit ihren Wiedereinbau unmöglich machen. Dieses Mürbewerden kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Werden chemisch gebundene Steine in den unteren Lagen einer Gitterung zur Anwendung gebracht, besteht die Möglichkeit, daß bei den dort herrschenden niedrigen Temperaturen die chemische Bindung der Steine und damit ihre Festigkeit geschwächt wird und Sinterung, also die keramische Bindung, noch nicht in genügendem Maße eintritt. Diese Erscheinung ist auch bei einseitig erhitzten chemisch gebundenen Steinen bekannt und wird als Zwischenzonenfestigkeit bezeichnet. Bei chromerzhaltigen chemisch gebundenen Steinen wird diese Zwischenzonenfestigkeit durch Reaktionen des Chromerzes, insbesondere also durch Reaktion des Eisenchromspinnells mit dem Periklas, die ein Wachsen des Formlings bewirken, weiter herabgesetzt. Werden handelsübliche chemisch gebundene Magnesitchromsteine, die etwa 20—30% Chromerz enthalten, zur Gitterung verwendet, kann das Mürbewer-

Bezüglich gebrannter Gittersteine kann festgestellt werden, daß sich reine Magnesitsteine, die auf Grund ihres Körnungsaufbaues eine gewisse Temperaturwechselbeständigkeit haben, ebenso wie Magnesitsteine mit geringen Chromerzgehalten gut bewähren. Bei gebrannten Steinen wird die bei chemisch gebundenen Steinen störend zu empfindende Reaktion zwischen Chromit und Periklas durch den Brand in hohem Maße vorweggenommen, so daß bei geringen Chromerzzusätzen die Alterungserscheinungen, die sich im Zermürben der Steine zeigen, nur in geringfügigem Ausmaß auftreten. Andererseits aber verleiht der Chromerzzusatz den Steinen eine gute Temperaturwechselbeständigkeit und darüber hinaus erhöhten Widerstand gegen Verschlackung, also gegen Silikat- bzw. Alkalibersten.

Bei hoher Beaufschlagung der Gitterung durch Flugstäube und starkes Abtropfen eines „sauren“ Gitterkammergewölbes bzw. einer Gitterkammerdecke kann es bei langer Betriebszeit zu Verstopfungen der freien Querschnitte der Gitterung kommen (Abb. 5).

Wenn auch derartige Verlegungen der freien Querschnitte für den Betriebsmann durchaus uner-

freulich sind, muß aber das Verhalten und Aussehen der Steine selbst positiv beurteilt werden, zumal es sich um eine Betriebszeit von 38 Monaten handelte (Abb. 6).

Abb. 6 zeigt die Gesamtansicht der Kammer. Die noch freien Querschnitte, die den Betrieb bis zur Abstellung noch ermöglichten, sind deutlich sichtbar.

Bei geringer Beaufschlagung durch „trockene“ Flugstäube mit geringem Anteil an Schmelzphase bei den gegebenen Temperaturen, und basischer Kammerdecke bzw. nicht abtropfender Schamotte-Kammerdecke ergeben sich sehr gute Resultate, wie sie Abb. 7 zeigt.

Abb. 8 zeigt das „saure“ Gitterwerk derselben Kammer nach gleich langer Betriebszeit.

Der Wiederverwendung gebrauchter Gittersteine stehen keine Bedenken entgegen. Während es bei „sauren“ Gitterungsmaterialien auch in den unteren Lagen zur Aufnahme von Alkalien kommen kann und derart infiltrierte Steine, wenn sie bei Neugitterungen in den Bereich höherer Temperaturen kommen, rasch durch Abschmelzen verschleifen, zeigen basische Steine diese Erscheinungen nicht, und zwar auch dann nicht, wenn es sich um heißgehende Regeneratoren handelt. Zahlen aus der Praxis zeigen,

daß in verschiedenen Öfen nach Ofenreisen von 24, 26 und 37 Monaten eine Wiederverwendung von ungefähr 80, 70 und 50 Prozent der basischen Gittersteine möglich war (15).

Die Verwendung von chromerzhaltigen Gittersteinen hat allen Erfahrungen nach nie zur Bildung von „Chromitsteinchen“ im Glas und darüber hinaus auch nicht zu unerwünschten Verfärbungen geführt.

Durch Kleinarbeit, die aber viel Erfahrungen benötigt und bedingt durch sehr lange Ofenreisen Zeit erfordert, wird es zweifellos möglich sein, die bisher auf den Markt gebrachten Gittersteintypen zu verbessern. Allem Anschein nach werden diese Entwicklungsmöglichkeiten für basische Gitterungen auch von den Verbrauchern positiv beurteilt, da selbst bei derzeit sehr befriedigenden Haltbarkeiten des öfteren der Ruf nach noch besseren Ergebnissen laut wird.

In neuerer Zeit wird der Atmosphäre in den Gitterkammern und ihrem Einfluß auf Haltbarkeit basischer Steine viel Aufmerksamkeit geschenkt. Es geht um die Frage, inwieweit reduzierende Atmosphäre schlechthin oder auch der Zerfall kohlenstoffhaltiger Gase für die Lebensdauer basischer Steine bestimmend ist. Dazu kommt noch die Frage, ob und inwieweit eine wechselnde Atmosphäre, also reduzierend-ox-

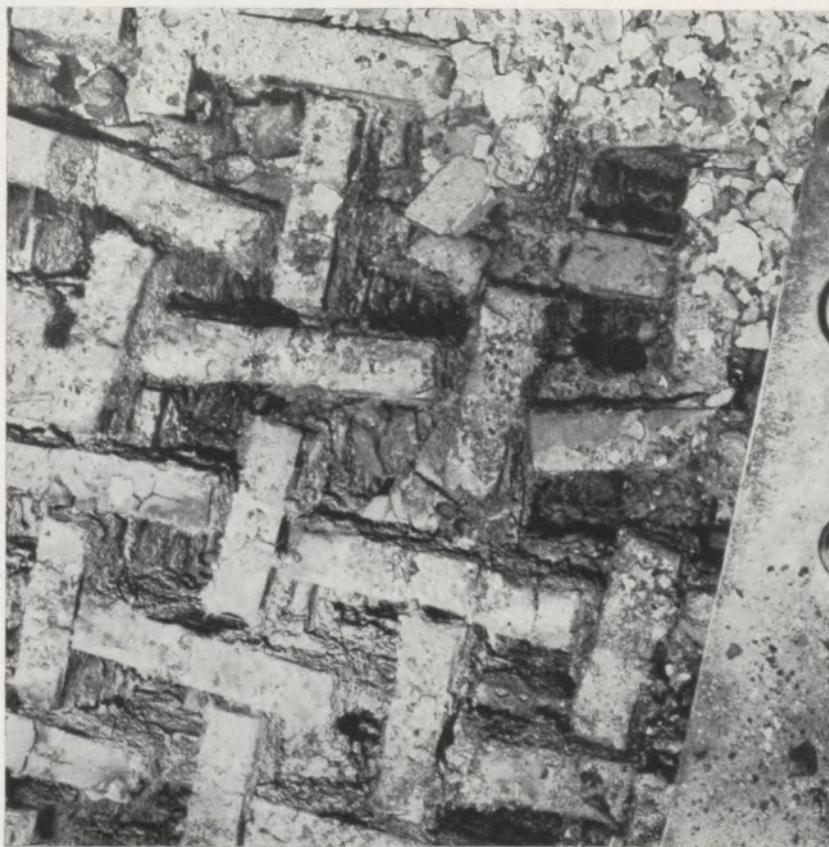


Abb. 5

Stärkste Beaufschlagung von Gittersteinen durch Flugstäube und Abtropfen des „sauren“ Gitterkammergewölbes



Abb. 6

Gesamtansicht derselben Gitterung

dierend, die Einflüsse verstärkt (16). Vorausgesetzt darf werden, daß sich diese Fragen im Prinzip nur auf Gaskammern beziehen können, da reduzierende Atmosphäre in den Luftkammern, also Unverbranntes dortselbst, einem abnormalen Ofengang entspricht, es sei denn, es wird reduzierende Atmosphäre für den Prozeß selbst gefordert.

Im allgemeinen werden durch reduzierende Atmosphäre, insbesondere aber durch wechselnde Atmosphäre bei basischen Steinen alle Oxyde bzw. Spinelle, die verhältnismäßig leicht oxydierbar bzw. reduzierbar sind, beeinflusst. Insbesondere bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verursacht oftmaliger Wechsel der Atmosphäre Festigkeitsverminderungen von geformten basischen Erzeugnissen. Betrachtet man diese Festigkeitsabnahme quantitativ, so ergibt sich, daß dem Eisenoxyd bzw. dessen Verbindungen oder festen Lösungen bei weitem nicht der festigkeitsvermindernde Einfluß des Eisenchromspinnells zuzuordnen ist. Versuche mit Magnesiumferrit (etwa 80 % Fe_2O_3) in wechselnder Atmosphäre sind als theoretisch richtige Modellversuche zu werten, lassen aber über das Verhalten von eisenhaltigen basischen Steinen (max. 10 % Fe_2O_3) in der Praxis absolute bindende Schlüsse nicht zu (23) (24).

Diese Überlegung spricht für die Verwendung chromerzfreier basischer Gittersteine in Gaskammern

und erst in zweiter Linie für den Einbau chromerzfreier, eisenarmer basischer Gittersteine an denselben Einbauorten.

Anders geartet liegen die Fälle, bei denen als Ursache der Zerstörungen Zerfall von kohlenstoffhaltigen Gasen angenommen wird. Hier sind zwei Fälle



Abb. 7

Teil einer Glattschichtgitterung mit basischen Steinen

grundsätzlich zu unterscheiden, und zwar die vom Boudouard'schen Gleichgewicht bestimmte Reaktion $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ und der Zerfall von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff. Bei beiden Reaktionen wird die Einstellung des Gleichgewichtes durch „Eisen“ katalytisch beschleunigt. Es ist seit langem bekannt, daß „eisenfleckige“ Hochofensteine in Temperaturgebieten um 500°C durch Kohlenstoffabscheidungen, entsprechend der oben angeführten Formel, zerstört werden können. Im Gegensatz zu diesen, durch das Boudouard'sche Gleichgewicht gegebenen niedrigen Temperaturen, beginnt der Zerfall von Methan in seinen Bestandteilen erst bei



Abb. 8

Teil einer Glattschachtgitterung mit „saurer“ Steinen

Temperaturen von etwa 900°C . Vor einigen Jahren hat G. Reinhardt (17) über die Einwirkung von CO und CH_4 auf basische Steine eingehende Untersuchungen durchgeführt und festgestellt, daß basische Steine durch Methanzerfall zerstört werden können und das Ausmaß der Einwirkungen auf das Gefüge mit dem „Eisengehalt“ in Zusammenhang steht. Gegen Kohlenmonoxyd erwiesen sich basische Steine auch bei erhöhtem Eisengehalt als nicht besonders anfällig. Zieht man noch in Betracht, daß die Disproportionierung von CO nur bei niedrigen Temperaturen vor sich geht, können für die Praxis Schädigungen basischer Gitterungen durch Kohlenmonoxyd ausgeschlossen werden. Wenn auch bei basischen eisenhaltigen Steinen eine Zerstörung durch Methanzerfall theoretisch im Bereich des Möglichen liegt, konnten in der Praxis bisher nur zwei Fälle beobachtet werden, bei denen Methanzerfall als Ursache in Betracht hätte kommen können. Als Charakteristikum der Zerstörung durch Methan käme ein Zerfallen begrenzter Flächen der obersten Lage der Gitterung, z. B. unter unrichtig eingestellten Brennern, in Frage. Dieser Zerfall erfolgt zu feinem Pulver, das von den Abgasen weggeführt wird und es so zu einem „Verschwinden“ der Steine kommen kann. Der allfällige exakte Nachweis einer Zerstörung durch Methan gestaltet sich in der Praxis

schwierig, da nach Stilllegung des Ofens die sonst leicht und eindeutig zu erkennenden Kohlenstoffabscheidungen bereits wieder oxydiert sind oder beim „Verschwinden“ der Steine überhaupt keine Proben genommen werden können.

Zermürbungserscheinungen, die z. B. auf einen zu großen Zusatz von Chromerz zu Gittersteinen zurückgeführt werden können, dürfen mit diesen Zerfallserscheinungen durch Methan nicht verwechselt werden. Wenn der Methanzerfall in Wirklichkeit eine Hauptursache des Verschleißes, also insbesondere der Zermürbung basischer Gittersteine wäre, müßte sich eine Feuerung mit Erdgas, das etwa 94% Methan enthält, als besonders gefährlich für die Gitterung mit eisenhaltigen Magnesitsteinen oder darüber hinaus mit Magnesitchromsteinen erweisen. Ergebnisse aus der Praxis zeigen, daß erdgasgefeuerte, moderne Öfen mit Erfolg mit eisenhaltigen Steinen gegittert werden können. Es ist also dem Methanzerfall nur die Rolle eines Unfalles, nicht aber das Kennzeichen einer ständigen wirkenden gefährlichen Verschleißkraft, wie z. B. den Borverbindungen, zuzuordnen. Wägt man alle einen Verschleiß bewirkenden Kräfte ab, so muß man zum Schluß kommen, daß der Korrosion, also dem chemischen Angriff auf Gittersteine durch Kieselsäure und Alkalien, die größte Wichtigkeit beizumessen ist. Wenn auch die Exaktheit der Prüfung auf Schlackenbeständigkeit wie etwa nach DIN 1069 nicht immer ausreicht, um klare Entscheidungen zu fällen oder feine Unterschiede herauszuarbeiten, können mit diesen Prüfungen Qualitätsunterschiede erkannt werden und Hinweise für Entwicklungsarbeiten gewonnen werden.

Es ist bekannt, daß basische Materialien durch Hydratation des Magnesiumoxydes bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen Schaden leiden können. Diese Schäden erstrecken sich von leichter Rissebildung bis zum völligen Zerfall geformter Erzeugnisse. Bei den langen Anheizzeiten von Glaswannen war zu befürchten, daß bei Unterschreitung des Taupunktes der Abgase an den basischen Gittersteinen Kondensation von Wasserdampf eintritt und damit für die Hydratation günstige Bedingungen geschaffen werden.

Vor etwa 8 Jahren gelang es der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A.G. (18), technisch gut gangbare Wege zu finden, die Hydratationsempfindlichkeit basischer geformter Erzeugnisse stark herabzusetzen und damit diese Gefahren für die Praxis auszuschließen. Die Beobachtung, daß lange gelagerte Magnesitspezialsteine weit weniger hydrationsempfindlich sind als frisch gebrannte Erzeugnisse, führte zur Annahme, daß die Hydratation an aktiven Stellen der inneren Oberfläche der Steine ihren Ausgang nimmt. Werden diese Stellen durch Anlagerungen oder auch durch chemische Reaktion blockiert oder abgesättigt, wird der Ablauf der Hydratation so sehr verzögert, daß es praktisch zu einer Hydrationsbeständigkeit kommt. Diese Erkenntnis erwies sich als ausgesprochen fruchtbar. Es konnte eine Reihe von Verbindungen gefunden werden, die hydrationshemmend wirken. Durch Tauchen in Lösungen, wie z. B. Magnesiumsulfat, anorganische und organi-

sche Säuren oder Behandlung von feuchten Steinen mit sauren Gasen, wie etwa Kohlendioxyd oder Schwefeldioxyd (19) und nachfolgendem Trocknen, können Steine guter Hydratationsbeständigkeit hergestellt werden. Durch besondere Tränkungsmitel oder auch Zusätze vor dem Brand können Steine hergestellt werden, deren Hydratationsbeständigkeit auch nach einem Nachbrennen bis etwa 1550 °C erhalten bleibt. Die bei chemisch gebundenen Steinen an sich vorhandene Hydratationsbeständigkeit läßt sich zwanglos durch den für die chemische Bindung notwendigen Zusatz von Magnesiumsalzen bzw. Magnesiumsalzlösungen erklären.

Bei der Behandlung von basischen Steinen mit Kohlendioxyd sind die chemischen Veränderungen im Stein sehr gering. Die Aufnahme von CO₂ beträgt etwa 0.1—0.4 ‰, wobei aber eine einwandfreie Er-

höhung der Hydratationsbeständigkeit erzielt wird. Selbst durch Tauchen in Wasser und nachfolgendes rasches Trocknen wird die Hydratationsbeständigkeit erhöht. Es kann sich also in keiner Weise um die Bildung von Schutzschichten handeln. Werden „Schutzschichten“, etwa in Analogie zu teergetauchten, gebrannten Dolomitsteinen auf magnesitische Steine mit Erfolg aufgebracht, so liegt die wahre Ursache des Erfolges nicht nur in der Schutzschicht selbst, sondern in blockierend wirkenden Bestandteilen der Schutzschicht bzw. Imprägnierung (20). Ähnliches gilt für die Behandlung von basischen Steinen mit Mitteln, die eine starke Hydrophobierung bewirken (21). Jedenfalls kann aber festgestellt werden, daß Befürchtungen bezüglich der Hydratation von basisch zugestelltem Gitterwerk durch die kurz geschilderten Erkenntnisse gegenstandslos geworden sind.

Zusammenfassung

Das Verhalten und die Bewährung basischer Gittersteine in den Kammern von Wannöfen läßt die Feststellung zu, daß basische Materialien für diese Zwecke geeignet sind. Entwicklungsarbeiten und Versuche in der Praxis ergaben, daß sich gebrannte Magnesitsteine ohne jegliche Zusätze oder solche mit geringen Chromerzzusätzen und chemisch gebundene reine Magnesitsteine am besten bewähren. Als Verschleißerscheinungen, die durch Flugstäube bedingt sind, treten Alkali- bzw. Silikatbersten auf. Die Ursachen von Zermürbungserscheinungen an Gittersteinen konnten geklärt und damit Abhilfe geschaffen

werden. Die Auswirkungen des „Eisen“ gehaltenen basischer Steine werden klargestellt. Der Einfluß von reduzierender Atmosphäre, Wechsel der Atmosphäre, die Disproportionierung von CO und der Zerfall von Methan werden besprochen. Dem Methanzerfall ist in der Praxis nicht die Charakteristik einer ständig wirkenden Verschleißkraft zuzuordnen. Durch Methoden, die zu einer Verminderung der Hydratationsempfindlichkeit basischer Steine führen, sind allfällige Gefahren einer Hydratation des Gitterwerkes beim Antempfen von Glaswannen gebannt worden.

Summary

The behaviour and service performance of basic checker brick in the chambers of glass melting furnaces justify the statement that basic products are suited for this field of application. Research work and actual tests carried out have shown that burnt magnesite bricks prove to render best service performance. Alkali and silicate bursting occur as signs of wear caused by flue dust. It has been possible to explain the causes for the decay of checker brick texture with the result that they could be eliminated.

The effects of the "iron" content of basic checker bricks could be clarified. The influence of reducing atmosphere, change of atmosphere, the disproportion of CO and the dissociation of methane are discussed. In practice, the dissociation of methane may not be considered as typical cause for continuous wear. By methods resulting in a reduction of the susceptibility of the basic bricks as to hydration, the possible danger of hydration of the checkerwork during tempering of the glass melting furnace has been banished.

Résumé

Le comportement et l'épreuve des briques d'empilages basiques aux régénérateurs permettent de constater que les produits basiques sont appropriés pour ce champ d'application. Les travaux de développement et les essais faits démontraient que les briques cuites de magnésie sans additions quelconques ou avec de petites additions de chrome ou des briques de magnésie pure liées chimiquement se sont avérées le mieux. Parmi les phénomènes d'usure provoqués par les fumées entraînant des particules volatiles comptent le bursting d'alcalis et de silicates. Les causes des phénomènes d'effritement des briques d'

empilages pouvaient être expliquées et par conséquent il était possible à les éliminer. Les effets de la teneur en „fer“ des briques basiques ont été éclaircis. L'auteur discute l'influence de l'atmosphère réduisante, le changement de l'atmosphère, la disproportion de CO et la désagrégation de méthane. En pratique, la désagrégation du méthane ne présente pas la caractéristique d'une force d'usure agissant constamment. Par des méthodes réduisants la susceptibilité à l'hydratation de l'empilage à l'antempement du four à bassin est supprimé.

Literaturverzeichnis

1. Abbey, R. G., Radex-Rundschau 1952, Seite 275.
2. Jeben-Marwedel, H., Radex-Rundschau 1950, Seite 180.
3. Zschake, F. H., Sprechsaal Keramik 1930, Nr. 11—14.
4. Eyber, G., Vortrag 33. Glastechnische Tagung Hamburg, 18. 3. 1959.
5. Beliankin, D. S., und M. A. Bosborclov, J. Am. Cer. Soc. 13 (5), 346—353.
6. Clews, F. H., A. M. Richardson und A. T. Green, Trans. Brit. Ceram. Soc. 39 (1940), 136—146.
7. Insley, H., J. Am. Cer. Soc. 1952 (9), 635—638.
8. Petrie, E. C., und D. P. Brown, J. Am. Cer. Soc. 1943, S. 14.
9. Thompson, C. L., und E. P. Rexford, J. Am. Cer. Soc. 21 (2) 1938, 55—59.
10. Skalla, N., Radex-Rundschau 1951, Seite 25.
11. Weiß, R., Diplomarbeit 1957, Montanistische Hochschule, Leoben. Durchgeführt in der Versuchsanstalt der Österr.-Amerik. Magnesit A. G., Werk Radenthein.
12. Trojer, F., Diskussionsbeitrag HVG Colloquium 23. 10. 1959, Frankfurt/Main.
13. Köbrich, F., Zement 30 (1941), S. 439 und 454.
14. Trojer, F., Untersuchungen der Versuchsanstalt der Österr.-Amerik. Magnesit A. G., Werk Radenthein.
15. Leitner, K., Diskussionsbeitrag HVG Colloquium, 23. 10. 1959, Frankfurt/Main.
16. Glastechnische Berichte IV/12, Sonderband 32 K, B. T. S. Busby. Die Auswahl basischer Steine für die Regeneratoren von Glasschmelzwannen.
17. Reinhardt, G., Diplomarbeit, Clausthal 1956, ausgeführt im Laboratorium der Österr.-Amerik. Magnesit A. G., Werk Radenthein.
18. Lanser, P., und N. Skalla Radex-Rundschau 1953, S. 40—43.
19. Österr. Pat.-Nr. 174858, Österr.-Amerik. Magnesit A. G.: P. Lanser u. N. Skalla.
Österr. Pat.-Nr. 174570, Österr.-Amerik. Magnesit A. G.: N. Skalla.
Österr. Pat.-Nr. 194306, Österr.-Amerik. Magnesit A. G.: N. Skalla u. G. Wieland
Österr. Pat.-Nr. 193784, Österr.-Amerik. Magnesit A. G.: N. Skalla u. G. Wieland.
20. Steinhoff, E., Didierwerke A. G., Wiesbaden.
21. Steinhoff, E., Sammelheft 5 der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft 1958, Seite 34—42.
22. Zahorka, H., Radex-Rundschau 1958, Seite 154.
23. Ford, W. F., Trans. Brit. Ceram. Soc. 56 (1957), S. 309—330.
24. Baumgart, W., Glastechn. Ber. 33 (1960), S. 165—168.

Das Viskositätsverhalten binärer Kaliumsilikatgläser

Von E. Eipeltaufer, Wien, und A. More, Radenthein*)

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien

(Das Viskositätsverhalten als Ausdruck der strukturellen Vorgänge in Flüssigkeiten; Glas entsteht aus unterkühlter Schmelzflüssigkeit; Theorien des Glaszustandes und spezielle Betrachtung der Alkalisilikatgläser; Experimentelle Untersuchung des glasigen Systems $K_2O - SiO_2$ und Auswertung nach der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung; die Verbindung $K_2O \cdot 3SiO_2$ wird vermutet.)

(The behaviour of viscosity as indication of the structural process in liquids; glasses are formed from undercooled fusion liquids; theories of the glassy state and particular study of the alkali silicate glasses; experimental examination of the glassy system $K_2O - SiO_2$ and evaluation of the results following the Vogel-Tammann-Fulcher equation; authors suppose the compound $K_2O \cdot 3SiO_2$.)

(Le comportement de la viscosité exprimant le processus structurelle dans les liquides; le verre se forme des liquides surfondus; les théories de l'état du verre et considérations particulières des verres de silicate-alcalin; les recherches expérimentales du système vitreux $K_2O - SiO_2$ et l'interprétation suivant l'équation Vogel-Tammann-Fulcher; on admet la combinaison $K_2O \cdot 3SiO_2$.)

Trotz der äußerst umfangreichen Arbeiten zur Aufklärung des Glaszustandes hat sich, wie die Vielfalt der Theorien beweist, noch keine endgültige, allen experimentellen Ergebnissen gerecht werdende Vorstellung vom inneren Aufbau der Gläser durchsetzen können.

Eine der wichtigsten Methoden zur Ermittlung des inneren Aufbaues der Gläser ist die Messung der Viskosität. Die Viskosität ist als ein stoffbedingter Faktor definiert, der die Kraftübertragung festlegt, wenn eine Fläche F sich relativ zu einer anderen parallelen Fläche F bei einem gegebenen Geschwindigkeitsgefälle dv/dx bewegt.

$$P = \eta \cdot dv/dx \cdot F$$

η ist ein Reibungskoeffizient, auf Flüssigkeiten übertragen, also ein Koeffizient der Reibung der Flüssigkeitsteilchen aneinander.

Die Größe dieses Koeffizienten wird daher von der Form, Größe, Anordnung und den Anziehungskräften der Flüssigkeitsmoleküle abhängig sein. Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Flüssigkeiten sind Glasschmelzen. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, so erhält man Aufschluß darüber, inwieweit die Anordnung von Molekülen bei einer Temperaturerhöhung erhalten bleibt bzw. die Kraftwirkungen der Flüssigkeitsmoleküle aufeinander mit der Temperatur sich ändern.

Aufbaumäßig haben Flüssigkeiten und Gläser vieles gemeinsam, insbesondere hinsichtlich einer gewissen, jeweils nur einige benachbarte Moleküle umfassenden Ordnung (Nahordnung), hervorgerufen durch die Anziehungskräfte und die Eigengestalt der Moleküle. Bei niedrigviskosen Flüssigkeiten halten diese Ordnungszustände nur Bruchteile von Sekunden an — infolge der Wärmebewegung erfolgen etwa 10^{12} Temperaturstöße pro Sekunde (1) — bilden sich aber sofort durch Neugruppierung anderer Moleküle wieder aus. In hochviskosen Flüssigkeiten, z. B. in Glas-

schmelzen, bestehen diese Nahordnungszustände auch, die Geschwindigkeit der Platzwechselvorgänge ist jedoch infolge der großen Moleküle äußerst klein, so daß sie leicht unterkühlbar und als Glas zu erhalten sind. Über die Struktur der Gläser wurden mehrere Theorien aufgestellt. Hervorzuheben sind die Netzwerktheorie von Zachariasen und die Kristallittheorie von A. A. Lebedew.

Die Netzwerktheorie (2) (3)

Diese Theorie wurde von Zachariasen aufgestellt. Er nimmt an, daß das Glas wie der entsprechende kristalline Körper aus einem kontinuierlichen räumlichen Netzwerk von SiO_4 -Tetraedern besteht, in dessen Lücken Atome bzw. Atomgruppen eingelagert sind. Die Struktur des Glases unterscheidet sich nach dieser Theorie von der Struktur der kristallisierten Silikate dadurch, daß sie im Gegensatz zum regelmäßig aufgebauten Kristallnetz, aus Strukturelementen besteht, welche sich zwar wiederholen, aber keine Regelmäßigkeit in der Anordnung zeigen.

Die Struktur des Quarzglases wird z. B. ebenso wie die Struktur des kristallinen Quarzes aus SiO_4 -Tetraedern gebildet. Während aber im Kristallnetz jedes Tetraeder sich in einer gesetzmäßigen Lage zu einem beliebigen anderen Tetraeder befindet, ist im Quarzglas nur hinsichtlich der am nächsten gelegenen Tetraeder eine gewisse Regelmäßigkeit zu verzeichnen.

Diese Art der Vernetzung ist mit allen im Glas vorkommenden Oxyden möglich, wobei neu eingeführte Ionen, z. B. Na^+ , Pb^{++} , Mg^{++} , die Struktur dadurch verändern, daß sie sich in die vorhandene Koordination einschleiben und lockernde Trennstellen erzeugen.

Die Kristallittheorie

A. A. Lebedew geht von der Struktur der das entsprechende Zustandsdiagramm aufbauenden kristallinen Silikate aus. Im Glas ist die Struktur der kristallinen Silikate in kleinen Bereichen (Kristallite)

*) Diese Arbeit ist der erste Teil eines Auszuges der Dissertation von A. More.

noch erhalten, jedoch stark deformiert. Diese Kristallite lassen sich weder mit sichtbarem, noch mit ultraviolettem Licht sichtbar machen.

Diese Theorie verlangt nun, daß im Glas bereits vor dem Entglasen die Struktur der daraus entstehenden kristallisierten Silikate vorgebildet ist (Nachweis durch Röntgenanalyse), daß ferner feste, nicht mischbare Phasen im Glas vorhanden sind, sofern dies im Zustandsdiagramm bei der entsprechenden Zusammensetzung gegeben ist. Der Nachweis dafür wurde durch Ultrarotreflexions- und Ultrarotabsorptionsspektralanalyse, Auslaugungsversuche, Leitfähigkeitsmessungen und elektronenmikroskopische Untersuchungen an Modellgläsern erbracht (3) (4).

Die Größe dieser Kristallite läßt sich auf Grund von Elektronenbeugungs- und Röntgenstrukturanalysen auf 2—4 Elementarzellen abschätzen.

Wie man aus obigen Darlegungen ersieht, stimmen beide Theorien des Glaszustandes hinsichtlich einer gewissen Nahordnung der Struktureinheiten überein. Der Unterschied zwischen beiden Theorien besteht darin, daß Zachariasen sich das Glas aus einem räumlichen Strukturnetz, A. A. Lebedew jedoch aus konkreten Molekülen aufgebaut vorstellt.

Es erhebt sich die Frage, welche der beiden Theorien sich zur Erklärung der Strukturbesonderheiten der Alkalisilikatgläser als brauchbar erweist.

Tabelle 1

Glas Nr.	1 log η	2 log η	3 log η	4 log η	5 log η	6 log η	7 log η	8 log η	9 log η
1350 °C	2,88	2,78	2,68	—	2,66	2,63	2,62	2,67	2,60
1300 °C	3,07	2,97	2,87	2,84	2,85	2,82	2,81	2,84	2,79
1200 °C	3,49	3,39	3,29	3,23	3,26	3,23	3,22	3,23	3,18
1100 °C	3,98	3,88	3,78	3,67	3,75	3,73	3,72	3,72	3,64
1000 °C	4,59	4,48	4,38	4,27	4,35	4,33	4,32	4,31	4,23
950 °C	—	—	—	—	—	—	—	—	—
% K ₂ O	22,5	24,9	26,8	27,6	28,7	29,8	29,7	30,0	30,5
	10 log η	11 log η	12 log η	13 log η	14 log η	15 log η	16 log η	17 log η	18 log η
1350 °C	2,51	2,50	2,45	2,34	2,33	2,32	2,21	2,14	2,09
1300 °C	2,70	2,69	2,63	2,52	2,51	2,51	2,40	2,34	2,28
1200 °C	3,13	3,11	3,04	2,96	2,92	2,91	2,84	2,79	2,75
1100 °C	3,63	3,60	3,52	3,47	3,40	3,38	3,33	3,32	3,27
1000 °C	4,27	4,21	4,14	4,11	4,00	3,95	3,95	3,98	3,91
950 °C	4,61	4,55	4,51	4,49	—	—	—	—	4,28
% K ₂ O	31,5	33,0	34,0	36,8	37,5	38,6	40,4	41,6	42,5
	19 log η	20 log η	21 log η	22 log η	23 log η	24 log η	25 log η	26 log η	27 log η
1350 °C	2,09	2,03	1,96	1,90	1,94	1,87	—	—	—
1300 °C	2,27	2,22	2,16	2,11	2,14	2,07	—	1,80	—
1200 °C	2,71	2,67	2,58	2,57	2,57	2,51	2,31	2,22	1,54
1100 °C	3,24	3,20	3,09	3,10	3,06	3,03	2,83	2,72	2,08
1000 °C	3,89	3,85	3,73	3,75	3,66	3,67	3,48	3,35	2,72
950 °C	4,28	4,22	—	4,14	4,02	4,06	3,86	3,73	3,07
% K ₂ O	42,7	43,4	43,9	44,5	45,1	45,9	48,1	49,2	52,6

Betrachten wir vorerst die Vorgänge, welche sich beim Schmelzen einer Verbindung abspielen. Wenn die Schwingungen um die Gitterplätze der kristallisierten Verbindung stärker werden als die Bindungskräfte, welche die Bausteine (z. B. Ionen, Moleküle) in ihrer Lage festhalten, so führt dies zum Zusammenbruch des Kristallgitters und somit zum Schmelzen der Verbindung. Bei Anwesenheit hochmolekularer Anionenkomplexe ist es auf Grund ihrer geringen Beweglichkeit gar nicht möglich, daß ein Zustand fast völliger Unordnung auftritt, wie er in Schmelzen einfacher Salze (z. B. Kochsalz) noch weitgehend verwirklicht ist. Das Kristallgitter bricht wohl zusammen, trotzdem hindert einerseits die Größe des Anions und andererseits die elektrostatische Anziehung der negativ geladenen Stellen am Anion die freie Beweglichkeit der Kationen. Es kommt also nur zu einer stark behinderten Bewegung der Anionenkomplexe zueinander in Richtung der räumlich bequemsten und elektrostatisch günstigsten Anordnung, nicht jedoch zu einem Zustand völliger Unordnung, wie es einem ideal isotropen Körper auch bezüglich kleinster Bereiche entsprechen würde. Man kommt daher zwangsläufig zu der Vorstellung einer gewissen Nahordnung, welche sowohl in der Kristallit- als auch in der Netzwerktheorie auf Grund von Röntgenbeugungsaufnahmen vertreten wird.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß der hierbei erreichte Zustand einen echten Gleichgewichtszustand darstellt, welcher sich auch dann einstellt, wenn man z. B. ein Gemenge von Alkalikarbonat und Kieselsäure niederschmilzt und ausläutern läßt.

Zur Klärung der oben erwähnten Frage jedoch, ob beim viskosen Fließen der Alkali- bzw. Erdalkalisilikatgläser konkrete Silikatmoleküle bzw. Aggregate derselben die Fließeinheit darstellen oder ob aber ein räumliches Strukturnetz von SiO_4 -Tetraedern, zwischen denen die Alkaliionen z. B. an Trenn- und Lockerstellen eingelagert sind, allmählich in kleinere Stücke bricht, wobei die Wahrscheinlichkeit konkreter Trennstellen allein statistischen Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, haben schon zahlreiche Forscher Beiträge geleistet.

Sehr aufschlußreich waren die Viskositätsmessungen an Alkalisilikatgläsern und reinem Quarzglas von E. Jenckel (5) nach der Fadenziehmethode und Viskositätsmessungen mit einem Rotationsviskosimeter aus Wolfram von J. O'M Bockris und Mitarbeitern (6) (7) an Quarzglas bis 2050°C und Alkali- bzw. Erdalkalisilikatgläsern bis zu etwa 1800°C .

E. Jenckel bestimmte die Transformationspunkte und fand z. B. bei Natriumsilikatgläsern, daß die Transformationstemperatur von 1100°C — 1200°C bei Quarzglas sehr schnell bei 10 Mol % Na_2O auf etwa 600°C abfällt, im Gebiet zwischen 10 und 15 Mol % Na_2O sich auf etwa 500°C erniedrigt und von da an nur noch langsam auf etwa 420°C fällt.

Bockris und Mitarbeiter fanden, daß die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß, die aus der Steilheit der Viskositäts-Temperaturkurven durch lineares Interpolieren ermittelt wurde, vom Wert 134 kcal für geschmolzenes SiO_2 auf etwa 25—60

kcal bei 10 Mol % Alkalioxyd bzw. 20 Mol % Erdalkalioxyd absinkt und die Veränderung dieser Aktivierungsenergie in einem weiten Zusammensetzungsbereich klein ist.

Aus diesen experimentellen Ergebnissen ergibt sich die Erkenntnis, daß bei den Alkalisilikatgläsern ab etwa 10 Mol % Alkalioxyd ein anderer Fließmechanismus vorliegen muß. Während beim reinen SiO_2 eine Aufspaltung der Si-O-Bindungen erfolgt, kommt bei den alkalireichen Gläsern ab etwa 10 Mol % das viskose Fließen dadurch zustande, daß schon vorhandene, konkrete Moleküle bei Zunahme ihres gegenseitigen Abstandes aneinander vorbeigleiten können, ohne daß es generell zum Bruch der Bindungen zwischen den Silikattetraedern kommt. Die Si-O-Bindungen werden jedenfalls nur im verschwindenden Maße brechen.

Aus all diesen Überlegungen kann man also entnehmen, daß die Zachariasen'sche Vorstellung nur Gültigkeit für die Struktur von Quarzglas hat, die Struktur der alkalireicheren Alkalisilikatgläser (etwa ab 10 Mol % Na_2O) beschreibt dagegen die Lebedew'sche Theorie in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Es ist nun nicht bekannt, wie weit die Molekülgröße den absoluten Wert der Viskosität bestimmt. Man kann nur allgemein sagen, daß mit größerem Molekulargewicht die Werte der Viskosität zunehmen. Andererseits ist anzunehmen, daß — entsprechend dem Existenzbereich einer Verbindung im Schmelzpunktdiagramm — auch im geschmolzenen Zustand ein besonderer Ordnungszustand besteht. Dieser höhere Ordnungszustand bedingt dann eine geringere Viskosität, also ein Minimum in den Viskositätsisothermen der entsprechenden Systeme. Solche Knickpunkte in Kurven, die bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung angeben, an Stellen, welche bestimmten stabilen kristallinen Verbindungen entsprechen, lassen sich nur durch eine molekulare Anschauung des Glaszustandes befriedigend erklären.

Da das Erkennen dieser Effekte zumeist an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Prüfmethode liegt, ist es verständlich, daß sie von vielen Forschern nicht gefunden wurden und daher eine Diskrepanz in den Forschungsergebnissen erzielt wurde.

Im Anschluß an die Viskositätsmessungen im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, welche E. Eipeltauer und G. Jangg (8) durchgeführt haben und welche die Ergebnisse von Preston und Turner entgegen den Untersuchungen von Heidtkamp und Endell bestätigen konnten, wurde nun das System $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ durchgemessen. Das System $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ wurde schon dreimal viskosimetrisch untersucht, und zwar von Endell und Hellbrügge (9), ferner von L. Shartsis, S. Spinner, W. Capps (10) und zuletzt von J. O'M. Bockris und J. D. Kitchener (7), wobei jedoch keine Unstetigkeitsstellen in den Viskositätsisothermen festgestellt wurden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, durch genaue und dichtere Messungen und unter Anwendung der aus der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung

für den Temperaturverlauf der Viskosität der Gläser errechenbaren Konstanten, die Verhältnisse bei diesem System zu überprüfen.

Beschreibung der Versuchsmethodik und der Apparatur

Es wurden reine Kaliumsilikatgläser mit 22—53 % Kaliumoxyd geschmolzen und die Viskosität zwischen 850 und 1480 °C gemessen. Die Messung der Viskosität erfolgte mit Hilfe eines Kugelziehviskosimeters nach Hänlein. Das Kugelziehviskosimeter gestattet Viskositäten zu messen, indem eine Kugel mit bekannter Kraft eine bestimmte Weglänge durch die zu untersuchende Flüssigkeit oder Schmelze gezogen wird. Die Kraft, mit der gezogen wird, wird durch Auflegen von Gewichten auf eine vorher genau austarierte Waage festgelegt. Gemessen wird die Zeit, die der Zeiger der Waage zwischen zwei Marken auf der Skala der Waage benötigt. (Siehe Abb. 1.)

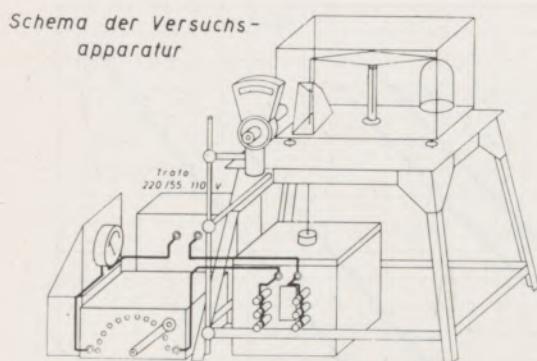


Abb. 1

Schema der Versuchsanordnung

Da dieses Viskosimeter keine absoluten Werte liefert, muß man es eichen. Die Eichung wurde hier mit Kunsthonig vorgenommen, mit welchem sich leicht Viskositäten erreichen lassen, welche den gemessenen Viskositäten der Gläser entsprechen. Die Viskosität des Kunsthonigs wurde vorher durch Fallversuche von Stahlkugeln in einem hohen, weiten Zylinder nach der Stoke'schen Gleichung bestimmt.

Die Eichung der Apparatur erfolgte nach der Beziehung:

$$\eta = g \cdot t \cdot f$$

η = Viskosität in Poise, g = Beladung in Gramm,
 t = Ziehzeit zwischen den Eichmarken in Sekunden,
 f = Apparatekonstante = 29,6.

Sehr wichtig ist die Ermittlung der optimalen Abmessungen der Platinkugel, des Stiels und des Platintiegels. Unter Berücksichtigung einer optimal erschmelzbaren Glasmenge, genügend großen Abstand der Platinkugel von der Glasoberfläche und vom Tiegelboden, einem günstigsten Verhältnis zwi-

schen Kugeldurchmesser und Tiegeldurchmesser, eines genügend großen Kugelgewichtes, damit die Kugel bei den zähflüssigen Schmelzen noch in brauchbaren Zeiten absinkt, sowie der günstigsten Stieldicke, wurden die in Abb. 2 ersichtlichen Abmessungen (Angaben in mm) gewählt.

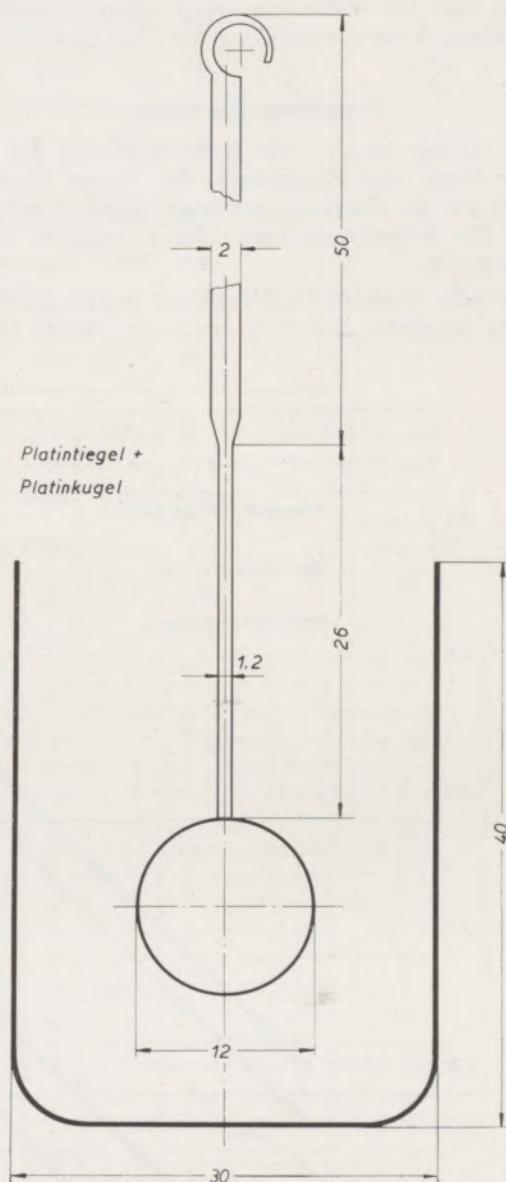


Abb. 2

Die Maße der Geräte aus Pt-Au-Legierung

Die Geräte bestehen aus einer Platinlegierung mit 5 % Gold, welche eine auffallend geringe Benetzung durch Silikatgläser, ferner bei 1000 °C eine etwa doppelt so hohe Zugfestigkeit, sowie eine weit größere chemische Beständigkeit als Legierungen aus Platin mit 1 % Iridium, aufweist.

Die Waage war eine hochempfindliche analytische Waage mit weit ausladendem Waagebalken.

Als Ofen wurde ein selbstgebauter Silitstabofen verwendet, welcher Schmelztemperaturen bis zu 1480 °C erreichen ließ.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Glühfadenpyrometers der Firma Hartmann und Braun. Der bei der Temperaturmessung verwendete Spiegel veränderte die Temperaturmeßwerte um weniger als 5 °C, was daher für vergleichende Versuche ohne Belang war. Die durch diese beschriebene Anordnung erreichbare Relativgenauigkeit der Messungen lag bei etwa $\pm 3\%$.

Herstellung der Gläser

Die Gläser wurden aus Kaliumkarbonat p.a. der Firma Merk und Kieselsäure der Firma Degussa, welche aus der Gasphase gewonnen wurde, erschmolzen. Die Verunreinigungen der Kieselsäure lagen unter 0,1 %.

Die sehr voluminöse Kieselsäure wurde in einem großen Standglas auf einer speziellen Waage (2 kg

Tragfähigkeit, Wägegenauigkeit 10 mg) gewogen und das Kaliumkarbonat entsprechend der gewünschten Glaszusammensetzung danach berechnet.

Kaliumkarbonat wurde in destilliertem Wasser aufgelöst und mit der Kieselsäure zu einer krümeligen Masse verrührt. Nach dem Trocknen der Mischungen im Trockenschrank und Verglühen am Brenner, konnten sie in einer Platinschale im elektrischen Muffelofen bei 1050 bzw. im gasbeheizten Danubiaofen bei etwa 1200 bis 1300 °C vorgeschmolzen werden. Das Rohglas wurde aus der Platinschale herausgebrochen und nun im Tiegel, in welchem die späteren Messungen ausgeführt wurden, in einem kleinen elektrischen Einschmelzofen neuerlich zum Schmelzen gebracht. Darauf wurde die Viskosimeterkugel samt Aufhängung eingesetzt. Nach dem teilweisen Abkühlen konnte der Tiegel an der Kugelaufhängung herausgehoben und in den auf etwa 1000 °C vorgewärmten Silitstabofen übergeführt werden. Die Gläser wurden je nach ihrer Zusammensetzung und dementsprechend

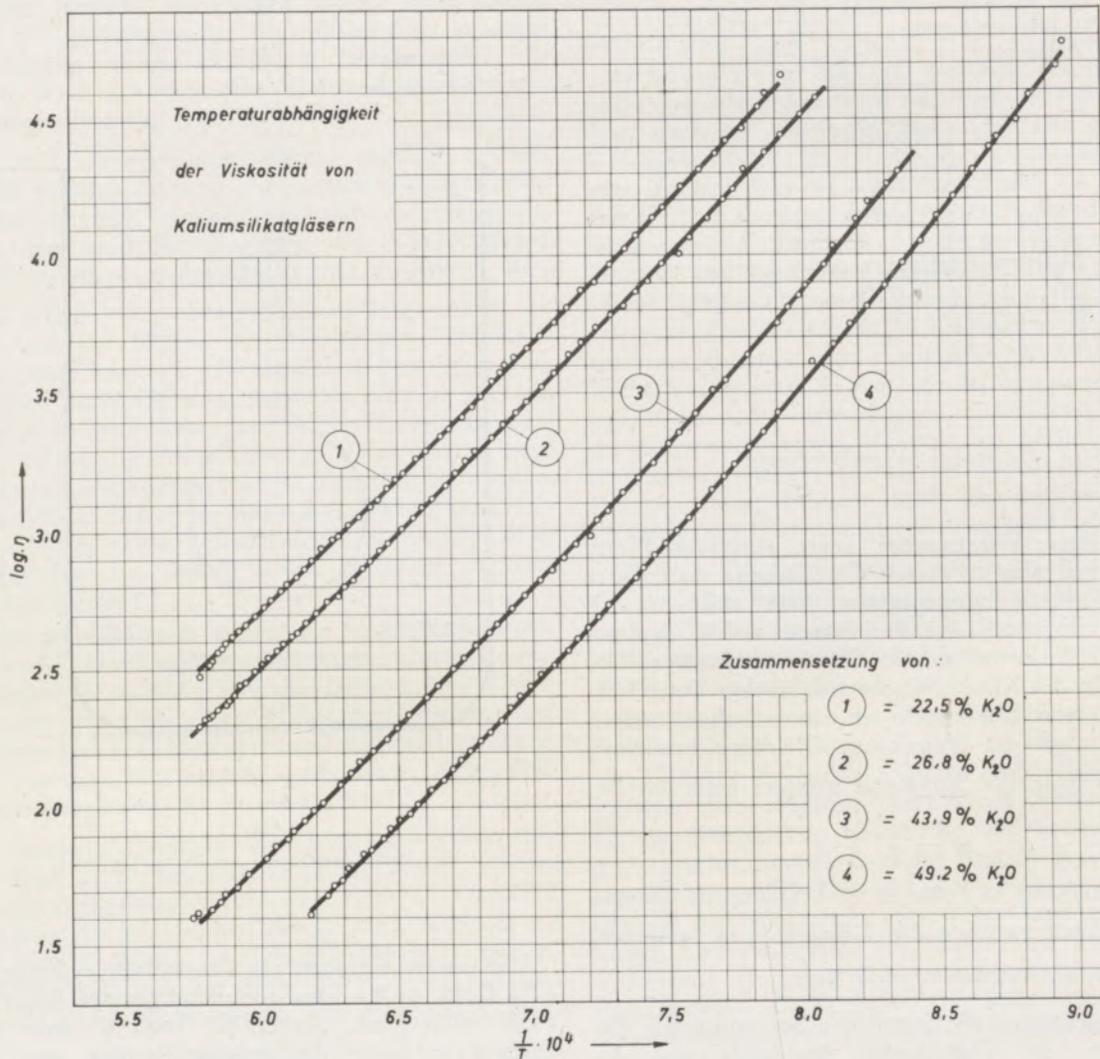


Abb. 3

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität verschiedener Kaliumsilikatgläser

Tabelle 2

Glas Nr.	1	2	3	5	6	7	8	9
b	6760	6680	6990	5790	6290	6060	6060	6180
To	256	268	240	341	295	314	295	285
a	-2,07	-2,18	-2,38	-1,85	-2,12	-2,02	-1,90	-2,06
% K ₂ O	22,5	24,9	26,8	28,7	29,8	29,7	30,0	30,5

Glas Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17
b	6600	6910	5140	5470	5830	5990	6660	6660
To	257	240	402	355	330	300	276	314
a	-2,41	-2,49	-1,76	-2,11	-2,19	-2,20	-2,75	-3,00
% K ₂ O	31,5	33,0	34,0	36,8	37,5	38,6	40,4	41,6

Glas Nr.	18	19	21	22	23	24	25
b	6600	6080	4820	5760	6200	7160	7120
To	314	346	442	384	325	341	257
a	-3,00	-2,67	-2,09	-2,74	-2,65	-2,89	-3,55
% K ₂ O	42,5	42,7	43,9	44,5	45,1	45,9	48,1

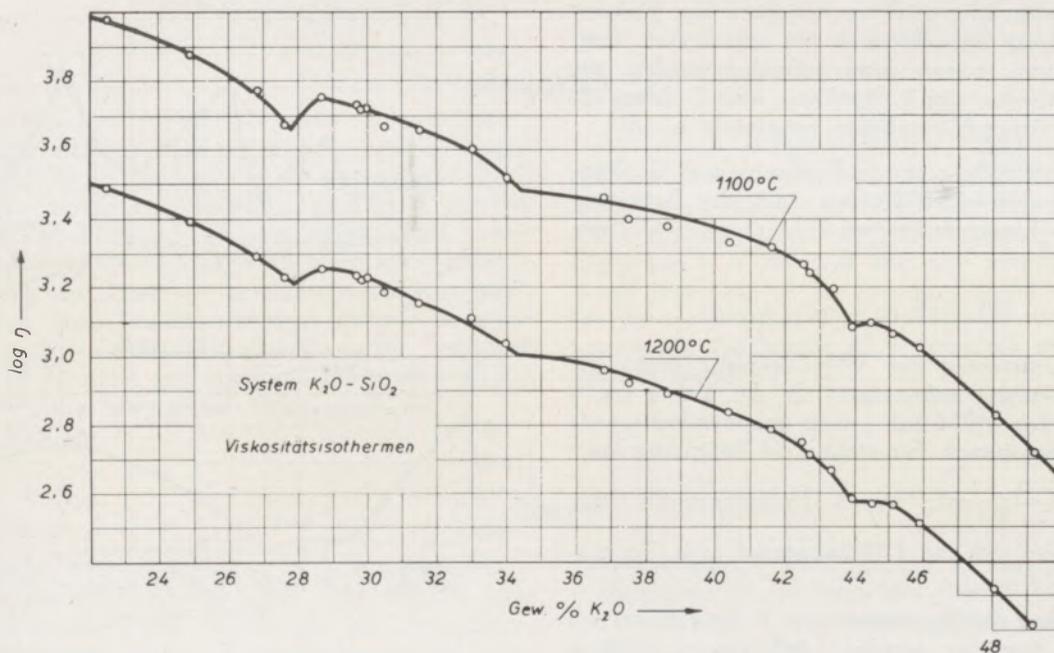


Abb. 4

Verlauf der Viskositätsisothermen von Kaliumsilikatgläsern in Abhängigkeit vom K₂O-Gehalt

verschiedener Viskosität über Nacht zwischen 1150 und 1350 °C geläutert. Sie waren fast immer vollkommen farblos und zeigten nach der Messung keine Rekrystallisation.

Durchführung der Versuche

Nach dem Läutern der Gläser wurde die Austarierung der Platinkugel in der Schmelze vorgenommen und der Ofen mit einer Geschwindigkeit von 10 °C pro 2 Minuten entsprechend 300 °C pro Stunde abkühlen gelassen, wobei jeweils nach 2 Minuten eine Messung vorgenommen wurde (insgesamt etwa 50 Meßpunkte). Die Messungen wurden gemäß dem Meßbereich des Kugelziehviskosimeters (10 bis etwa 40.000 Poise) von 1480 °C bis zu Temperaturen von 900 bis 800 °C fortgesetzt.

Die Versuchsergebnisse

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wurde der Logarithmus der Viskosität in Poise ($\log \eta$) gegen den Reziprokwert der absoluten Temperatur ($1/T$) aufgetragen. Hierbei zeigt sich (Abb. 3):

1. Eine leichte, stetige Krümmung der Kurven gegen die Werte der höheren Viskosität, d. h. mit abnehmender Temperatur nimmt die Viskosität stärker zu, als es einer logarithmischen Funktion, bezogen auf den absoluten Nullpunkt, entspricht.
2. Die Viskositätsisothermen der Kaliumsilikatgläser (Abb. 4) zeigen bei den Verbindungen entsprechenden Zusammensetzungen leichte, jedoch eindeutige Minima, die bisher in der Literatur nicht beschrieben sind (7) (9) (10).
3. Eine Dissoziation der Kaliumsilikatgläser, also eine plötzliche stärkere Abnahme der Viskosität dieser Glasschmelzen bei sehr hohen Temperaturen, konnte nicht gefunden werden, wie sie teilweise von E. Eipeltauer und G. Jangg (8) bei Natriumsilikatgläsern festgestellt wurden.

Analog zur Arbeit von E. Eipeltauer und G. Jangg wurden die $\log \eta - 1/T$ -Kurven nach der Beziehung von Vogel-Tammann-Fulcher (11) (12) (13)^{*} ausgewertet

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - T_0}$$

und die Konstanten der VTF-Gleichung gegen die Zusammensetzung aufgetragen. In der Kurve $\log \eta - 1/T$ werden willkürlich 3 weit auseinanderliegende Punkte angenommen, für welche die Beziehung $\log \eta = a + \frac{b}{T - T_0}$ gilt. Aus 3 Gleichungen für diese Punkte lassen sich die 3 Unbekannten a, b, T_0 ausrechnen.

Es konnten die Ergebnisse von E. Eipeltauer und G. Jangg bestätigt werden, daß an solchen Stellen, wo sich Verbindungen be-

finden, scharfe Maxima von a und T_0 und Minima von b auftreten.

Die Verbindung $K_2O \cdot 3SiO_2$

Es konnten an den Stellen $K_2O \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot 3SiO_2$ und $K_2O \cdot 2SiO_2$ Minima von b und Maxima von a und T_0 sowie Minima in den Viskositätsisothermen festgestellt werden. Die Zusammensetzungen $K_2O \cdot 4SiO_2$ und $K_2O \cdot 2SiO_2$ entsprechen den im Schmelzdiagramm von Kracek eingezeichneten Verbindungen, nicht jedoch die Verbindung $K_2O \cdot 3SiO_2$. Es wird vermutet, daß diese Verbindung im Schmelzdiagramm K_2O-SiO_2 infolge inkongruenten Schmelzens übersehen worden ist. Immerhin beträgt die Viskosität bei der der Verbindungsbildung entsprechenden Temperatur (etwa 850 °C, Abb. 5) etwa $10^{5.4}$ Poise und es kann infolge der hohen Viskosität unter Umständen der leichte Knick, welcher durch das inkongruente Schmelzen der Verbindung $K_2O \cdot 3SiO_2$ bewirkt wird, gar nicht gefunden werden.

Der Viskositäts-Temperaturverlauf, welchen die VTF-Gleichung beschreibt, ändert sich im Existenz-

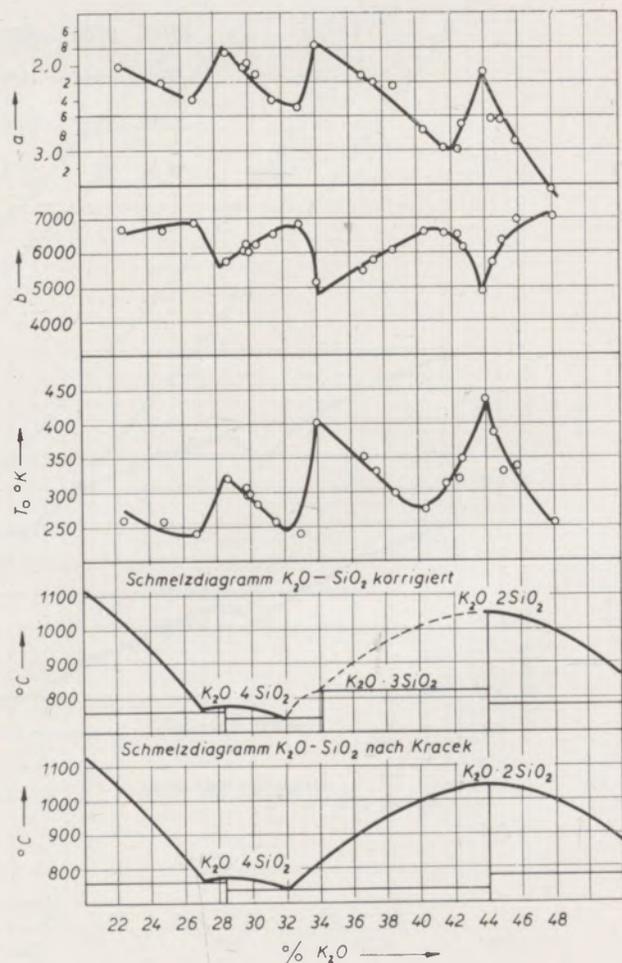


Abb. 5

Abhängigkeit der a-, b- und T_0 -Werte vom K_2O -Gehalt der Gläser

Ursprüngliches und korrigiertes Schmelzdiagramm K_2O-SiO_2

^{*}) In der Folge nur noch VTF-Gleichung genannt.

bereich einer Verbindung jedoch in einer ganz bestimmten Art, was in den Konstanten a , b und T_0 zum Ausdruck kommt.

Es sei erwähnt, daß die Resultate aus den Viskositätsisothermen und den Konstanten der VTF-Gleichung voneinander unabhängig sind, da das eine Mal die Änderung der Viskosität mit der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur, das andere Mal die Änderung des Viskositäts-Temperaturverhaltens mit der Zusammensetzung zur Auswertung herangezogen wird.

E. Eipeltauer und G. Jangg konnten in ihrer Arbeit über den Viskositätsverlauf im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ an der Stelle $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ebenfalls ein Minimum von b und Maxima von a und T_0 feststellen. Sie vermuteten an dieser Stelle eine inkongruent schmelzende Verbindung. Inzwischen konnte diese Verbindung von P. P. Budnikov (14) im kristallisierten Zustand dargestellt und ihre optischen Daten gemessen

werden. Im System $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ konnte allerdings die Verbindung $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ in den Viskositätsthermen zum Unterschied von den Zusammensetzungen $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ nur andeutungsweise gefunden werden, was wohl zum großen Teil darauf zurückzuführen ist, daß bei den Kaliumsilikatgläsern eine, gegenüber den Natriumsilikatgläsern, fast um eine Zehnerpotenz höhere Viskosität vorliegt. Durch die hohe Viskosität der Kaliumsilikatgläser werden nämlich die Effekte, welche durch einen besonderen Ordnungszustand der Schmelze hervorgerufen werden (Minima in den Isothermen) vergleichsweise geringer. Die Auswertung des Viskositäts-Temperaturverhaltens nach der VTF-Gleichung hingegen ergibt eindeutige Minimal- und Maximalwerte. Viskositätsmessungen sind somit sehr gut geeignet, um Verbindungen in glasigen Systemen aufzufinden. Ein korrigiertes Schmelzdiagramm bringt Abb. 5, es bedarf jedoch noch weiterer stützender Untersuchungen.

Zusammenfassung

Es konnten zum erstenmal — es ist dies die vierte Arbeit, in welcher das System $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ untersucht wird — Minima in den Viskositätsisothermen bei solchen Zusammensetzungen festgestellt werden, welche Verbindungen im Schmelzdiagramm entsprechen.

Bei diesen Zusammensetzungen wurden bei der Auswertung ihres Viskositäts-Temperaturverlaufes nach der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung in Übereinstimmung mit E. Eipeltauer und G. Jangg Maximalwerte der Größe T_0 und a und Minimalwerte der Größe b dieser Gleichung gefunden.

Auf Grund dieser Auswertung nach der VTF-Gleichung war auch an der Stelle, welche der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ entspricht, ein Maximalwert für T_0 und a und ein Minimalwert für b festgestellt worden. Es wurde daraufhin die Vermutung ausgesprochen, daß diese Verbindung, welche im Schmelzdiagramm $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ nicht eingezeichnet ist, infolge inkongruenten Schmelzens übersehen wurde. Das vermutliche Aussehen eines korrigierten Schmelzdiagramms wird gezeigt.

Summary

For the first time in the present article — this is already the fourth study of the system $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ — it was possible to determine minima in the isothermes of viscosity of such compositions which correspond to compounds in the melting diagram. In evaluating the viscosity temperature gradient following the Vogel-Tammann-Fulcher equation in accordance with E. Eipeltauer and G. Jangg, maximum values of T_0 and a and minimum values of b of this equation have been found.

As a result of this evaluation following the VTF-equation, a maximum value for T_0 and a and minimum value for b was determined at the point which corresponds to the composition $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. Therefore it is believed that this compound which is not indicated in the melting diagram $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ has been omitted due to incongruent melting. The presumable appearance of a corrected melting diagram is shown.

Résumé

Dans le présent quatrième article concernant l'examen du système $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, on pouvait constater la première fois des minima dans les isothermes de viscosité à des combinaisons correspondant aux composés du diagramme de fusion. A l'évaluation de l'écoulement de température de la viscosité de ces combinaisons suivant l'équation de Vogel-

Tammann-Fulcher furent trouvé, en conformité avec E. Eipeltauer et G. Jangg des valeurs maximum de l'ordre T_0 et a et des valeurs minimum de l'ordre b de cette équation.

Par suite de cette évaluation suivant l'équation VTF on avait constaté à endroit qui correspond à la combinaison $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ une valeur maximum pour

T_0 et a et une valeur minimum pour b. On avait alors exprimé d'opinion que ce composé qui n'est pas indiqué au diagramme de fusion K_2O-SiO_2 a

été omis par suite de la mise en fusion incongruente. On montre l'aspect probable d'un diagramme de fusion rectifié.

Literaturverzeichnis

1. Kast und Stuart, *Angew. Chemie* 1940, S. 12-13.
2. Eitel, W., *Physikalische Chemie der Silikate*, 1952.
3. Jewstropjew, K. S., N. A. Toropow, *Einführung in die Silikatchemie*, 1958.
4. Vogel, W., *Silikatechnik* 10 (1959), Nr. 5, S. 241-250.
5. Jenckel, E., und A. Schrittmann, *Glastechn. Ber.* 16, S. 163 (1938).
6. Jenckel, E., *Koll. Ztschr.* 120 (1951), S. 160-177.
7. Bockris, J. O'M., und D. C. Lowe, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 226 (1954), S. 423-435.
8. Bockris, J. O'M., und J. D. Kitchener, *Trans. Farad. Soc.* 51 (1955), S. 1734-1748.
9. Eipeltauer, E., und G. Jangg, *Koll. Ztschr.* 142 (1955), S. 77-84, 143 (1955), S. 83-92.
10. Endell, K., und Hellbrügge, *Angew. Chem. Beih.* 38 (1940).
11. Shartsis, L., S. Spinner, W. Capps, *J. am. ceram. Soc.* (1952), S. 155-160.
12. Vogel, H., *Phys. Z.* 22 (1921), S. 645-646.
13. Tammann, G., W. Hesse, *Z. anorg. chem.* 156 (1926), S. 245.
14. Fulcher, G. S., *J. am. ceram. Soc.* 8 (1925), S. 339, S. 789.
15. Budnikov, P. P., und M. A. Matveev, *Doklady, Akad. Nauk SSSR* 107 (4), S. 547-550 (1956).

FÜR DEN PRAKTIKER

Zweiseitig aufhängbare Ferroclipsteine

Jeden im Betrieb stehenden Ofenbauer stellt das an Positionen umfangreiche Steinlager vor große Probleme, da der vorhandene Platz den gestellten Anforderungen meist nicht entspricht.

Im Bestreben, dem Rechnung zu tragen und die Lagerhaltung durch Verminderung der Anzahl der Steinformate zu vereinfachen, hat die Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, einen zweiseitig aufhängbaren Ferroclipstein entwickelt, welcher die bisher üblichen zwei Steinpositionen, die zum paarweisen Aufhängen für „links“ und „rechts“ erforderlich waren, durch eine einzige Position ersetzt.

Aus Abb. 1a und 1b ist die konstruktive Ausführung des Steinkopfes ersichtlich. Die Ausnehmung für den Ferrocliphaken ist durchgehend, während sich der Stahlblechbügel in der Mitte des Steines befindet. Durch diese Anordnung kann der Stein sowohl als Links- als auch als Rechtsstein verwendet werden, da der Ferrocliphaken von beiden Seiten in den Stein eingreifen kann.

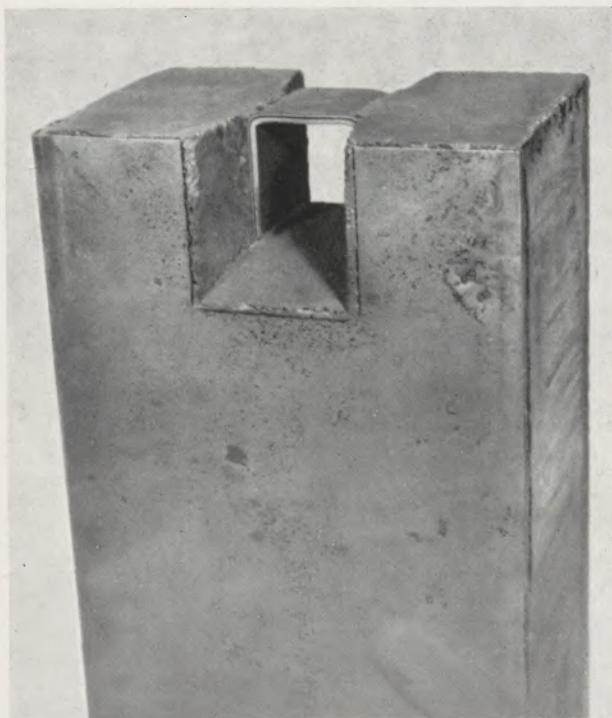


Abb. 1a

Zweiseitig aufhängbarer Ferroclipstein von der Seite gesehen

Zugversuche mit dem neuen Stein haben ergeben, daß die Aufhängeelemente der zweiseitig aufhängbaren Steine festigkeitsmäßig den einseitig aufgehängten nicht nachstehen.

Diese Neuerung umfaßt nicht nur die Tragsteine, z. B. FT2L und FT2R, sondern vor allem die Ecksteine FEA — FEH. Früher mußte jeder nicht symmetrische Stein einen Partner haben, welcher die Ausnehmung für den Ferrocliphaken auf der anderen Seite aufwies. Auf Grund dieser Neuentwicklung ist dies nicht mehr erforderlich, wodurch z. B. bei „suspended ends“-Konstruktionen bei SM-Öfen die frühere Formatzahl von 12 Positionen auf 7 vermindert wurde, was einer Verringerung der verschiedenen Positionen um fast 50 % gleichkommt.

Steine, wie z. B. F2 und FR2, die zur paarweisen Aufhängung keinen spiegelbildlichen Stein benötigen — also bei symmetrischen Formaten — werden weiterhin unverändert belassen.

In Abb. 2 ist die Trompete eines SM-Ofens (aufgehängter Schachtübergang) im Schnitt gezeigt. Dabei sind jene Positionen, welche durch diese Neuerung berührt werden, durch einen grauen Farbton gekennzeichnet und die aus dieser Vereinfachung sich ergebenden neuen Steinbezeichnungen angeführt. Dar-

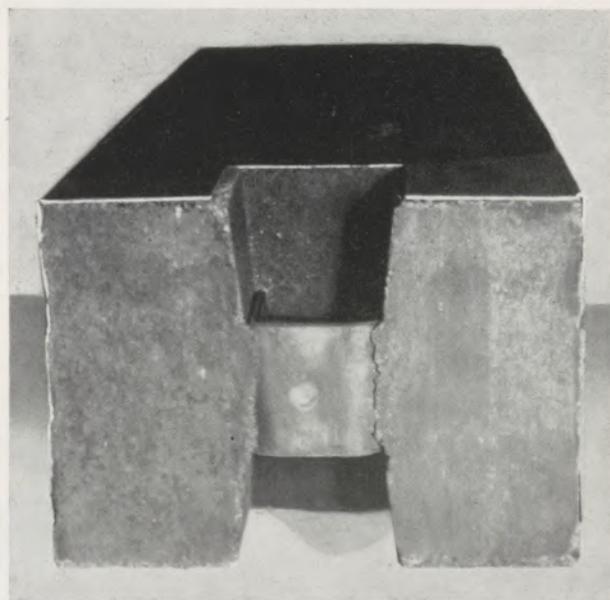


Abb. 1b

Zweiseitig aufhängbarer Ferroclipstein: Steinkopf

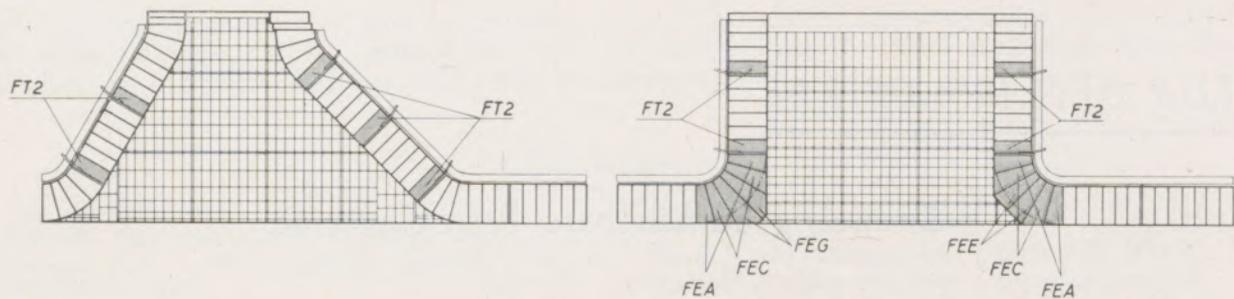


Abb. 2

Schachtübergang eines SM-Ofens; zweiseitig aufhängbare Ferroclipsteine durch grauen Farbton gekennzeichnet

aus geht hervor, daß bei den Tragsteinen die Bezeichnung L und R entfällt. Bei den Ecksteinen ergeben sich folgende Verhältnisse:

FEA	ersetzt die	Formate	FEA	und	FEB
FEC	„	„	„	„	FED
FEE	„	„	„	„	FEF
FEG	„	„	„	„	FEH

Abschließend kann gesagt werden, daß durch diese Neuentwicklung ein weiterer Schritt zur Vereinfachung der Zustellung und Lagerhaltung erzielt werden konnte.

H. Longin

424,40

RADDEX

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 5

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1960

INHALT

	Seite
Abschließender Bericht über generatorgasbeheizte 30-t-Siemens-Martin-Öfen mit Gewölbehaltbarkeiten über 2000 Schmelzen Von A. Schöberl und E. Pink, Kapfenberg	243
Über eine Chlor-Behandlung unter Druck als zweite Arbeitsstufe zur Oxydisolierung von Stählen Von D. Blazejak-Ditges, Mülheim/Ruhr	257
Ein neuer Weg zur Prüfung von losem Schleifkorn, II. Von H. Stotko, Braunschweig	262
Ein Beitrag zur Aufklärung der Unterkühlungserscheinungen von Glasschmelzen Von E. Eipeltauer, Wien, und A. More, Radenthein.	292
Kupferoxyd-Bursting an feuerfesten Magnesit- und Chrommagnesitsteinen Von F. Trojer, Radenthein	301



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.

Abschließender Bericht über generatorgasbeheizte 30-t-Siemens-Martin-Öfen mit Gewölbehaltbarkeiten über 2000 Schmelzen

Von A. Schöberl und E. Pink, Kapfenberg

(Einflußgrößen auf die Leistung; Flamme; Änderung der Generatorenbetriebsweise; Wichtigkeit geeigneter Gas- und Luftaustritts-Querschnitte für die Verbrennung; Versuch mit Gittersteinen verschiedener Qualität; Bewährung des basischen Gittersteines in der Luftkammer; Kennzahlen von sieben Ofenreisen mit Gewölbehaltbarkeiten bis 2672 Schmelzen; Vergleich der Stundenleistungen der 30-t-Siemens-Martin-Öfen mit festem Einsatz und Edelstahlprogramm gegenüber jenen aus dem Schrifttum bekannten.)

(Conditions influencing the furnace output; flame; change in the operation of the gas producer; importance of adequate gas and air-port sections for combustion; experiments with checker bricks of various qualities; good results with basic checker bricks in the air chamber; data regarding seven furnace campaigns with roof lifes up to 2672 heats; comparison of the output per hou. of 30 to open hearth furnaces with cold charge and high grade steel production in regard to open hearth furnaces such as known from literature.)

(Grandeurs d'influence sur le rendement; flamme; changement de la marche des générateurs; l'importance des sections de sortie d'air et de gaz appropriées pour la combustion; essai avec des briques d'empilage de différente qualité; épreuve de la brique basique d'empilage dans la chambre à air; valeurs caractéristiques avec des durées de voûte jusqu'à 2672 coulées; comparaisons de la production horaire des fours Martin de 30 tonnes avec charge solide et programme de fabrication d'acier spécial par rapport à celles connues de la littérature.)

Die Versorgung der Hüttenbetriebe mit Erdgas im Verlauf des Jahres 1959 erforderte aus wirtschaftlichen Gründen die Umstellung der bis dahin mit Braunkohlengeneratorgas beheizten Wärm- und Schmelzöfen auf diesen kalorisch hochwertigen Brennstoff. Dadurch wurde das Werk von der preislich ungünstigen und qualitativ zum Teil nicht erstklassigen Importkohle unabhängig und der Generatorenbetrieb mit seiner Teerwirtschaft konnte durch einfach zu wartende Reduzierstationen für Erdgas ersetzt werden.

Im Zuge dieser Entwicklung war es notwendig, die beiden mit Generatorgas beheizten 30-t-SM-Öfen im Stahlwerk der Gebr. Böhler & Co. A.G., Kapfenberg, nach Beendigung ihrer jeweiligen Ofenreise bzw. vor einer Neugitterung auf Erdgas-Öl-Beheizung umzubauen. Diese Umstellung bedeutete eine Abkehr von einem bewährten Verfahren, das durch bemerkenswerte Betriebsergebnisse belegt ist (1) (2). Nach einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus beiden Arbeiten soll abschließend über weitere Ofenreisen und Maßnahmen zur Leistungssteigerung berichtet werden.

Kennzeichnend für beide Siemens-Martin-Öfen mit 22 m² Herdfläche waren zwei Gaszüge je Ofenkopf und die in ihrer Heizfläche groß ausgelegten Kammern. Das auf Edelstahl abgestimmte Schmelzprogramm umfaßte unlegierte und legierte Qualitäten mit Kohlenstoffgehalten von 0,02 bis 1,5 % sowie legierte Stähle bis zu 1,5 % Chrom. Der feste Einsatz enthielt im Mittel 30 % Roheisen.

Aus der ersten Veröffentlichung geht die verbesserte Haltbarkeit durch Einbau des temperaturwechselbeständigen Chrom-Magnesit-Steines an Stelle des handelsüblichen Magnesitsteines in den drei Bogen der beiden Gaszüge hervor. Eine weitgehend gleichbleibende Flammenführung erhöhte die Haltbarkeit des Silika-Gewölbes von ursprünglich etwa 400 auf 600 Schmelzen. Das mit Chrom-Magnesit-Steinen ausge-

führte Gewölbe steigerte die Schmelzenzahl auf über 1000. Die gegenüber Temperatursteigerung unempfindlichen basischen Steine ermöglichten eine erhöhte Wärmebeaufschlagung und Leistungssteigerung. Die bisher aus Silika bestehenden Bauteile des Ofens, wie Stirnwände, senkrechte Gas- und Luftschächte, mußten infolge der stärkeren Beanspruchung durch basische Steine ersetzt werden. Mit so zugestellten Öfen wurden bei mehreren Ofenreisen bis über 1450 Schmelzen erzielt. Der Wärmeverbrauch je Tonne flüssigen Stahles, gemessen am Forterventil, sank bei diesen Ofenreisen von durchschnittlich $1,5 \times 10^6$ kcal bei Silika-Gewölbe auf im Mittel $1,35 \times 10^6$ kcal. Der Steinbedarf verminderte sich von 45 kg/t bei Silika-Gewölbe auf 21 kg/t, die Erzeugung stieg von etwa 10.000 t auf 34.000 t je Ofenreise an.

Durch die erhöhte Schmelztemperatur konnte die Stahlgüte verbessert werden, was allein die Verwendung des basischen Steines rechtfertigte. Die Beendigung dieser Ofenreisen war lediglich durch verstopfte Kammern bzw. die mit Flugstaub verlegten Unterzüge unter den Tragsteinen der Gitterung erzwungen, während die Gewölbestärke für die Erschmelzung von mehreren hundert Chargen ausreichend gewesen wäre.

Die zweite Veröffentlichung berichtet über Maßnahmen, die eine weitgehende Ausnützung des Gewölbes zum Ziele hatten und vornehmlich in einer Erneuerung der verstopften Gitterung nach etwa 1000 Schmelzen bestanden. Die Gitterung wurde bei Verwertung der noch brauchbaren Steine erneuert, im Oberofen die Brenner, die Hinter- und Vorderwand instandgesetzt, so daß nach einer Zwischenstellung der Ofenbetrieb wieder aufgenommen werden konnte. Diese Änderungen führten zu einer Steigerung der Ofenhaltbarkeit bis über 2000 Schmelzen. Es war jedoch erforderlich, die im Herdgewölbe verbrauchten Furchensteine nach etwa 1500 Schmelzen durch Nachsetzsteine zu verstärken. Voraussetzung für die Erreichung dieser hohen Schmelzenzahl

war eine sorgfältige Beobachtung und Überwachung aller den Schmelzvorgang bestimmenden Einflußgrößen, wie Wärmebeaufschlagung, Zug- und Druckverhältnisse, Erhaltung der Luft- und Gaszugsquerschnitte usw. Die Senkung des Wärmeverbrauches auf $1,04 \times 10^6$ kcal/t flüssigen Stahles (ohne Berücksichtigung des Teergehaltes im Generatorgas und jener Gasmengen, die durch Temperaturschwankungen in der für 200 °C berechneten Meßblende bedingt sind), des Verbrauches an feuerfesten Steinen auf 17 kg/t und die erzielten Rohstahlmengen von ungefähr 60.000 t bestätigten die Wirtschaftlichkeit dieser Maßnahmen.

Die Beendigung des mit Generatorgas geführten Siemens-Martin-Ofenbetriebes soll nun Anlaß sein, weitere Ergebnisse von sieben Ofenreisen mit über 2000 Schmelzen zusammenzufassen, wobei einige, die Leistung beeinflussende Faktoren, vor allem die Flamme, die Gaserzeugung, Änderung der Beheizungsart durch Karburierung, Versuche mit verschiedenen feuerfesten Steinen in der Gitterung usw. gestreift werden. Vom Standpunkt der Leistung war außerdem ein Vergleich unserer Öfen mit aus dem Schrifttum bekannten verschiedener Beheizungsart und Fassungsvermögens von Interesse.

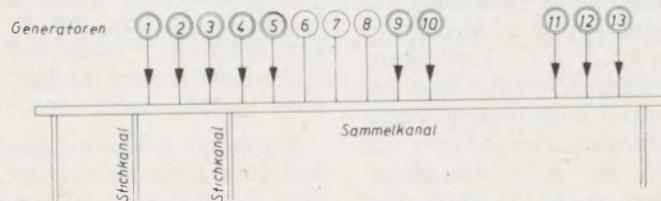
Die Flamme

Eine entscheidende Bedeutung kommt der Flamme zu (3) (4) und deren Eigenschaft, ihre Wärme durch

Strahlung auf das Schmelzgut zu übertragen. Als Träger der Leuchtkraft sind feinst verteilte Kohlenstoff-Skelette anzusprechen, die im Generatorgas durch einen Teergehalt von etwa 35 bis 50 g/Nm³ in genügendem Ausmaße angeboten werden. Die thermische Umsetzung des Teeres in der Gaskammer zu Kohlenstoff-Restskeletten erreicht ihren Bestwert bei Temperaturen von 900 bis 1000 °C. Zugleich macht sich jedoch durch den Feuchtigkeitsgehalt des Rohgases die Wassergasreaktion, die eine Oxydation der Kohlenstoffteilchen zu Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd unter Bildung von Wasserstoff bewirkt, deutlich bemerkbar, deren Ausmaß und Reaktionsgeschwindigkeit gleichfalls mit der Temperatur ansteigt und ihren Höchstwert bei 1250 °C erreicht. Dadurch tritt ein Entleuchten der Flamme und eine Verminderung der Schmelzleistung ein. Um daher die Leuchtkraft der Flamme weitgehendst zu erhalten, ist die Vorwärmung des Gases in der Gaskammer theoretisch nicht über 1000 °C zu steigern (5).

Für die bestmögliche Wärmeübertragung durch Strahlung ist die Art der Flammenentwicklung von Wichtigkeit. Eine mit hoher Geschwindigkeit und im Überschuß zugeführte Luftmenge erhöht die Verbrennungstemperatur und entleuchtet und verkürzt die Flamme; eine in ungenügender Menge mit niedriger Geschwindigkeit zugeführte Luftmenge hat dagegen ein Absinken der Verbrennungstemperatur trotz einer leuchtenden, „rauen“ Flamme zur Folge.

Schema der Generatorenanlage und Gesamtgasabnahme



Blechwalzwerk Legierungsöfen Pfann- u. Hauben- feuer	SM-Ofen 5	SM-Ofen 4 Legierungsöfen Pfann- u. Hauben- feuer		Blockwalzwerk Gasreinigung
1000 Nm ³ /h	2400 Nm ³ /h	3600 Nm ³ /h	Gesamtgasabnahme: 20.500 Nm ³ /h	13.500 Nm ³ /h
4.8 %	12.6 %	17.3 %	100 %	65.3 %

Kohle	Generator
ČSR	1, 3, 4
Karlschacht	2
Jugoslawische	5, 9, 10
Piberstein	11, 12, 13

ϕ Gaserzeugung/Generator = 2050 Nm³/h

ϕ Rostflächenbelastung/Gen. = 190 kg/m²/h

Abb. 1

Schema der Generatorenanlage und Gesamtgasabnahme

Tabelle 1

			Ausländische Kohle				Inländische Kohle			
			ČSR		Jugoslawien		Karlschacht — Trocken			Seegrabner Würfel
			Klasse I	Klasse II	Klasse I	Klasse II	Würfel 1	Nuß 1	Nuß 2	
Kohle	Heizwert: Hu	kcal/kg	5100	4490	4580	4500	4700	4690	4510	5670
	Immediat-Anal. Feuchtigkeit	Gew. %	21,70	24,60	21,40	22,70	16,70	17,50	16,00	9,00
	Asche	Gew. %	3,05	8,80	7,90	7,60	7,40	7,00	10,80	10,30
	fl. Bestandteile	Gew. %	37,60	35,90	36,10	33,80	40,20	40,10	38,70	38,30
	fixer Kohlenstoff	Gew. %	37,65	30,70	34,60	35,90	35,70	35,40	34,50	42,40
	Schwefel verbr.	Gew. %	1,02	0,75	1,30	1,12	0,15	0,16	0,15	0,62
	Schwelteer	Gew. %	12,0	11,40	9,04	9,02	9,83	9,80	9,30	11,80
Rohgas	Gasausbeute	Nm ³ /kg	2,4/2,6	1,7/1,9	2,1/2,3		2,0/2,3			3,0/3,3
	Teerausbeute am Gen.	g/Nm ³	40/50	55/65	35/40		35/45			35/40
	Teerausbeute-Forterv.	g/Nm ³	35/60		30/35		30/40			30/35
	Feuchtigkeit-Forterventil	g/Nm ³	145/150		145/150		120/130			100/110
	Schwefel-Forterventil	g/Nm ³	2,5/3,5		4/6		0,6/0,8			1,5/2,0

Die Verbrennungsverhältnisse im Ofenraum müssen daher so gelenkt werden, daß ein Optimum an Verbrennungstemperatur sowie ausreichende Strahlungseigenschaften der Flamme während des Schmelzvorganges gewährleistet bleiben, denn die Wärmeübertragung der Flamme auf das Schmelzgut ist von der vierten Potenz der absoluten Verbrennungstemperatur und ebenso von deren Strahlungsfläche, also der Flammenform, abhängig. Die Ausbildung der Flammenform wird bei bestimmter Wärmebeaufschlagung von den Querschnitten für Gas und Luft beeinflusst. Ein Hilfsmittel, welches sich für die Überwachung dieser Austrittsquerschnitte als unerlässlich erwiesen hat, besteht in den Zug- und Druckmessungen, wofür Meßstellen im Oberteil der Gitterung angebracht waren.

Durch die Ausführung der 30-t-Siemens-Martin-Öfen mit zwei Gaszügen je Ofenkopf ist ein Abstoßen der beiden Gasströme, zwischen denen sich nach unserer Anordnung die von oben einströmende Verbrennungsluft dazwischenschiebt, gegeben. Über die ganze Ofenbreite wurden dadurch gleichmäßige Verbrennungsverhältnisse bei einem gründlichen Ausbrand und optimale Verbrennungstemperaturen erreicht.

Die Bedeutung einer heizkräftigen Flamme für die Ofenleistung erforderte die Einbeziehung der Gas-erzeugung in die weiteren Betrachtungen.

Die Gaserzeugung

Die Generatorenanlage umfaßte 13 Generatoren nach System Kerpely, die außer dem Siemens-Martin-Stahlwerk noch Walz- und Schmiedebetriebe mit Gas versorgten. Abb. 1 zeigt die in Martinwerksnähe befindliche Anlage. Jeder Generator hatte einen Schachtdurchmesser von 2580 mm und eine Rostfläche von 5,36 m². Nach Erschöpfung der teerreichen Seegrabner Braunkohle mußten vorwiegend tschechische und jugoslawische Braunkohlen, sowie inländische aus dem Köflacher Revier zur Vergasung herangezogen werden. Das Generatorgas stand im Sammelkanal unter einem geregelten Druck von 60 mm WS. Aus der Gasabnahmebilanz für einen bestimmten Betriebszustand dieser Abbildung ist ersichtlich, daß beide Siemens-Martin-Öfen besonders von den in der Nähe der Stichtkanäle befindlichen Generatoren 1 und 2 beziehungsweise 3 und 4 mit Rohgas versorgt wurden. Die Güte des Gases war, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, vor allem von der Qualität der gegichteten Kohle und der Betriebsweise der Generatoren abhängig. Änderungen beeinflussten unmittelbar die Leistung des Ofens.

So bestand die Forderung, die Gasabnahme ohne Inbetriebnahme zusätzlicher Generatoren durch Steigerung der Rostflächenbelastung von ursprünglich 160 auf 210 kg/m²h zu erhöhen. Diese Maßnahme verursachte eine Verminderung der Stundenleistung von

durchschnittlich 5,1 auf 4,7 t. Der forcierte Betrieb bedingte stark schwankende Frischgastemperaturen im Forterventil von etwa 200 bis 300 °C. Dieser Temperaturunterschied innerhalb der Gichtperiode bewirkte auf Grund der spezifischen Volumsänderung Gasmengenschwankungen. Da die Meßblende für eine Rohgastemperatur von 200 °C gerechnet war und die Gasmengenzufuhr mit Hilfe des Mengenanzeigergerätes konstant gehalten wurde, ergaben sich durch die Gastemperaturschwankungen Fehlmessungen bis zu 10 %. In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Kohlendioxyd-Gehalte und der Rohgastemperaturen im Forterventil vom Vergasungszustand der Generatoren 1 und 2 zu erkennen.

Nachstehend sind die im Forterventil entnommenen Gasanalysen bei Rostflächenbelastungen von 160 (Jahresdurchschnitt) und 210 kg/m²h, die sich auf die Dauer des Versuches bezogen, angeführt.

Jahresdurchschnittswerte der Trockengaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Rostflächenbelastung ohne Berücksichtigung des Teergehaltes

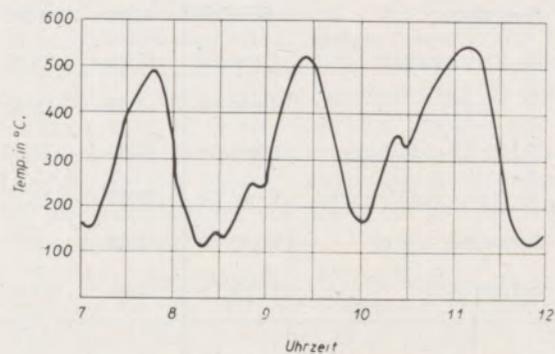
Volums-%	Volumsflächenbelastung	
	160 kg/m ² h	210 kg/m ² h
CO ₂	4,6	5,9
SKW	0,2	0,2
O ₂	0,3	0,3
CO	29,0	27,8
H ₂	14,1	14,4
CH ₄	1,9	1,9
N ₂	49,9	49,5
Summe	100,0 %	100,0 %
Heizwert H _u kcal/Nm ³	1440	1412

Die Gasanalysen weisen keine wesentlichen Schwankungen auf, hingegen waren innerhalb der Gichtperiode erhebliche Unterschiede im Teer- und Feuchtigkeitsgehalt festzustellen.

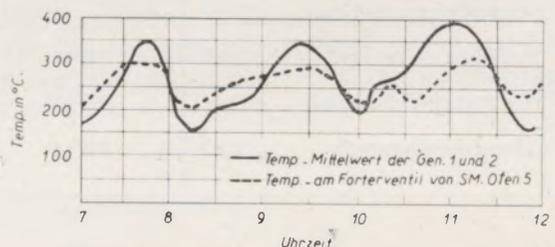
So wurden während des Gelbheizens (Dauer 35 min) Teergehalte von 43,82 g/Nm³ tr und Feuchtigkeitsgehalte von 135,08 g/Nm³ tr ermittelt und in der Blauheizperiode (Dauer 60 Minuten) ergaben sich Teergehalte von 9,43 g/Nm³ tr und Feuchtigkeitsgehalte von 64,84 g/Nm³ tr. Diese Teer- und Feuchtigkeitschwankungen erfordern einen theoretischen Luftbedarf von 1,69 für das Gelb- und von 1,34 Nm³/Nm³ Gas für das Blauheizen. Im Luftbedarf traten dadurch Schwankungen bis zu 20 % auf. Die für die Gasmengenanzeige am Ofen in einem bestimmten Verhältnis eingestellte Verbrennungsluftmenge erfährt einmal durch die Temperaturschwankungen und sodann durch Qualitätsänderungen des Rohgases eine Erhöhung des Luftüberschusses von insgesamt etwa 30 %. Dies führte zu einer Herabsetzung der Flammentemperatur und Verminderung ihrer Strahlungsintensität. Der Abfall der angeführten Stundenleistung von 5,1 auf 4,7 t war eine Folge dieser Schwankungen.

Der Leistungsrückgang durch den forcierten Generatorbetrieb wurde außerdem durch Abgasanalysen

aus den Schlackenammern während der Niederschmelzperiode überprüft. Bei Rohgastemperaturen im Forterventil von 300 bis 320 °C während des Blauheizens ergaben die in den Gas- und Luftschlackenammern entnommenen Abgasanalysen Kohlendioxydwerte von 14,7 bzw. 15,4 %, die einem Luftüberschuß von ungefähr 38 % entsprachen. Nach dem Gichten der dem Ofen nächstliegenden Generatoren 1 und 2 sank die Frischgastemperatur im Forterventil



Gastemp.-verlauf im Abzugrohr des Generators 1



Arithmetische Gastemp.-Mittelwerte im Abzugrohr der Generatoren 1 u 2, sowie die Forterventil-Frischgastemp. am SM Ofen 5

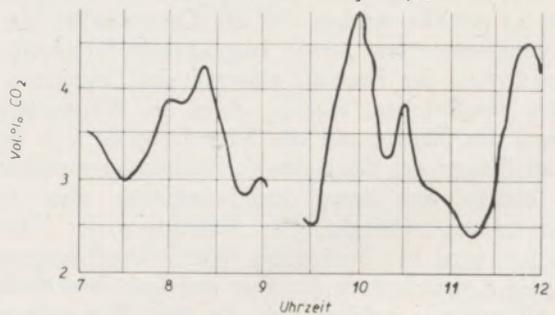


Abb. 2

Verlauf der CO₂-Gehalte im Frischgas des SM-Ofens 5

auf 220 °C. Für die gleichzeitig aus den Gas- und Luftschlackenammern festgestellten Kohlendioxydwerte von 16,6 bzw. 17,0 % betrug in diesem Falle der errechnete Luftüberschuß nur 16 %. Diese aus der verschiedenen Rostflächenbelastung sich ergebenden Schwankungen der Gastemperatur und -qualität waren betriebsmäßig nicht auszugleichen.

Um bei den Generatoren 1 und 2 ein Gas mit größerer Gleichmäßigkeit und geringeren Temperaturschwankungen herzustellen, wurde die übliche Bergigungsart, die in der Aufgabe von fünf Gichten mit je 350 kg bestand, bei der folgenden Arbeits-

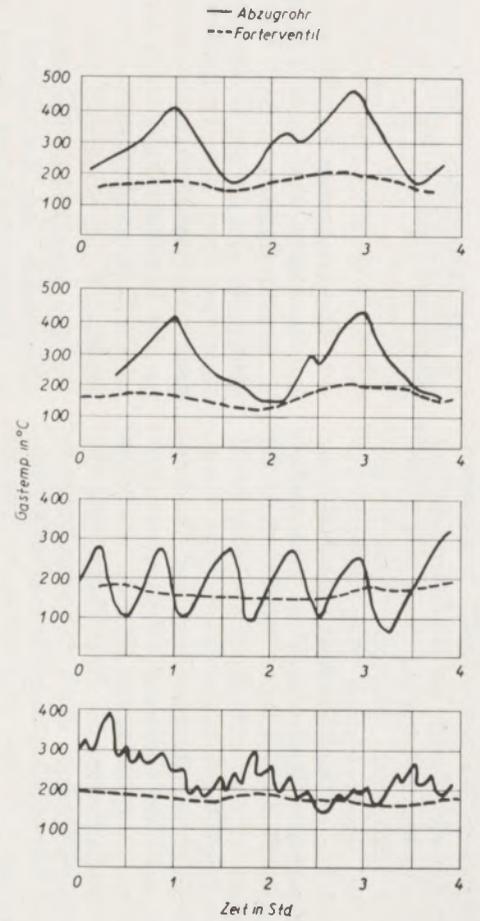
Berichtigung

Artikel A. Schöberl und E. Pink, Kapfenberg

Auf Seite 246 im Heft 5/60 ist in der Tabelle statt Volumsflächenbelastung Rostflächenbelastung einzusetzen. Beim gleichen Artikel, auf Seite 249, 2. Spalte, 2. Absatz, letzte Zeile, soll es statt Luftmengen Lufttemperaturen heißen

Tabelle 2

Betriebsverhältnisse des Generators							Rohgas am Abzugsrohr des Generators						Gastemp. am Abzugsrohr und Forterventil	
Kohle	Kohlen- gichten	Schütt- höhe	Gelbheizen		Blauheizen		Teergehalt			Gasfeuchtigkeit			th. Verbr.-Luft	
			Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Gelb- heizen	Blaue- heizen	ϕ	Gelb- heizen	Blaue- heizen	ϕ	Gelb- heizen	Blaue- heizen
Sorte	Anzahl	m	Min.	°C	Min.	°C	g/Nm ³ tr			g/Nm ³ tr			Nm ³ /Nm ³ tr	
ÖSR + Karl.	5	0,95	50	430	60	180	44,2	9,7	25	128,4	65,2	98	1,70	1,35
	1750			kg		180								
ÖSR + Karl.	5	0,90	65	430	50	160	60,9	8,5	38	140,3	64,1	105	1,78	1,32
	1750			kg		180								
Unterwinddruck: Gelbheizen = 80 mm WS Blauheizen = 180 mm WS														
ÖSR	3	1,80	22	270	33	80	47,8	28,5	36	155,4	96,3	120	1,73	1,54
	1000			kg		80								
ÖSR	1	1,65	8,3	220	5,1	160	44,2	34,4	40	146,4	118,5	137	1,69	1,59
	350			kg		150								



weise auf drei ermäßigt und in weiterer Folge nur auf eine Gicht je Beschickung beschränkt. Diese Änderungen führten zu den in der Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnissen. Daraus ist abzuleiten, daß mit Abnahme der Gichtenzahl je Beschickung in der Gasqualität und -temperatur geringere Schwankungen auftraten. Die Stundenleistung stieg dadurch von etwa 4,7 auf 5 t an, weil durch die gleichmäßigere Gasqualität geringere Unterschiede im theoretischen Verbrennungsluftbedarf vorliegen. Mit Zunahme der Schütthäufigkeit erhöhte sich der Teer-, aber leider auch der Feuchtigkeitsgehalt des so erzeugten Gases. Die in Tabelle 2 angeführten Teer- und Feuchtigkeitsgehalte sowie der theoretische Verbrennungsluftbedarf entsprechen Mittelwerten über die jeweiligen Gelb- und Blauheizperioden. Eine Überprüfung der Verbrennungsverhältnisse durch Abgasanalysen in den Gas- und Luftschlackenkammern ergaben Kohlendioxidwerte von 16,5 bzw. 18,4 Volums-%, was auf guten Ausbrand schließen läßt. Die 16,5 % Kohlendioxid in der Gasschlackenammer sind durch eine Verdünnung der Rauchgase durch bei den Einsatztüren angesaugte Falschluff verursacht. Nach einwöchiger Betriebszeit so kontinuierlich begichteter Generatoren war jedoch ein Absinken der Gastemperatur im Forterventil von 200 auf 120 °C festzustellen. Im Stichkanal traten dadurch starke Teerabscheidungen auf; außerdem hatte der hohe Feuchtigkeitsgehalt im Gas ein Entleuchten der Flamme zur Folge. Die aus dem Stahlbad entnommenen Einlaufproben ergaben hohe Schwefelwerte durch Schwefelwasserstoff, der im Generator bei niedrigen Reaktionstemperaturen und hohen Feuchtigkeitsgehalten bevorzugt gebildet wird und im Gegensatz zu Schwefeldioxyd aufschwefelnd auf den Einsatz wirkt.

In der Trockengaszusammensetzung am Generator waren durch die unterschiedlichen Begichtungsarten keine wesentlichen Unterschiede festzustellen.

Volums-%	je drei Gichten		je eine Gicht	
	Gelbheizen	Blauheizen	Gelbheizen	Blauheizen
CO ₂	4,2	3,0	3,0	2,8
SKW	0,2	0,2	0,2	0,2
O ₂	0,2	0,2	0,2	0,1
CO	29,1	30,7	30,2	31,4
H ₂	14,4	13,8	14,3	13,6
CH ₄	1,95	1,88	1,98	1,86
N ₂	49,95	50,22	50,12	50,04
H _u kcal/Nm ³ tr	1455	1482	1489	1494

Die sogenannte „kontinuierliche“ Begichtungsart verursachte in den ersten Betriebstagen ein Ansteigen der Stundenleistung, die jedoch nach kurzer Betriebszeit durch ein Absinken der Gastemperatur und hohe Schwefeleinlaufwerte eine Verminderung der Stundenleistung auf 4,7 t zur Folge hatte.

Beide Versuche, die einmal in einer gesteigerten Rostflächebelastung und anschließend in einer kontinuierlichen Begichtungsart bestanden, führten zu einer Verminderung der Stundenleistung. Um befriedigende

Leistungen bei den Siemens-Martin-Öfen zu erzielen, waren daher folgende Maßnahmen notwendig:

1. Die Generatoren 1 bis 4 wurden nur mit tschechischer und Trockenkohle, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, beschickt. Diese Kohlen ergaben ein teerreiches und an Feuchtigkeit und Schwefel armes Gas.
2. Die erwünschte Rostflächenbelastung von 160 kg/m²h konnte nur durch Regelung der Siemens-Martinwerk-Generatoren von Hand aus eingehalten werden. Bei den übrigen Generatoren wurde die Vergasungsluft durch den Gasdruckregler gesteuert. Die durch Abnahmeschwankungen verursachten Änderungen der Rostflächenbelastungen konnten daher nicht auf die Siemens-Martinwerk-Generatoren übertragen werden.
3. Um einen hohen Teergehalt im Rohgas zu erzielen, wurde nach dem Gichten („Gelbheizperiode“) der Unterwinddruck auf 80 mm WS eingestellt und die Sättigungstemperatur auf etwa 40 °C gedrosselt. In der anschließenden Ausheizperiode (Blauheizen) wurde der Unterwinddruck auf 180 mm WS erhöht und die Sättigungstemperatur auf 55 bis 65 °C gesteigert. Durch diese Maßnahme konnte die Gelbheizperiode mit teerreicherem Gas verlängert und die teearme Ausheizperiode abgekürzt werden (Tab. 2).
4. Eine weitere Möglichkeit, eine gleichmäßigere Gastemperatur und -qualität zu erhalten, bestand in der Außerbetriebnahme der unmittelbar am Stichkanal zum Ofen befindlichen Generatoren. Im Sammelkanal entstand dadurch eine Mischstrecke, die es verhinderte, daß während des Ausheizens der in Stichkanalnähe befindlichen Generatoren ein teearmes, heißes und spezifisch leichteres Gas vorwiegend zum Ofen ab-

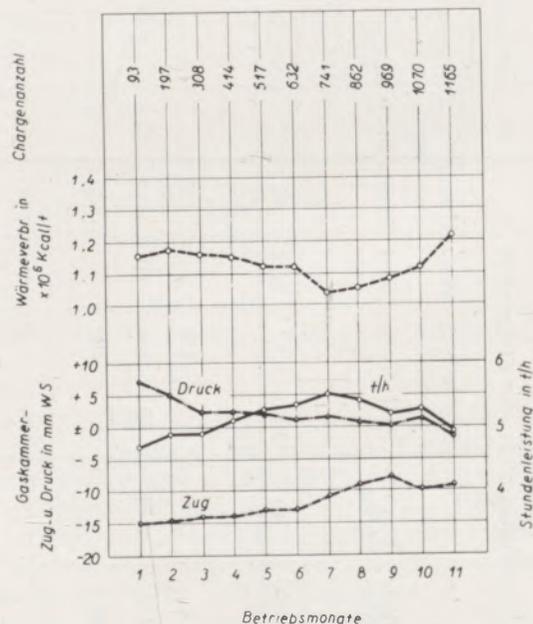


Abb. 3

Ofenleistung in Abhängigkeit von den Zug- und Druckverhältnissen der Gaskammer

wanderte und spezifisch schwere, teerreiche Gase abgedrückt wurden.

5. Die Beschaffung ausländischer teerreicher Kohlen bereitete gewisse Schwierigkeiten. Außerdem war die Verwendung einheimischer Kohlen, die in ihrem Wärmepreis je 10^6 kcal um 30 bis 40 % billiger als die Importkohlen lagen, in größerem Ausmaß erwünscht. Die Einführung der Öl-Karburierung ermöglichte eine Herabsetzung der Brennstoffkosten und eine Verbesserung der Flammenstrahlung. Die Karburierung der Flamme mit Öl erfolgte hauptsächlich während der Niederschmelzperiode, während beim Fertigmachen in der Regel ohne Ölzusatz gearbeitet wurde. Lediglich am Ende einer Ofenreise war es notwendig, die durch den Rückbrand der beiden Gaszüge zu kurz gewordene Flamme durch Ölzusatz zu verlängern. Die Höhe der Ölmenge während des Niederschmelzens betrug etwa 30 kg/t. Die Zerstäubung erfolgte mit kalter Preßluft unter einem Druck von 3 atü.

Auf den Einfluß bestimmter Gas- und Luftaustrittsquerschnitte und somit günstiger Geschwindigkeiten auf die Ofenleistung wurde bereits hingewiesen (2). Im folgenden wird ergänzend in der Abb. 3 die Abhängigkeit der Stundenleistung von den Zug- und Druckverhältnissen in den Gaszügen (Meßstellen im oberen Teil der Gitterung) bis zu 1165 Schmelzen dargestellt. Die das Steinwachstum berücksichtigenden größer ausgeführten Gaszugquerschnitte und die noch ungenügende Vorwärmung des Rohgases zu Beginn der Ofenreise ergab keine straffe Flammenführung. Durch die Ausdehnung der basischen Steine und Flugstaubablagerungen in den Gaszügen traten starke Querschnittsverengungen nach etwa 50 Schmelzen und überhöhte Gasgeschwindigkeiten ein. Die Stundenleistung betrug zum Beispiel bei 93 Schmelzen nur 4,65 t, wobei sich in der Gaskammer ein Druck von + 7 mm WS einstellte. Die Erweiterung der Gaszugquerschnitte durch Schürfen führte zu einem Abbau des Kammerdruckes. Günstige Betriebsverhältnisse mit Stundenleistungen von über 5 t wurden bei Druckverhältnissen von + 3 bis bzw. - 1 mm WS erzielt. Bei zu groß gewordenen Gaszugquerschnitten durch Verschleiß der unteren Gaszughöhen mußten durch „Zulegen“ die bereits erwähnten Druckverhältnisse hergestellt werden.

Die Kammern

Dem ausgezeichneten Verhalten des Chrom-Magnesit-Steines im Oberofen mit Gewölbehaltbarkeiten über 2000 Schmelzen stand kein gleichwertiger feuerfester Stoff im Unterofen gegenüber. Die reichlich bemessenen Gas- und Luftkammern mit sauren Gewölben und Heizflächen von 800 bzw. 1200 m^2 sowie einem Schlankheitsgrad von 0,8 waren mit Chamotte-Knüppelsteinen (SK 34—35) in Rostpackung gegittert. Die Schachtweite in der Luftkammer betrug 80 bis 95 mm, jene in der Gaskammer 100 mm. Die ebenfalls groß ausgelegten Schlackenammern mit sauren Gewölben erlaubten eine weitgehende Abscheidung des Flugstaubes und trugen dadurch zur Erhöhung der Haltbarkeit der Gitterung bei. Trotz

dieser günstigen Bedingungen trat nach längerer Betriebszeit in den hochbeanspruchten Teilen derselben ein starker Verschleiß der Steine und in den untersten Lagen eine Verstopfung der freien Durchgangsquer-schnitte ein, so daß die Ofenreise nach etwa 1000 bis 1200 Schmelzen durch eine Neugitterung unterbrochen werden mußte.

Die Haltbarkeit der Gittersteine ist von der Kammer-temperatur und der Flugstaubzusammensetzung abhängig. Durchgeführte Temperaturmessungen von Gas und Luft mit Absauge-Thermo-Elementen bei einer Wärmebeaufschlagung von 2800 m^3 Generatorgas, 180 kg Öl und 6600 m^3 Luft pro Stunde, entsprechend 295×10^3 kcal/ m^2 Herdfläche und Stunde ergaben Mittelwerte in der End- und Aufheizperiode von 1200 bis 1300 °C im Luftschaft und im Gasschaft von 950 bis 1100 °C. Bei gleicher Wärmebeaufschlagung festgestellte Abgastemperaturmessungen in den Luftschaften lagen in den Grenzen von 1500 und 1550 °C und im Gasschaft von 1450 bis 1550 °C. Bei stark abweichenden Kammertemperaturen wurde versucht, durch Veränderung der Abgasmenge mit Hilfe der Kammeressenschieber eine Korrektur der Gas- und Luftmengen zu erreichen.

Durch die thermische Umsetzung des Rohgases beim Durchgang durch die Gaskammer traten bei den angeführten Gastemperaturen die in Tabelle 3 zusammengefaßten Änderungen ein. Das Ansteigen der Kohlendioxid- und Wasserstoffwerte läßt bereits bei diesen Gastemperaturen von 950 bis 1100 °C den Einfluß der Wassergasreaktion deutlich erkennen.

Tabelle 3

Änderung der Gaszusammensetzung beim Durchgang durch die Kammer

Gaszusammensetzung	Rohgas	Zersetztes Gas in der Schlacken-kammer	
		Ø Analysen	bez. auf gl. N ₂ -Gehalt
	Vol. %	Vol. %	Vol. %
CO ₂	4,70	5,61	6,02
C ₂ H ₄	0,20	—	—
O ₂	0,30	0,25	0,27
CO	29,30	27,10	29,08
H ₂	14,30	20,04	21,50
CH ₄	1,99	1,14	1,22
N ₂	49,21	45,86	49,21
Summe	100,0	100,0	107,30
Teergehalt	39,16	—	—
Feuchtigkeit	138,41	—	—

Tabelle 4
Flugstaubanalysen entlang des Abgasweges

	ZnO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	S	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Gas	2,0	4,64	13,68	45,40	8,36	0,01	2,90	1,07	11,28	3,20
Schlacken-kammer: Luft	2,66	1,60	33,22	22,66	8,21	0,01	6,0	1,43	7,64	5,80
Luftkammer: obere Lage	15,89	—	38,57	8,05	2,62	0,76	3,02	1,52	3,17	4,07
Luftkammer: mittl. Lage	24,58	—	23,42	10,10	2,78	0,88	2,14	1,16	4,38	6,02
Luftkammer: unt. Lage	42,47	—	14,93	5,66	1,73	1,82	1,83	1,63	4,34	3,18
Abhitze-kessel	29,05	6,30	15,80	1,46	0,68	6,11	1,43	2,15	3,41	1,54

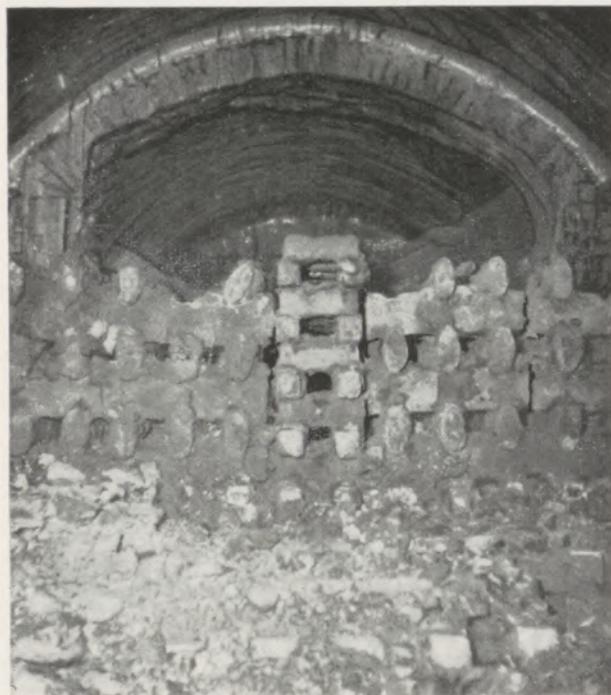


Abb. 4

Hochtonerdehaltige ovale Gittersteine nach 1209 Schmelzen in der Luftkammer

In Tabelle 4 sind die Durchschnittswerte von sechs Flugstaubanalysen entlang des Abgasweges zusammengestellt.

Von der heißen zur kälteren Zone in der Gitterung der Luftkammer nehmen die Eisenoxyd-Gehalte von 38 bis 15 % ab und das Zinkoxyd von zum Beispiel 16 bis 42 % zu. Der besonders für Schamottesteine schädliche Gehalt an Natriumoxyd und Kaliumoxyd liegt zwischen 1,5 bis 4,5 % (6) und ist als niedrig zu bezeichnen.

Die Ablagerungen von Flugstaub, besonders im unteren Teil der Gitterungen, verengten die freien Durchgangsquerschnitte und beeinträchtigten die Zugverhältnisse. Durch Einspritzen von Preßwasser mit 6 atü in die vertikalen Gitterschächte im zugänglichen Teil der Gas- und Luftkammern konnten die mit Flugstaub verstopften Schachtquerschnitte weitgehendst gereinigt werden, so daß die notwendigen Zugverhältnisse wieder hergestellt wurden. Das an Sonntagen oder während des Betriebes durchgeführte Kammer-spritzen führte zu einer raschen Temperaturabnahme der Gitterung; das Aufheizen derselben konnte aber in wenigen Stunden bewerkstelligt werden. Auf die feuerfesten Steine war diese Behandlung ohne nachteiligen Einfluß.

Die langen Ofenreisen mit dem hohen Anfall von Flugstaub führten weiters zu Flugstaubablagerungen in den unter den Tragsteinen befindlichen Zügen.



Abb. 5

Gegenüberstellung von gebrauchten und ungebrauchten hochtonerdehaltigen Gittersteinen

Durch den Einbau hitzebeständiger Rohre von 1" Durchmesser zum Ausblasen dieser Unterzüge konnten die Zugverhältnisse verbessert werden. Dennoch bildeten die verlegten Unterzüge bei den generatorgasbeheizten Siemens-Martin-Öfen den engsten Querschnitt und erzwangen dadurch eine vorzeitige Neugitterung bzw. Neuzustellung.

Im folgenden wird über Gittersteine verschiedener Qualität, die in den stark beanspruchten Zonen der Luftkammer verlegt waren, berichtet. Ovale Gittersteine mit Tonerdegehalten von 50 bis 65 % und Seger-Kegel 36 bis 39 zeigten nach 1209 Schmelzen Verkrustungen und ein abnormales Schwinden. In Abb. 4 ist der Betriebszustand festgehalten und in Abb. 5 eine Gegenüberstellung von gebrauchten und ungebrauchten Steinen dargestellt. Für unsere Betriebsverhältnisse waren Tonerdesteine demnach nicht geeignet.

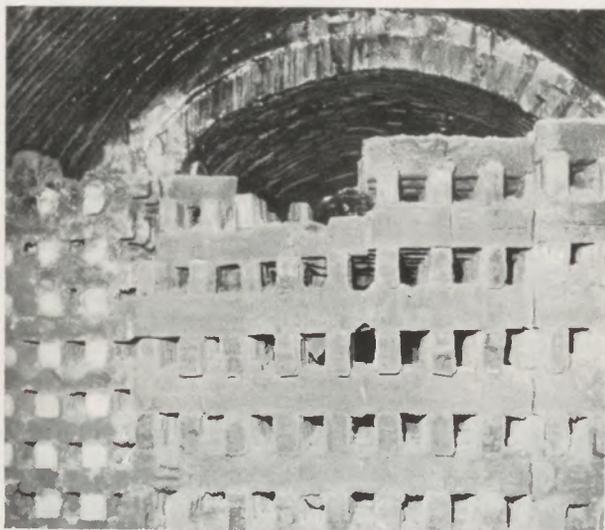


Abb. 6

MUG-Normalsteine nach 1335 Schmelzen

Weitere Versuche mit Sondersteinen auf Schamottebasis versagten entweder durch starkes Verschlacken und Rissigkeit bzw. Abblätterung, wodurch ein Verstopfen der freien Durchgangsverschnitte eintrat.

Eine aussichtsreiche Entwicklung stellte der basische Gitterstein dar, der vorerst in der Qualität MUG, chemisch gebunden, erprobt wurde. In Abb. 6 sind die zwischen Schamotte-Knüppelsteinen verlegten MUG-Normalsteine nach 1335 Schmelzen zu erkennen. Die starke Verkrustung der Schamottesteine gegenüber MUG-Steinen geht aus Abb. 7 hervor. In Abb. 8 sind die MUG-Gittersteine in Knüppelformat verlegt, die nach 1407 Schmelzen nur geringe Flugstaubansätze aufweisen. Der MUG-Stein war stark rissig, daher schied eine nochmalige Verwendung aus.

Einen weiteren Fortschritt bedeutete der basische Gitterstein EGT im gebrannten Zustand, der als Knüppel- und Normalstein verwendet wurde. In der



Abb. 7

Vergleich von stark verkrusteten Schamotte- zu MUG-Normalsteinen nach 1335 Schmelzen

Abbildung 9 sind die in den oberen Lagen eingebauten EGT-Knüppelsteine nach 1457 Schmelzen und in Abb. 10 Normalsteine der gleichen Qualität nach 1056 Schmelzen (vorzeitiger Umbau auf Erdgasbeheizung) dargestellt.

Der basische Stein der Qualität EGT erwies sich während dieser langen Ofenreisen als praktisch unverändert. Durch den nur leicht anhaftenden Flugstaub blieben die Durchgangsverschnitte in vertikaler und horizontaler Richtung frei. Dieser Stein kann daher durch sein günstiges Verhalten in der Luftkammer selbst bei höchsten Beanspruchungen den im Oberofen verwendeten Chrom-Magnesitsteinen bezüglich Haltbarkeit als gleichwertig zur Seite gestellt werden. Durch den Einbau dieser basischen Steine

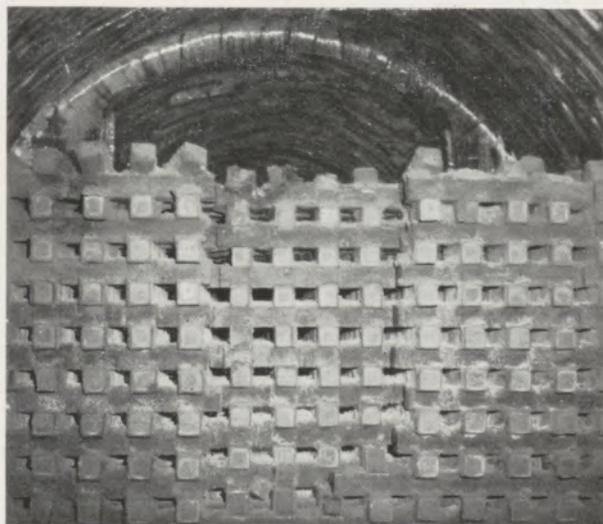


Abb. 8

MUG-Steine in Knüppelformat nach 1407 Schmelzen

Tabelle 5
Zusammenstellung von acht 30-t-SM-Ofenreisen

Ofenreise von — bis	1		2		3		4		5		6		7		8	
	8. 8. 50—13. 7. 52		5. 2. 51—8. 3. 53		27. 11. 52—20. 2. 55		9. 3. 53—7. 8. 55		20. 2. 55—19. 4. 57		12. 9. 55—31. 10. 57		18. 11. 57—8. 7. 59		24. 4. 57—16. 4. 60	
Haltbarkeit der Reise	2119 Chg.		2314 Chg.		2335 Chg.		2362 Chg.		2587 Chg.		2672 Chg.		1237 Chg.		2513 Chg.	
Haltbarkeit bis zur Zwischenreparatur	1004 Chg.		1051 Chg.		1132 Chg.		1143 Chg.		1335 Chg.		1407 Chg.		Vorzeitige Außerbetriebnahme - Umbau auf Erdgas		1457 Chg.	
Erzeugung t	58.859,0		65.422,8		65.696,1		66.389,0		74.570,0		76.335,0		35.891,6		73.115,5	
Ofenleistung t/h	4,65		4,72		4,86		4,58		5,01		5,00		4,97		5,11	
Wärmeverbr. f. Schm. (x10 ⁶ kcal/t)	1,274		1,204		1,208		1,206		1,196		1,242		1,247		1,236	
Wärmeverbr. f. Blindheizen (x10 ⁶ kcal/t)	0,105		0,118		0,119		0,126		0,128		0,113		0,127		0,110	
ff. Material	t	kg/t	t	kg/t	t	kg/t	t	kg/t	t	kg/t	t	kg/t	t	kg/t	t	kg/t
Chrom-Magnesit	291,0	4,94	194,4	2,28	300,8	4,58	293,0	4,41	391,9	5,26	500,3	6,56	326,9 ¹⁾	9,11	526,2 ²⁾	7,20
Ankrit	37,5	0,64	39,3	0,60	3,8	0,06	23,5	0,35	14,7	0,20	5,4	0,07	6,4	0,18	15,8	0,22
Ankrom	12,0	0,20	230,7	3,53	15,9	0,24	29,5	0,45	0,4	—	3,0	0,04	—	—	—	—
Magnesit	103,8	1,76	138,9	2,13	106,3	1,62	111,7	1,68	139,3	1,87	142,9	1,87	60,9	1,70	182,7	2,50
Silika	123,3	2,10	182,8	2,79	267,3	4,07	298,8	4,50	184,4	2,47	195,1	2,56	221,9	6,18	279,6	3,82
Schamotte	476,4	8,09	447,8	6,84	418,7	6,37	419,4	6,32	330,1	4,43	361,7	4,74	130,4	3,63	368,9	5,04
Summe ff. Steine	1.044,0	17,73	1.188,9	18,17	1.112,8	16,94	1.175,9	17,71	1.060,8	14,23	1.208,4	15,83	746,5	20,80	1.373,2	18,78
Bindemittel	101,4	1,72	132,9	2,03	107,9	1,64	125,6	1,89	116,3	1,56	126,3	1,65	68,2	1,90	157,0	2,15
Summe ff. Mat.	1.145,4	19,45	1.321,8	20,20	1.220,7	18,58	1.301,5	19,60	1.177,1	15,79	1.334,7	17,48	814,7	22,70	1.530,2	20,93

¹⁾ 69,3 t EGT-Gittersteine sind in dieser Chrom-Magnesit-Summe enthalten. Der Ofen wurde vorzeitig wegen Umbau auf Erdgas außer Betrieb genommen. Es erfolgte keine Zwischenreparatur mehr.

²⁾ 142,6 t EGT-Gittersteine sind in den insgesamt 526,2 t Chrom-Magnesitsteinen enthalten. Wegen Sauerstoff-Frischen erfolgte nach 1184 Schmelzen eine Gewölbe-reparatur. Gewölbstärke nur mehr 90 mm.

konnte die bei Schamottesteinen nach etwa 1200 Schmelzen notwendige Zwischengitterung auf 1457 Chargen verlängert werden. Die volle Ausnützung des basischen Gittersteines war jedoch durch die mit Flugstaub verengten Unterzüge nicht möglich.

Fallweise durchgeführte Versuche mit basischen Gittersteinen in den Gaskammern versagten auf Grund der reduzierenden Atmosphäre, die zur Auflockerung und zum Zerfall der Steine führte.

Kennzahlen von 7 Ofenreisen mit Chrom-Magnesit-Gewölben und Haltbarkeiten von über 2000 Schmelzen

Durch die Unterbrechung der Ofenreise nach etwa 1000 Schmelzen, um die verstaubte Gitterung zu erneuern und im Oberofen Ausbesserungsarbeiten vorzunehmen, wurden bei einer Ofenreise von 2020 Schmelzen folgende bereits erwähnte Kennzahlen erzielt:

- Gesamterzeugung 56.563 t,
- mittlere Stundenleistung 4,98 t,
- Wärmeverbrauch $1,042 \times 10^6$ kcal,
- (ohne Berücksichtigung von Teer und einer Temperaturkorrektur)
- Verbrauch an feuerfesten Steinen 16,51 kg/t.

In Tabelle 5 sind die wichtigsten Kennzahlen von weiteren 8 Ofenreisen zusammengefaßt. Die Zahl der Schmelzen bis zur Neugitterung konnte durch die beschriebenen Maßnahmen von etwa 1000 bis auf 1457 Schmelzen erhöht werden. Dadurch war eine weitere

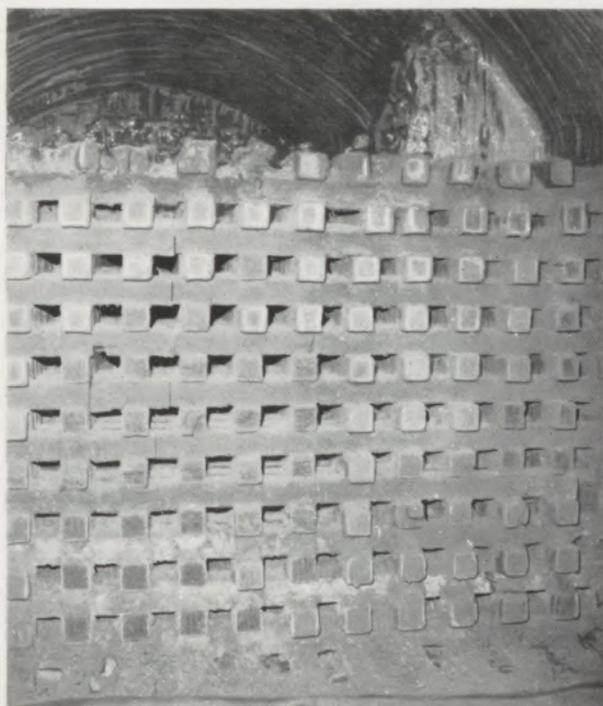


Abb. 9

EGT-Steine in Knüppelformat nach 1457 Schmelzen

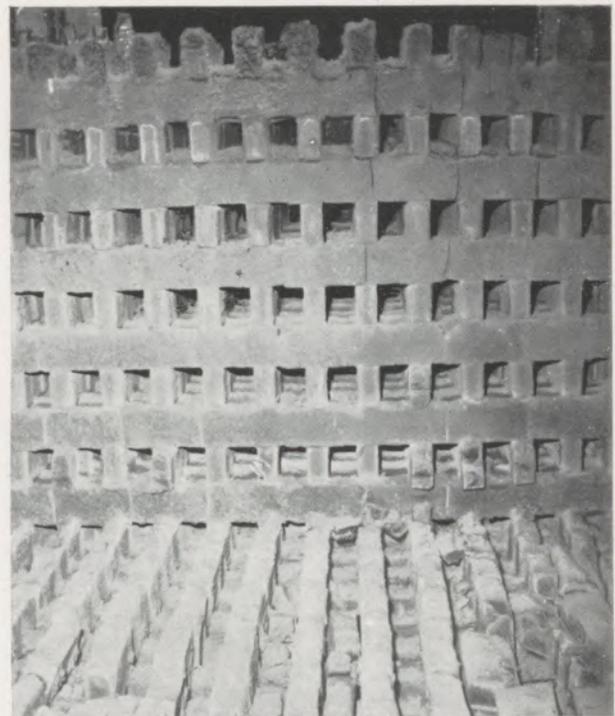


Abb. 10

EGT-Normalsteine nach 1056 Schmelzen

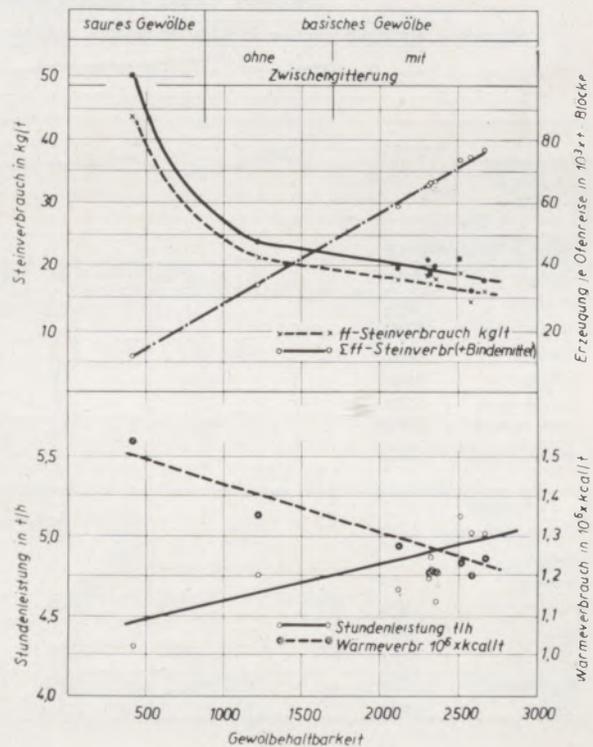


Abb. 11

Kennzahlen von mehreren Ofenreisen

Ausnützung des Oberofens bis zu einer Höchsthaltbarkeit von 2672 Schmelzen möglich. Die Haltbarkeit der Vorderwandpfeiler verbesserte sich von

durchschnittlich 500 auf 630 Schmelzen. Die Gas- und Luftschnähte unterlagen nur einem geringfügigen Verschleiß und Ausbesserungen mußten lediglich in solchen Teilen, die durch den Richtungswechsel der Abgase stärker beansprucht waren, erfolgen. Die Verstärkung der im Herdgewölbe verbrauchten Furchensteine durch Nachsetzsteine war erst bei etwa 1800 Schmelzen notwendig.

Der Steinverbrauch je Tonne Rohblock, ohne Berücksichtigung der beiden letzten Ofenreisen vor dem vorzeitigen Umbau auf Erdgasbeheizung, betrug 16,7 kg. Durch den Einbau basischer Steine in der Gitterung der Luftpuffkammern war bei den Ofenreisen 5 bis 8 ein erhöhter Verbrauch bedingt. Während der Ofenreise 8 wurde versuchsweise bei 60 Schmelzen gasförmiger Sauerstoff während der Frischperiode in das Bad eingeblasen, wobei sich ein Teil des Herdgewölbes soweit verbrauchte, daß nach 1184 Schmelzen Nachsetzsteine erforderlich waren und bereits nach 1457 Chargen einige Felder des Herdgewölbes

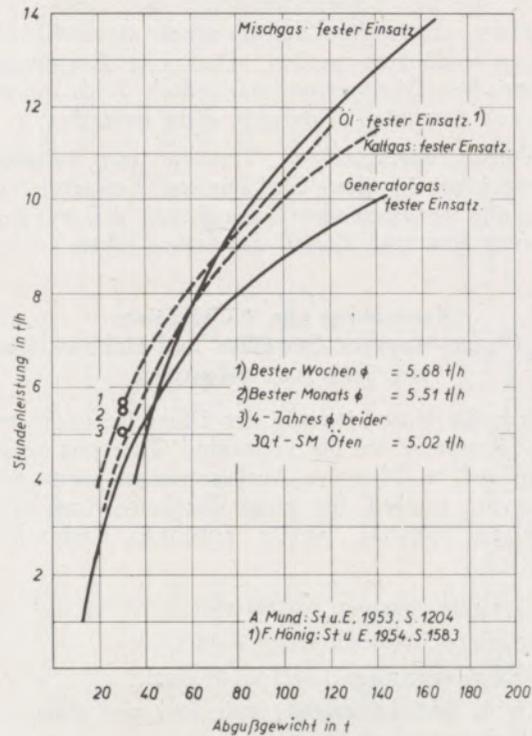
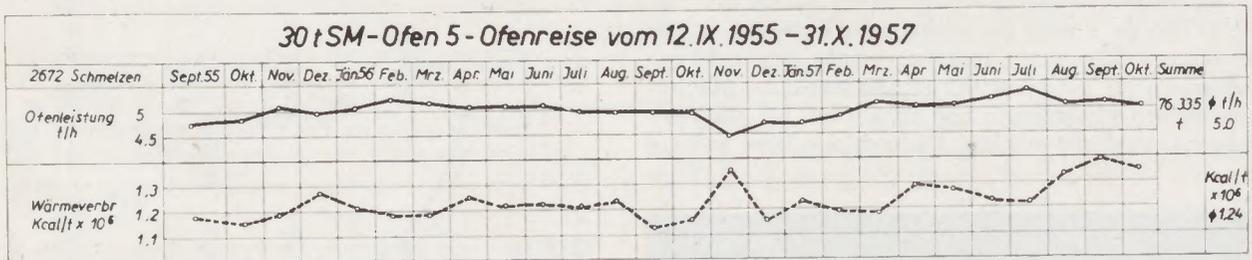


Abb. 12

Stundenleistungen der generatorgasbeheizten 30-t-SM-Öfen im Vergleich zu Öfen verschiedener Beheizungsart und Fassungsvermögen

Tabelle 6



Ofenteile Neuzustellung														Zwisch. Rep. n. 1.407 Chg.				
Herdgewölbe	Radex E																	
Türpfeiler	Radex E																	
sonst. Oberofen	Magnesit																	
Gaszüge	Radex E			#				#										
Luftzüge	Radex E																	
Luftkammern	Silika																	
Gaskammern	Chamotte																	
sonst. Unterofen	Silika																	
FF-Material	t															t	kg/t	
Chrom-Magnesit	301.9			1.3	5.1			1.2	6.3							166.9	6.9	8.9
Ankritt								4.9										0.5
Ankrom	3.0																	3.0
Magnesit	90.6				1.4				1.6							47.5		1.7
Silika	164.7															30.4		
Chamotte	193.3				1.5				1.4							164.3		1.2
Bindemittel	72.8			0.2	1.2			0.6	1.3							48.0	0.6	1.4
Summe	826.3			1.5	9.2			6.7	10.9							457.2	7.5	13.2
																	0.6	2.0

Zeichenerklärung:

- ⊘ Instandsetzung der Luftzüge
- # Instandsetzung der Gaszüge
- Instandsetzung der Pfeiler
- Instandsetzung der Stirnwand
- △ Instandsetzung der Gewölbe
- ▣ Zwischengitterung

Erzeugung u. ff-Materialverbrauch:

Summe flüssiger Rohstahl	78.486 t
Summe Rohblöcke	76.335 t (97.26 ‰)
Summe Steinverbrauch	1.208.5 t 15.8 kg/t
Summe Mörtel	126.3 t 1.7 kg/t
Summe ff-Material	1.334.8 t 17.5 kg/t

erneuert werden mußten. Der höhere Steinverbrauch von 18,8 kg/t ist dadurch erklärt.

Die Erzeugung konnte durch die weitgehende Ausnutzung der Zustellung von 56.563 t bei 2020 Schmelzen bis auf 76.335 t bei 2672 Schmelzen gesteigert werden. Bei sieben Ofenreisen konnten im Durchschnitt 68.627 t erschmolzen werden, was einer Leistungszunahme von etwa 22 % entspricht.

Die Stundenleistung schwankte durch fallweise ungünstige Gas- und Schrottverhältnisse von 4,65 bis 5,11 t; bei günstigem Ofenzustand wurden Stundenleistungen bis 5,6 t erzielt.

In der Zusammenstellung ist weiters der Wärmeverbrauch je Tonne flüssigen Rohstahles unter Berücksichtigung des Teergehaltes und der Frischgastemperatur angegeben; außerdem ist der für das Warmhalten der Öfen an Sonn- und Feiertagen notwendige Wärmeverbrauch, der ungefähr mit 10 % der Gesamtwärme zu veranschlagen ist, enthalten. Der durchschnittliche Wärmeverbrauch von $1,21 \times 10^6$ kcal/t ist trotz zunehmender Abstrahlungsverluste infolge der langen Ofenreise als günstig zu bezeichnen. In Abb. 11 sind die Erzeugung, die mittlere Stundenleistung, der spezifische Wärmeverbrauch und der Bedarf an feuerfesten Steinen der beschriebenen Ofenreisen zusammengefaßt. Zum Vergleich wurden die Kennzahlen der Ofenreise mit Silika-Gewölbe und jene eines Chrom-Magnesit-Gewölbes ohne Zwischengitterung herangezogen. Mit der Leistungszunahme konnte der Wärmeverbrauch und Steinbedarf herabgesetzt werden.

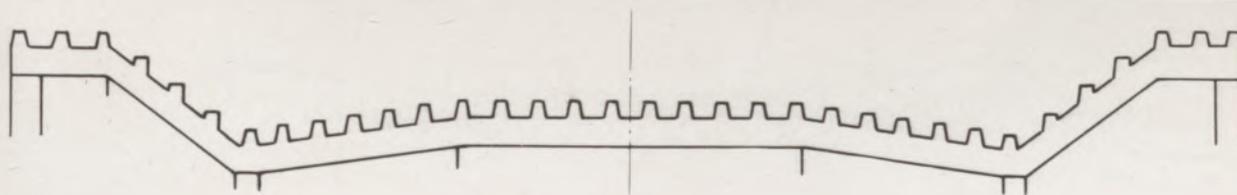
Die Tabelle 6 beschreibt noch die Kennzahlen der Ofenreise mit 2672 Schmelzen und die notwendigen Heißreparaturen am Ofen. Diese Ofenreise ist durch folgende Kennzahlen bemerkenswert:

Erzeugung	76.335 t
Wärmeverbrauch	$1,24 \times 10^6$ kcal
mittlere Stundenleistung	5,0 t
Verbrauch an feuerfesten Steinen	15,8 kg/t

Das Gewölbe war bei 2672 und 2587 Schmelzen (Ofenreise 5) keineswegs verbraucht und wies den in Tabelle 7 angeführten Verschleiß auf. Die im Gewölbe verlegten Nachsetzsteine waren größtenteils erhalten und die noch verbleibende Steinstärke hätte Verlängerungen der Ofenreisen ermöglicht.

Die für einen 30-t-generatorgasbeheizten Siemens-Martin-Ofen mit Edelstahlprogramm ausgezeichneten Kennzahlen regten zu einem Vergleich mit aus dem Schrifttum (7) (8) bekannten Öfen verschiedener Beheizungsart und Fassungsvermögen an. In Abb. 12 sind die Stundenleistungen unserer 30-t-Siemens-Martin-Öfen eingetragen, und zwar 5,68 t als bester Wochendurchschnitt; 5,51 t als bestes Monatsmittel und schließlich ein Durchschnitt von 4 Jahren beider Siemens-Martin-Öfen mit 5,02 t. Die Werte liegen beträchtlich über jenen eines generatorgasgefeuerten Ofens gleicher Kapazität mit festem Einsatz und erreichen in der Spitze sogar die Leistung eines ölgefeuerten Ofens mit gleichem Fassungsvermögen.

Tabelle 7



Gewölbesteinstärke		Nachsetzsteinstärke in mm							Gewölbesteinstärke	
Gewölbehaltbarkeit 2672 Chg.										
Abstichseite	50	—	80	120	120	110	80	50	100	
Gewölbemitte	120	120	120	120	120	100	80	—	50	
Einsetzseite	100	120	120	120	120	120	85	110	120	
Gewölbehaltbarkeit 2587 Chg.										
Abstichseite	100	—	80	110	110	100	80	—	—	
Gewölbemitte	90	—	110	120	120	90	80	100	—	
Einsetzseite	110	—	120	120	120	120	90	120	—	

Zusammenfassung

Anknüpfend an eine bei einem 30-t- generatorgas-beheizten Siemens-Martin-Ofen bereits mit Kennzahlen beschriebene Ofenreise von 2020 Schmelzen wird über Maßnahmen berichtet, welche zu einer Leistungssteigerung führten. Die Flamme und Änderung in der Betriebsweise der Generatoren werden behandelt. Geeignete Gas- und Luftaustrittsquerschnitte, die durch Zug- und Druckmessungen in den Kammern angezeigt wurden und günstige Verbrennungsverhältnisse gewährleisteten, ergeben befriedigende Stundenleistungen. In den Luftkammern wurden Gittersteine verschiedener Qualität erprobt,

wobei sich der basische Gitterstein bei den vorliegenden Betriebsverhältnissen bestens bewährte.

Ein Vergleich der Stundenleistungen der 30-t-Siemens-Martin-Öfen mit jenen aus dem Schrifttum bekannten beweist die Leistungsfähigkeit der mit Generatorgas beheizten Siemens-Martin-Öfen mit Edelstahlprogramm. Von acht Ofenreisen mit Haltbarkeiten bis 2672 Schmelzen sind Kennzahlen zusammengefaßt. Die Entwicklung vom sauren bis zum Chrom-Magnesit-Gewölbe steigerte die Leistung und verminderte den Wärmeverbrauch und Steinbedarf je Tonne Block.

Summary

The authors report on arrangements leading to an increased output of a producer gas 30 to open hearth furnace, a 2020 heats campaign of which together with characteristic data has already been described in a previous paper. The flame and modification in the operation of the gas producers are described. Adequate gas- and airport sections which have been determined by measurements of draft and pressure in the chambers and which warrant favourable conditions of combustion, result in a satisfactory hourly output. In the air chambers checker bricks of various qualities were tested in which case

with basic checker bricks — under the given conditions of operation — best result were obtained.

A comparison in regard to the hourly output of the 30 to open hearth furnaces with those mentioned in literature proved the efficiency of open hearth furnaces operated with producer gas for the melting of high quality steel. The data of eight furnace campaigns with life of the lining up to 2672 heats are summarized. The development from the silica roof to the chrome-magnesite roof increased the output and reduced the heat and brick consumption per ton of ingots.

Résumé

Faisant suite à la description déjà publiée d'une campagne de four Martin de 30 t chauffé au gaz de gazogène avec valeurs caractéristiques après 2020 coulées, l'auteur indiquait les mesures qui contribuaient à augmenter le rendement. La flamme et le changement de la marche des générateurs sont traités. Des sections de sortie convenables d'air et de gaz enregistrées dans les chambres par les indicateurs de tirage et de pression, garantissant des conditions avantageuses de combustion, donnent des rendements horaires satisfaisants. On essayait des briques d'empilage de différentes qualités dans les chambres

à air où la brique basique d'empilage s'est avérée très bien dans les conditions de service existantes.

Une comparaison des rendements horaires des fours Martin de 30 tonnes avec ceux connus de la littérature met en évidence la productivité des fours Martin chauffés au gaz de gazogène pour l'élaboration des aciers fins. On a résumé les indices de 8 campagnes de four avec des durées jusqu'à 2672 coulées. Le développement de la voûte acide à la voûte de chrome-magnésie augmentait le rendement et réduisait la consommation de chaleur et de brique par tonne lingot.

Literaturverzeichnis

1. Krifka, O., und A. Schöberl, Radex-Rundschau 1948, S. 57.
2. Krifka, O., und A. Schöberl, Radex-Rundschau 1953, S. 59.
3. Rummel, K., und P. O. Veh, Archiv f. d. Eisenhüttenw. 1941, S. 489.
4. Veh, P. O., Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 1941, S. 533.
5. Heiligenstaedt, W., Stahl und Eisen 1928, S. 1465.
6. Skalla, N., Radex-Rundschau 1951, S. 25.
7. Mund, A., Stahl und Eisen 1953, S. 1204.
8. Hönig, F., Stahl und Eisen 1954, S. 1583.

Über eine Chlor-Behandlung unter Druck als zweite Arbeitsstufe zur Oxydisolierung von Stählen

Von D. Blazejak-Ditges, Mülheim/Ruhr

(Überblick über bereits bekannte Verfahren zur Chlorierung der nach der Stahlelektrolyse angefallenen Rückstände; Vorteile, die sich sowohl hinsichtlich einer einfachen, kostensparenden und gefahrlosen Arbeitsweise wie auch einer besser erzielbaren Sublimation ergeben, wenn bei der Chlorierung unter Druck nicht abgeschmolzen wird, sondern die Reaktionsrohre durch Ventile verschlossen werden; Beschreibung einer derartigen Apparatur, Arbeitsvorschrift und Betrachtung des Zeitbedarfs; vergleichende Bestimmungen der Oxyde von mehreren unlegierten beruhigten Stählen nach dem bekannten Verfahren von Klinger und Koch und dem hier beschriebenen.)

(Survey of already known methods of chlorinating the residues resulting from the electrolysis of steel; advantages, which may be obtained by a simple economic and riskless method of working as well as by getting a better sublimation through chlorinating under pressure without melting but by closing the tubes of reaction with valves; description of such an apparatus, specifications for operation and study of the time consumed; comparative determination of the oxides of several non-alloyed killed steels according to the well known method of Klinger and Koch and the method described here.)

(Aperçu sur les procédés déjà connus du chlorage des résidus formés après l'électrolyse de l'acier; les avantages qui résultent d'une part par une méthode de travail simple, sans danger et moins coûteuse et d'autre part par l'obtention d'une meilleure sublimation par le chlorage sous pression sans fusion mais en fermant les tubes de réaction par des soupapes; description de cet appareil, prescription de travail et considérations sur le temps nécessaire; déterminations comparatives des oxydes des aciers non-alliés et calmés suivant le procédé connu de Klinger et Koch et suivant le procédé décrit dans le présent article.)

Zur Isolierung der Oxydeinschlüsse der Stähle wird in Deutschland meistens das Verfahren nach Klinger und Koch (1) eingesetzt: Die Stähle werden anodisch gelöst und die gewonnenen Elektrolyserückstände anschließend einer Chlor-Vakuum-Behandlung unterworfen. Hierbei bleiben, wenn man von gewissen Ausnahmen absieht, die Oxyde unverändert zurück.

Von Piper und Mitarbeiter (2) wurde später zur Umsetzung von schwer chlorierbaren Karbiden die Chlorierung unter Druck im zugeschmolzenen Glasrohr angeregt. Koch und Gautsch (3) berichteten kürzlich über diese Arbeitsweise und die von ihnen dazu benutzte Apparatur: Das Reaktionsrohr für die Elektrolysenrückstände hat einen Schenkel, in dem Chlor ausgefroren wird. An der Stelle, an der eine besonders hergestellte Wulstkapillare eingeführt wird, geht das Abschmelzen des Rohres vor sich. Nach Entfernung der Kühlung stellt sich ein Chlorüberdruck im Reaktionsraum ein, und der Umsatz mit Chlor wird anschließend bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Um die gebildeten Chloride vom Probegut abzuführen, wird dann der Chlorschenkel wieder gekühlt, und es erfolgt eine Sublimation durch das Temperaturgefälle zwischen erhitztem und gekühltem Schenkel. Zuletzt wird das Reaktionsrohr zum Ausbringen der Oxydrückstände zerschnitten.

Bei Durchführung von Versuchen in dieser Weise ergab sich jedoch die Erkenntnis, daß es sehr vorteilhaft wäre, wenn zwischen dem Reaktionsrohr und der übrigen Apparatur eine verschließbare Verbindung bestünde. Damit sind folgende Vorteile verbunden:

a) Es erübrigen sich die Anfertigung der Wulstkapillare und das Abschmelzen des Reaktionsrohres, so daß die Arbeit auch von wenig geübtem Personal ohne Schwierigkeiten und zeitsparend durchgeführt werden kann.

b) Beim einfachen Verschließen des Rohres (ohne Abschmelzen) besteht auch bei Überdrücken im Rohr keine Unfallgefahr.

c) Das Verfahren ist nicht mit hohen Kosten verbunden, da ein und dasselbe Reaktionsrohr immer wieder zu aufeinanderfolgenden Chlorierungen benutzt werden kann. Das Rohr kann daher auch aus Quarz bestehen.

d) Die Temperatur läßt sich in einem Reaktionsrohr aus Quarz bis auf 1000 °C steigern. (Bei Verwendung von Glas sind nur max. 550 °C bzw. bei Supremaxglas 700 °C zu erzielen.) Dieses ist unbedingt notwendig in Anbetracht der hohen Verdampfungstemperaturen des Chrom- und Mangan-Chlorids. (Subl. P. bei $p = 1$ Atm. für $\text{CrCl}_3 = 1300$ °C und für $\text{MnCl}_3 = 1190$ °C) (4).

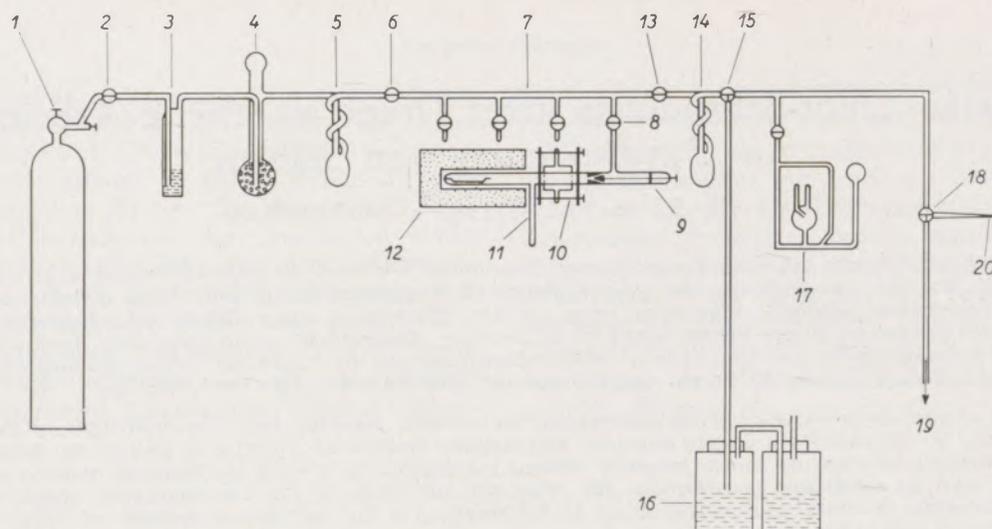
e) Wenn sich das Reaktionsrohr beliebig schließen und öffnen läßt, kann die Sublimation unter dem Sog der Vakuumpumpe erfolgen. Die sublimierenden Chloride werden so schneller vom Rückstand weggeführt.

Um sich diese Vorzüge zunutze machen zu können, wurde ein besonderer Ventilverschluß zwischen dem Reaktionsraum und dem übrigen Teil der Apparatur angebracht.

Beschreibung der Apparatur und Arbeitsvorschrift

Eine so beschaffene Apparatur ist in Abb. 1 und 2 dargestellt. Aufbau und Versuchsdurchführung sollen an Hand dieser Bilder kurz umrissen werden.

Die mit Alkohol bedeckten Elektrolysenrückstände werden in einem Quarzschiffchen in den Horizontalschenkel des Reaktionsrohres 11 gegeben. Bei geschlossenem Hahn 2 wird die Apparatur mit Hilfe der Pumpe 19 (Ablesung des Druckes an Manometer



- | | | | |
|------------------|------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 Chlorflasche | 6 Durchgangshahn | 11 Reaktionsrohr | 16 Chlorvernichtung |
| 2 Durchgangshahn | 7 Hahnbrücke | 12 Ofen | 17 Vacuummeter nach McLeod |
| 3 Blasenähler | 8 Durchgangshahn | 13 Durchgangshahn | 18 Dreiweghahn |
| 4 Trockenturm | 9 Steckventil | 14 Kühlfalle | 19 zur Öl-Drehschieberpumpe |
| 5 Kühlfalle | 10 Halteklemme | 15 Dreiweghahn | 20 Kapillare |

Abb. 1

Schematische Darstellung der Apparatur zur Chlorbehandlung

17) evakuiert, wodurch der Alkohol abdampft. Dann wird unter Aufrechterhaltung des Pumpensogs Hahn 6 geschlossen und der auf etwa 250 °C aufgeheizte Ofen 12 übergeschoben, um die letzten Reste an Alkohol zu verflüchtigen.^{*)} Zur gleichen Zeit wird — nach Öffnen von Hahn 2 — Chlor der Flasche 1 entnommen, durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure 3 (Blasenähler und Trocknungsmittel) geleitet und nach Durchgang durch den Trockenturm 4 (Magnesiumperchlorat) in der Kühlfalle 5 kondensiert. Nach Wiedererreichen des Endvakuums im Reaktionsteil werden der Ofen entfernt, die Hähne 8 und 2 geschlossen und die Hähne 6 und 13 geöffnet. Unter Köhlen der Falle 14 wird die erste Fraktion des in der Falle 5 kondensierten Chlors verdampft, wodurch die leichter flüchtigen Verunreinigungen des Chlors entfernt werden sollen. Daraufhin wird die Apparatur nochmals evakuiert, wobei der Hahn 8 aber geschlossen bleibt. Nach Schließen des Hahnes 13 und Öffnen des Hahnes 8 wird dann Chlor (einige ml) im Vertikalschenkel des Reaktionsrohres 11 ausgefroren, indem dieser Schenkel mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Es soll stets so viel Chlor kondensiert werden, daß sich nach erfolgtem Umsatz noch flüssiges Chlor im Vertikalschenkel befindet.

Das Reaktionsrohr, das in Abb. 2b nochmals im einzelnen zu sehen ist, besteht aus Quarz; es ist

über einen Kühlschiff mit dem Ventilstück 9 verbunden. Das Köhlen des Schliffes ist notwendig, da bei manchen Stählen (insbesondere chromlegierten) die Chlorierung stark exotherm verläuft. Die entstehenden heißen Chloriddämpfe erhitzen dann den mit Silikonfett versehenen Schliff so sehr, daß er ohne Kühlung undicht würde. Um die Schliffverbindung auch bei Überbrücken dicht zu halten, wird

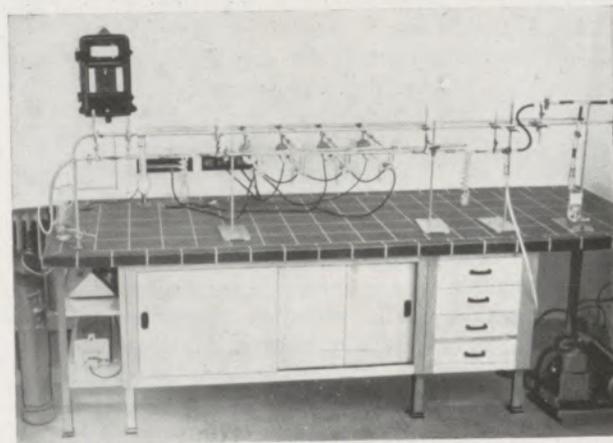


Abb. 2a

Apparatur zur Chlorbehandlung

^{*)} Es ist nicht ratsam, den Alkohol im Vakuumtrockenschrank vorher abzudampfen und die Rückstände dann trocken in die Chlorierungsapparatur einzubringen. Viele Karbide, z. B. Eisenkarbid in feiner Verteilung, sind nämlich pyrophor; sie glühen, wenn sie trocken sind, an der Luft auf und es bildet sich ein deutlich sichtbarer Eisenoxydbelag auf den Rückständen.

die einfache Halteklemme 10 über den Schliff gezogen. Das Steckventil 9 besteht aus einer kurzen Glaskapillare, die durch eine PVC-Spitze verschlossen werden kann. Diese Spitze ist auf einen Stahl-

stift aufgezogen, der eine gefettete Gummidichtung trägt, welche an der Innenwand des Glasrohres anliegt, jedoch infolge der Fettschmierung leicht bewegt werden kann. Der Gummiring haftet so fest an der Glaswandung, daß die Spitze einerseits bei geschlossenem Ventil dem Innendruck nicht ausweicht und andererseits bei geöffnetem Ventil und Unterdruck nicht in die Kapillare hineingezogen wird.

Nach dem Ausfrieren des Chlors im Vertikalschenkel des Reaktionsrohres und dem Schließen von Steckventil und Hahn 6 wird das Dewargefäß entfernt. Im Reaktionsrohr stellt sich dann ein Druck von rund 7 Atm. ein. Anschließend wird der Ofen 12 übergeschoben. (Für das Chlorieren unlegierter Stähle beträgt die Ofentemperatur rund 200 °C und die Zeit 1 Stunde.) Nach erfolgter Chlorierung wird das Steckventil geöffnet und der Reaktionsraum evakuiert. Darauf wird der Ofen auf die zur Sublimation notwendige Temperatur (bei unlegierten Stählen 800 bis 850 °C) aufgeheizt. Ist die Sublimation beendet, das heißt das Endvakuum wieder erreicht (was bei unlegierten Stählen höchstens eine Stunde dauert), so wird Luft durch die an den Hahn 18 angeschlossene Kapillare 20 in die Apparatur eingelassen. Bei einem starken Luftstrom würden die leichten Oxyde im Schiffchen hochgewirbelt. Zuletzt wird der Kohlenstoff im Schiffchen bei 600 bis 700 °C verbrannt.

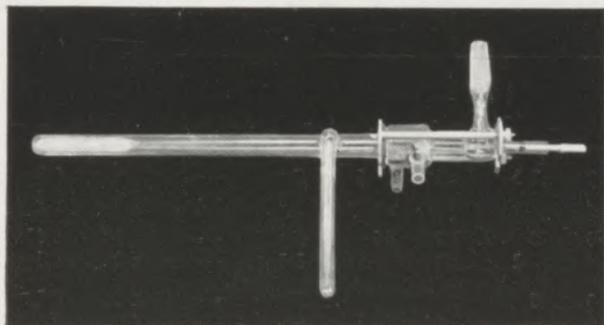


Abb. 2b
Reaktionsrohr mit Steckventil

Die Hahnbrücke 7 läßt eine Reihe von Anschlüssen zu. Im Fall der Abb. 2 sind vier Abzweigungen mit je einem Reaktionsrohr, Steckventil und Ofen vorhanden. Werden bei einer Chlorierung nicht alle vorhandenen Anschlüsse benötigt, so sind die betreffenden Abzweigungen durch die Hähne 8 (Abb. 1) zu versperren.

Die Chlorierung erfolgt bei diesem Verfahren stets unter dem gleichen Chlordruck, bei 6,6 Atm., dem Sättigungsdruck des Cl₂-Dampfes über flüssigem Chlor bei 20 °C (4). Ein höherer Chlordruck läßt sich nicht erzielen, da sich stets ein Teil des Reaktionsraumes auf Zimmertemperatur befindet. Sofern jedoch der Wunsch besteht, bei niedrigen Chlordrücken zu arbeiten, können solche durch Kühlung des Vertikalschenkels auf entsprechende Temperaturen erzielt werden.

Von Versuchen mit flüssigen oder festen Halogenen oder Halogenverbindungen (etwa Jod, Brom, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff) wurde Abstand genommen. Die Elektrolysenrückstände werden nämlich, wie oben erwähnt, als alkoholische Suspension in das Chlorierungsrohr eingeführt. Gleichzeitig kann jedoch nicht ein derartiges Halogenierungsmittel in den Reaktionsraum eingebracht werden, da während der nachfolgenden Verdampfung des Alkohols im Vakuum die Kühlung eines Teiles des Reaktionsrohres nicht möglich ist. Der einzige Weg bestünde demnach darin, nach der Alkoholverflüchtigung das betreffende Halogen (oder Halogenderivat) in das evakuierte Reaktionsrohr hineinzudestillieren. Bei solchen Destillationsversuchen setzten sich jedoch diese Reagenzien mit dem Hahnfett um und verschmutzten durch Kondensation die Zuleitungen, so daß Versuche in dieser Richtung abgebrochen wurden.

Vergleich der beschriebenen Arbeitsweise mit der bisher üblichen

Die Vorteile des oben beschriebenen Verfahrens gegenüber den bisher üblichen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es erübrigt sich eine Hochvakuum-Anlage mit der Vielzahl von Hähnen und Schliften und eine Überdruckanlage, wie es bei der klassischen Apparatur von Klinger und Koch (1) notwendig war. Durch Verschluss des Reaktionsraumes mit dem Steckventil wird der Reaktionsraum so klein gehalten (er hat einen Rauminhalt von rund 40 cm³), daß bei einem Vakuum von 0,05 Torr, wie es die benutzte einstufige Drehschieberpumpe liefert, nur noch 0,1 µg Sauerstoff (entsprechend ungefähr 1,5 µg Oxydeinschlüssen) im Reaktionsraum verbleiben. Da eine solche Einschlußmenge unterhalb der Fehlergrenze dieser Bestimmung liegt, ist es also nicht notwendig, im Reaktionsraum vor dem Chloreinleiten ein Hochvakuum zu schaffen.
2. Die Zeit, die für die Bestimmung benötigt wird, ist verhältnismäßig gering. Bei Abwesenheit verdampfbarer Substanzen ist das Endvakuum in wenigen Minuten erreicht. Ein zweimaliges Einleiten von Chlor erübrigt sich durch den Vorrat an flüssigem Chlor im Reaktionsrohr. Das Öffnen und Schließen der Reaktionsrohre kann mit den neuen Ventilen zuverlässig und sehr schnell durchgeführt werden. Auch die Sublimation schwer verdampfbarer Chloride geht unter Vakuum bei einer Temperatur von 800 bis 1000 °C in kurzer Zeit vor sich.

Isolierung von Oxyden aus unlegierten beruhigten Stählen

In der Tabelle 1a sind die Analysen von sechs unlegierten Si- und Al-beruhigten HF-Versuchschmelzen aufgeführt. Die Bestimmung der in diesen Stählen enthaltenen Oxyde durch Chlor-Vakuum-Behandlung fand einmal nach dem Verfahren von Klinger und Koch (1) (K) und zum Vergleich nach

Tabelle 1a
Stahlanalysen

Stahl-Nr.	% C	% Mn	% P	% S	% Si	% Al	% Cr	% Cu	% Sn
1	0,20	1,09	0,036	0,021	0,39	0,013	0,06	0,02	0,003
2	0,20	1,14	0,037	0,018	0,35	0,010	0,07	0,02	0,003
3	0,20	1,51	0,035	0,021	0,45	0,016	0,07	0,02	0,003
4	0,20	1,53	0,038	0,021	0,44	0,010	0,07	0,02	0,003
5	0,19	1,83	0,036	0,023	0,43	0,011	0,07	0,02	0,003
6	0,19	1,82	0,036	0,022	0,40	0,030	0,07	0,02	0,003

dem hier beschriebenen (N) statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1b einander gegenübergestellt. Von jeder Schmelze wurden zwei Proben, in der Tabelle 1b mit a und b bezeichnet, genommen. Aus den Oxydwerten geht hervor, daß Übereinstimmung be-

steht; die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der möglichen Analysenfehler.

Aus Tabelle 1b ist gleichzeitig zu ersehen, daß beim Verfahren N etwa nur 20 % der gelösten Stahlmenge verwendet wurde, die beim Verfahren K

Tabelle 1b
Ergebnisse der Chlor-Behandlung von Elektrolysen-
rückständen

K = Verfahren nach Klinger und Koch

N = Neues Verfahren, das hier beschrieben wird

Nr.	O Heißext	Verfahren	O Isol	abgelöste g Stahl	% Oxyd	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
1 a	0,016	K	0,023	12,3	0,051	10,0	7,5	30,5	48,5	Sp.	—	3	0,5
		N	0,024	2,4	0,052	2,9	3,4	38,8	50,4	0,5	—	3,4	0,5
1 b	0,022	K	0,023	12,3	0,050	6,5	9	35,5	45	Sp.	—	3,5	0,5
		N	0,023	2,6	0,047	3,4	9,2	36,8	48,5	0,5	—	1,0	0,5
2 a	0,015	K	0,016	10,2	0,033	3,5	5	35	51,5	Sp.	—	4,5	0,5
		N	0,015	2,4	0,031	Sp.	—	30,6	64,7	—	—	4,4	0,4
2 b	0,019	K	0,018	9,8	0,039	3,5	5	35,5	51	Sp.	—	4,5	0,5
		N	0,015	2,6	0,034	18,8	Sp.	21,8	54,9	Sp.	—	3,8	0,8
3 a	0,020	K	0,014	8,0	0,029	Sp.	6,5	37	53	Sp.	—	3,5	Sp.
		N	0,013	2,7	0,029	5,3	8,1	47,3	36,6	0,4	—	1,8	0,4
3 b	0,020	K	0,012	8,1	0,025	—	2,5	36	59	Sp.	—	2,5	Sp.
		N	0,011	2,7	0,024	3,5	10,5	45,3	36	Sp.	—	3,5	1,2
4 a	0,017	K	0,017	11,6	0,035	—	3,5	35	59,5	Sp.	—	2	Sp.
		N	0,018	2,5	0,038	1,5	2,5	55,2	37,8	0,5	—	2,2	0,5
4 b	0,017	K	0,020	11,6	0,041	—	5	31,5	61	Sp.	—	2,5	Sp.
		N	0,021	2,5	0,043	3,3	1,1	33,7	57,1	—	—	4,3	0,5
5 a	0,015	K	0,014	12,4	0,030	—	8	53	36	Sp.	—	3	Sp.
		N	0,015	2,4	0,032	0,5	1,9	60,0	36,6	Sp.	—	0,9	Sp.
		N	0,015	2,5	0,030	—	—	43,7	52,1	Sp.	—	4,2	Sp.
5 b	0,015	K	0,011	12,5	0,024	—	9,5	55,5	32	Sp.	—	3	Sp.
		N	0,012	2,5	0,025	2,5	2	57,5	31,5	0,5	—	5	0,5
6 a	0,014	K	0,016	11,5	0,034	4,5	10	33	49,5	Sp.	—	2,5	0,5
		N	0,019	2,6	0,039	—	Sp.	34,4	58,3	Sp.	—	4,7	Sp.
6 b	0,011	K	0,008	11,9	0,018	6,5	8,5	36,5	45	—	—	2,5	1
		N	0,009	2,7	0,019	0,9	Sp.	40,7	51,8	—	—	5,6	0,9

eingesetzt worden war. Die beim Verfahren N chlorierte Menge Elektrolysenrückstand wurde aus Stahlproben nach Durchgang von nur 2 Ah gewonnen. Wird eine Stahlprobe mit einer Oberfläche von 50 cm² der Elektrolyse unterzogen, so beträgt bei einer Stromdichte von 20 mA/cm² die nach zwei Stunden durchgegangene Strommenge 2 Ah, was der Ablösung von rund 2,5 g Stahl entspricht. Mit solch geringen Stahlmengen kommt man jedoch nach Einsichtnahme der Tabelle 1b zu den gleichen Werten wie bei größeren. (Voraussetzung dabei ist natür-

lich, daß es sich nicht um Stähle mit extrem niedrigem Sauerstoffgehalt oder von starker Inhomogenität handelt.) Unter Berücksichtigung einer möglichen Verkürzung der Elektrolysedauer und des oben geschilderten schnellen Verlaufs der Chlorierung ergibt sich der Vorteil, die ganze Einschlußisolierung an einem Tag durchführen zu können. Hierbei wirkt sich die einfache Bedienung der Apparatur, die keine besonderen Gefahrenmomente einschließt, sehr günstig aus.

Zusammenfassung

In Anlehnung an die Verfahren von Klinger und Koch und von Koch und Gautsch wurde eine neue Arbeitsweise zur Chlorierung der bei der Stahlelektrolyse anfallenden Rückstände entwickelt. Bei diesem Verfahren, für das keine Hochvakuumanlage notwendig ist, wird mit Chlorüberdruck (maximal 7 Atm.) gearbeitet. Durch die Verwendung von druck- und vakuumdichten Ventilen kann auf das

Abschmelzen der Reaktionsrohre verzichtet werden. Es besteht infolgedessen die Möglichkeit, Quarzrohre zu wählen, die eine Sublimation unter Vakuum bis zu einer Temperatur von 1000 °C zulassen. Die Bedienung der Apparatur ist einfach, die Arbeiten können damit zuverlässig und schnell durchgeführt werden.

Summary

With reference to the method of Klinger and Koch and of Koch and Gautsch a new method of chlorinating the residues resulting from the electrolysis of steel was developed. This method does not require a high-vacuum installation, but only needs overpressure of Chlorine (of max 100 lbs/sq. in.).

By use of pressure and vacuum-tight valves melting-off of the reaction tubes can be avoided. Consequently there is a possibility of using quartz tubes, which permit sublimation in vacuum up to a temperature of 1832 °F. Handling of the apparatus is simple, results are reliable and speedily obtained.

Résumé

En se basant sur les procédés de Klinger et Koch et de Koch et Gautsch on avait mis au point une nouvelle méthode de travail pour le chlorage des résidus formés à l'électrolyse de l'acier. Ce procédé ne nécessite pas une installation à vide élevé et travaille avec surpression de chlore (maximum 7 atm.).

L'emploi des soupapes étanches à la pression et au vide élimine la fusion des tubes de réaction. On peut donc choisir des tubes en quartz permettant une sublimation dans le vide jusqu'à une température de 1000 °C. La conduite de l'appareil est simple, les travaux peuvent être faits rapidement et d'une manière soignée.

Literaturverzeichnis

1. Klinger, P., und W. Koch, „Beiträge zur metallkundlichen Analyse“, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, 1949.
2. Piper, E., H. Hagedorn, H. Kern und J. Ingeln: Radex-Rundschau 1957, S. 776–783.
3. Koch, W., und O. Gautsch, Arch. f. d. Eis. 30 (1959), S. 723–730.
4. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen.

Ein neuer Weg zur Prüfung von losem Schleifkorn, II.

Von H. Stotko, Braunschweig

Mitteilung aus dem Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Nachdem im ersten Teil dieser Arbeit (Heft 4/1960) ein neuartiges Gerät zur Prüfung von losem Schleifkorn vorgestellt und Messungen am ruhenden Einzelkorn und am Kornkollektiv beschrieben worden sind, wird nun das Verhalten des Kornstoffes unter dynamischer Beanspruchung während des Prüfungsprozesses untersucht und der Einfluß aller beteiligten Hilfsstoffe und Betriebsgrößen auf Abschleiß und Korngrößenabnahme festgestellt; daraus werden die günstigsten Betriebsbedingungen für die Prüfung sowie Prüfdiagramme, Kennlinien und Kenngrößen der geprüften Kornstoffe abgeleitet; die Eignung des Prüfverfahrens auch für Diamantkörnungen wird an einigen Beispielen nachgewiesen; abschließend zeigen Industrieversuche, daß der beim praktischen Läppen erzielbare Abschleiß mit den Prüfergebnissen in der Rangfolge übereinstimmt.)

(In the first part of the treatise a novel apparatus for the examination of loose abrasant grain was presented, and measurements on a resting single grain and on a paup of grains under investigation have been described; now the behaviour of the material of the grains under dynamic strain during the testing process is investigated, and the influence of all auxiliary material and conditions of the test regarding grinding off and diminishing of the grain size are established; from this data the most favourable conditions of procedure for the test and the diagrams of the test, the characteristic curves and the characteristic figures of the examined grains are deduced; the suitability of the method of examination is also corroborated for diamond granules on a few examples; finally industrial tests show that the actually ground off material during the lapping process coincides with the results of testing, regarding their sequence.)

(L'auteur ayant présenté dans la première partie de son article un nouveau dispositif pour examiner des grains abrasifs individuels et décrit des mesurages du grain individuel immobile et d'un collectif de grains, il fait maintenant l'examen du comportement du matériau de grains sous l'effet dynamique pendant le processus de l'essai et on détermine l'influence de tous les produits auxiliaires et les conditions de l'essai sur l'abrasion et de la réduction des grosseurs de grain; de ces résultats obtenus on dérive les conditions les plus favorables de l'opération de l'essai et les diagrammes d'essai, les courbes et valeurs caractéristiques des matériaux de grains étudiés; l'utilité de cette méthode d'essai pour l'examen des granulations de diamant est prouvée par quelques exemples; les essais industriels montrent que le polissage que l'on atteindra par le rodage (lapping) pratique concorde avec les résultats d'essai dans la suite.)

7. Vorgänge im Arbeitsspalt

Nach der Diskussion von statischen Messungen am Korn müssen die Vorgänge im Arbeitsspalt einer Betrachtung unterzogen werden. Da die Meßbolzenachse raumfest ist, wird die Beobachtung erleichtert.

1) Kornbewegung

Betrachtet man die mit losem Korn geschliffene (geläppte) Fläche eines Werkstückes und die Gegenfläche des Werkzeuges, so findet man häufig auf beiden Einzelspuren, die über erhebliche Strecken zu verfolgen sind, beispielsweise über das ganze Werkstück hinweg. Gelegentlich sieht man auch, wie ein und dasselbe Korn am Werkzeug mehrere Zykloidenbahnen gezeichnet hat. Es läßt sich leicht vorstellen, daß diese Bahnen von Körnern herrühren, die sich im Gegenstück festgesetzt haben. Sie betten sich so im Werkstoff ein, daß sie wie ein fest eingespanntes Werkzeug einen längeren Span vom Gegenstück abzuheben vermögen. Das Festsetzen wird um so leichter sein, je größer die absoluten Kornhöhenunterschiede sind, also je weniger scharf gesiebt, je gröber das Korn ist und je weniger Körner überhaupt vorhanden sind. Es sind Körner beobachtet worden, die in der Meßfläche so fest hängen, daß sie nicht einmal abgestreift werden, wenn der Meßbolzen vermutlich durch aufkantende Körner angehoben wird, so daß sie unterbrochene Spuren zeichnen. Solche Körner werden durch die Suspension „pflügen“ und einen Stau sowohl von Flüssigkeit als auch von Schleifkorn im Arbeitsspalt hervorrufen. Tatsächlich

ist dieser Schleifmittelstau regelmäßig beim Abheben des Meßbolzens zu beobachten (Abb. 20, Teil I, und Abb. 24). Mit Flüssigkeit wird der Arbeitsspalt schon beim Aufsetzen der Meßfläche ganz gefüllt, soweit das feste Korn noch Raum läßt. Dafür sorgen die kapillaren Kräfte, die im Spalt wirksam werden. Sie ziehen die Flüssigkeit aus der Umgebung herbei und versuchen, sie auch während der Bewegung zu halten.

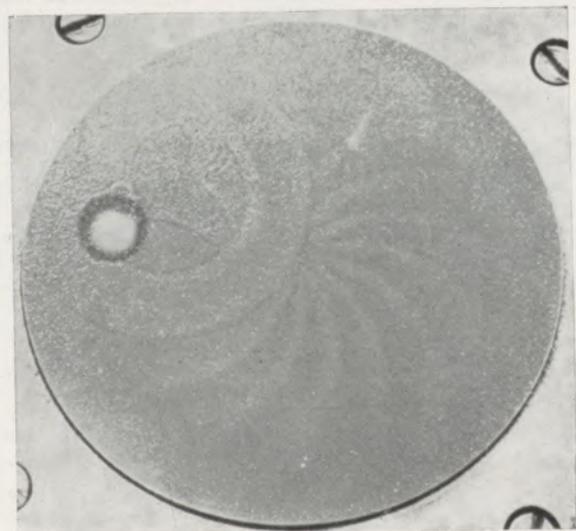


Abb. 24

Schleifmittel-Film nach einem Prüfgang (CKN 180)

Das Muster in Abb. 20 bildet sich aber nur aus, wenn eine ausreichende Flüssigkeitsmenge zur Verfügung steht. Sobald die Suspension trockener ist, bleibt das Korn über die ganze Fläche verteilt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß der Kornstau besonders groß wird, wenn man die Meßfläche wesentlich über den Trägerscheibenrand hinauslaufen läßt.

Abb. 25 zeigt eine sonst für die Kornprüfung verwendete Menge Al_2O_3 BKH 46* in Ausgangsverteilung. Bei einer zehnfach gegenüber dem Prüffall vergrößerten Meßfläche und einem Überlauf von etwa 30 % des Meßflächendurchmessers über die Trägerscheibe versammelt sich praktisch das ganze Schleifmittel unter und in der Nähe der Meßfläche (auf einer Zykloidenfläche) und wird in dieser Verteilung über die ganze Trägerscheibe geschleppt (Abb. 26).

Aus dem Versuch ersieht man, daß die Angabe einer Schleifmittelmenge je Flächeneinheit bzw. der Kornzahl je Flächeneinheit lediglich den Wert hat, die Anfangsbedingungen für einen Schleifprozeß zu charakterisieren. Die wirklich im Arbeitsspalt befindliche Anzahl von Körnern ist in dieser Weise nicht zu erfassen.

2) Filmdicke

Soll der Schleifvorgang optimal verlaufen, dann muß die Dicke des Flüssigkeitsfilmes auf der freien Fläche der Trägerscheibe wesentlich kleiner sein als



Abb. 25

Ausgangsverteilung Al_2O_3 BKH 46

die Korngröße. Anderenfalls würden die Körner in der Flüssigkeit nach dem archimedischen Prinzip soviel an Gewicht verlieren, wie dem verdrängten Volumen entspricht, so daß sie gegenüber einem Film, der nur einen Teil der Korngröße beträgt, an Be-

*) Jedes Schleifmittel ist mit drei Buchstaben und einer Zahl als Körnungsangabe gekennzeichnet. Der erste Buchstabe gibt den Hersteller an, der zweite den Stoff (B = Borkarbid; S = Siliziumkarbid; K = Korund). Der dritte Buchstabe dient zur näheren Kennzeichnung des Stoffes: N = Normal; H = Halbedel; R = Rosaedel; E = Edel; G = Grün; S = Schwarz.

weglichkeit gewinnen würden, anstatt gebunden zu werden.

Im Falle der kleineren Dicke bleibt die Oberfläche des Filmes nach Aufbringung des Kornes nicht mehr eben, tlw. wird sie von den Festkörpern durchstoßen, hauptsächlich aber entsprechend der Skizze Abb. 27 verformt. Dadurch wird an diesen Stellen die Oberflächenspannung erhöht. Die Rückstellkräfte versuchen, eine möglichst kleine Filmoberfläche wieder herzustellen und drücken das Korn auf seine Unterlage. Insofern erfüllt die Flüssigkeit hier die Funktion eines Bindemittels.



Abb. 26

Kornstau nach 20 m Prüfweg

Bei einem Flüssigkeitsfilm, der größer oder gleich der Spalthöhe ist, bildet sich eine Bugwelle aus, die einen guten Teil der aufgebrachten Körner zur Seite spült, so daß sie sich der Schleifarbeit entziehen können. Geschieht dieses bei mehreren aufeinanderfolgenden Durchgängen des Meßbolzens, dann hat der ständig kleiner werdende Spalt eine solche Höhe erreicht, daß diese Körner nie mehr zur Arbeitsleistung kommen, sondern nur auf der Scheibe hin- und hergeschoben werden.

3) Änderung der Suspension

Die Beanspruchung des Korngutes im Spalt führt dazu, daß der mittlere Durchmesser derjenigen Körner, die den Meßbolzen (das Werkstück) tragen, ständig kleiner wird. Das Korn gibt eine große Zahl von Partikeln ab, die zusammen mit den sehr zahlreich anfallenden Spänen allmählich eine Veränderung der Suspension herbeiführen. Die steigende Oberfläche wird benetzt und dabei werden die in



Abb. 27

Skizze eines von Schleifkörnern durchstoßenen bzw. verformten Flüssigkeitsfilmes (vor einem Schleifprozeß)

den Grenzphasen zwischen festem und flüssigem Körper befindlichen Moleküle stärker an die Festkörper gebunden. Es entstehen neue „Flüssigkeitsballen“, die in ihrem Kern einen Festkörper beherbergen und wegen ihres größeren spezifischen Gewichtes gegenüber reinen Flüssigkeitströpfchen rasch

absinken (Abb. 28). Auf diese Weise baut sich von unten her ein Film steigender Viskosität und damit zugleich höherer hydrodynamischer Tragfähigkeit auf. Solange aber noch genügend freie Flüssigkeitsmoleküle vorhanden sind, die nicht durch die Grenznähe von Festkörpern beeinflusst werden und deshalb vermutlich als Oberschicht auf der langsam eindickenden Suspension schwimmen, machen sich noch keine hydrodynamischen Einflüsse bemerkbar, eine ausreichende Korngröße und damit Spalthöhe vorausgesetzt.

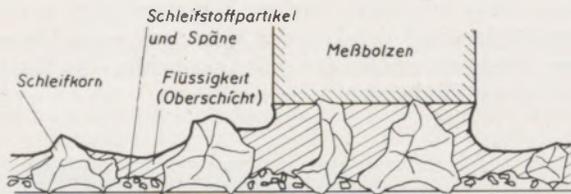


Abb. 28

Skizze des Zustandes im Arbeitsspalt während eines Schleifprozesses

Beide Erscheinungen, das Abnehmen der Spalthöhe und die Entstehung eines tragfähigen Filmes, streben demselben Ziele zu und begünstigen das Aufkommen hydrodynamischer Kräfte, die der Zustellkraft entgegen gerichtet sind.

Zweckmäßig werden Schleifmittelprüfungen abgebrochen, bevor ein Einfluß von hydrodynamischer Seite her erwartet werden kann. Anderenfalls arbeitet man zwangsläufig bei veränderlicher Zustellkraft, wobei das Gesetz der Änderung unbekannt ist.

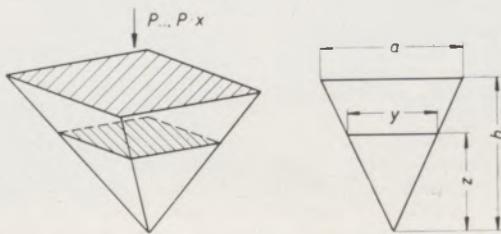
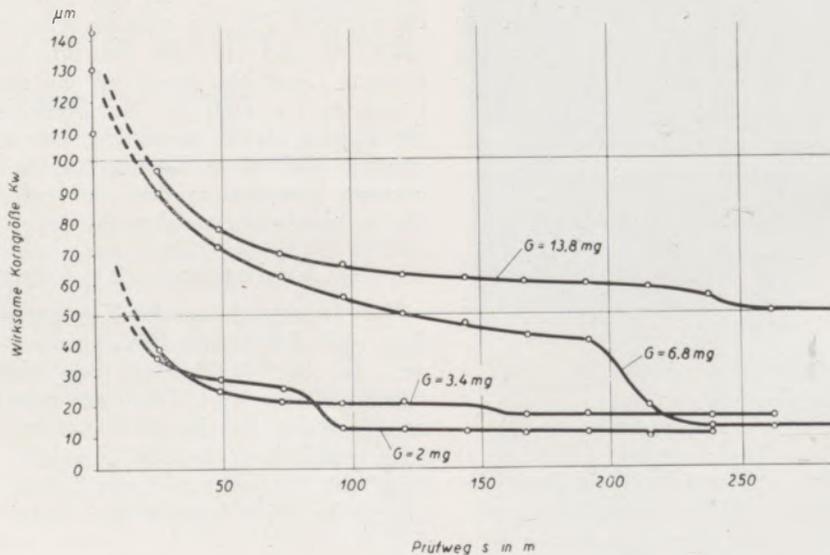


Abb. 29

Idealisiertes Korn. Geometrische Beziehungen beim Eindringen in den Werkstoff und Herausschneiden eines Spanes

Zu welchem Zeitpunkt ein meßbarer Anteil der aufgebrachtene Zustellkraft hydrodynamisch aufgenommen wird, ist in diesem Rahmen nicht untersucht worden. Die letzte Auswirkung der geschilderten Vorgänge besteht darin, daß das Schleifmittel scheinbar an Leistungsfähigkeit verliert. Die verdickte Suspension kann aber — wieder zu einem unbekanntem Zeitpunkt — nicht mehr durch die Kapillarkräfte in den Arbeitsspalt hineingezogen werden. Infolge davon reißt der Film auf, der Meßbolzen bricht — wie die Abb. 30 und 31 zeigen — durch und die Spanabtragung durch das Schleifmittel kommt



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	Al ₂ O ₃ CKE 100 (149 ... 125 µm)	Meßfläche	f = 491 mm ²
Bindemittel	Petroleum	Versuchszeit	bis zur Kornermüdung
Trägerscheibe	GG 26, H _B = 164 kg/mm ²	Geschwindigkeit	v = 0,2 m/s
Meßbolzen	9 S 20, H _B = 172 kg/mm ²		

Abb. 30

Zusammenbruch des Schleifmittelfilmes

zum Erliegen. In der Regel hat die Suspension dann bereits eine solche Viskosität erreicht, daß sie sich pastenartig am Bug des Werkstückes zusammenschiebt. Auf diese Weise wird die Neubildung des Filmes verhindert. An den Stellen des geringsten Überschliffes, an denen naturgemäß auch die wenigsten Späne und Kornstoffpartikel angefallen sind, wäre das Wie-

bis es gelingt, vermöge ihrer Festigkeitseigenschaften die Zustellkraft aufzunehmen.

Läßt man den Prozeß bei größerer Zustellkraft auflaufen, dann stellt sich von vornherein dynamisch eine kleinere Spalthöhe ein. Diejenigen Körner, die größere Durchmesser aufweisen, werden dabei sehr schnell zerkleinert. In vielen Fällen ist die Spalthöhe

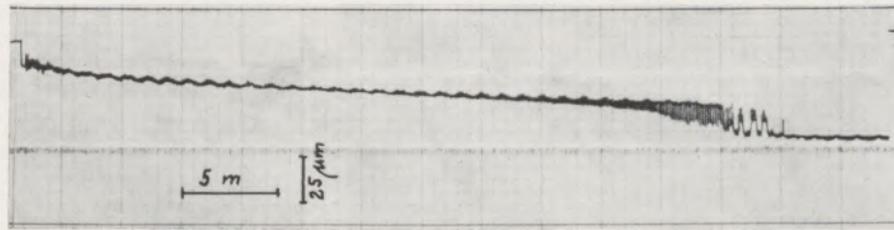


Abb. 31

Aufreißen des Schleifmittelfilms und Abbruch des Schleifvorganges

deraufklettern des Meßbolzens (Werkstückes) möglich (Abb. 31). Jedoch ist der Verlust an Schleifmittel durch die Zusammenballung offensichtlich so erheblich, daß allmählich der gesamte Schleifvorgang zusammenbricht.

4) Wirksame Korngröße

Vor Beginn eines Prüf- und Schleifarbeitsganges wird die Meßfläche und die auf ihr ruhende Zustellkraft getragen von einer ungewissen Anzahl von Kornspitzen. Hält man sich vor Augen, daß die Kornhöhen entsprechend der in Abschnitt 6, 3), durchgeführten Messungen sehr unterschiedlich sind, darf man annehmen, daß ein einziges Korn die Zustellkraft aufzunehmen versucht. Wird seine Festigkeit überschritten, dann bricht es, und die in der Kornhöhe folgenden Körner unterstützen es in der Aufnahme der Zustellkraft. Dieser Vorgang findet regelmäßig beim Absenken der Meßfläche auf die mit Korn belegte Trägerscheibe statt und ergibt die statische Kornhöhe.

Wenn die Wälzbewegung einsetzt, stellt sich eine neue Spalthöhe ein. Nach den Kornhöhenmessungen und im Vergleich zu den ϕ der Projektionsflächen existieren immer Korndurchmesser, die größer als die Kornhöhen sind, die bei Aufsetzen des Meßbolzens die Spalthöhe bestimmt haben. Beim Anlaufen wird also dasjenige Korn, das bei der Wälzung einen genügend großen Korndurchmesser zur Verfügung stellen kann, den Spalt zu vergrößern suchen. Falls seine Festigkeit ausreicht, wird ihm das gelingen; im anderen Falle bricht es und die nächst größeren Körner versuchen das gleiche. Da in den auftretenden Projektionsflächen, und damit auch in den Durchmessern eine Gauß'sche Häufigkeitsverteilung festgestellt worden ist (Abb. 23, Teil I), wird sich die Zahl der Körner, die zugleich den Spalt zu vergrößern suchen, „lawinenartig“ so lange erhöhen,

größer, als die statisch gemessene Kornhöhe, so daß die Körner auf dem freien Teil der Trägerscheibe ohne Schwierigkeiten in den Arbeitsspalt einlaufen können. Derjenige Korndurchmesser, der in jedem Augenblick die Spalthöhe bestimmt, ist ein Mittelwert der vorhandenen Korndurchmesser. Er wird in der Folge als „Wirksame“ Korngröße K_w bezeichnet und spielt bei der Kornprüfung eine bedeutsame Rolle.

Die Wirksame Korngröße ist ein Mittelwert der in einem Kollektiv von Körnern auftretenden Korndurchmesser und ist gleich der Höhe des sich einstellenden Arbeitsspalt. Sie hängt ab von der Zustellkraft P , von der Zähigkeit des Kornstoffes, der Anzahl der tragenden Körner und der Korngröße selbst.

Als Funktion des Prüfweges nimmt der Wirksame Korndurchmesser stetig ab. Die graphische Darstellung der Vorgänge ergibt eine Korngrößenabnahmekurve, wie sie in Abb. 32 zu sehen ist. Diese Korngrößenabnahmekurven sind bei vernünftiger Wahl der Bedingungen gut reproduzierbar. In Abb. 32 fallen bei vier Wiederholungen des Versuches stets zwei Kurvenpunkte zusammen. Abb. 33 zeigt die unmittelbare Aufnahme von Korngrößenabnahmekurven mit Hilfe eines Schreibgerätes.

8. Abschlifffmessung mit dem beschriebenen Gerät

Zweck eines jeden Schleifprozesses ist es, Werkstoff abzutragen. Daher ist die Abschlifffarbeit des Kernes von besonderem praktischem Interesse und wurde deshalb mehrfach als Qualitätskriterium benutzt. Bei der Verwendung von losem Korn erleidet aber auch das zugehörige Werkzeug, die Trägerscheibe, einen Abschlifff, der im allgemeinen als Verschleiß angesprochen wird. Im Falle der vorliegenden neuen Prüfeinrichtung soll die Entstehung und Größe

des Abschliffes, sowohl am Meßbolzen als auch an der Trägerscheibe (dem Werkstück und Werkzeug entsprechend), einer Betrachtung unterzogen werden.

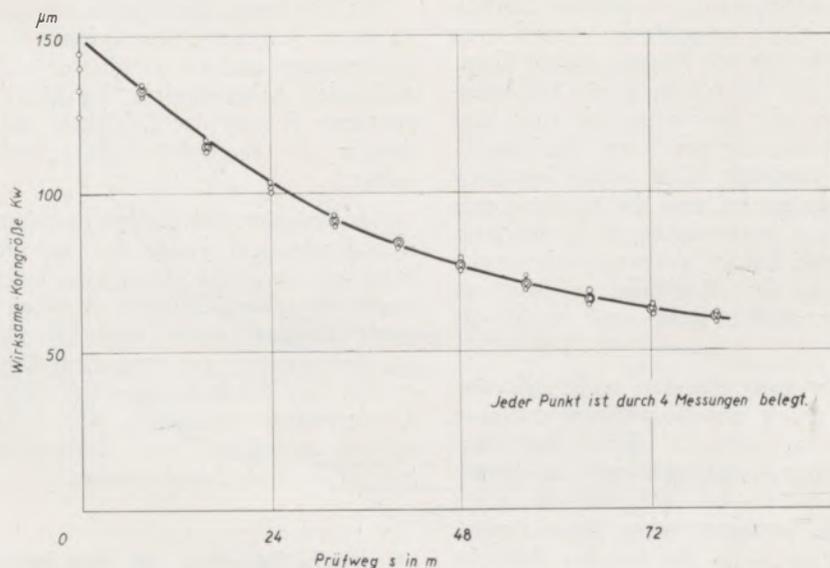
Durch den Abschiff wird der Meßbolzen kürzer. Dieser Effekt kann mit dem Gerät selbst festgestellt werden, indem man vor Versuchsbeginn auf Null abgleicht und nach Versuchsende die gereinigte Trägerscheibe an derselben Stelle anmißt. Die Differenz gegen den Nullwert ist der Abschiff. Soweit eine Meßfläche von $f = 50 \text{ mm}^2$, wie bei der überwiegenden Zahl der Versuche Verwendung fand, entspricht $1 \text{ }\mu\text{m}$ Abschiff etwa $0,4 \text{ mg}$ Stahlwerkstoff. Da nach Abschnitt 5, 3), $1 \text{ }\mu\text{m}$ mit Sicherheit zu erfassen ist, kann der Abschiff mit einer Genauigkeit bestimmt werden, wie er sonst nur mit einer empfindlichen Analysenwaage zu messen wäre. Die Feststellung des Abschiffes auf diese Weise ist aber in viel kürzerer Zeit zu erreichen.

1) Gesetzmäßigkeiten beim Abschiff

Ein völlig unerwartetes Ergebnis brachten die Versuche, die die Abhängigkeit des Abschiffes von der Schleifmittelmenge (genauer: von der Anzahl der am Schleifprozeß teilnehmenden Körner) feststellen sollten. Bei den angewendeten kurzen Schleifwegen wurde gefunden, daß der Abschiff trotz Änderung der Schleifmittelmenge in weiten Grenzen konstant bleibt. Erst nach Überschreiten einer Flächenbelegung

von etwa $30 \text{ Korn je mm}^2 = 25 \%$ sinkt er plötzlich und merklich ab. Bei diesen Versuchen wurde die Zustellkraft konstant gehalten, d. h. bei einer größeren Kornzahl ist das einzelne Korn weniger belastet. Es wird demzufolge auch weniger in den Werkstoff eindringen und einen kleineren Spanquerschnitt abheben. Dafür entstehen aber entsprechend der Zahl der tragenden Körner mehr Späne. Wie noch in einem idealisierten Beispiel gezeigt wird, können sich diese gegenläufigen Tendenzen gerade kompensieren, so daß der Abschiff von der Kornmenge unabhängig bleibt. Man findet aber, daß die Korngrößenabnahme bei Vorhandensein einer größeren Schleifmittelmenge geringer ist. Infolgedessen wird auch mit einer größeren Schleifmittelmenge eine größere Werkstoffabtragung zu erzielen sein, wenn man den Schleifvorgang lange genug fortsetzt.

Nach Untersuchungen von Lichtenberger und Lätzig (1) (8) steigt der Abschiff bei einem Läpparbeitsgang zunächst linear an, um dann degressiv zu verlaufen und sich einer Parallelen zur Zeit- oder besser Wegachse asymptotisch zu nähern. Auch in der von Mindt und Goerz benutzten e-Funktion für den Abschiff ist der erste Teil der Kurve ohne einen wesentlichen Fehler durch eine Gerade zu ersetzen. Für das vorliegende Gerät und die benutzten Versuchsbedingungen ist der Nachweis des weitgehend proportional zum Prüfweg und damit linear verlaufenden Abschiffes durch Messungen mit dem Gerät selbst und Kontrollmessungen am Optimeter erbracht worden.

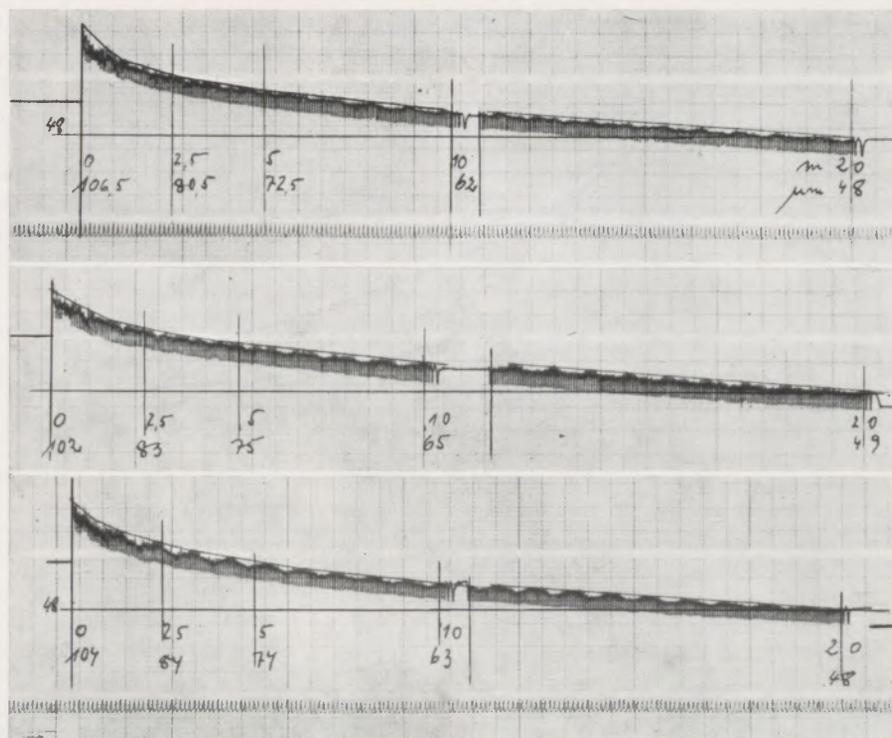


Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	Al_2O_3 CKE 100 (149 ... 125 μm)	Versuchszeit	$t = 400 \text{ s}$
	$G = 13,8 \text{ mg}$	Geschwindigkeit	$v = 0,2 \text{ m/s}$
Bindemittel	Petroleum $V_B = 100 \text{ mm}^3$	Zustellkraft	$P = 535 \text{ g}$
Trägerscheibe	GG 26, HB = 164 kg/mm^2	spez. Zustellkraft	$p = 1,09 \text{ g/mm}^2$
Meßbolzen	9S20, HB = 172 kg/mm^2		
Meßfläche	$f = 491 \text{ mm}^2$		

Abb. 32

Reproduzierbarkeit der Meßwerte



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	Al ₂ O ₃ BKN 200 (74 ... 62 μm)	Meßfläche	f = 50 mm ²
Bindemittel	V _B = 10 mm ³	Geschwindigkeit	v = 0,25 m/s
Trägerscheibe	V _B = 100 mm ³ , Petroleum	Zustellkraft	P = 500 g
Meßbolzen	31 Ni Cr 14, HRc = 40	Prüfweg	s = 20 m
	115 Cr V 3, HRc = 62		

Abb. 33

Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

Daher ist auch der Abschleiß je Wegelement gleichbleibend und es gilt

$$\frac{dA}{ds} = \text{const.}$$

Nun ist aber die Ausgangskorngröße, selbst bei im Labor gesiebt Korn, nie einheitlich (siehe Kornhöhenmessungen Tabelle 2, Teil I), so daß zu Beginn eines Schleifprozesses wenige und später mehr Körner den Meßbolzen tragen.

Wenn sich aber trotz veränderlicher Anzahl der tragenden Körner ein linear ansteigender Abschleiß ergibt, dann muß die am Prozeß teilnehmende Kornzahl ohne Einfluß sein.

Die Änderung der Anzahl der in der Zeiteinheit entstehenden Späne muß den unterschiedlichen Spanquerschnitt also gerade ausgleichen. Falls das Korn eine Pyramide mit quadratischer Grundfläche bildet und mit der Spitze in den Werkstoff eindringt, ist der Querschnitt des möglichen Spanes proportional der Kornbelastung (Abb. 29). Unter der Last P würde das Korn um die Strecke h in den Werkstoff tauchen, wobei die Projektion des eingedrungenen Teiles der Pyramide auf die Werkstoffebene a² betragen würde. Die Projektion auf eine zur Werkstoff-Fläche und zur Bewegungsrichtung senkrechte Ebene wäre der mögliche Spanquerschnitt $Q = \frac{a \cdot h}{2}$. Analog zur Angabe

zum Beispiel der Vickershärte könnte dem Werkstoff nun eine Härtekennzahl $H = \frac{P}{a^2}$ zugeschrieben werden, die bei Änderung von P erhalten bleiben müßte. Bekanntlich trifft das nicht in vollem Umfange zu, sondern die Härte ist lastabhängig. Doch möge es sich hier um kleine Änderungen handeln, so daß diese Abhängigkeit vernachlässigbar ist. Würde man P durch P · x ersetzen, so ist

$$\frac{P}{a^2} = H = \frac{P \cdot x}{y^2}$$

hierbei bedeutet y die Seitenlänge desjenigen Quadrates, das sich als Projektion des Eindrucks nach der Laständerung ergibt. Dann ist nach Abb. 29

$$y = a \cdot \sqrt{x}; z = h \cdot \sqrt{x}$$

und der neue mögliche Spanquerschnitt

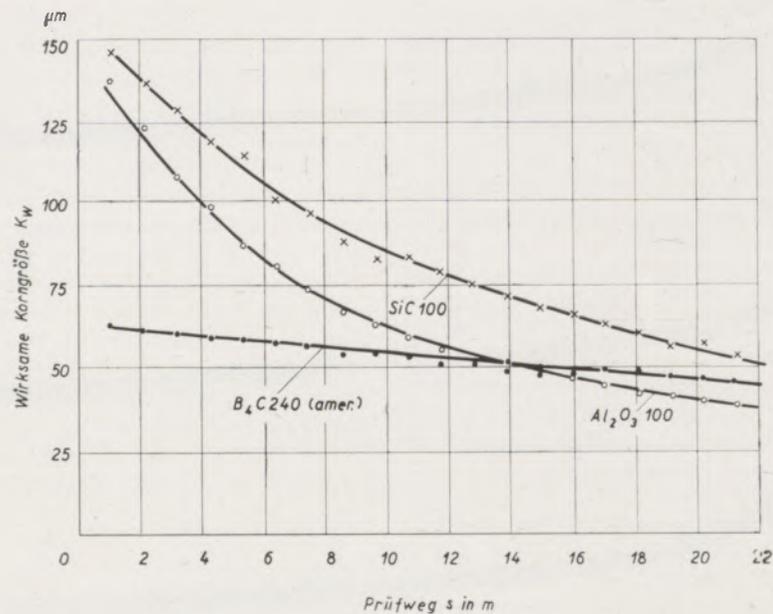
$$Q_y = \frac{a \cdot \sqrt{x} \cdot h \cdot \sqrt{x}}{2}$$

$$Q_y = Q \cdot x.$$

Es verhalten sich also die möglichen Spanquerschnitte vor und nach der Laständerung

$$\frac{Q}{Q_y} = \frac{P}{P \cdot x}$$

wie die Belastungen selbst.



Versuchsbedingungen

Schleifkorn	Al ₂ O ₃ Korn 100 (149 ... 125 µm)	Bindemittel	Petroleum
Schüttvolumen	7 mm ³ = 27 mg	Trägerscheibe	GG 26
	SiC Korn 100 (125 ... 149 µm)	Meßbolzen	9S20 (Autom-Stahl)
Schüttvolumen	7 mm ³ = 22 mg	Zustellkraft	P = 500 g
	B ₄ C Korn 240 cm (53 ... 62 µm)	spez. Zustellkraft	p = 40 g/mm ²
Schüttvolumen	7 mm ³ = 16 mg		

Abb. 34

Korngrößenabnahme verschiedener Schleifmittel

Die Betrachtung ist unabhängig vom Pyramidenwinkel an der Spitze und gilt für eine beliebige Form der Grundfläche und für schiefe Pyramiden. Wenn sich die aufgezeigte Gesetzmäßigkeit durch den Versuch mit Körnern, die keine einheitliche Gestalt haben, bestätigt, dann ist anzunehmen, daß sich aus allen wirksamen Kornwinkeln ein statistisches Mittel bildet, das sich weitgehend reproduzieren läßt.

Bei weitem nicht alle Späne werden durch das Schleppen von feststehenden Körnern erzeugt. Ein großer Teil entsteht durch Wälzbewegungen von Körnern und hat Sichelform. Aber auch die sichel-förmigen Späne kann man sich zerlegt denken, in infinitesimal kleine Späne verschiedener Eingriffstiefe, die durch Schleppen entstanden sind. Abb. 34 zeigt bei drei chemisch verschiedenen Schleifmitteln ein unterschiedliches Korngrößenverhalten. Dagegen erbringen alle drei Kornstoffe fast gleichen Abschleiß zwischen 20 und 22 µm. Selbst die unterschiedliche Korngröße des einen der untersuchten Stoffe macht sich nicht bemerkbar. Dies muß auch nach den vorangegangenen Überlegungen erwartet werden.

Wenn sich aber selbst die verschiedenen Kornstoffe, Korund, Siliziumkarbid und Borkarbid in der ersten Phase eines Schleifprozesses nicht durch einen unterschiedlichen Abschleiß voneinander abheben, muß man folgern, daß die statistisch mittleren Keilwinkel bei den genannten Stoffen annähernd gleich sind. Wegen des ähnlichen Aufbaues ihres Kristallgitters liegt diese Folgerung im Bereich des Möglichen. Im

übrigen ist jeder der Stoffe viel härter als das abzuspannende Metall. Dadurch tritt der Härteunterschied unter den Schleifstoffen selbst in seiner Bedeutung zurück. An einen Schneidenverschleiß braucht hier nicht gedacht zu werden, da durch die rasch fortschreitende Kornzerkleinerung laufend neue Schneidkanten entstehen. Hierin unterscheidet sich ein Schleifprozeß mit losem Korn von einem solchen mit gebundenem Schleifstoff.

Die Korngröße bleibt aber nur in dem kleinen Bereich zwischen 70 und 150 µm ohne merklichen Einfluß auf den Abschleiß. Darüberhinaus bringt gröberes Korn einen steigenden Abschleiß. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die absoluten Korngrößenunterschiede eines Kollektivs mit der Maschengröße steigen (vgl. Abb. 23, Teil I). Deshalb führt die Verwendung gröberen Kornes zu größerer Oberflächenrauheit. Eine stark zerklüftete Oberfläche aber läßt sich besser abtragen, besonders wenn Arbeitsspuren wie hier kreuz und quer verlaufen.

2) Verschleiß der Trägerscheibe

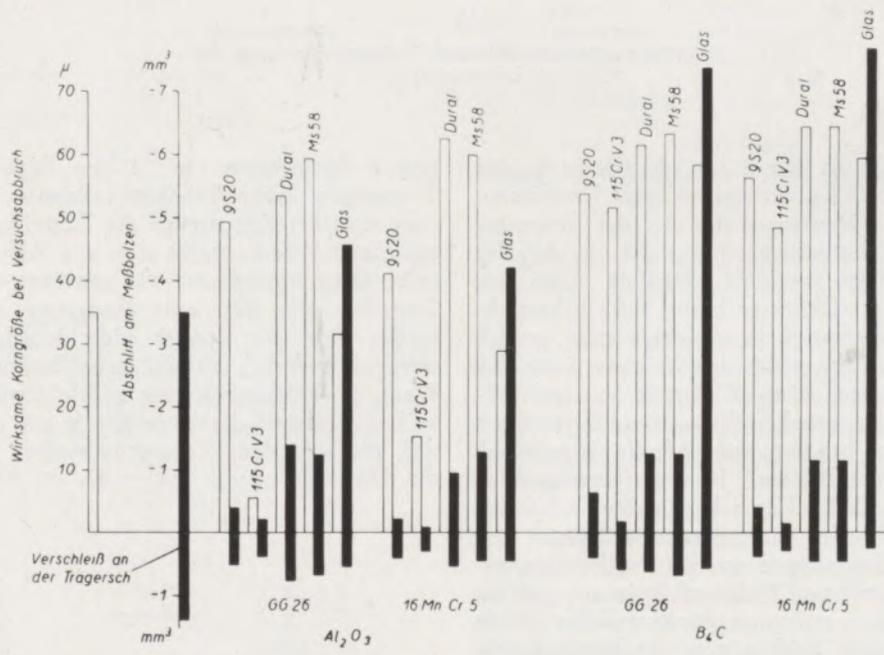
Der Abschleiß an der Trägerscheibe tritt sowohl bei der Kornprüfung als auch bei sonstigen Schleifversuchen als unerwünschter Verschleiß auf. Um eine günstige Werkstoffpaarung für Meßbolzen und Trägerscheibe zu finden, wurden in Vorversuchen eine größere Anzahl von Werkstoffen auf ihre Eignung

untersucht. Neben dem für die Trägerscheiben üblichen GG 26 und dem weichen Einsatzstahl 16 MnCr 5 wurden Aluminium, Zink, Antimon, sowie auch Legierungen zwischen diesen Metallen und schließlich auch ein Kunststoff mit Stahlspänen als Füllmaterial auf ihr Verschleißverhalten geprüft. Abb. 35 zeigt den Verschleiß im Verhältnis zum Abschleiß am Meßbolzen in Paarungen, die auch für das praktische Läppen von Interesse sind. Bei der Paarung GG 26 oder 16 Mn Cr 5 und dem leicht zerspanbaren Automatenstahl 9 S 20 fallen Abschleiß und Verschleiß in mm³ gemessen ungefähr gleich groß an. Dagegen verhält sich der Abschleiß zum Verschleiß wie 1 : 3 bis 1 : 4, wenn ein Meßbolzen aus 115 Cr V3 (H_{RC} = 62) Verwendung findet.

Auffallend hoch ist der Abschleiß bei der Bearbeitung von Glas. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß bei Glas keine Späne entstehen, sondern kleine Ausplatzungen, die in ihrem Querschnitt größer sind als es dem eindringenden Korn entspricht. Das Diagramm Abb. 35 enthält außerdem Angaben über die jeweilige wirksame Korngröße bei Abbruch des Versuches, also zu dem Zeitpunkt, als Abschleiß und Verschleiß gemessen wurden. Man sieht, daß die Korngröße einen gut erfassbaren Betrag darstellt.

Das Flächenverhältnis der Trägerscheibe zur Meßfläche beträgt F:f = 60:1. Wäre der Verschleiß gleichmäßig über die ganze Scheibe verteilt und würde man

den relativ hohen Abschleiß von 3 µm am Meßbolzen volumengleich in die Rechnung einsetzen, so würde die Trägerscheibe um 0,05 µm niedriger werden und sich der Nullpunkt bei der Messung um diesen Wert verschieben, einen Betrag also, der innerhalb der Meßunsicherheit des Gerätes liegt. Wie man aber schon aus der Verteilung der Kornspuren ersieht, ist der Verschleiß in Scheibenmitte am größten. Eine genauere Verteilung über den Durchmesser der Trägerscheibe zeigt die Messung mit Hilfe des Perth-O-Meters (Abb. 36). Unter dem Pfeil ergibt sich ein Ring kleinsten Verschleißes. In dieser Zone wird die Trägerscheibe jeweils angemessen, so daß der Einfluß des Scheibenverschleißes noch kleiner als 0,05 µm je Versuch und damit sicher vernachlässigbar ausfällt. Bei weiterem Fortschreiten des Verschleißes wird nämlich die Peripherie der Scheibe stärker angegriffen, wo die Kornspuren wieder dichter werden. Eine sehr stark verbrauchte Scheibe ist auf Abb. 37 mit dem Meßbolzen (ohne Zwischenlage von Schleifmitteln) längs der Zykloidenbahn abgetastet worden. Der tiefste Punkt des Schriebes ist der Scheibenmitte zugeordnet. Die beiden Maxima gehören dem Kreisring an, der auf Abb. 36 mit Pfeil gekennzeichnet ist, während das hochliegende Minimum dem Scheibenrand entspricht. Auf dem Wege von Scheibenmitte zum Scheibenrand und zurück zur Scheibenmitte wird der genannte Kreisring zweimal überfahren; daher ergeben sich zwei Maxima.



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	Al ₂ O ₃ CKE 100	Schleifkorn:	B ₄ C EBS 240
Bindemittel		Petroleum	nach Bedarf
Prüfweg		s	= 31,8 m
Geschwindigkeit		v	= 15,9 m/min
spez. Zustellkraft		p	= 8,12 g/mm ²

Abb. 35

Verhältnisse von Abschleiß, Verschleiß und Wirksamer Korngröße

3) Der Vorgang der Korngrößenabnahme

Wie bei der Entstehung des Abschliffes, so ist es auch in bezug auf die Korngrößenabnahme nötig, eine Vorstellung von dem Vorgang zu entwickeln. Sie wird hergeleitet aus den erzielten Versuchsergebnissen, die des Umfanges wegen hier nicht alle aufgeführt werden können. Als Folge der am Einzelkorn

ten Korn theoretisch auf den doppelten bzw. vierfachen Betrag, die Eindringtiefe auf den $\sqrt{2} = 1,4$ -fachen bzw. $\sqrt{4} = 2$ -fachen Wert. In diesem Verhältnis liegen in der Tat die Abstände der entsprechenden Kurven, zum Beispiel zum Zeitpunkt $t = 105$ s. Nebenbei sei darauf hingewiesen, daß die bei diesen Versuchen gemessenen Abschleife, trotz verschiedener Schleifmittel, Korngröße und Kornmengen bei 4



Abb. 36

Tastschnitt über eine verschlissene Trägerscheibe

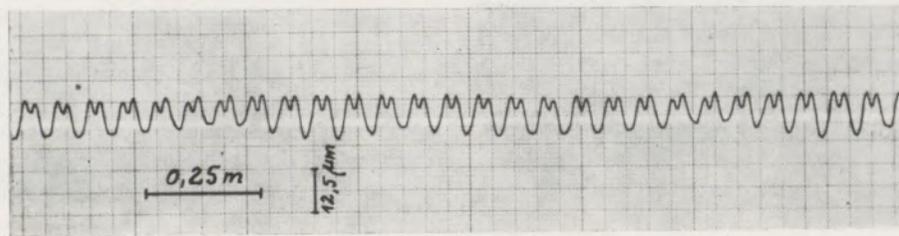


Abb. 37

Abtastung einer verschlissenen Trägerscheibe längs der Zykloidenbahn

wirkenden Zustellkraft dringt ein Schleifkorn in eine Oberfläche ein. Dabei unterliegt es einer Druckbeanspruchung. Dieser überlagert sich bei der Bewegung eine Biege- und Scherbeanspruchung, die aus den Bewegungswiderständen resultiert. Deshalb kann bei Anwachsen der Zustellkraft in bezug auf ein betrachtetes Korn die Scherfestigkeit erreicht werden, so daß es zu Bruch geht. Bei wälzenden Körnern kann der Bruch durch Auftreten eines Widerstandes der Rollbewegung verursacht werden. Abb. 38 stellt ein Korn in einer Lage dar, bei dem im nächsten Augenblick ein Bruch wahrscheinlich ist. In der überwiegenden Zahl der Fälle wird das Korn den in die Fläche eingedrungenen Teil oder einen etwas größeren einbüßen, weil die Spannungen an der Durchdringungslinie zwischen Metall und Eindringkörper am größten sind. Die Kornspitze selbst ist gewissermaßen gefaßt und dadurch gestützt. Mithin wird die Partikelgröße abhängen von der Zustellkraft am Einzelkorn und diese wieder von der Korngrößenverteilung innerhalb des Kollektivs. Die theoretische Eindringtiefe ändert sich nach Abb. 29 mit der Wurzel der auf das betrachtete Korn entfallenden Kraft. Auf den Abb. 39 und 40 wird der Korngrößenverlauf für je ein Schleifmittel dargestellt, wenn die Kornmenge halbiert bzw. auf den vierten Teil herabgesetzt wird. Dadurch steigt die Zustellkraft an einem betrachte-

von 6 Meßwerten um 25 µm liegen und in den Streuungen keine Tendenz erkennen lassen. Wenn man statt der Kornmenge die Zustellkraft selbst entsprechend ändert, ergibt sich, wie Abb. 41 zeigt, dieselbe Gesetzmäßigkeit, wie erwartet werden mußte. Dasselbe gilt für eine Änderung der Meßfläche. Leider kann der Bereich nicht wesentlich erweitert werden, weil sich alsbald neue Einflüsse überlagern. Wenn die Flächenbelegung zu klein wird, entfällt ein so hoher Anteil der Zustellkraft auf das Einzelkorn, daß ein sofortiges Zusammenbrechen erfolgt. Wird die Flächenbelegung größer als 40 bis 50 %, dann

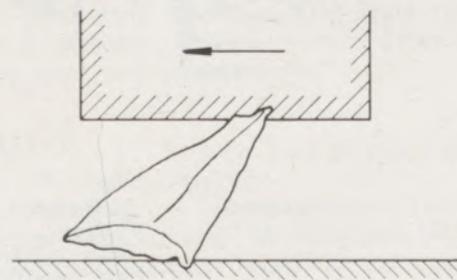


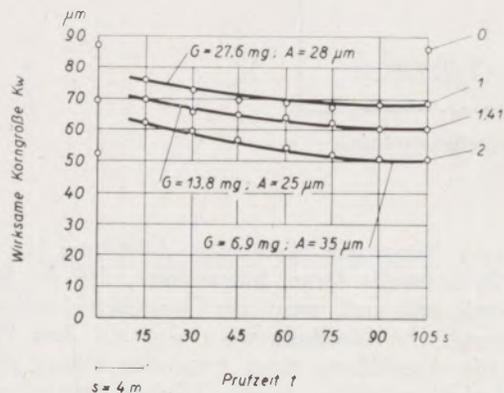
Abb. 38

Skizze einer Kornstellung, die zum Bruch führt

zerstören sich die Körner gegenseitig sehr stark. Abb. 42 zeigt auf der Trägerscheibe verteiltes Schleifkorn Al_2O_3 BKR 46 (420 ... 350 μm) in einer Vergrößerung von 1 : 32 vor dem Versuch. Die Trägerscheibe ist rein, aber der Korngröße entsprechend rau. Rund 3000 Körner nehmen an dem Prozeß teil, so daß im Mittel ein Korn auf 1 mm^2 entfällt (in Abb. 1 $mm^2 =$ Quadrat mit 32 mm Kantenlänge).

Nach 20 m Prüfweg (Abb. 43) bei 500 g Zustellkraft, ist die Korngröße um über 50 % zurückgegangen (in Übereinstimmung mit dem später an-

geführten Prüfdiagramm). Der Grund der Trägerscheibe ist bedeckt mit Kornsplintern, die auf der Abbildung überwiegend in einer Größe von 1 mm erscheinen. Sie messen also entsprechend der Vergrößerung 30 μm , in guter Übereinstimmung mit dem Rauhtiefendiagramm Abb. 44 und den entwickelten Vorstellungen über die Korngrößenabnahme.



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	CKE 100 (149 ... 125 μm); EBS 240 (-62 ... 53 μm)
Bindemittel	Petroleum
Trägerscheibe	16 Mn Cr 5
Meßbolzen	9 S 20 (Automatenstahl)
Prüfweg	s = 28 m
Geschwindigkeit	v = 0,26 m/s
Zustellkraft	P = 405 g
spez. Zustellkraft	p = 32,4 g/mm ²

Abb. 39

Wirksame Korngrößen verschiedener Schleifmittel

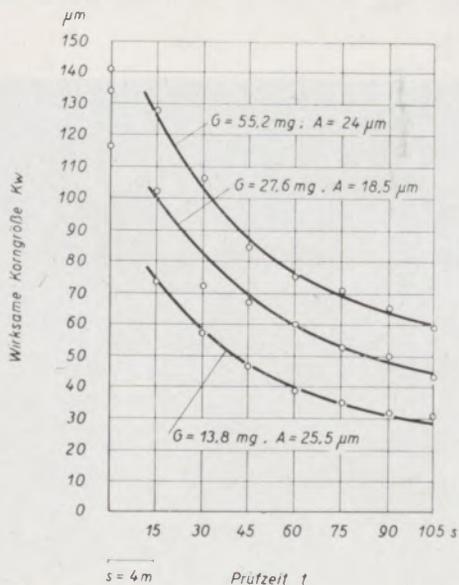
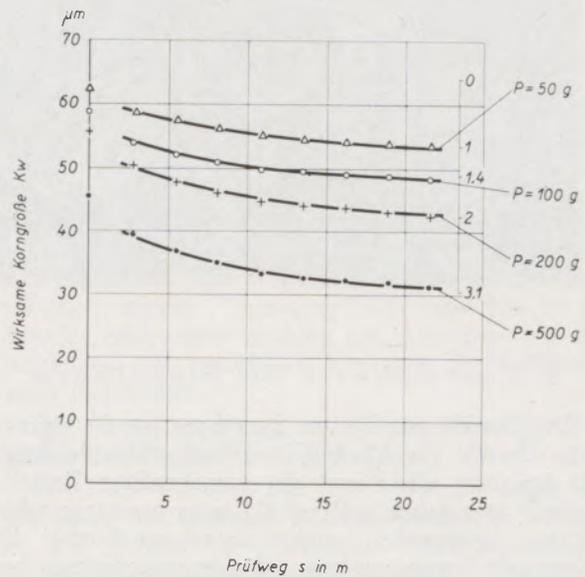


Abb. 40

Al_2O_3 CKE 100



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	Al_2O_3 BKE 220; $V_8 = 10 mm^3$
Binder	Petroleum; $V_B = 100 mm^3$
Trägerscheibe	31 Ni Cr 14
Meßbolzen	115 Cr V3
Meßfläche	f = 50 mm^2
Geschwindigkeit	v = 0,23 m/s

Abb. 41

Einfluß der Zustellkraft P auf die wirksame Korngröße K_w

4) Korngrößenverteilung, Kornzahl und Stoffzähigkeit

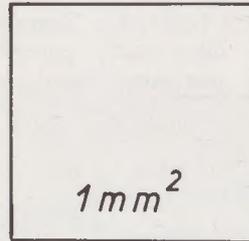
Nach dem Vorhergesagten bestehen keine Schwierigkeiten, den Einfluß der Korngröße zu deuten. Aus Abb. 23, I. Teil, geht hervor, daß die Korngrößenunterschiede um so erheblicher werden, je größer die Körnung ist. Bei größeren Unterschieden von Korn zu Korn aber wird die Zustellkraft auf wenigen Einzelkörnern ruhen, die tiefer eindringen und deshalb auch größere Kornsplinter abgeben. Die Korngrößenabnahme steigt also mit wachsender Korngröße, wie sich aus einer großen Zahl von Prüfdiagrammen ergibt. Eine ähnliche Wirkung wird von der Korngrößenverteilung zu erwarten sein. Starke Größenstaffelung des Kollektivs führt zu hoher Korngrößenabnahme. Weiterhin wird eine erhöhte Gesamtkornzahl zur Bildung einer größeren Anzahl von Tragpunkten führen, so daß die Zustellkraft für das Einzelkorn und somit auch die Eindringtiefen fallen. Erst über diese Einflüsse hinaus wirkt die Kornzähigkeit auf die Korngrößenabnahme in der Weise, daß die Kornbrüche seltener werden, die Korngrößenabnahme also mit steigender Zähigkeit zurückbleibt.



Al_2O_3 BKR 46 (420 ... 350 μm)
auf der Trägerscheibe vor der Prüfung

Abb. 42

Korngrößenabnahme



Vergrößerung 32fach

5) Zustellkraft am Einzelkorn

Die Zustellkraft P_K am Einzelkorn ist die eigentliche Ursache für Abschleiß und Korngrößenabnahme. Sie ist nicht allein von der aufgebrachten Zustellkraft P herzuleiten und auf die momentan tragenden Körner zu verteilen, sondern es müssen hierbei die dynamisch hervorgerufenen Kraftwirkungen mit berücksichtigt werden, insbesondere die mit dem Meßbolzen verbundenen Massenkräfte. Diagramm Abb. 45 zeigt, daß die Masse keinen Einfluß auf die Restkorngröße ausübt, wenn sie groß genug ist (die Zustellkraft ist bis auf Punkt 1 durch eine Feder trotz veränderlicher Masse konstant gehalten worden). Wenn das Korn aber imstande ist, die Masse zu beschleunigen, dann „hämmt“ der Meßbolzen auf das Prüfgerät und zerkleinert es zusätzlich. Aus diesem Grunde wurde der Kopf des Kugelführungsbolzens massiv konstruiert und die Einstellung einer kleinen Zustellkraft durch Gewichtsentlastung vorgesehen. Dabei wird die Masse um so größer, je kleiner die Zustellkraft angesetzt wird. Aus der Erfahrung ist bekannt, daß die Faktoren, die sich auf Abschleiß und Korngrößenabnahme auswirken, sehr zahlreich sind. Es läßt sich aber zeigen, daß alle diese Einflußgrößen primär eine Änderung der Zustellkraft P_K am Korn bewirken und daher erst auf diesem Umwege in Erscheinung treten.

6) Hydrodynamische Tragkraft

Wie bereits ausgeführt, ist die Filmdicke unter der Meßfläche gleich der Spalthöhe selbst. Da bei den hier beschriebenen Versuchen nur Schleifmittel mit einer Nennkorngröße bis zu 30 μm herunter erfaßt wurden, erreicht bei den vorgesehenen kurzen Prüfwegen der Spalt nie ein kleineres Maß als etwa 20 μm . In dieser Dicke ist aber ein Petroleumfilm gegenüber der relativ kleinen Meßfläche noch nicht imstande, hydrodynamisch eine merkliche Kraft zu übernehmen, zumal die Geschwindigkeit im Prüfungsfalle 0,25 m/s nicht übersteigt. Die Tragfähigkeit des Filmes läßt sich an Hand der Berechnungsmöglichkeiten für Axial-

Gleitlager theoretisch bestimmen. Allerdings hat bereits O. Reynolds darauf hingewiesen, daß der Spalt keilförmig sein muß, wenn ein Flüssigkeitsdruck entstehen soll. Im Idealfalle wäre also auf dem Prüfgerät die Ausbildung eines tragenden Filmes überhaupt nicht möglich, da die Flächen parallel sein sollen. Infolge des Verschleißes an der Trägerscheibe, Fertigungsungenauigkeiten und gegebenenfalls auch Verlagerungen und Verformungen in der Kugelführung kann sich aber offenbar ein keilförmiger Spalt einstellen. Er dürfte jedoch schlanker sein, als man ihn für Axial-Spurlager verwendet. Daher liegen die Rechnungen und das aus ihnen entwickelte Diagramm (Abb. 46) bestimmt auf der sicheren Seite. Für einen Spalt von $h_s = 50 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Tragkraft P_T , die die zwischen 100 und 700 g angesetzte Zustellkraft P um 0,3 g vermindern würde. Bei einer Spalthöhe von $h_s = 20 \mu\text{m}$ würde sich $P_T = 1,9 \text{ g}$ ergeben und erst bei $h_s = 5 \mu\text{m}$ würde man eine

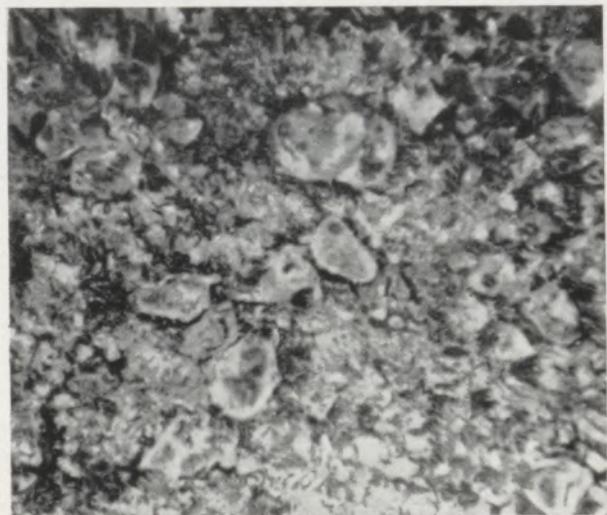


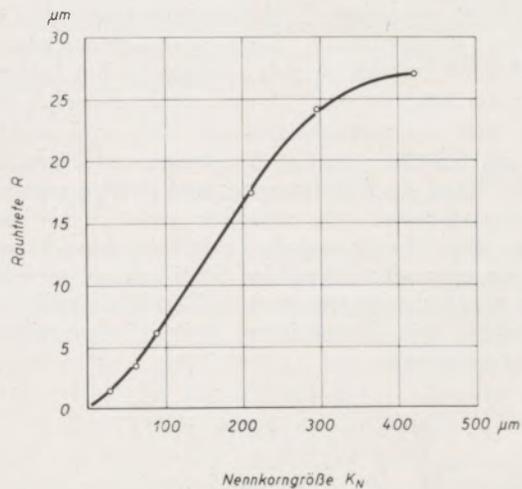
Abb. 43

Dasselbe Schleifmittel nach 20 m Prüfweg

Tragkraft $P_T = 30$ g erhalten, die sich bemerkbar machen könnte. Getragen würde der Bolzen bei $P = 500$ g erst von einem Spalt von etwa $1,5 \mu\text{m}$. Bei Verwendung einer viskoserer Flüssigkeit liegen die Verhältnisse insofern für die Prüfung ungünstig,

als man mit der Spalthöhe schneller in das hydrodynamisch beeinflusste Gebiet hineinkommt.

Die praktische Filmmessung, die mit dem Gerät technisch durchaus möglich ist, ergibt kleinere Werte; zum Beispiel für Petroleum bei $P = 500$ g Zustellkraft eine Spalthöhe von unter $1 \mu\text{m}$. Versuche mit Olivenöl, Paraffin und Voltol-Gleitöl ergaben keinen Einfluß auf die Korngrößenabnahme.



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	SiC DSG, Körnung variabel
Trägerscheibe	31 Ni Cr 14; HRc = 40
Meßbolzen	115 Cr V3; HRc = 62
Meßfläche	$f = 50 \text{ mm}^2$
Zustellkraft	$P = 700 \text{ g}$
Geschwindigkeit	$v = 0,25 \text{ m/s}$

Sonstige Bedingungen entsprechend den Prüfbedingungen

Abb. 44

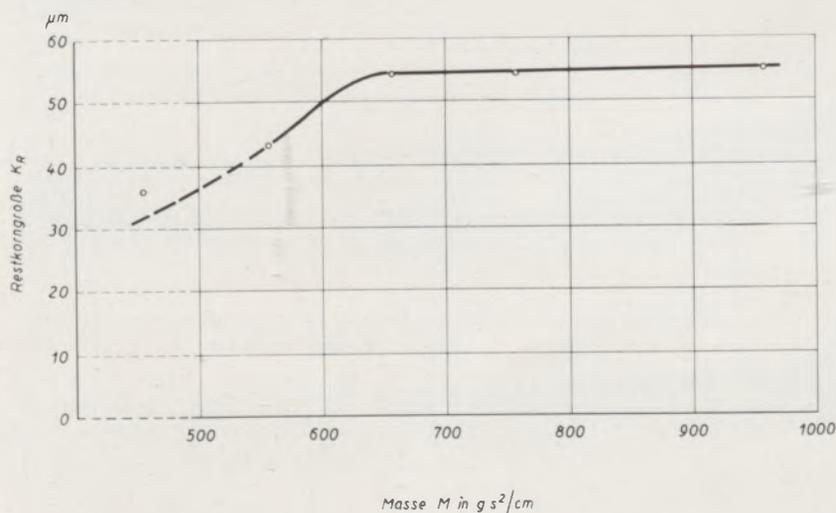
Rauheit der Trägerscheibe

7) Bindemittel

Aus einer großen Zahl von Flüssigkeiten ist Petroleum für die Reihenversuche ausgewählt worden. Wegen seiner geringen Oberflächenspannung benetzt es leicht die Trägerscheibe, ohne störend schnell zu verdunsten. Außerdem kommt sein Dispergierungsvermögen, das ebenfalls mit der Benetzungsfähigkeit zusammenhängt, der Auflösung von Kornzusammenballungen zugute. Die niedrige Viskosität von $4,3 \text{ cP}$ bewirkt eine sichere Füllung des Arbeitsspalt und vermeidet ein vorzeitiges Entstehen hydrodynamischer Gegenkräfte.

Die Flüssigkeitsmenge ist in weitem Bereich ohne Einfluß auf die Korngrößenabnahme.

Bei einem Volumen von $V_B = 30 \text{ mm}^3$ stellt sich sehr bald eine schlechte Kornverteilung ein, sichtbar an den „Bärten“ des Schriebes. Dadurch wird der Meßbolzen zu Bewegungen gezwungen, die Beschleunigungskräfte hervorrufen und zu einer stärkeren Korngrößenabnahme führen. Mit zunehmendem Flüssigkeitsvolumen klingt die Bolzenbewegung ab, wodurch auch die Korngrößenabnahme geringer wird. Man erreicht mit $V_B = 80 \text{ mm}^3$ diejenige Flüssigkeitsmenge, bei der das Schleifmittel bestens geschont wird. Eine weitere Steigerung der Flüssigkeitsmenge



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	B_4C DBS 240	Meßfläche	$f = 50 \text{ mm}^2$
Bindemittel	$V_B = 120 \text{ mm}^3$ Petroleum	Zustellkraft	$p = 480 \text{ g} / 456 \text{ g}$
Trägerscheibe	16 Mn Cr 5	Prüfweg	$s = 20 \text{ m}$
Meßbolzen	115 Cr V3	Geschwindigkeit	$v = 0,22 \text{ m/s}$

Abb. 45

Einfluß der Meßbolzenmasse auf die Restkorngroße

bis $V_B = 200 \text{ mm}^3$ bringt keinerlei Veränderung. Erst darüber hinaus wird der Schrieb wieder breiter und die Schleifmittelausnutzung schlechter, weil die Körner fortgespült werden. Die Korngrößenabnahme wird wieder stärker. Verständlicherweise wird die Kornprüfung in den Bereich gelegt, in dem das Flüssigkeitsvolumen ohne Einfluß ist. Um den Einfluß der Flüssigkeit ganz zu unterbinden, wurden Kornstoffe ohne Bindemittel untersucht. Abb. 47 zeigt, daß auf diese Weise auch Unterschiede zwischen den einzelnen Kornstoffen zutage treten und daß die Reproduzierbarkeit solcher Messungen gewährleistet ist. Das Korn wird ebensowenig wie sonst abgeschleudert. Jedoch ist wiederum die Anwendungsbreite des Verfahrens eingeschränkt. Körnungen kleiner als 180 (88 bis 74 μm) ballen sich zusammen. Bei größerem Korn als 80 (210 bis 177 μm) wird schließlich doch eine nicht zu vernachlässigende Zahl von Körnern von der Scheibe gestoßen. Sie geraten unter Spannung an den Rand des Arbeitsspalt und werden regelrecht herausgeschossen (wie zuweilen grobe Steine unter Autoreifen). Ihre kinetische Energie ist dann so groß, daß sie entweder selbst den Scheibenrand erreichen, oder wie Billardkugeln andere Körner anstoßen und abwerfen. Die Kornprüfung mit Bindemittel ist daher günstiger.

8) Arbeitsgeschwindigkeit
 Mit wachsender Arbeitsgeschwindigkeit wird die Korngrößenabnahme kleiner. Das Korn bleibt also unter sonst gleichen Versuchsbedingungen größer (Abb. 48). Es ist zu beobachten, daß der Schleifprozeß bei höherer Geschwindigkeit gleichförmiger

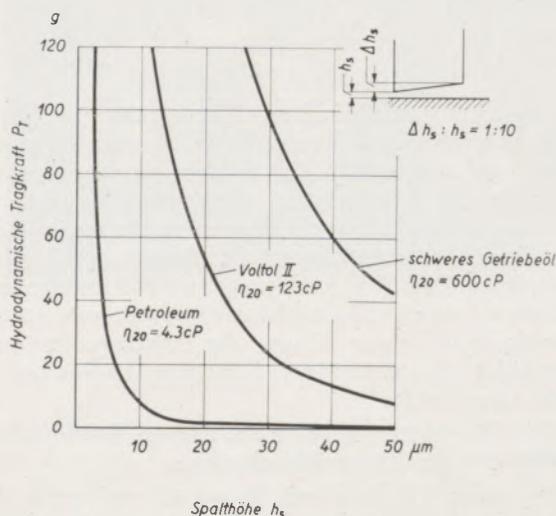


Abb. 46

Zuordnung von hydrodynamischer Tragkraft und Spalthöhe

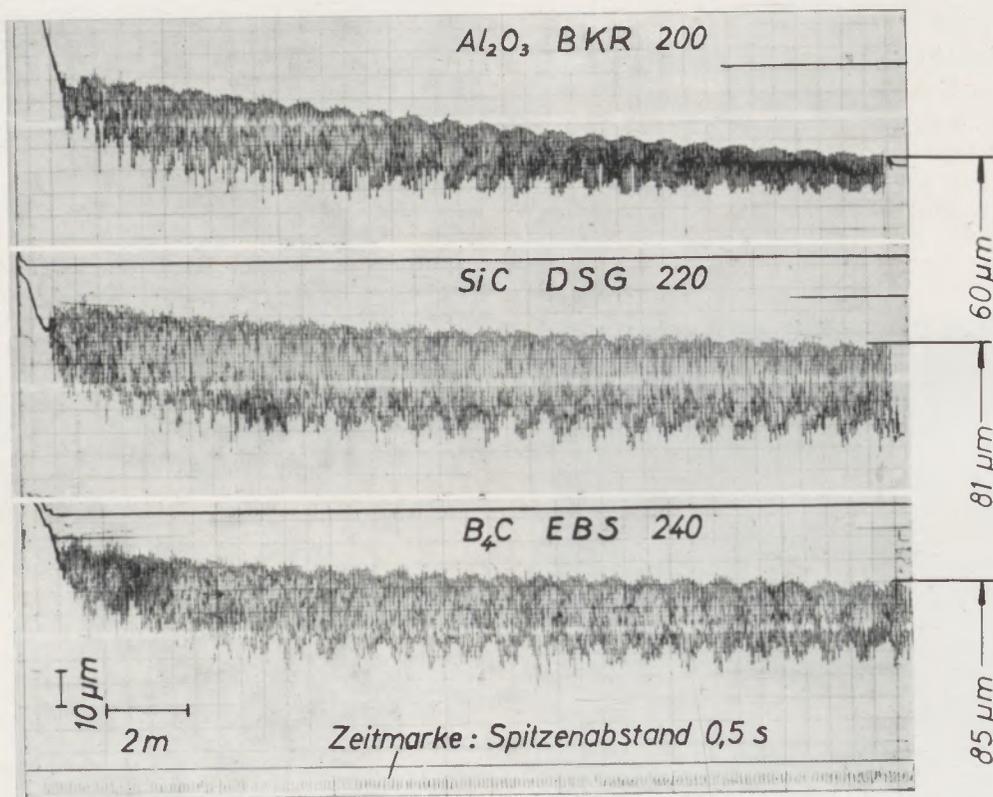


Abb. 47

Korngrößenabnahme trocken bei verschiedenen Schleifmitteln
 rechts: Angabe der Restkorngrößen
 Kornprüfung ohne Bindemittel

verläuft. Bei sehr langsamer Geschwindigkeit hat der Meßbolzen Zeit, allen Korngrößenunterschieden genügend nachzugehen. Dadurch hämmert er auf das Korn, indem potentielle in kinetische Energie und schließlich in Schlagarbeit umgesetzt wird. Diese Erscheinung fällt bei größeren Körnungen stärker auf, weil dort die Korngrößenunterschiede auch größer sind. Ein feststellbares Anwachsen der hydrodynamischen Kräfte, die natürlich auch mit der Geschwindigkeit steigen, muß nach den vorangegangenen Darlegungen ausgeschlossen werden.

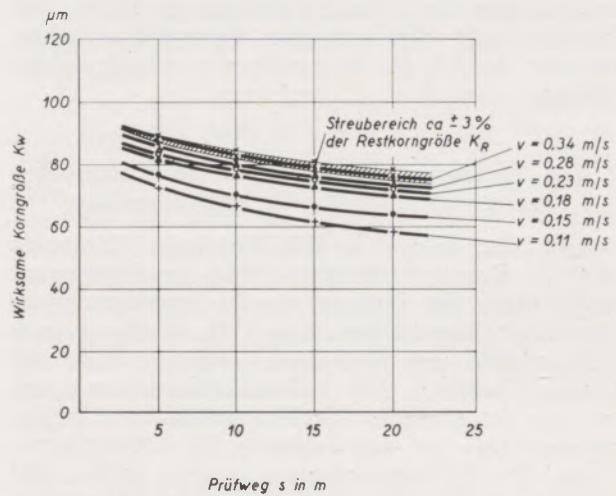
9) Makro- und Mikrogestalt der Trägerscheibenoberfläche

Der Verschleiß an der Trägerscheibe ist, wie schon gezeigt, unterschiedlich, wodurch eine einwandfrei ebene Fläche nicht erhalten bleibt. Entsprechend dem Diagramm Abb. 36 muß der Meßbolzen bei jeder Antriebsumdrehung seine Richtung mehrmals umkehren. Deshalb wirken in den Minima der Tastkurven zusätzliche Massenbeschleunigungskräfte auf das Korn.

Welch erhebliche Unterschiede sich durch mehr oder weniger verschlissene Scheiben in der Korngrößenabnahme ergeben, zeigen die Diagramme Abb. 49. Aus diesem Grunde muß für die Kornprüfung die Forderung gestellt werden, daß die Scheibe bei Versuchsbeginn nicht mehr als 6 µm aus ihrer idealen Ebene herausläuft. Normalerweise macht es Schwierigkeiten, eine größere Genauigkeit als 3 µm zu erzielen, so daß für die Scheibenform die Toleranzgrenze zwischen 3 und 6 µm liegt. Die Einhaltung

dieser Bedingung ist leicht mit dem Gerät selbst zu kontrollieren.

Mit dem Größerwerden der Körnung wächst auch die Rauhtiefe. Abb. 44 zeigt die gegenseitige Abhängigkeit für eine Trägerscheibe aus dem Vergütungs-



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	B ₄ C DBS 240; V _s = 4 mm ³
Binder	Petroleum; V _B = 100 mm ³
Trägerscheibe	31 Ni Cr 14
Meßbolzen	115 Cr V3
Zustellkraft	P = 200 g
spez. Zustellkraft	p = 4 g/mm ²

Abb. 48

Einfluß der Geschwindigkeit v auf die wirksame Korngröße Kw

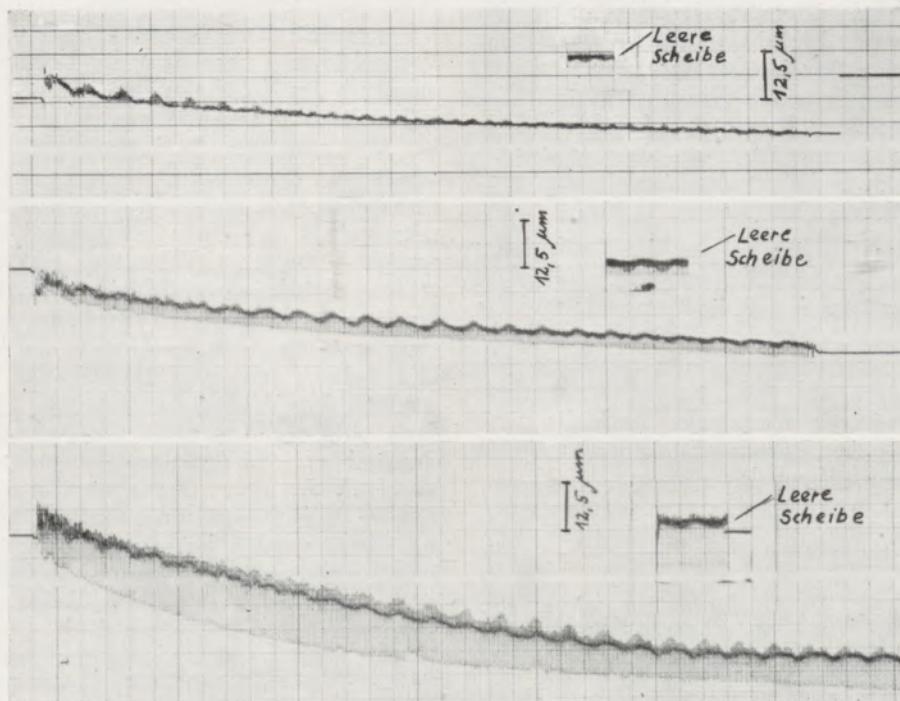


Abb. 49

Korngrößenabnahme in Abhängigkeit des Scheibenverschleißes
Einfluß der Meßbolzenbewegung

stahl 31 Ni Cr 14. Allerdings können die hier angegebenen Werte nur die Größenordnung aufzeigen, in der sich die Rauhtiefe bewegt. Sie ist nämlich auch von der Korngrößenverteilung im Kollektiv und vom Kornstoff abhängig. Siliziumkarbid ergab in allen Fällen eine rauhere Oberfläche als Korund. Dieses Ergebnis kann nur darauf zurückgeführt werden, daß Siliziumkarbid die geringere Korngrößenabnahme aufweist, so daß die Korngrößenunterschiede größer bleiben.

9. Die Wirksame Korngröße und die Korngrößenabnahme als Kriterium für loses Schleifkorn

Am Zustandekommen der Wirksamen Korngröße und der Korngrößenabnahme sind der Bewegungsmechanismus, der Prüfweg, die am Einzelkorn wirksame Kraft (Kornbeanspruchung), die Werkstoffe von Trägerscheibe und Meßbolzen und vor allem der Kornstoff beteiligt. Alle anderen Einflüsse lassen sich auf eine der genannten Größen zurückführen, in den meisten Fällen auf eine Änderung der Kornbeanspruchung. Wie die Untersuchungen an einer großen Zahl von Schleifprozessen gezeigt haben, ist es möglich, mit dem beschriebenen Gerät die äußeren Einflüsse (die nicht vom Korn herrühren) soweit zu beherrschen, daß eine gute Reproduzierbarkeit der Wirksamen Korngröße und damit auch der Korngrößenabnahme erreicht werden kann. Infolgedessen läßt sich die Wirksame Korngröße und ihre Änderung als Kriterium für ein Schleifmittel verwenden.

Mindt ist der Auffassung, daß jedem Schleifmittel ein bestimmtes „Schleifvermögen“ innewohnt. Diese Ansicht stimmt gut mit der Beobachtung und der praktischen Erfahrung überein. Deshalb hat sie sich bis heute gehalten und wird auch von Lichtenberger in der umfassenden Arbeit über das Lappen zitiert. Wenn man nämlich in einer Versuchsreihe die Zustellkraft wachsen läßt, dann steigt der Abschleiß je Zeiteinheit. Das Schleifmittel ist aber eher verbraucht, so daß im Endeffekt das „Schleifvermögen“ des Stoffes in kürzerer Zeit ausgenutzt wird.

Die These vom Schleifvermögen der Stoffe kann auf Grund der vorliegenden Untersuchungen abgelöst werden durch den Befund, daß die Korngröße und das Korngrößenverhalten eines Schleifmittels als Funktion der Kornbeanspruchung für die erzielbare Abschleißarbeit maßgebend sind. Korngrößenabnahme und Abschleiß sind aber miteinander durch die mittlere Eindringtiefe der Körner und die auftretende Scherbeanspruchung gekoppelt.

1) Art der Prüfung

Die Beanspruchung des Kornes im Zuge eines Prüfungsganges läuft auf eine Festigkeitsprüfung hinaus. Der Bewegungsmechanismus des Gerätes veranlaßt das Einzelkorn immer wieder, wenn es in eine geeignete Lage kommt, sich mit einem größeren Durchmesser als es der augenblicklich herrschenden Höhe des Arbeitsspaltens entspricht, in diesen (in der Regel wälzend) hineinzuzwängen. Dabei dringen seine Spitzen

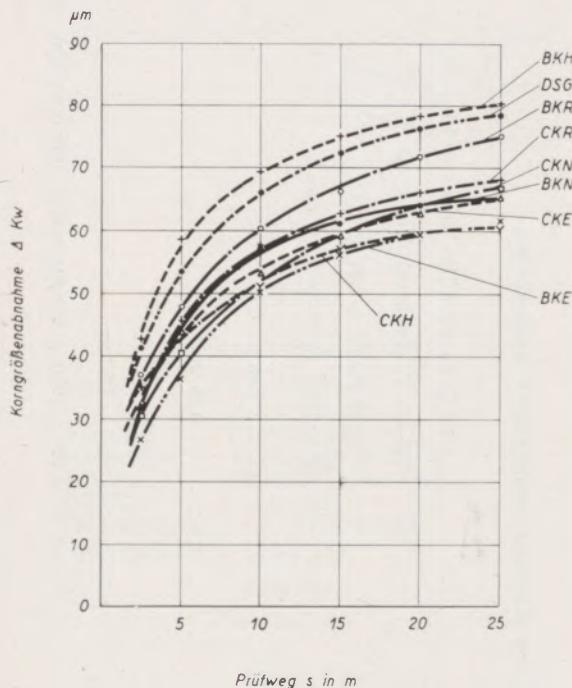
in den Werkstoff ein. Während dieses Vorganges wird bei vielen Körnern die Festigkeitsgrenze überschritten. Sie büßen dann in der Hauptsache die eingedungenen Ecken und Schneidkanten ein, womit sich einer ihrer Korndurchmesser auf die Größe des momentan gültigen wirksamen Korndurchmessers einstellt. Die Beanspruchungsgrenze ist gegeben durch die Zustellkraft. Allerdings ist nie bekannt, mit welchem Teil der Zustellkraft das Einzelkorn beaufschlagt wird. Durch geeignete Wahl der Prüfbedingungen wird sichergestellt, daß die Körner mit genügender Regelmäßigkeit Gelegenheit haben, sich dem herrschenden wirksamen Korndurchmesser anzupassen, beziehungsweise zur Bildung eines ihren Form- und Festigkeitseigenschaften entsprechenden wirksamen Korndurchmessers beizutragen.

Die Reproduzierbarkeit der Korngrößenabnahme bei mehreren Prüfungen des gleichen Kornstoffes beweist, daß die Regelmäßigkeit des Vorganges gegeben ist. Die unterschiedliche Korngrößenabnahme bei der Prüfung verschiedener Kornstoffe zeigt, daß in dem Prozeß die Korneigenschaften zum Ausdruck kommen.

In der Prüfung werden nicht nur die reinen Stoffeigenschaften des Kornes, zum Beispiel seine Zähigkeit, erfaßt, sondern auch seine Formeigenschaften, darunter außer der Korngröße auch die Korngrößenverteilung innerhalb des geprüften Kollektivs. Auch im praktischen Schleifprozeß sind diese Eigenschaften ja nicht vom Korn zu trennen und wirken sich entscheidend aus. Ein Schleifmittel mit geringerer Korngrößenabnahme zum Beispiel wird das Wirksamwerden der hydrodynamischen Tragfähigkeit des Filmes zeitlich hinausschieben, so daß die Zustellkraft länger in voller Größe erhalten bleibt und die Abschleißarbeit nicht beeinträchtigt wird.

Für Schleifmittel in gebundener Form spielt die Korngröße und besonders die Korngrößenverteilung innerhalb des Kollektivs eine andere Rolle. Die Maßstäbe, die dort angelegt werden, sind um vieles größer. Will man aber die Kornzähigkeit am losen Korn beurteilen, dann hat man von gleichgroßem Korn auszugehen. Die Möglichkeit, gleichgroßes Korn bereitzustellen, ist — wie in Abschnitt 6, 2) schon aufgezeigt — begrenzt. Wenn man also eine Vergleichsprüfung zwischen zwei Schleifmitteln auf der Grundlage von im Labor gesiebt Korn durchführt, dann kann man mit Hilfe des Gerätes die Unterscheidbarkeit dadurch sehr weit treiben, daß man in einem empfindlichen Meßbereich arbeitet. Natürlich ist es dann nicht mehr möglich, die gesamte Korngrößenabnahmekurve zu verfolgen. Vielmehr wird man den Vergleich an einem bestimmten Kurvenpunkt vornehmen, zum Beispiel nach einem Prüfweg von 10 m. Allerdings werden bei einem solchen Vorgehen die Fehler mit verstärkt. Wenn also die wirksamen Korngrößen nur soviel differieren, daß sie innerhalb der Streuungen von zum Beispiel $\pm 5\%$ liegen, dann muß man eine große Anzahl von Messungen durchführen und diese statistisch auswerten. Man erhält dann aus den Meßwerten je eine Gauß'sche Häufigkeitskurve, deren Maxima nicht zusammenfallen; somit besteht auch hier die Möglichkeit, die Stoffqualität zu unterscheiden.

Auch aus einem anderen Grunde als wegen der unbefriedigenden Gleichheit der Schleifkörner ist die Zähigkeitsprüfung problematisch. In jedem Falle hat das Korn einen Zerkleinerungsprozeß durchgemacht und ist gebrochen worden. Mit großer Sicherheit hat es dabei Energie in sich aufgenommen und Spannungen erhalten, von deren Größe die spätere Festigkeit nach den in der Zerkleinerungstechnik geläufigen Vorstellungen gleichfalls abhängt, von sogenannten Ultrarissen ganz zu schweigen. Es erhebt sich daher die Frage, ob man nicht den für Schleifkörper bestimmten Stoff einer anderen Art von Prüfung —



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	verschieden, Körnung 46 (420...350 μm)
	$V_s = 131 \text{ mm}^3$
	$Z = 1500$
Bindemittel	Mowicoll, Polyvinylacetat
Meßbolzen	115 Cr V3, HRC=62
Geschwindigkeit	$v = 0,22 \text{ m/s}$
Zustellkraft	$P = 500 \text{ g}$

Abb. 50

Korngrößenabnahme von gebundenem Korn

ebenfalls auf der Grundlage der Korngrößenmessung — unterziehen sollte. Auch dazu wurden einige Versuche durchgeführt, die aber außerhalb der Prüfung von „losem“ Schleifkorn liegen. Zu diesem Zwecke wurde Schleifkorn statt auf einem Petroleumfilm auf Polyvinylacetat „Mowicoll“ gestreut, das nach einiger Zeit erhärtet und die Körner bindet. Bei diesem Verfahren ist man gezwungen, den Nullpunkt in die Höhe der Kornspitzen zu legen und die Größenabnahme des Kornes von dort her zu verfolgen. Die Meßbolzenbewegung ist allerdings bei diesem Vor-

gehen erheblich größer und damit die Unsicherheit der wirklichen Zustellkraft, weil sich die Kornspitzen naturgemäß nicht alle in einer Ebene befinden. Deshalb streuen solche Versuche bedeutend mehr.

Die Messung wird scheinbar von der Korngröße unabhängig, aber die Korngrößenunterschiede wirken sich so aus, daß einzelne Körner um so stärker beansprucht werden, je mehr sie über ihre Nachbarn herausragen.

Abb. 50 zeigt den Verlauf der Korngrößenabnahme ΔK_w über dem Prüfweg s von auf diese Weise geprüften Kornstoffen der Körnung 46. Das Siliziumkarbid DSG zeigt dabei eine erhebliche Korngrößenabnahme und wird nur noch von einem Halbedelkorund übertroffen. Die Lage unterstreicht die bekannte Auffassung, daß Siliziumkarbid stark zur Splitterbildung neigt. Untersuchungen von losem Korn werden aber noch zeigen, daß die Splitterfähigkeit mit der Korngröße gekoppelt ist und daß feine Körnungen von Siliziumkarbid eine größere Festigkeit (Zähigkeit) aufweisen als die größeren.

2) Prüfbedingungen für loses Korn

Um bei der Kornprüfung die verfahrensabhängigen Daten und Größen soweit wie möglich einheitlich zu gestalten und unter Kontrolle zu halten, wurden aus einer großen Zahl von Versuchen günstige Prüfbedingungen ermittelt und in der Tabelle 4 zusammengestellt. Jedes Schleifmittel wird dabei seiner Korngröße entsprechend in eine der bekannten auf Tabelle 1 angegebenen und durch DIN 69100 empfohlenen Körnungsklassen eingereiht. Die Korngröße wird vor jedem Test mit Hilfe des Prüfgerätes selbst in einer statischen Messung festgestellt. Da hierbei das größte der unter der Meßfläche befindlichen Körner registriert wird und eine Anlieferung von losem Schleifkorn immer Körner enthält, die größer sind als es der Nennkorngröße entspricht, muß die obere Toleranzgrenze um einen von der Korngröße und der beteiligten Kornzahl abhängigen Prozentsatz in die nächstgrößere Kornklasse verschoben werden. Der Prozentsatz wurde empirisch ermittelt und ist neben den anderen Prüfbedingungen aufgeführt.

3) Prüfergebnisse von Borkarbid, Siliziumkarbid und Korund

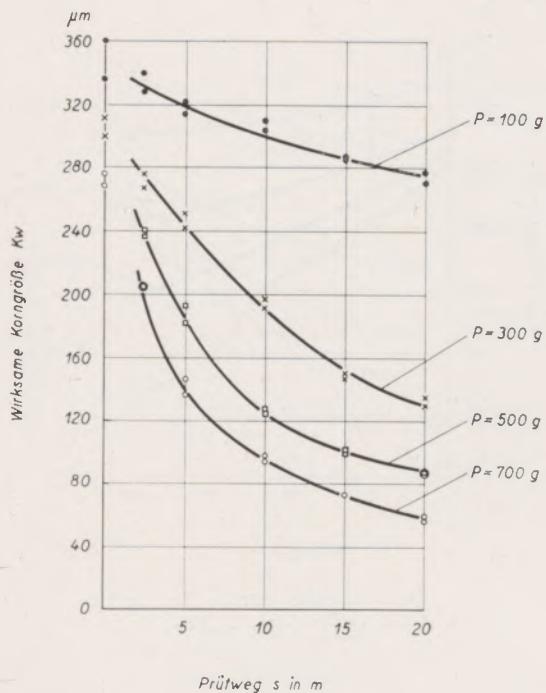
Ein Kornstoff kann dadurch charakterisiert werden, daß man sein Korngrößenverhalten bei einer vorgegebenen Zustellkraft über dem Prüfweg darstellt. Da die Zustellkraft die wichtigste Einflußgröße ist und in bestimmten Beziehungen zur Kornfestigkeit steht, ist es zweckmäßig, die Korngrößenkurven mit verschiedenen Zustellkräften als Parameter zu erstellen. So entstanden Prüfdiagramme für 11 verschiedene Kornstoffe, davon 9 Korunde und 6 verschiedene Korngrößen. Eine Auswahl von ihnen ist in den Abb. 51 bis 54 wiedergegeben. Für jeden Kurvenpunkt wurden in der Regel zwei Versuche durchgeführt. Man erkennt, daß die Streu-

Tabelle 4
Prüfbedingungen

1. Von der Körnung abhängige Bedingungen												
Körnung	46	60	80	100	150	180	200	220	240	280	320	400
Nennkorngröße μm	420	297	210	149	105	88	74	62	53	45	37	31
Obere Toleranzgrenze in % über Nennkorngröße	30%	30%	30%	50%	50%	50%	50%	50%	20%	20%	20%	20%
Obere Toleranzgrenze in μm	550	385	274	225	158	130	111	85	64	54	44	37
Schüttvolumen V_s mm^3	264	98	35	131	43,6	28,5	25,4	16,5	10,2	6,3	21,8	12,8
Bindemittel Petroleum Volumen V_B mm^3	300	200	200	200	100	100	100	100	50	50	50	50
Beteiligte Kornzahl Z	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$						
Flächenbelegung z $1/\text{mm}^2$	1	1	1	10	10	10	10	10	10	10	100	100

2. Von der Körnung unabhängige Bedingungen	
Werkstoff Trägerscheibe	31 Ni Cr 14 vergütet $H_{Rc} = 40 \dots 44$
Werkstoff Meßbolzen	115 Cr V ₃ gehärtet $H_{Rc} \geq 62$
Werkstoff Meßfläche	$f = 50 \text{ mm}^2 \rightarrow 7,97 \text{ mm } \phi$
Fläche der Trägerscheibe	$F = 3000 \text{ mm}^2 \rightarrow 61,8 \text{ mm } \phi$
zul. Planlauffehler der Träger- scheibe unter Meßbolzen	$3 \dots 6 \mu\text{m}$
Arbeitsgeschwindigkeit	$v = 0,25 \text{ m/s}$
max. Prüfweg	$s_{\text{max}} = 20 \text{ m}$
krit. Prüfweg	$s_{\text{kr}} = 10 \text{ m}$
Zustellkraft	$50 \dots 1000 \text{ g}$ vorzugsweise 100; 300; 500; 700 g

Prüfdiagramme



Versuchsbedingungen:

- Schleifkorn $V_s = 35\text{ mm}^3$
- $Z = 3000$
- Bindemittel $V_B = 200\text{ mm}^3$
- Trägerscheibe 31 Ni Cr 14; HRC = 40
- Meßbolzen 115 Cr V3; HRC = 62
- Meßfläche $f = 50\text{ mm}^2$
- Flächenbelegung $z = 1\text{ Korn je mm}^2$
- Geschwindigkeit $v = 0,25\text{ m/s}$

Abb. 51a
SiC DSG 80

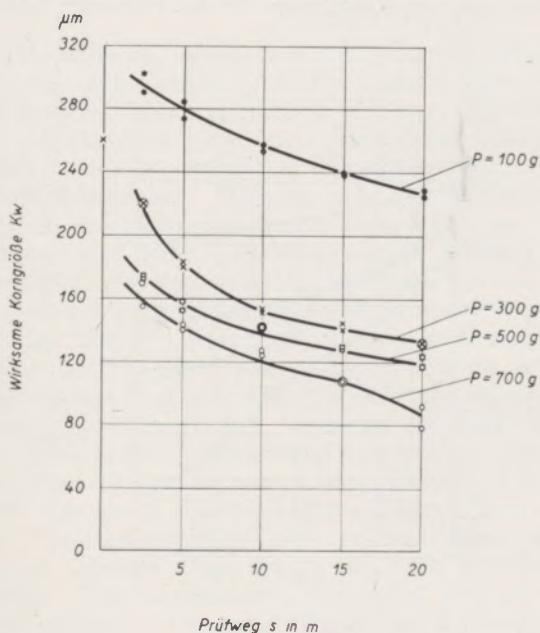


Abb. 51b
 Al_2O_3 BKN 80

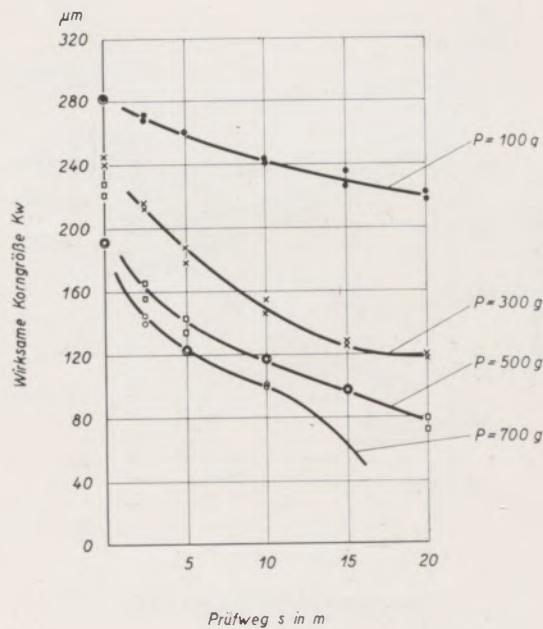


Abb. 51c
 Al_2O_3 CKH 80

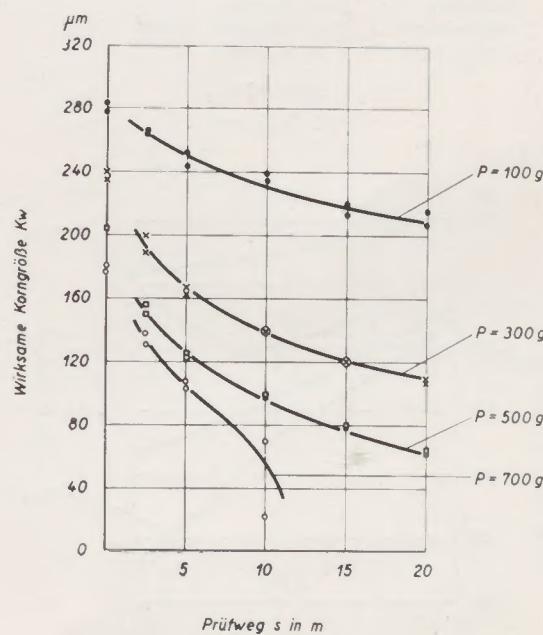
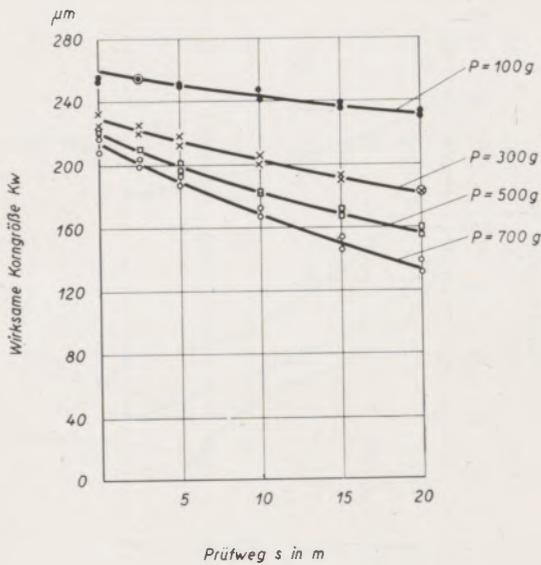


Abb. 51d
 Al_2O_3 DKE 80

ungen klein sind und häufig beide Meßpunkte zusammenfallen. Die Kurvenscharen der einzelnen Kornstoffe und Korngrößen fallen recht unterschiedlich aus, entsprechend der Uneinheitlichkeit der Schleifmittel.

Bei den gröberen Körnungen wird mit einer Zustellkraft von 700 g oft die Grenze ihrer Festigkeit überschritten. Die Kurve der Wirksamen Korngröße

Prüfdiagramme



Versuchsbedingungen:

- Schleifkorn $V_s = 131 \text{ mm}^3$
- $Z = 30.000$
- Bindemittel $V_B = 200 \text{ mm}^3$
- Trägerscheibe 31 Ni Cr 14 ; H_{Rc} = 40
- Meßbolzen 115 Cr V3 ; H_{Rc} = 62
- Meßfläche $f = 50 \text{ mm}^2$
- Flächenbelegung $z = 10 \text{ Korn je mm}^2$
- Geschwindigkeit $v = 0,25 \text{ m/s}$

Abb. 52a

SiC DSG 100

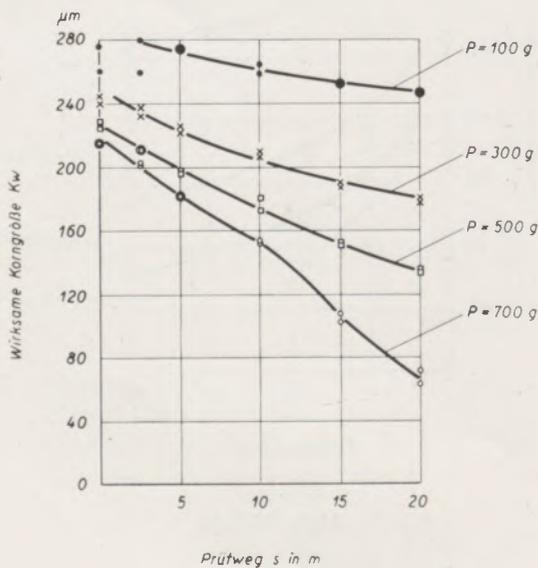


Abb. 52b

Al₂O₃ BKN 100

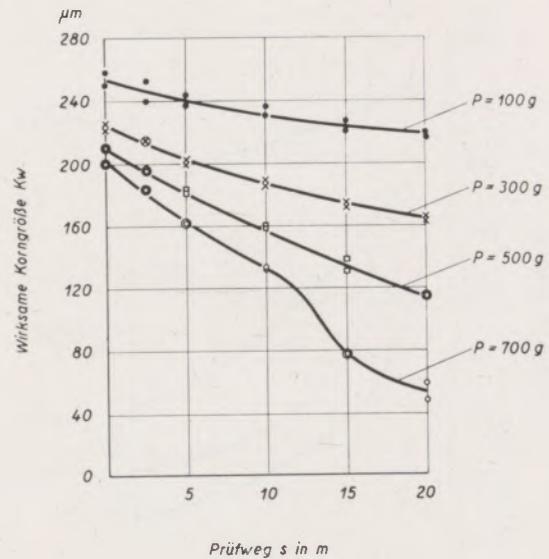


Abb. 52c

Al₂O₃ CKH 100

sich wiederholen, so daß eine s-förmige Kurve der Wirksamen Korngröße entsteht (Abb. 51 und 52). Aus dem Vergleich der Abb. 51a mit den Abb. 51b und 51c ist zu ersehen, daß das Siliziumkarbid bei grobem Korn und großer Zustellkraft seine Größe schneller einbüßt als Korunde. Ab Körnung 100 dagegen ist seine Korngrößenabnahme stets geringer als die der Korunde (Abb. 52a bis 54e). Aus diesem Grunde ist es auch bei Schleifprozessen mit losem Korn, bei denen nur die kleineren Körnungen Verwendung finden, in bezug auf den erzielbaren Abschleiß stets überlegen. Aus den Prüfdiagrammen lassen sich nun Kennlinien für die einzelnen Schleif-

fällt dann sehr steil ab, um sich nach einigen Metern Prüfweg wieder zu fangen, weil die Zustellkraft dann offenbar von einer größeren Zahl von tragenden Körnern aufgenommen wird. Dieser Vorgang kann

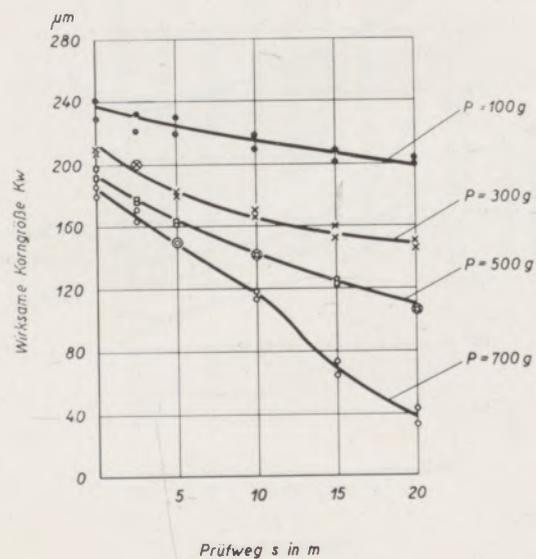
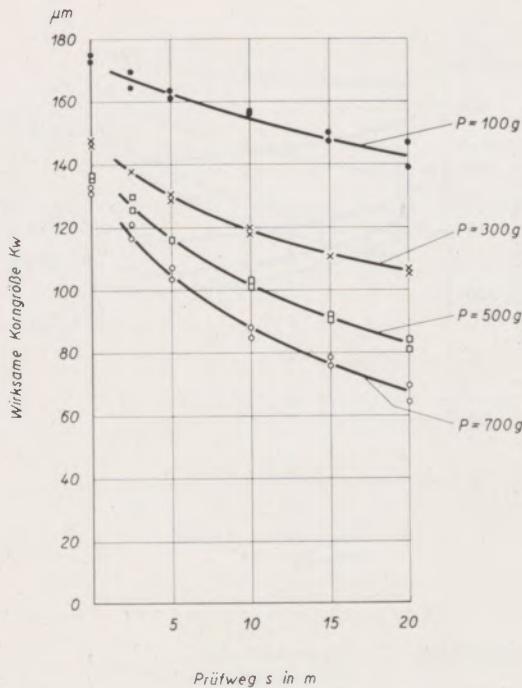


Abb. 52d

Al₂O₃ DKE 100

Prüfdiagramme



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	$V_s = 28,5 \text{ mm}^3$
	$Z = 30.000$
Bindemittel	$V_B = 100 \text{ mm}^3$
Trägerscheibe	31 Ni Cr 14; $H_{Rc} = 40$
Meßbolzen	115 Cr V3; $H_{Rc} = 62$
Meßfläche	$f = 50 \text{ mm}^2$
Flächenbelegung	$z = 10 \text{ Korn je mm}^2$
Geschwindigkeit	$v = 0,25 \text{ m/s}$

Abb. 53a

B₄C ABS 180

mittel herleiten, indem man bei einem bestimmten Prüfweg, zum Beispiel $s = 10 \text{ m}$, einen Schnitt durch das Prüfdiagramm legt und die Wirksame Korngröße in Abhängigkeit von der Zustellkraft darstellt (Abb. 55 bis 58). Auch hier fällt das Verhalten von Siliziumkarbid auf. Während sich bei Körnung 80 (und ebenso anderen groben Korngrößen, deren Diagramme hier nicht aufgeführt werden können) die Kennlinie mit wachsender Zustellkraft den Korunden immer mehr nähert (Abb. 55), entfernt sie sich bei den kleineren Körnungen. Bezieht man das Verhalten des Siliziumkarbides DSG in Abb. 50 in die Überlegungen mit ein, dann gilt folgende Erklärung: Siliziumkarbid setzt dem Abscheren der Schneidkanten einen größeren Widerstand entgegen als Korund, weswegen es im allgemeinen eine günstigere Wirksame Korngröße behält als dieser. Überschreitet aber die Kornbeanspruchung eine gewisse, noch unbekannte Schwelle, dann bricht das Korn offenbar in größere Teile auseinander. Weil dabei aber größere Querschnitte zu trennen sind, muß die Kraftwirkung sicher erheblich höher sein. Deshalb wird insbesondere ein Stoß oder Schlag geeignet sein, das Korn zu zertrümmern. Er erreicht die Masse des Kornes

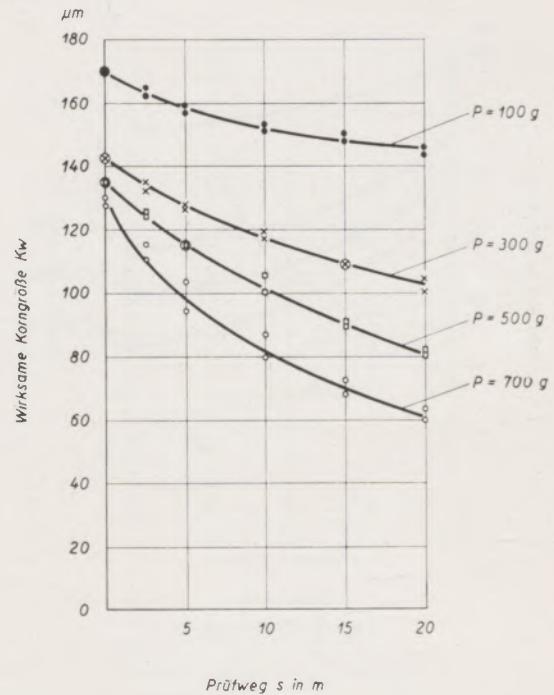


Abb. 53b

SiC DSG 180

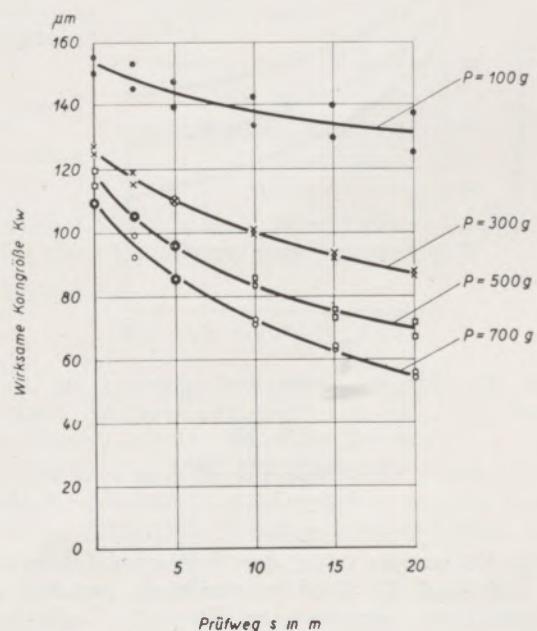


Abb. 53c

Al₂O₃ BKN 180

auch dann, wenn „gleichzeitig“ die kraftübertragende Kante bricht. Beim „regelmäßigen Kantenbrechen“ wird dagegen das eigentliche Korn eben durch diesen Vorgang vor großen Kräften geschützt und laufend entlastet.

Prüfdiagramme

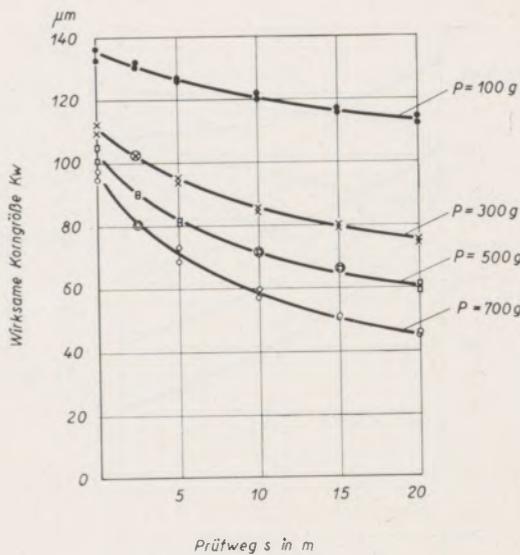
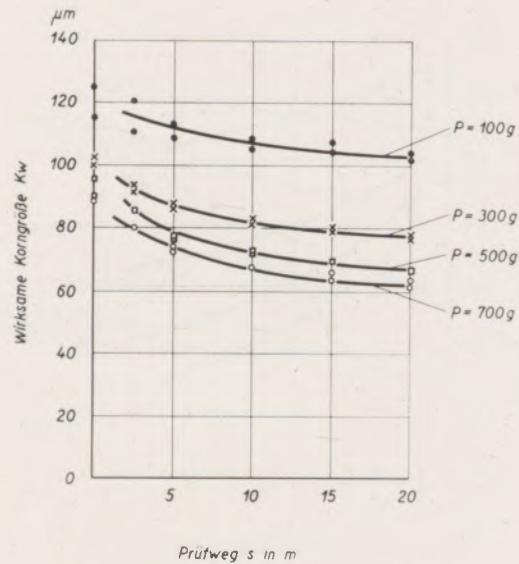


Abb. 53d
Al₂O₃ CKH 180



Versuchsbedingungen:

- Schleifkorn $V_s = 16,5\text{ mm}^3$
- $Z = 30.000$
- Bindemittel $V_B = 100\text{ mm}^3$
- Trägerscheibe 31 Ni Cr 14; H_{Rc} = 40
- Meßbolzen 115 Cr V3; H_{Rc} = 62
- Meßfläche $f = 50\text{ mm}^2$
- Flächenbelegung $z = 10\text{ Korn je mm}^2$
- Geschwindigkeit $v = 0,25\text{ m/s}$

Abb. 54a
B₄C EBS 240 (amer.)

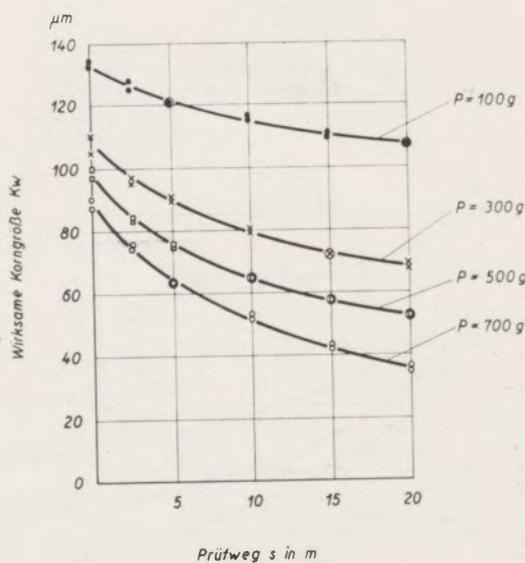


Abb. 53e
Al₂O₃ DKE 180

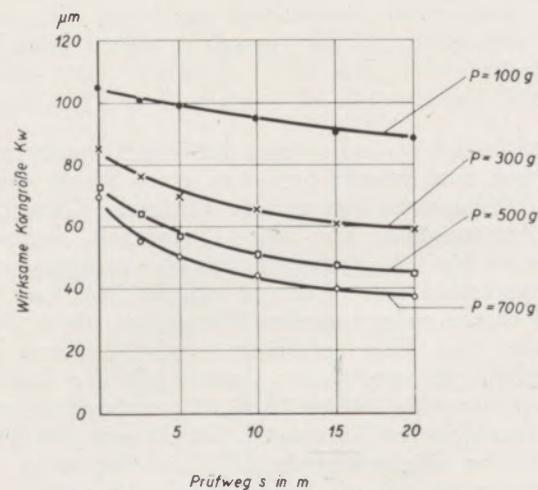


Abb. 54b
SiC DSG 220

Bei Körnungen unter der Siebgrenze (kleiner als 50 μm) sind die Größenunterschiede zwischen den Schleifmitteln verschiedener Hersteller erheblicher als bei gesiebttem Prüfput. Die Schleifstoffe werden dann geschlämmt, gesichtet oder in wenigen Fällen auch zentrifugiert. Dieser Umstand macht sich in den Prüfdiagrammen dadurch bemerkbar, daß die verschiedenen Stoffe wesentlich weiter auseinanderliegen. Wie stark sich die verschiedenen Ausgangskorngrößen in der Wirksamen Korngröße ausdrücken, ist Abb. 59 zu entnehmen.

Da es in vielen praktischen Fällen nicht möglich ist, ein Schleifmittel durch ein beigefügtes Diagramm

oder eine Kennlinie zu beschreiben, wird eine Kurzbezeichnung mit folgenden Angaben vorgeschlagen:

Kornstoff (chemisch), Körnung in Maschen je Zoll, Nennkorngröße in μm , Wirksame Korngröße bei Prüfungsbeginn (Wirksame Ausgangskorngröße) und

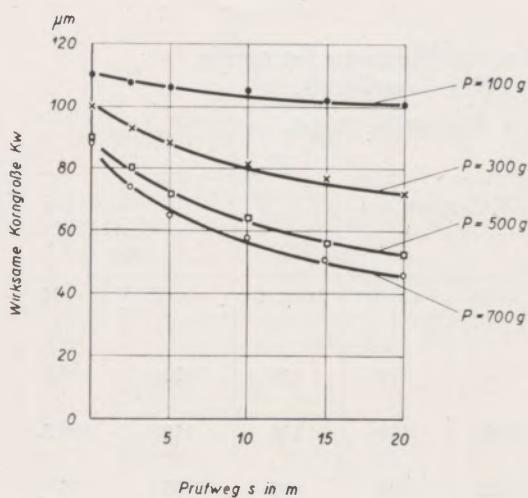


Abb. 54c
Al₂O₃ BKN 220

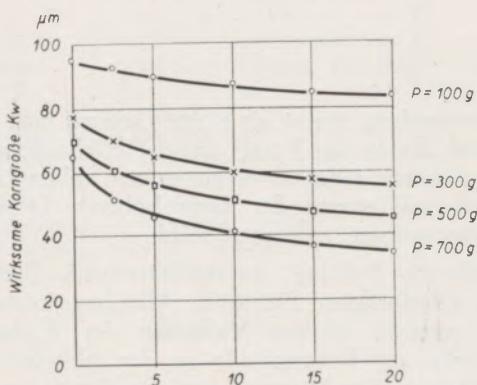


Abb. 54d
Al₂O₃ CKH 220

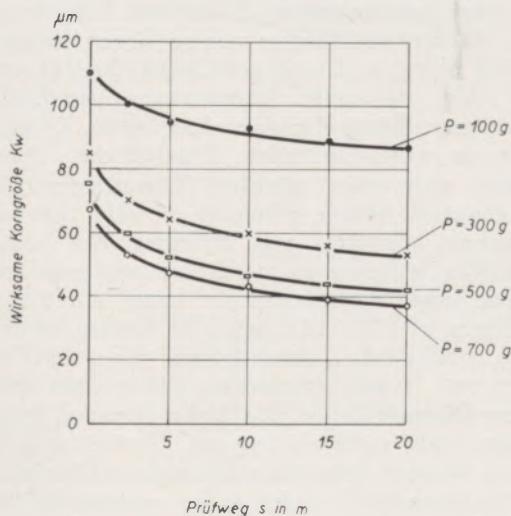
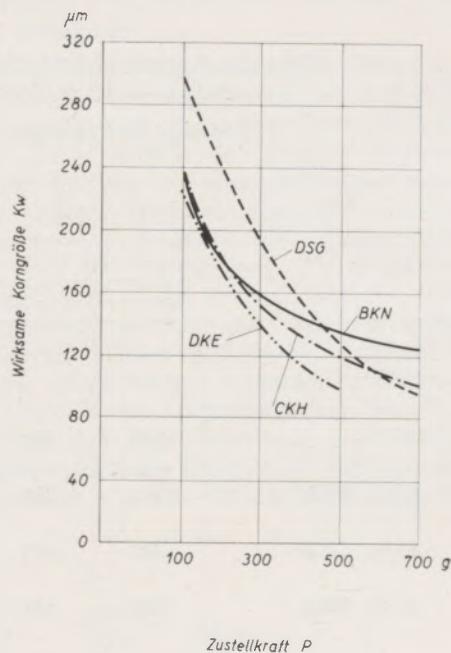


Abb. 54e
Al₂O₃ DKE 220



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn
verschieden, Körnung 80 (210... 177 μm)
 $V_s = 35\text{ mm}^3$
 $Z = 3000$
Bindemittel
 $V_B = 200\text{ mm}^3$
Trägerscheibe
31 Ni Cr 14; H Rc = 40
Meßbolzen
115 Cr V3; H Rc = 62
Meßfläche
 $f = 50\text{ mm}^2$
Flächenbelegung
 $z = 1\text{ Korn je mm}^2$
Geschwindigkeit
 $v = 0,25\text{ m/s}$
Prüfweg
 $s = 10\text{ m}$

Abb. 55
Schleifkorn-Kennlinien

Wirksame Korngröße nach 10 m Prüfweg, beides in μm , bei einer Zustellkraft von $P = 100\text{ g}$.

Beispielsweise

Al₂O₃ 180 (88) 170 — 152

Korund der Körnung 180, Nennkorngröße 88 μm , Wirksame Ausgangskorngröße 170 μm , die nach 10 m Prüfweg auf 152 μm abgefallen ist.

In Tabelle 5 sind für die Kornstoffe, deren Prüfdiagramme vorstehend wiedergegeben worden sind, in diesem Sinne die Wirksamen Korngrößen zusammengestellt.

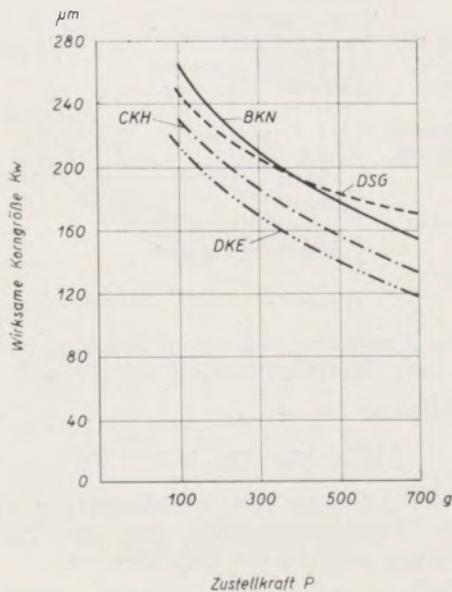
4) Prüfergebnisse von Diamantkorn

Grundsätzlich läßt sich Diamantkorn dem gleichen Prüfprozeß unterwerfen, wie die bisher besprochenen Schleifmittel. Es zeigt sich, daß Diamant einer wesentlich geringeren Korngrößenabnahme unterliegt. Daher muß er höher beansprucht werden, damit meßbare Werte zu erzielen sind. Weil die Zustellkraft der Konstruktion des Gerätes entsprechend nur bis 1000 g gesteigert werden kann, wird man zweckmäßig eine kleinere Kornmenge wählen. Bei

Tabelle 5

Wirksame Ausgangskorngröße nach $s = 0$ m und Wirksame Korngröße nach $s = 10$ m Prüfweg bei $P = 100$ g Zustellkraft.
Sonstige Bedingungen nach Tabelle 4, Korngröße in μm .

	Körnung							
	80		100		180		220	
	s = 0	s = 10	s = 0	s = 10	s = 0	s = 10	s = 0	s = 10
B ₄ C					174	156	120	108,0
SiC	345	300	260	244	170	152	110	103,5
Al ₂ O ₃ BKN	310	258	290	262	152	138	105	95
Al ₂ O ₃ CKH	280	242	255	231	136	121	95	87,0
Al ₂ O ₃ DKE	280	231	238	216	134	115	110	90,5



Versuchsbedingungen:

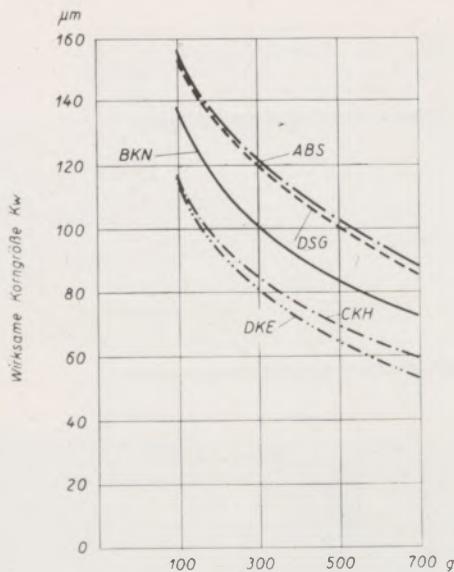
- Schleifkorn verschieden, Körnung 100 (149 ... 129 μm)
 $V_s = 131 \text{ mm}^3$
 $Z = 30.000$
- Bindemittel $V_B = 200 \text{ mm}^3$
- Trägerscheibe 31 Ni Cr 14; $H_{Rc} = 40$
- Meßbolzen 115 Cr V3; $H_{Rc} = 62$
- Meßfläche $f = 50 \text{ mm}^2$
- Flächenbelegung $z = 10$ Korn je mm^2
- Geschwindigkeit $v = 0,25 \text{ m/s}$
- Prüfweg $s = 10 \text{ m}$

Abb. 56

Schleifkorn-Kennlinien

der Verwendung von 4 bis 6 mm^3 kommt man dabei etwa auf die in der Praxis übliche Flächenbelegung, wobei Diamant nicht nur wegen seines hohen Preises, sondern auch wegen der dann höheren Leistungsfähigkeit sparsam eingesetzt wird.

Durch die Prüfung unterscheiden sich Diamant-sorten verschiedener Herkunft. Allerdings kann nicht gesagt werden, ob das Verhalten der Wirksamen Korngröße auf Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften des Diamant zurückzuführen ist oder auf Korngrößen bzw. Korngrößenverteilungs-unterschiede des Kollektivs. In jedem Falle wird aber der Stoff mit der größeren Wirksamen Korngröße den größeren Werkstoffabschliff in einem Schleifprozeß mit losem Korn erlauben. Dieser Schluß kann auf Grund der nachfolgend erörterten Industrierversuche hier schon vorweggenommen werden. Es bleibt dabei offen, ob die Verhältnisse ebenso liegen, wenn das geprüfte Korn in Diamant-Schleifscheiben gebunden wird. Abb. 60 zeigt Diamantkorn verschiedener Provenienz. Kongo-Diamant hält seine Korngröße besser als westafrikanischer. Synthetischer Diamant dagegen zeigt eine stärkere Korngrößenabnahme. In Kunststoff-scheiben gebunden verhilft ihm diese Eigenschaft allerdings zur Erzielung des höchsten Abschliffes, während er in der festeren metallischen Bindung dem Naturdiamant in bezug auf Abschliff unterlegen ist (12) (13). Es macht bereits Schwierigkeiten, synthetische Diamantkörner von einem Durchmesser von 70 μm herzustellen. Die größten synthetischen Diamantkörner, die bisher erzeugt wurden, betragen nicht mehr als 120 μm . In kleineren Körnungen dagegen tritt seine Brüchigkeit (ähnlich wie bei Siliziumkarbid) nicht mehr zutage. In einer Korngröße von 30 μm ist er dem westafrikanischen Diamant ebenbürtig, während Kongo-Diamant auch in dieser Größe überlegen ist. Auch die Bruchform



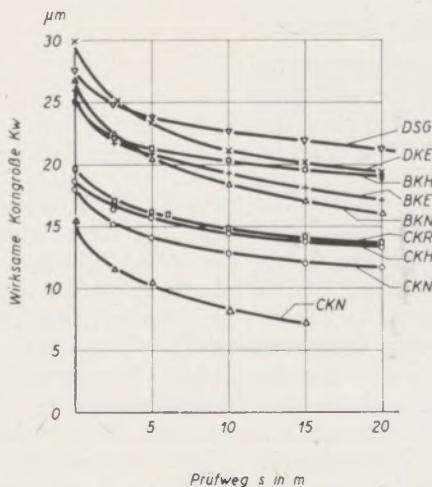
Zustellkraft P

Versuchsbedingungen:

- Schleifkorn verschieden, Körnung 180 (88...74 µm)
- $V_s = 28,5 \text{ mm}^3$
- $Z = 30.000$
- Bindemittel $V_B = 100 \text{ mm}^3$
- Trägerscheibe 31 NiCr 14; H_{Rc} = 40
- Meßbolzen 115 Cr V3; H_{Rc} = 62
- Meßfläche $f = 50 \text{ mm}^2$
- Flächenbelegung $z = 10 \text{ Korn je mm}^2$
- Geschwindigkeit $v = 0,25 \text{ m/s}$
- Prüfweg $s = 10 \text{ m}$

Abb. 57

Schleifkorn-Kennlinien



Prüfweg s in m

Versuchsbedingungen:

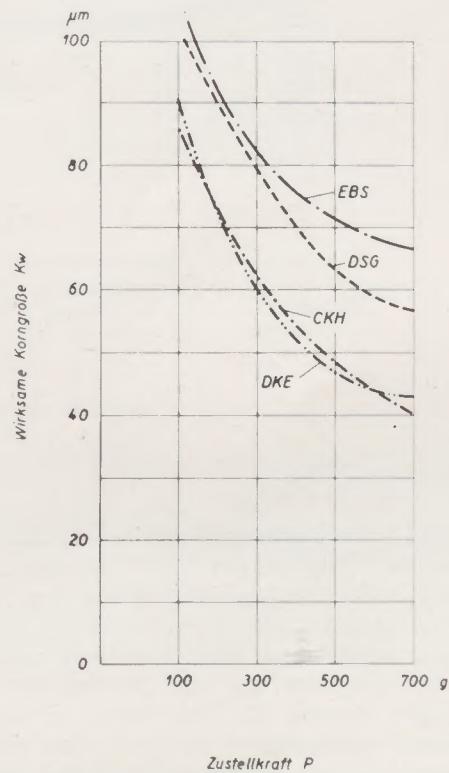
- Schleifkorn verschieden, Körnung 400 (31...27 µm)
- $V_s = 1,3 \text{ mm}^3$
- $Z = 30.000$
- Bindemittel Petroleum, $V_B = 50 \text{ mm}^3$
- Trägerscheibe 31 NiCr 14; H_{Rc} = 40
- Meßbolzen 115 Cr V3; H_{Rc} = 62
- Meßfläche $f = 50 \text{ mm}^2$
- Flächenbelegung $z = 10 \text{ Korn je mm}^2$
- Geschwindigkeit $v = 0,25 \text{ m/s}$
- Zustellkraft $P = 500 \text{ g}$

Abb. 59

Korngrößenverhalten kleiner Körnungen

des Diamant drückt sich aus in der Kurve der wirksamen Korngröße.

Abb. 61 zeigt Südafrikanischen Diamant, dessen Form würfel- oder blockähnlich ist. Auf Abb. 62 ist eine Auswahlform derselben Diamant-Qualität zu finden, die siebmäßig der gleichen Körnungsklasse angehört. Es zeigt sich aber, daß diese Auswahlform eine günstigere wirksame Korngröße ergibt als die Blockform. Die Rauhtiefe der Trägerscheibenoberfläche sinkt bei Verwendung der „Blockform“ von 14 auf 10 µm. Vom Lieferer war die Vermutung ausgesprochen worden, daß sich die ausgewählte, offensichtlich stärker gegliederte Diamantform, ähnlich wie synthetischer Diamant verhalten würde. Der Vergleich der Diagramme Abb. 60, 61 und 62 zeigt aber, daß diese Erwartung nicht zutrifft. Die Korngrößenabnahme hängt nicht nur von der Form, sondern auch von der Festigkeit des Prüfgesetzes ab.



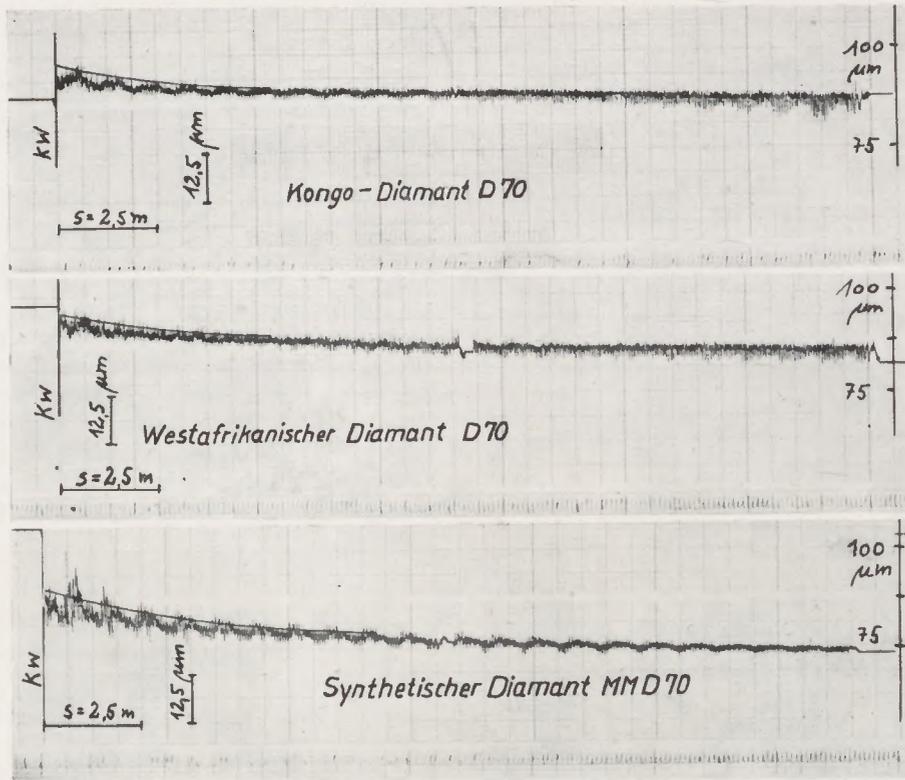
Zustellkraft P

Versuchsbedingungen:

- Schleifkorn verschieden, Körnung 220 (62...53 µm)
- $V_s = 16,5 \text{ mm}^3$
- $Z = 30.000$
- Bindemittel $V_B = 100 \text{ mm}^3$
- Trägerscheibe 31 NiCr 14, H_{Rc} = 40
- Meßbolzen 115 Cr V3, H_{Rc} = 62
- Meßfläche $f = 50 \text{ mm}^2$
- Flächenbelegung $z = 10 \text{ Korn je mm}^2$
- Geschwindigkeit $v = 0,25 \text{ m/s}$
- Prüfweg $s = 10 \text{ m}$

Abb. 58

Schleifkorn-Kennlinien



Versuchsbedingungen:

Schleifkorn	Diamant D 70 (60 ... 90 μm)	Meßbolzen	115 Cr V 3, Hrc = 62
	$V_s = 4 \text{ mm}^3$	Meßfläche	$f = 50 \text{ mm}^2$
Bindemittel	$V_B = 100 \text{ mm}^3$ Petroleum	Prüfweg	$s = 20 \text{ m}$
Trägerscheibe	31 Ni Cr 14, Hrc = 40	Geschwindigkeit	$v = 0,25 \text{ m/s}$

Abb. 60

Vergleich von Diamantkorn verschiedener Provenienz

Abb. 63 erlaubt einen Vergleich zwischen einem synthetischen Diamantkorn MMD 70, einem amerikanischen Borkarbid, Norbide 240 und dem Siliziumkarbid Crystolon 220. Außerdem wurde in dieser Reihe ein unbekanntes Schleifmittel getestet, das in Kunststoff gebunden war und herausgelöst wurde. Hier mußte vorweg die Einordnung in eine Körnungsklasse vorgenommen werden. Man sieht, daß sich das unbekannte Schleifmittel bezüglich der Korngrößenabnahme ähnlich wie Siliziumkarbid Crystolon 220 verhält. Folgende Tabelle enthält die Auswertung der Schriebe:

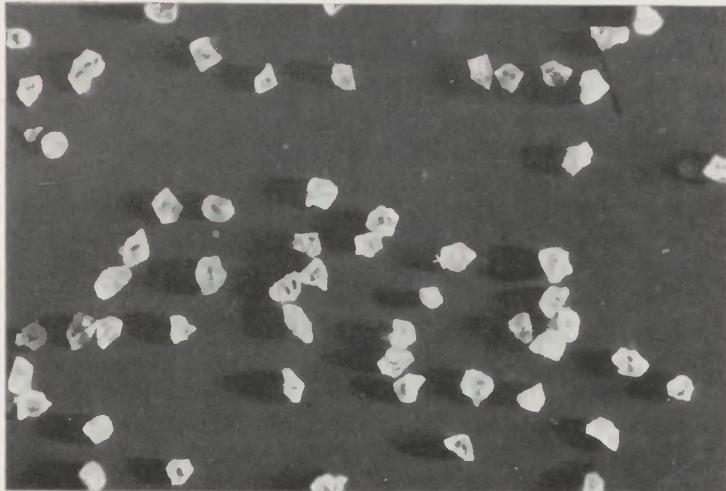
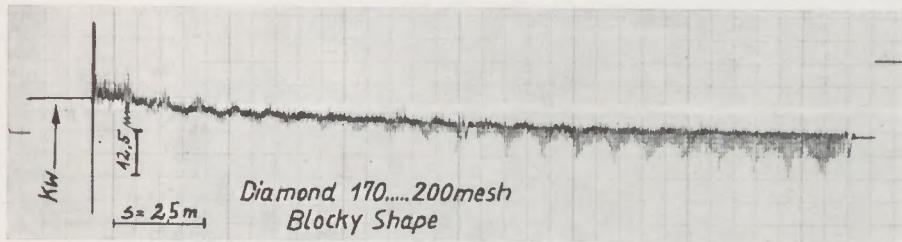
Schleifmittel	Nennkorngröße (μm)	Wirksame Ausgangskorngröße (μm)	Wirksame Korngröße nach 10 m Prüfweg (μm)
1. Diamant MMD 70	70	100	84
2. Norbide 240	etwa 70 (am.)	95	68
3. Crystolon 200	74	90	42
4. Unbekannt	74	85	47

5) Bewährung des Verfahrens

Für die Verbraucher ist nicht die Wirksame Korngröße, sondern die Wirksamkeit eines Schleifmittels ausschlaggebend, also die Abschiffmenge, die an einem gegebenen Material erzielt werden kann. Deshalb wurde an Hand von Versuchen auf einer handelsüblichen Läppmaschine FL 5*) gezeigt, daß diejenigen Stoffe, die die höchste Wirksame Korngröße ergeben, auch in der Abschiffmenge an der Spitze liegen. Diagramm Abb. 64 zeigt die Rangfolge Borkarbid, Siliziumkarbid, Normalkorund, Edielkorund, die auch der Lage der Schleifkorn-Kennlinien in den Diagrammen Abb. 55 und 58 entspricht. Das unterschiedliche spezifische Gewicht der Stoffe war durch entsprechende Wahl der Gewichtsmengen berücksichtigt worden. In Schaubild 65 ist gezeigt, daß auch die Korngröße an sich bei lange genug andauernden Schleifprozessen in Übereinstimmung mit den Feststellungen dieser Arbeit den Abschiff beeinflusst.

*) An dieser Stelle sei der Firma Peter Wolters, Mettmann, gedankt, die für diese Versuche ihr Labor zur Verfügung stellte.

Prüfdiagramme für Diamantkorn unterschiedlicher Kornform



Versuchsbedingungen:
 Wie Abb. 60, außer: Art des Schleifkornes
 $V_s = 4 \text{ mm}^3$
 Körnung = 200 (74...63 μm)

Abb. 61
 Südafrikanisches Diamantkorn „Blockform“

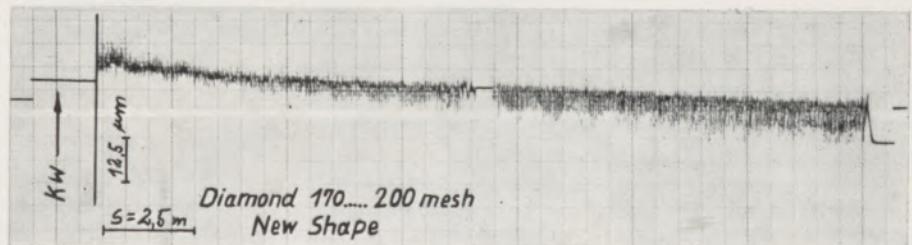


Abb. 62
 Wie oben, jedoch mit weniger gleichen Durchmessern

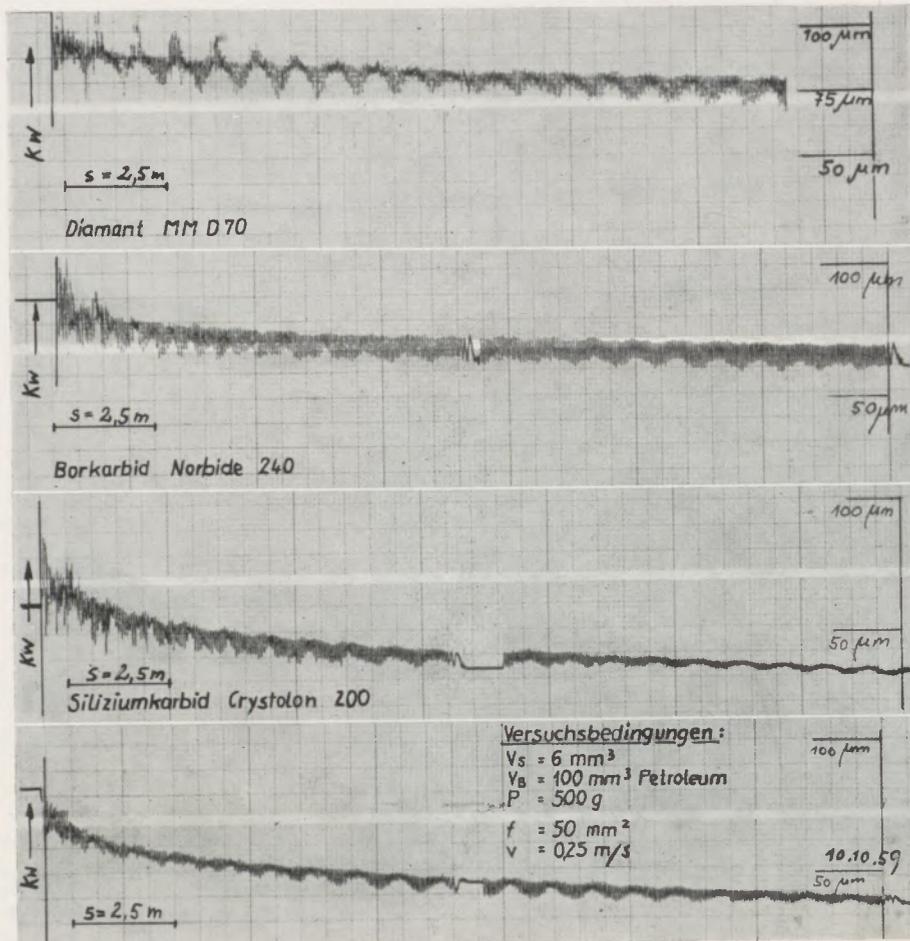
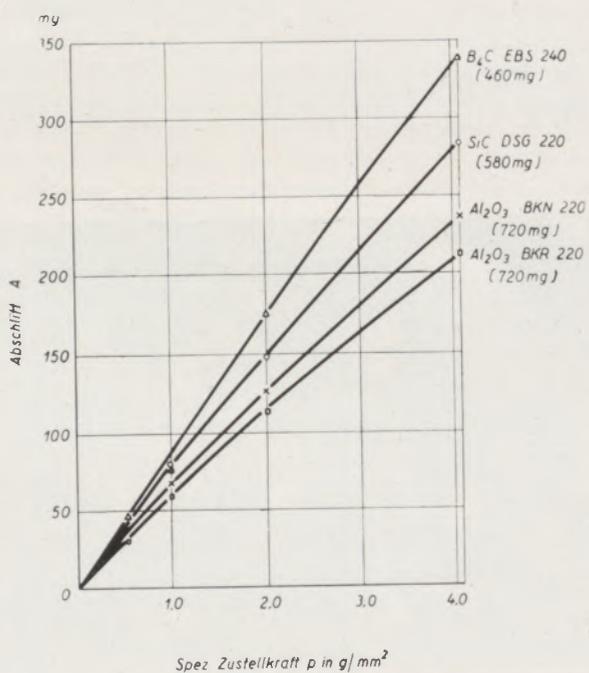


Abb. 63

Unbekanntes Schleifmittel, entspricht Siliziumkarbid
Bestimmung eines bekannten Schleifmittels

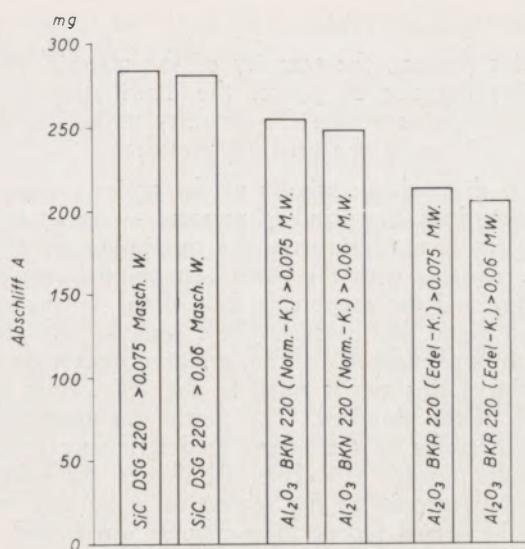


Versuchsbedingungen:

- Maschine Fl. 5
- Bindemittel Petroleum 4,8 cm³
- Läppscheibe GG 26 Perlitguß, 580 Ø x 187,5 Ringbreite
- Betriebsdrehzahl n = 82
- Werkstück GG 26, HB = 164 kg/mm², f = 9000 mm²
- Versuchszeit t = 60 sek.

Abb. 64

Vergleichsversuche auf einer handelsüblichen Läppmaschine



Zu diesem Zwecke wurden die in Diagramm Abb. 64 verwendeten Schleifmittel (mit Ausnahme von Borkarbid) durch Sieben noch einmal fraktioniert in einen Teil, der auf einem Sieb mit 0,075 mm Maschenweite liegen blieb und einen solchen, der von der nächst kleineren zur Verfügung stehenden Siebgröße mit der Maschenweite 0,06 mm aufgefangen wurde. Das größere Korn ergibt stets den etwas größeren Abschliff, aber die Rangfolge, die durch den Kornstoff bedingt ist, bleibt unberührt.

Abb. 65

Abschliff mit zweimal fraktioniertem Schleifmittel

Zusammenfassung

Auf der bekannten Erscheinung fußend, daß die Korngröße in einem Schleifprozeß mit losem Korn beständig abnimmt, wird ein neuer Weg zur Beurteilung der Kornstoffe aufgezeigt, der darin besteht, ihr Korngrößenverhalten zu messen. Dazu wurde ein Prüfstand geschaffen, der eingehend beschrieben wird. Mit Hilfe dieser Einrichtung werden die beiden wichtigen Vorgänge des Abschliffs und der Korngrößenabnahme untersucht und ihre Entstehung gedeutet. Es ergibt sich auf Grund der Versuche, daß man bei einem Schleifprozeß mit losem Korn 3 Phasen zu unterscheiden hat:

In der kürzesten ersten Phase, die sich mindestens über einen Schleif- bzw. Prüfweg von 20 m erstreckt (bezogen auf die hier beschriebenen Bewegungsverhältnisse), sind klare Gesetzmäßigkeiten für die Entstehung des Abschliffs und den Vorgang der Korngrößenabnahme zu erkennen. Der Zustellkraft, insbesondere dem am Einzelkorn angreifenden Teil der Zustellkraft, kommt eine überragende Bedeutung zu.

In der 2. Phase gewinnen hydrodynamische Kräfte Einfluß, die sich nach einem unbekanntem Zeitgesetz ändern, so daß die Verhältnisse im Augenblick noch nicht überschaubar sind.

Die 3. Phase beginnt mit dem Zusammenbrechen des Schleifmittelfilmes. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Phasen 2 und 3 nicht näher untersucht worden. Denn zweckmäßigerweise wird die Schleifkornprüfung in die erste Phase verlegt. Dabei ist der erzielbare Abschliff praktisch unabhängig von der Anzahl der am Schleifprozeß beteiligten Körner und ändert sich nur wenig mit den verwendeten Kornstoffen und der Korngröße. Daher ist die Beurteilung eines Schleifmittels nach dem Abschliff in der ersten Phase des Schleifprozesses unmöglich.

Die Korngrößenabnahme zeigt dagegen einen Verlauf, in dem sich die Anzahl der am Prozeß beteiligten Körner, die Zähigkeit des Kornstoffes, die Korngröße, die Korngrößenverteilung innerhalb des betrachteten Kollektivs und die Zustellkraft auswirken.

Alle diese Korneigenschaften haben in Verbindung mit der Zustellkraft die Ausbildung einer bestimmten, mit der Zeit veränderlichen Spalthöhe zwischen Meßfläche und Trägerscheibe des Prüfgerätes zur Folge. Da der Meßbolzen auf momentan schleifenden Körnern ruht, ist die Spalthöhe gleich der „Wirksamen Korngröße“ des Schleifmittels. Ihre fortlaufende Messung bei konstanter, vorgegebener Zustellkraft erbringt Kurven, die für den betreffenden Kornstoff charakteristisch sind und als Prüfdiagramm bezeichnet werden. Es zeigt sich, daß neben der Festigkeit auch die Korngröße und Kornform sowie die Korngrößenunterschiede eines Kollektivs die Wirksamkeit eines Schleifmittels beeinflussen.

Aus dem Prüfdiagramm läßt sich eine Kennlinie des Schleifmittels herleiten, die die „Wirksame Korngröße“ über der Zustellkraft bei einem Prüfweg von 10 m angibt. Die Angabe der wirksamen Korngröße zu Beginn des Prüfvorganges und nach einem Prüfweg von 10 m bei einer Zustellkraft von 100 g wird als zusätzliche Qualitätskennzeichnung eines Schleifmittels vorgeschlagen.

Abschließend werden Versuche auf einer handelsüblichen Läppmaschine durchgeführt, die den Nachweis erbringen, daß die Lage der Schleifkornkennlinien bzw. die „Wirksame Korngröße“ eines Schleifmittels im „kritischen Punkt“ in Beziehung zum Abschliffergebnis eines praktischen Läpp-Prozesses steht. Dadurch wird bestätigt, daß die „Wirksame Korngröße“ als Qualitätskriterium eines Schleifmittels angesehen werden kann.

Summary

Basing on the well-known phenomenon that the grain size continually decreases during a grinding operation with loose grain, a novel method for judging the material of the grain is pointed out, which consists in measuring the behaviour of the grain sizes. For this purpose a testing stand was developed, which is described in detail. By means of this device the two important processes of polishing the grains and the decrease in size are investigated and their genesis is interpreted. It results from these tests that 3 phases can be distinguished during a grinding process with loose grain:

During the shortest first phase, which extends at least over a grinding or testing distance of 20 m (relative to the ration of motion described) precisely defined rules for the setting in of the abrasion and the decrease of the grain size can be perceived. The grinding pressure, and in particular the grinding pressure applied to an individual grain, is of capital importance.

During the second phase hydrodynamic forces are gaining influence, which vary due to a law of time hitherto unknown to us so that the conditions are not observable at the present moment.

The third phase sets in with the breakdown of the film of the abrasant material. The phases 2 and 3 have not been investigated in detail within the scope of this research, because — for practical reasons — the examination of the abrasive grains is made during the first phase. Moreover the amount of material ground off is practically independent of the number of grains involved in the grinding operation and varies only slightly with the material and the size of the grains. Therefore an opinion regarding the abrasant cannot be formed by judging the amount of material ground off during the first phase of grinding. The diminution of the size of grains however follows a course, which is influenced by the number of grains involved

in this process, the tenacity of the material of the grains, the size of grains, the distribution of the sizes of grains within the quantity under investigation and finally the grinding pressure.

All these characteristics of the grains — in connection with the grinding pressure — result in the long run in the formation of a certain gap (of magnitude variable with the time) between the measuring surface and the supporting disk of the testing apparatus. Since the measuring bolt rests on the grains, which are engaged in the grinding operation, the height of this gap is equal to the "efficacious grain size" of the abrasant. The continuous measurement of the grains at a constant predetermined grinding pressure results in curves, which are characteristic for the material of the respective grain, and which may be named testing diagramm. It was found, that besides the strength also the size of the grains, the shape of the grains and the difference in the size within the quantity influence the efficiency of an abrasant.

From the testing diagram a characteristic curve of the abrasant can be derived, which indicates the "efficacious grain size" at the grinding pressure over a testing distance of 10 m. The indication of the efficacious grain size at the beginning of the test and after a distance of 10 m at a grinding pressure of 100 g is suggested as a supplementary characteristic of an abrasant with regard to its quality.

Finally tests with a commercial honing machine were run, which proved that the position of the characteristic curves of the abrasant grain and the efficacious size of grain of an abrasant respectively at the "critical point" are in relation with the results of grinding off when actually honing with a honing machine. By this it is proved, that the efficacious grain size may be considered a criterion of quality of an abrasant.

Résumé

Se basant sur le phénomène bien connu que la grosseur du grain décroît continuellement pendant le processus de meulage avec des grains individuels, l'auteur présente une nouvelle méthode permettant de déterminer le matériau de grain en mesurant le comportement des grosseurs de grain. Pour ce but on a mis au point un stand d'essai qui est décrit en détail. A l'aide de ce dispositif les deux opérations importantes du meulage et de la décroissance des grosseurs de grain sont examinées et leur formation interprétée.

Il résulte des essais faits qu'il faut distinguer 3 phases du processus de meulage avec un grain individuel, à savoir:

Dans la première phase la plus brève qui s'étend sur une course d'essai d'au moins 20 m (en se référant sur les conditions de mouvement que l'on décrit dans l'article) nous reconnaissons des phénomènes

évidents conformes aux lois par la formation de meulage et pour le processus de la diminution des grosseurs de grain.

La pression et surtout la part de la pression qui attaque le grain individuel, est d'une importance particulière. Des forces hydrodynamiques prennent de l'influence pendant la seconde phase qui changent en fonction d'une influence du temps inconnue de manière que les conditions ne peuvent pas être constatées au moment.

La troisième phase commence par un affaissement du film des produits abrasifs. Dans le cadre de la présente étude les phases 2 et 3 n'ont pas été regardées de plus près car l'examen des grains abrasifs se fait convenablement pendant la première phase. En outre la quantité du matériau à meuler à atteindre est pratiquement indépendante des produits de grains utilisés pendant l'abrasion et ne change qu'un peu

avec rapport aux produits de grains employés et de la grosseur de grain. Par ce fait, la critique d'un produit abrasif dans la première phase du processus est impossible par raison de l'abrasion. Par contre, la décroissance des grosseurs de grain présente un écoulement ou le nombre de grain présent dans le processus, la tenacité des produits de grain, la grosseur de grain, la répartition des grosseurs de grain dans le collectif examiné et finalement la pression prennent de l'influence.

De toutes ces caractéristiques de grain ensemble avec la pression il en résulte à la longue une certaine hauteur de joint, variant avec le temps, entre la surface de mesurage et la disque de support de l'appareil d'essai. Le boulon de mesurage reposant sur les grains qui se trouvent constamment dans le processus de meulage, la hauteur du joint est égale à la „grosseur de grain efficace“ des produits abrasifs. Du mesurage continu à une pression prédonnée et constante il résulte des courbes caractéristiques

pour le matériau de grain en question et que l'on désigne comme diagramme d'essai. On constata qu'à part de la pression de la grosseur de grain du collectif des grains influencent l'efficacité des produits abrasifs.

On peut dériver du diagramme d'essai une courbe caractéristique de l'abrasif qui indique la „grosseur de grain efficace“ à la pression à une course d'essai de 10 m. On propose l'indication de la grosseur de grain efficace au début de l'essai et après une course d'essai de 10 m à une pression de 100 gr comme une caractéristique additionnelle du produit abrasif.

Finalement on fait des essais à l'aide d'un appareil de rodage (lapping) de commerce qui mettent en évidence que la position des courbes caractéristiques d'un grain abrasif et la grosseur de grain efficace d'un produit abrasif au point critique sont en relation de lapping. Ce fait prouve, que la grosseur de grain efficace peut être considérée comme le critère de qualité d'un produit abrasif.

Literaturverzeichnis

1. Lichtenberger, H., Die Spanmengenleistung beim Flachläppen. Diss. TH Hannover 1954.
2. Mindt, W., Härtebestimmung von Schleifmaterialien. Diss. Erlangen 1922.
3. Goerz, P., Über ein neues Glasschleifverfahren und seine Anwendung zur Prüfung von Schleifmitteln. Diss. TH Berlin 1928.
4. Goedecke, H., Die Vorgänge im schleifenden Gefüge von Schleifscheiben und deren zahlenmäßige Erfassung. Diss. TH Aachen 1934.
5. Krug, C., Bestimmung der Brucheigenschaften gekörnter Schleifmittel. Z. VDI 1929, S. 1707.
6. Bogomolow, N. I., Über die Ursachen der Verminderung der Schneidfähigkeit eines Schleifmittels während eines Läpp-Prozesses. Stanki i Instrument 27 (1956), S. 9.
7. Giesen, K., Die Untersuchung der Kornzähigkeit von Schleifmitteln. Radex-Rundschau, Heft 5 (1959).
8. Lätzig, W., Läppen, die Grundlagen und ihre praktische Anwendung. Karl Hanser, München 1950.
9. Böttcher, S., Beitrag zur Klärung der Gutbewegung auf Schwingrinnen. Diss. TH Hannover Nr. 91354 HS 1952.
10. Grösel, H., Läppen. „Das Industrieblatt“, Stuttgart 1954.
11. Matthes, K. P., Petroleum — Bearbeitungshilfsstoff der industriellen Fertigung. „Werkstatt und Betrieb“ 12 (1958).
12. Pahlitzsch, G., Einsatz synthetischer Diamanten beim Schleifen von Hartmetall. Werkstattstechnik (1959), Heft 5, S. 241.
13. Pahlitzsch, G., Über die Bewährung synthetischer Diamanten beim Schleifen von Hartmetall. Klopzig Fachberichte 1959, Heft 7, S. 193.

Ein Beitrag zur Aufklärung der Unterkühlungserscheinungen von Glasschmelzen

Von E. Eipeltauer, Wien, und A. More, Radenthein *)

(Aus der silikatchemischen Abteilung des Institutes für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien)

(*Studium des Viskositäts-Temperaturverhaltens; die Vogel-Tamman-Fulcher-Gleichung wird theoretisch untersucht; die Konstanten dieser Gleichung und ihr physikalischer Aussagewert; eine kritische Untersuchung der $\log \eta$ $1/T$ Kurven und die daraus folgenden Schlüsse auf das Unterkühlungsverhalten der Alkalisilikatgläser; die Struktur der Alkalisilikatgläser; Zusammenfassung.*)

(*Study of the relation viscosity-temperature; theoretical examination of the Vogel-Tamman-Fulcher equation; the constants of this equation and their physical significance; a critical investigation of the curves $\log \eta$ $1/T$ and the deductions thereof with regard to the behaviour of undercooling of the alkaline silicate glasses; the structure of alkaline silicate glasses.*)

(*L'étude sur le comportement de viscosité-température; l'équation Vogel-Tamman-Fulcher est examinée théoriquement; les constantes de cette équation et leur valeur d'interprétation physique; l'examen critique des courbes $\log \eta$ $1/T$ et les conclusions qui en résultent sur le comportement de surfusion des verres silicates - alcalins; la structure de ces verres; résumé.*)

Die Vogel-Tammann-Fulcher- (VTF-) Gleichung und andere Beziehungen zur Kennzeichnung des Viskositäts-Temperaturverlaufes

Wie im Punkt 1 der Versuchsergebnisse einer früheren Arbeit von E. Eipeltauer und A. More (1) festgestellt wurde, nimmt die Krümmung in den $\log \eta$ $1/T$ -Kurven mit fallender Temperatur zu. Diese Erscheinung ist charakteristisch für assoziierte Flüssigkeiten. Zur Beschreibung dieses Viskositäts-Temperaturverlaufes wurden verschiedene Formeln aufgestellt:

1. Formeln, welche auf Grund statistischer Überlegungen über Platzwechselreaktionen oder anderer Modellvorstellungen gefunden wurden. Die ersten Ansätze stammen von Andrade (2) und Eyring (3).
2. Formeln, welche rein interpolatorisch gefunden wurden und denen eine gewisse physikalische Deutung zugrundegelegt wurde.
3. Ferner noch Formeln, welche die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur mit einer anderen physikalischen Größe, etwa dem Dampfdruck, in Zusammenhang bringen und daraus eine Beziehung ableiten.

Alle diese Formeln sind Näherungsformeln, welche mehr oder weniger gut den Kurvenverlauf beschreiben. Eine eindeutige Aussage über die physikalischen Vorgänge (z. B. Kraftwirkungen zwischen den Molekülen) machen sie jedoch nicht, weil sie für diesen Zweck aus einer brauchbaren Zustandsgleichung für assoziierte Flüssigkeiten abgeleitet sein müßten. Eine solche Zustandsgleichung existiert jedoch noch nicht und daher haben alle vorhandenen Formeln nur mehr oder weniger interpolatorischen Wert.

Betrachten wir zur Orientierung einen charakteristischen Kurvenverlauf einer $\log \eta$ $1/T$ -Kurve einer Alkalisilikatschmelze (Abb. 1). Die Temperatur T_A (Assoziationstemperatur), entsprechend einer Viskosität von 10 bis 100 Poise bei Natriumsilikatgläsern, ist jene Temperatur, wo die $\log \eta$ $1/T$ -Kurve plötzlich zu Werten geringerer Viskosität abbiegt. Man nimmt an, daß bei dieser Temperatur die in der Glasschmelze vorhandenen Assoziationen zerstört werden, was zu einer Abnahme der Viskosität führt.

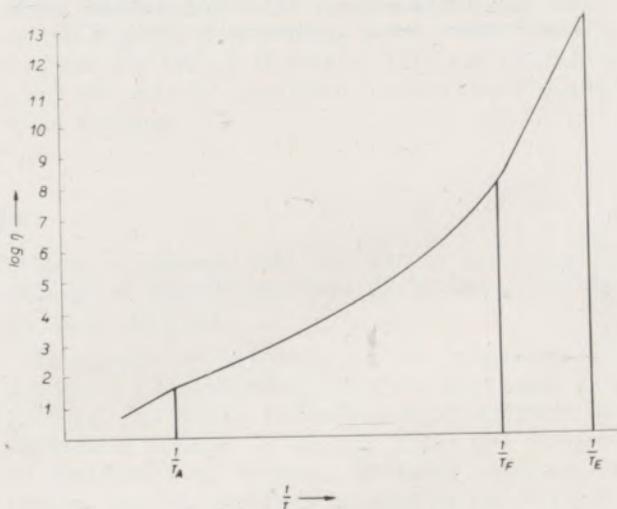


Abb. 1

Schemakurve einer $\log \eta$ $1/T$ -Kurve

Die Temperatur T_F (Flüssigpunkt), entsprechend einer Viskosität von etwa 10^9 Poise, ist jene Temperatur, wo die Schmelze ihre Eigenschaften als Flüssigkeit teilweise verliert und in den flüssig-plastischen Zustand übergeht.

*) Diese Arbeit ist der zweite Teil eines Auszuges der Disertationsarbeit von A. More.

Die Temperatur T_E (Erweichungspunkt oder Transformationspunkt), entsprechend einer Viskosität von 10^{13} Poise, ist jene Temperatur, wo die Schmelze vom flüssig-plastischen Zustand in den festen, spröden Zustand übergeht.

Die einfachste Interpolationsformel für den Viskositäts-Temperaturverlauf, welche von Andrade, Eyring und anderen Forschern für nicht assoziierte Flüssigkeiten auf Grund von Überlegungen über Platzwechselreaktionen abgeleitet wurde, gibt eine lineare, logarithmische Beziehung der Viskosität mit dem Reziprokwert der Temperatur an.

$$\log \eta = a + b/T \quad [1]$$

Ein etwas größeres Kurvenstück der $\log \eta$ $1/T$ -Kurve läßt sich beschreiben bei der Annahme eines variablen b in der oben erwähnten Gleichung [1]. Wir nehmen an $b = b'/T$ und erhalten die Formel

$$\log \eta = a + b'/T^2 \quad [2]$$

Die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß ist direkt proportional der Festigkeit der strukturellen Bindung und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Diese Formel eignet sich als Interpolationsformel zwar besser als die einfache Andrade-Gleichung, ist aber ebenfalls von beschränktem Wert, da sie den Kurvenverlauf bestenfalls bis annähernd $= 10^4$ Poise beschreibt.

Die VTF-Gleichung dagegen gibt den Kurvenverlauf bei Alkalisilikatgläsern von etwa 10 bis 100 Poise (T_A) bis etwa 10^9 Poise (T_F) sehr gut und bis etwa 10^{13} Poise (T_E) angenähert wieder. Die VTF-Gleichung läßt sich physikalisch wie folgt interpretieren (4). Man geht von der van der Waal'schen Zustandsgleichung aus, welche für kondensierte Gase noch annähernd gilt:

$$(p + a/v^2) \cdot (v - b) = RT$$

Diese Zustandsgleichung drückt aus, daß bei $v - b = 0$ die freie Beweglichkeit der Moleküle gleich Null ist (dichteste Packung der Moleküle) und die Größe a/v^2 , welche einen Ausdruck für den Zusammenhalt der Moleküle darstellt, einen Maximalbetrag annimmt. Am absoluten Nullpunkt berühren sich also die Teilchen unmittelbar, so daß ein ideal starrer Körper vorliegt.

Nimmt man an, daß mehrere Teilchen zu einem Assoziat zusammentreten, dann wird, ähnlich wie beim Kristallisieren, ein gewisser Energiebetrag frei und die freie Beweglichkeit der Moleküle herabgesetzt. Es wird also bei einer Temperatur weit über dem absoluten Nullpunkt der Fall eintreten, daß die freie Beweglichkeit der Moleküle gänzlich aufhört. Wir nennen diese Temperatur T_0 . Würde man nun bei dieser Temperatur T_0 isotherm die erwähnte Assoziationsenergie wieder zuführen, so würde der Abstand der Moleküle wieder vergrößert und eine gewisse Beweglichkeit wieder vorhanden sein. Beim weiteren Abkühlen wäre dann die Temperatur, wo wiederum die freie Beweglichkeit der Moleküle aufhört, tiefer als T_0 , wenn nicht gar am absoluten Nullpunkt. Die Temperatur T_0 charakterisiert für

assoziierte Flüssigkeiten jenen Zustand, wo die freie Beweglichkeit der Moleküle zu Ende ist, was bei idealen Flüssigkeiten am absoluten Nullpunkt der Fall ist. Es ist daher einzusehen, daß sich gewisse Temperaturabhängigkeiten von Eigenschaften assoziierter Flüssigkeiten sehr gut beschreiben lassen, wenn man als Bezugstemperatur nicht T , sondern $T - T_0$ verwendet. Wie schon erwähnt, führen die verschiedensten Ansätze über die Abhängigkeit der Viskosität idealer Flüssigkeiten von der Temperatur stets zu der gleichen Formel [1]. Setzt man statt T die Temperatur $T - T_0$ ein, so erhält man die VTF-Gleichung:

$$\log \eta = a + \frac{b''}{T - T_0} \quad [3]$$

Die VTF-Gleichung beschreibt einen aus der Abb. 2 ersichtlichen Kurvenverlauf.

Über den Gültigkeitsbereich der VTF-Gleichung zu hohen Viskositäten hin sei vorerst nur so viel gesagt, daß eine Abweichung des experimentellen Viskositäts - Temperaturverlaufes

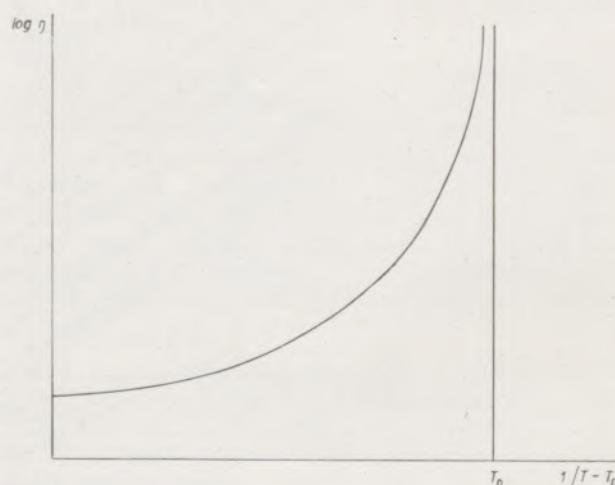


Abb. 2

Schematische Kurvenform der VTF-Gleichung

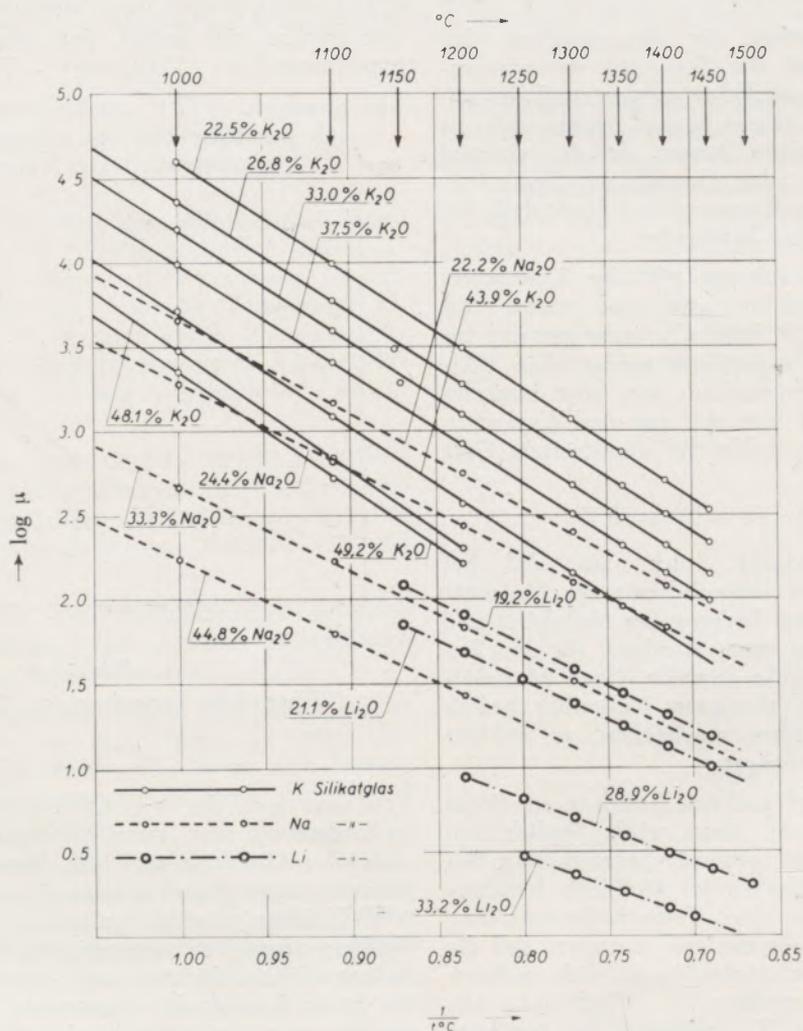
von dem nach der VTF-Gleichung errechneten erst in Erscheinung tritt, wenn die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle auf ihre Beweglichkeit zufolge ihrer Eigengestalt sich auszuwirken beginnt (T_F). Die VTF-Gleichung wurde nämlich für kugelförmige Teilchen abgeleitet, was natürlich bei den hochmolekularen Silikatschichten und -ketten nicht der Fall ist. Es wird daher der Viskositäts-Temperaturverlauf von realen, assoziierten Flüssigkeiten niemals bis zur Temperatur T_0 so bleiben, wie er oberhalb von T_F ist. Der Zustand, welcher der Temperatur T_0 entspricht, wo kugelförmige Flüssigkeitsteilchen ihre dichteste Packung haben, wird daher in Wirklichkeit nie erreicht. Dennoch verhalten sich assoziierte Flüssigkeiten oberhalb von T_F so, als ob ihr absoluter Nullpunkt bei T_0 liegen würde. Zu niedrigen

Viskositäten hin endet der Gültigkeitsbereich der VTF-Gleichung, welche konstanten Assoziationsgrad voraussetzt, bei der Assoziations-temperatur T_A , unterhalb welcher in der Schmelze die Assoziation der Silikatmoleküle auftritt.

Die Größe b in der VTF-Gleichung ist der Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß proportional, also die Energie, die für eine translatorische Bewegung der Flüssigkeitsteilchen aufgewendet werden muß.

Die Größe b steht in engem Zusammenhang mit den Bindungskräften zwischen den Molekülen. In der VTF-Gleichung ist b eine Konstante, die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß ändert sich also in dem von ihr beschriebenen Temperaturbereich nicht. Das führt weiter zu der Forderung, daß sich

innerhalb dieses Temperaturintervalls der Assoziationsgrad nicht ändern darf. Auf silikatische Schmelzen übertragen, bedeutet dies, daß die vorhandenen Koordinationen innerhalb dieses Temperaturbereiches erhalten bleiben. Zur Erläuterung wird ein einfaches Modell eines kristallinen Alkalisilikates mit dem kettenförmigen Anion $[\text{SiO}_3]^{2-}$ betrachtet. Die Strukturen der synthetischen Alkalisilikate sind noch weitgehend unbekannt, es darf aber angenommen werden, daß sie im Prinzip ähnlich den analogen Erdalkalisilikaten, jedoch mit der dem jeweiligen Alkaliion entsprechenden Koordinationszahl, z. B. Kaliumion 10, Natriumion 6, Kalziumion 8, Magnesiumion 6, aufgebaut sind. Es wären also im Modell eines kristallinen, kettenförmigen Kaliumsilikates die Kaliumionen von jeweils 10 Sauerstoffionen der kettenförmigen Silikatanionen umgeben.



Temperaturabhängigkeit der Viskosität, bezogen auf 0 °C
(= mittleres T_0 nach VTF-Gleichung)
Zusammensetzungen in % Gew.

Abb. 3

$\log \eta / t$ -Kurven von Kalium-, Natrium- und Lithiumsilikatgläsern

In den Glasschmelzen ist die kristalline Ordnung in kleinen Bereichen (Nahordnung) noch annähernd erhalten. Das bedeutet, auf die Koordinationen übertragen, daß auch diese in ihrem statistischen Mittel in der Glasschmelze erhalten sind. Da in den silikatischen Schmelzen die Gruppierung der Moleküle (Assoziation) praktisch über diese Koordinationen erfolgt, kann man den Assoziationsgrad der mittleren Koordinationszahl proportional setzen. Die empirisch gefundene Gültigkeit der VTF-Gleichung für assoziierte Flüssigkeiten verlangt, daß diese Koordinationen bis zur Temperatur T_A erhalten bleiben.

Die Größe b stellt die Steigung der Geraden dar, wenn man $\log \eta$ gegen $\frac{1}{T - T_0}$ aufträgt, wie man aus der VTF-Gleichung leicht ersehen kann. Es wurde vielfach versucht, eine Proportionalität zwischen dieser Steigung b und dem Ausdehnungsverhalten, welche sich aus der verbesserten Andrade-Gleichung herleiten läßt, experimentell zu zeigen. Das gelingt insofern (Abb. 3), als man sieht, daß beim Auftragen von $\log \eta$ gegen $1/t$ ($t = T - T_0$, mittleres T_0 aus VTF-Gleichung = 273 °K) alle entsprechenden Gläser, z. B. Kaliumsilikatgläser untereinander ein annähernd gleiches b haben, obwohl der Alkaligehalt und damit proportional die tatsächlich gemessene Ausdehnung (Abb. 4) stark zunimmt (5). Es ist deshalb für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität nur die Zunahme der Raumbeanspruchung der Alkaliionen (glasiges SiO_2 hat fast keine Ausdehnung) ausschlaggebend, welche die Abstände der Silikatgitter und -schichten bestimmt und welche vom Prozentgehalt an Alkaliion weitgehend unabhängig ist. Daher zeigen auch die Lithium- und Natriumsilikatgläser, welche dieselbe Steigung der $\log \eta$ / $1/t$ -Kurven besitzen, auch dieselbe Ausdehnung bei den den Viskositätsmessungen entsprechenden Temperaturen. (Abb. 4), während dagegen die Kaliumsilikat-

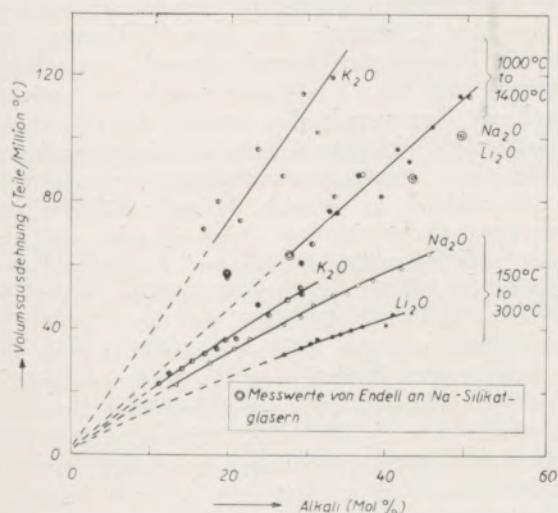


Abb. 4

Ausdehnung von Kalium-, Natrium- und Lithiumsilikatgläsern zwischen 1000 und 1400 °C

gläser eine größere Steigung in den genannten Kurven und somit auch eine größere Ausdehnung haben.

Über die Größe a ist zurzeit nur bekannt, daß sie mit dem Molvolumen bzw. der Molekülgröße in Zusammenhang steht.

Die Größe T_0 , welche, wie bereits erwähnt, den absoluten Nullpunkt assoziierter Flüssigkeiten darstellt, gibt die Stärke der Krümmung der $\log \eta$ / $1/T$ -Kurven an. Kurven mit einem großen T_0 haben eine stärkere Krümmung als Kurven mit kleinerem T_0 .

Die T_0 -Werte von Zusammensetzungen, welche Verbindungen entsprechen, sind Maximalwerte (1), die Krümmung dieser Kurven weist somit auch Maximalwerte auf. *)

Wie bereits dargelegt, zeigen alle assoziierten Flüssigkeiten (z. B. Gläser) Krümmungen in den $\log \eta$ / $1/T$ -Kurven. Die Maximalwerte kann man nun so deuten, daß die durch die stärkere Krümmung angezeigte stärkere Zunahme der Viskosität beim Abkühlen der Schmelze auf eine Vergrößerung der Fließeinheit zurückzuführen ist. Wir nennen diesen Vorgang Aggregation zum Unterschied von der Assoziation, welche oben beschrieben wurde.

Diese Aggregation besteht in der Zusammenlagerung gleichartiger Fließeinheiten, vorstellbar als Ordnungsvorgang von bereits naheordneten Inseln zu größeren Struktureinheiten und gleichbedeutend einer Vorstufe der Kristallisation. Sie ist mit der Keimbildung und dem Wachstum dieser Keime identisch, wobei dieselben jedoch noch weit unter der mikroskopischen Erfassbarkeit liegen und bestenfalls elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können.

Die Aggregationsvorgänge sind temperatur- und zeitabhängig, während der Assoziationsgrad — die Gültigkeit der VTF-Gleichung vorausgesetzt — bis zu T_A als temperaturunabhängig betrachtet wird. Die Aggregationsvorgänge werden dort ein Maximum erreichen, wo jedes Molekül der Art A an ein gleiches Molekül der Art A grenzt, also bei den reinen Verbindungen — zum Unterschied von eutektischen Zusammensetzungen, wo ein Molekül der Art A auch auf ein Molekül B treffen kann.

Dietzel und Wickert (6) konnten zeigen, daß die Kristall- und Keimwachstumsgeschwindigkeit in Gläsern bei Zusammensetzungen, welche Verbindungen entsprechen, Maximalwerte annimmt. Es werden daher die bei diesen Zusammensetzungen gefundenen stärkeren Krümmungen der $\log \eta$ / $1/T$ -Kurven auf Aggregationsvorgänge oben beschriebener Art zurückzuführen sein.

Wie bereits erwähnt, beschreibt die VTF-Gleichung mit den Konstanten a und b den Kurvenverlauf der $\log \eta$ / $1/T$ -Kurven der Gläser besser als die anderen

*) Die daraus resultierenden Maximalwerte für a und Minimalwerte für b ergeben sich zufolge der mathematischen Auswertung, haben jedoch keine physikalische Bedeutung.

Näherungsformeln. Bei allen anderen Formeln wird $\log \eta$ nicht auf die korrigierte Temperatur $T - T_0$ bezogen. Daher ändern sich die Größen a und b zwischen T_A und T_F bei der Beschreibung des Kurvenverlaufes sehr stark, z. B. ist $b_{TA} = 0,6 \cdot b_{TF}$ und $a_{TA} = 0,4 \cdot a_{TF}$. Die Temperaturabhängigkeit in assoziierten Flüssigkeiten wird durch die VTF-Gleichung beschrieben, indem gemäß obigen Überlegungen Gesetzmäßigkeiten der nicht assoziierten idealen Flüssigkeiten herangezogen werden und lediglich eine Korrektur der Bezugstemperatur vorgenommen wird. Bei allen anderen Gleichungen müssen Hilfsfunktionen, welche auf Grund mehr oder minder begründeter Modellvorstellungen aufgestellt wurden, zur Variation von a und b herangezogen werden.

Die VTF-Gleichung wurde von Rost (7) aus einer allgemeineren von Andrade aufgestellten Gleichung entwickelt. Die Andrade-Gleichung beruht auf statistischen Überlegungen über Platzwechselreaktionen unter Berücksichtigung des Eigenvolumens der Moleküle. Die Konstante B in der von Rost abgeleiteten Form

$$\log \eta = A + \frac{E}{T - B}$$

hat, wie sich durch Einsetzen in die explizite Formel ergibt, die Dimension einer Temperatur.

Die Gültigkeit der VTF-Gleichung wurde von Tammann an sehr vielen Flüssigkeiten überprüft. Er fand, daß das Viskositäts-Temperaturverhalten vieler Flüssigkeiten weitgehend übereinstimmte, wenn man die Viskositäts-Temperaturkurven längs der Temperaturachse verschoob.

Neuerdings wurde von Rost (8) auch gezeigt, daß das Viskositäts-Temperaturverhalten der Schmieröle sehr gut durch die VTF-Gleichung wiedergegeben wird.

Bestimmung der Transformationspunkte von Alkalisilikat-Gläsern mit Hilfe der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung

Wenn man die Transformationstemperatur T_E jeweils aus den Konstanten der VTF-Gleichung errechnet und gegen die Zusammensetzung aufträgt

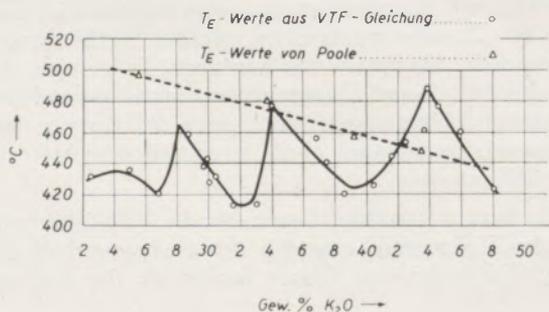


Abb. 5

Transformationspunkte aus extrapoliertem VTF-Gleichung und Meßwerten von Poole

(Abb. 5), bekommt man eine Kurve, welche ähnlich aussieht wie die T_0 -Kurve (1). Das heißt also, daß die Transformationstemperatur bei einer Zusammensetzung, welche einer Verbindung im Schmelzdiagramm entspricht, ein Maximum besitzt.

Aus den Viskositätsmessungen nach der Fadenziehmethode und anderen Methoden zur Bestimmung des Transformationspunktes ergibt sich jedoch ein völlig anderer, nämlich ein stetig fallender Kurvenverlauf. Wenn man die verschieden stark gekrümmten Kurvenverläufe der $\log \eta / T$ -Kurven nach der VTF-Gleichung extrapoliert, kommt es zu Überschneidungen der einzelnen $\log \eta / T$ -Kurven, die den experimentellen Messungen in den Gebieten hoher Viskositäten widersprechen.

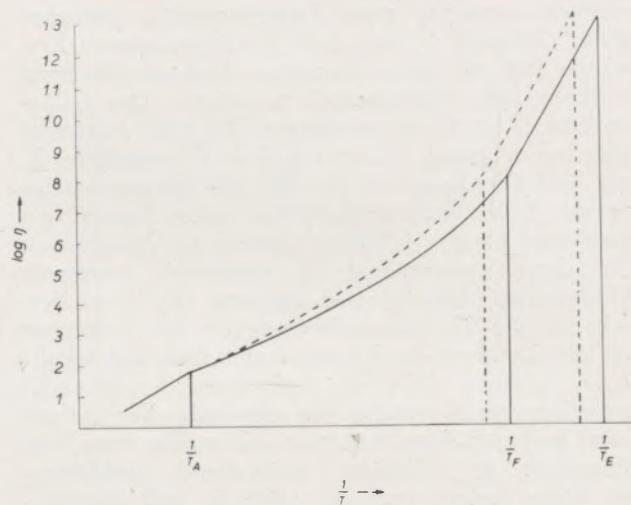


Abb. 6

Schemakurve einer $\log \eta / T$ -Kurve mit eingezeichnetem Aggregationsverhalten

Die experimentell gefundene verschieden starke, zur normalen Krümmung der $\log \eta / T$ -Kurven assoziierter Flüssigkeiten hinzukommende zusätzliche Krümmung der $\log \eta / T$ -Kurven wurde im vorigen Kapitel mit dem verschieden starken Aggregationsverhalten der einzelnen Gläser in Zusammenhang gebracht. Die Aggregationsvorgänge verlangsamten sich offensichtlich im Bereich der sehr zähflüssigen Gläser etwa ab 10^5 bis 10^6 Poise so sehr, daß sie bei den verhältnismäßig raschen technischen und experimentellen Abkühlungsgeschwindigkeiten praktisch ganz zum Stillstand kommen. In den $\log \eta / T$ -Kurven macht sich das dadurch bemerkbar, daß die stark gekrümmten Kurven von Zusammensetzungen, welche Verbindungen im Schmelzdiagramm entsprechen, wieder den schwächeren Krümmungsverlauf von eutektischen Zusammensetzungen annehmen, welche, wie schon angeführt, nur ein sehr geringes Aggregationsverhalten im dünn- bis zähflüssigen Bereich zeigen. Das Aggregationsverhalten hat daher nur einen untergeordneten Einfluß auf die Gesamtkrümmung der $\log \eta / T$ -Kurven. Schematisch wird der

Einfluß der Aggregation in Abb. 6 (strichlierte Kurve) dargestellt.

In Abb. 7 wurden die Viskositätsmessungen nach der Fadenziehmethode von Poole (9) eingetragen und eigene Viskositätsmessungen an Gläsern, welche ungefähr den von Poole angegebenen Zusammensetzungen entsprachen, eingezeichnet. Die Kurven aus den eigenen Meßwerten wurden mit Hilfe der Konstanten aus der VTF-Gleichung so weit extrapoliert, daß sie Anschluß an die entsprechenden Kurven von Poole fanden.

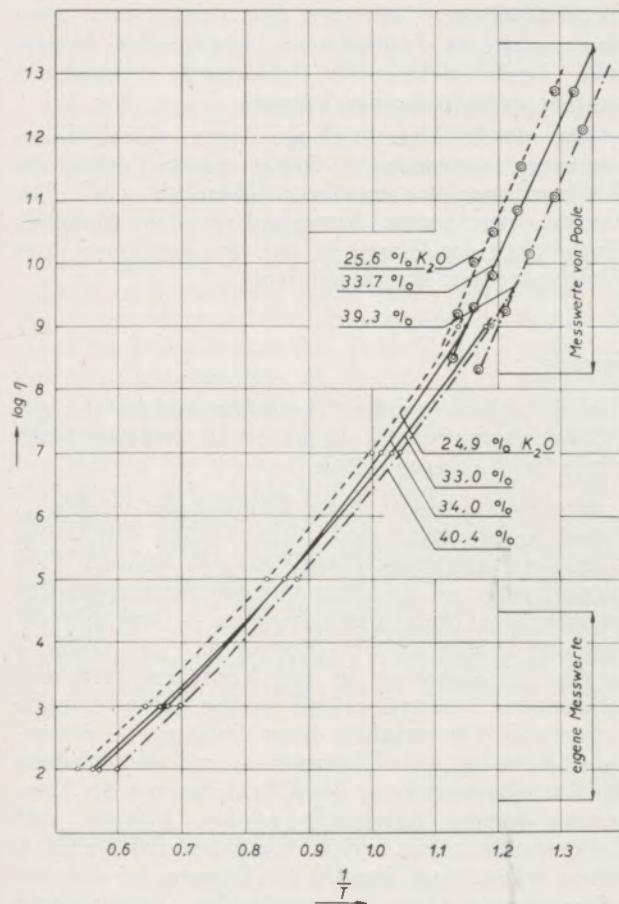


Abb. 7

Die $\log \eta / T$ -Kurven aus der extrapolierten VTF-Gleichung und Meßkurven von Poole

Wie man aus Abb. 7 ersieht, gehen die extrapolierten Kurven nicht in die Kurven aus den Meßwerten der Fadenziehmethode über. Die Meßwerte aus der Fadenziehmethode geben vielmehr einen steileren Kurvenverlauf, das heißt, eine größere Temperaturabhängigkeit der Viskosität an. Wenn auch den Absolutwerten der Viskosität nach der Fadenziehmethode keine allzugroße Genauigkeit zukommt, so ist doch die Steigung der $\log \eta / T$ -Kurven gänzlich davon unabhängig. Man kann daraus schließen, daß etwa ab einer Viskosität von 10^8 bis 10^9 Poise eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Viskosität einsetzt als sie durch die extrapolierte VTF-Gleichung

ausgedrückt wird. Wie läßt sich nun wieder die ab etwa 10^8 bis 10^9 Poise stärkere Zunahme der Viskosität erklären, wo doch die Aggregationsvorgänge schon ab etwa 10^6 Poise vernachlässigbar langsam werden, wie sich zwangsläufig beim Vergleich der Viskositätsmeßergebnisse im dünn- bis zähflüssigen mit denen im plastisch-flüssigen Bereich ergibt. Es wird wohl so sein, daß die Flüssigkeitsmoleküle ihre freie Beweglichkeit allmählich nicht nur dadurch verlieren, daß sie näher aneinander rücken, sondern daß der Zustand der vollständigen Verzahnung (Sprödigkeit) ineinander, wie er bei T_E eintritt, sich bereits in einer gewissen gegenseitigen Behinderung der Flüssigkeitsmoleküle zufolge ihrer Eigengestalt bemerkbar macht.

Die VTF-Gleichung wurde für kugelförmige Teilchen aufgestellt. Für diese tritt die gegenseitige Berührung (Sprödigkeit) erst bei T_0 ein. Ist nun der mittlere Abstand der Silikatmoleküle noch groß genug, kann für dieselben auch die VTF-Gleichung angewendet werden. Ab einer gewissen Entfernung wird sich jedoch die Eigengestalt auf die gegenseitige Beweglichkeit auszuwirken beginnen. Diese Verzahnung der Moleküle (Berührung der Wirkungsradien) findet beim Transformationspunkt T_E ihren Abschluß und bewirkt die Sprödigkeit des Glases. Dieser Vorgang müßte jedoch bereits bei T_F beginnen, um die stärkere Zunahme der Viskosität ab dieser Temperatur zu erklären.

Die in der schematischen Skizze der $\log \eta / T$ -Kurve in Abb. 6 ersichtlichen deutlichen Knicke finden sich in den experimentellen Kurven natürlich nicht, hier löst ein Vorgang den anderen ab, ein Kurvenstück geht fließend in das andere über.

Eines ergibt sich aus den obenstehenden Überlegungen jedenfalls sehr deutlich. Die Aggregations- oder Assoziationsvorgänge bei Viskositäten größer als etwa 10^6 Poise sind vernachlässigbar klein, während heute aber noch vielfach die Meinung vertreten wird, daß Vorgänge dieser Art sich hauptsächlich erst ab dieser Viskosität abspielen. Es erscheint auch sehr unwahrscheinlich, daß in einer zähflüssigen Schmelze, in die man keinen Stab mehr eintauchen kann, sich molekulare Ordnungsvorgänge hochmolekularer Stoffe mit größerer Geschwindigkeit abspielen sollten. Die andere Erklärungsmöglichkeit des Knicks bei T_F , daß es bei Temperaturerhöhung in zunehmendem Maße zum Bruch des Silikatmoleküls und bei Temperaturerniedrigung wieder zu Molekülvergrößerungen kommt, ist nur für geschmolzenes Quarzglas, jedoch nicht für Alkalisilikatgläser zutreffend.

Struktur der Alkalisilikatgläser

Alkalisilikatgläser entstehen durch Unterkühlung der Alkalisilikatschmelzen. Die Alkalisilikatschmelzen verhalten sich bis zur Temperatur T_A (weit über dem Schmelzpunkt) wie assoziierte Flüssigkeiten mit konstantem Assoziationsgrad, das heißt, sie verhalten sich so wie ideale Flüssigkeiten, deren absoluter Nullpunkt bei T_0 liegen würde. Der dieser Temperatur

T_0 entsprechende Zustand kann allerdings nie erreicht werden, weil die für T_0 geforderte dichteste Packung der Moleküle infolge der Verschiedenartigkeit der Eigengestalt der Silikatmoleküle nicht realisierbar ist. Es kommt daher ab etwa 10^8 bis 10^9 Poise zu Abweichungen vom idealen Unterkühlungsverhalten assoziierter Flüssigkeiten mit konstantem Assoziationsgrad, welche sich in einer stärkeren Zunahme der Viskosität bemerkbar machen.

Die Moleküle bzw. Moleküleinheiten dieser Schmelzen sind an sich regellos, statistisch verteilt; es besteht jedoch in sehr kleinen Bereichen (einige Molekülbereiche) ein gewisser Ordnungszustand, welcher der aus diesen Schmelzen bei deren Kristallisation entstehenden kristallinen Ordnung annähernd, wenngleich in stark deformierter Form, entspricht.

Mit steigender Temperatur nimmt die an dieser Nahordnung beteiligte Anzahl von Molekülen ab, die Koordination (z. B. eine Kaliumionenbindung ist 10 Silikatanionenbindungen zugeordnet) bleiben jedoch bis zur Temperatur T_A in ihrem statistischen Mittel annähernd erhalten ($b = \text{konst.}$).

Zusammensetzungen von Schmelzen, welche Verbindungen im Schmelzpunktdiagramm entsprechen, haben eine höhere Ordnung und daher eine relativ geringere Viskosität (Minima in den Viskositätsisothermen), ihre Aggregationstendenz ist jedoch größer, daher weisen sie auch etwas stärkere Krümmungen der $\log \eta / T$ -Kurven auf.

Diese Aggregation besteht in einem Ordnungsvorgang von bereits naheordneten Inseln zu größeren Struktureinheiten und ist als Vorstufe des Kristallisierens aufzufassen. Bei Anwesenheit nicht mischbarer Silikate bilden sich hierbei getrennte flüssige Phasen nebeneinander, welche allerdings nur ein paar Moleküleinheiten umfassen und weder mit sichtbarem noch mit ultraviolettem Licht, sondern bestenfalls durch elektronenmikroskopische Aufnahmen sichtbar gemacht werden können.

Die durch Unterkühlung dieser Alkalisilikat-schmelzen entstandenen Gläser weisen daher die Strukturbesonderheiten ihrer Schmelzen auf. Der Verlust der freien Beweglichkeit der Moleküle (Sprödigkeit des Glases) ist auf eine Berührung ihrer Wirkungsradien zurückzuführen.

Zusammenfassung

Die Anwendbarkeit der VTF-Gleichung $\log \eta = a + \frac{b}{T - T_0}$ zur Beschreibung des Viskositäts-Temperaturverlaufes assoziierter Flüssigkeiten mit konstantem Assoziationsgrad, wie sie Glasschmelzen darstellen, wurde gezeigt. Assoziierte Flüssigkeiten mit konstantem Assoziationsgrad verhalten sich so wie nicht assoziierte Flüssigkeiten, deren absoluter Nullpunkt bei T_0 liegen würde. Durch den bei der Assoziation freiwerdenden Energiebetrag wird der mittlere Abstand der Moleküle verkleinert und der Zustand des gegenseitigen Berührens, wie er bei idealen Flüssigkeiten erst am absoluten Nullpunkt eintritt, erfolgt bereits bei T_0 .

Die VTF-Gleichung beschreibt den Kurvenverlauf von T_A (Assoziationstemperatur) bis zu T_F (Flüssigkeitstemperatur) recht gut, von T_F bis T_E (Erweichungstemperatur, Transformationstemperatur) nur noch annähernd.

Durch Vergleich des aus eigenen Werten extrapolierten Kurvenverlaufes mit Meßwerten nach der Fadenziehmethode von Poole konnte gezeigt werden, daß ab T_F eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Viskositätsverlaufes eintritt. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die VTF-Gleichung nur für kugelförmige Teilchen abgeleitet wurde. Beim Abkühlen der Silikatschmelzen mit ihren hochmolekularen Silikationen übt deren Eigengestalt jedoch einen immer stärkeren Einfluß auf ihre Beweglichkeit aus, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der Viskosität führt. Der Erstarrungsvorgang findet bei T_E bereits durch vollständige Verzahnung der Wirkungsbereiche der Moleküle seinen Abschluß, so daß dann ein starrer, spröder Körper vorliegt. Die Temperatur T_0 , welche der dichtesten Packung der assoziierten Flüssigkeit kugelförmiger Teilchen entspricht, kann da-

her nie erreicht werden. Trotzdem verhält sich die Flüssigkeit oberhalb T_F so, als ob ihr absoluter Nullpunkt bei T_0 liegen würde.

Eine exakte physikalische Deutung der Größen a , b und T_0 ist vorerst noch nicht möglich. Die Größe b ist der Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß proportional — sie hängt mit den Bindungskräften zwischen den Molekülen zusammen — und gibt die Steigung in den $\log \eta / T$ -Kurven an. Die Größe b in der VTF-Gleichung ist eine Konstante, setzt also konstanten Assoziationsgrad voraus. Eine einfache Proportionalität zwischen dieser Steigung — gut ersichtlich im $\log \eta / t$ -Diagramm — und der Zunahme der Raumbeanspruchung der Alkaliionen mit der Temperatur konnte festgestellt werden. Lithium- und Natriumsilikatgläser, welche annähernd das gleiche b haben, weisen auch dieselbe Ausdehnung bei den den Viskositätsmessungen entsprechenden Temperaturen auf, während die Kaliumsilikatgläser ein größeres b und eine größere Ausdehnung haben.

Die Größe T_0 , welche die Krümmung der $\log \eta / T$ -Kurven verursacht, hängt erstens mit dem charakteristischen Viskositäts-Temperaturverhalten assoziierter Flüssigkeiten und überdies mit der durch ein verstärktes Aggregationsverhalten von Glaszusammensetzungen, welche Verbindungen entsprechen, bewirkten zusätzlichen Krümmung der $\log \eta / T$ -Kurven zusammen. Diese Aggregationsvorgänge, welche die Vorstufe des Kristallisierens darstellen, verlangsamen sich bei hohen Viskositäten. Sie beeinflussen den Kurvenverlauf nur in untergeordnetem Maße.

Schließlich wurde eine aus den oben angeführten Überlegungen resultierende Vorstellung über die Struktur der Alkalisilikatgläser dargelegt.

Summary

Applicability of the VTF-equation

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - T_0}$$

to the description of the course of viscosity-temperature of associated liquids, with constant degree of association — such as glass melts — is demonstrated. Associated liquids with a constant degree of association act in the same manner as non-associated liquids, the absolute zero-point of which would be at T_0 . By the amount of energy nascent during the association, the average distance between the molecules is diminished and the state of mutual contact already takes place at T_0 , whereas ideal liquids reach this state at the absolute zero-point only.

The VTF-equation corresponds satisfactorily to the course of the curve from T_A (temperature of association) to T_F (temperature of liquefaction), however from T_F to T_E (softening temperature, transformation temperature) there is only an approximation.

By comparison of the course of the curve extrapolated from our own values with those found by Poole according to the fibre extension method it could be demonstrated that from T_F on a more accentuated dependability of the course of the viscosity of the temperature takes place. This phenomenon is explained by the fact that the VTF-equation was derived for spherical particles only. When cooling silicate melts with high molecular silicate-ions, their shape exerts an increasing influence on the free movability, which leads to additional increase of the viscosity. The process of solidification is already terminated at T_E due to complete denticulation of the spheres of influence of the molecules so that a rigid brittle body was formed. The most dense packing of spherical particles of the associated liquids

corresponding to the temperature T_0 therefore can never be obtained.

Nevertheless the behaviour of the liquid above T_F is such, as if its absolute zero point were near T_0 .

A precise physical interpretation of the values a , b and T_0 is not yet possible. Value b is in proportion with the activation energy of the viscous flow — it is in relation with the linking forces between the molecules — and indicates the raising in the $\log \eta$ $1/T$ curves. The value b in the VTF-equation is a constant figure, presupposing a constant degree of association. A simple proportionality between the raising — which is evident in the $\log \eta$ $1/T$ diagram — and the growth of the volume required by the alkali-ions with the temperature could be observed.

Lithium and sodium silicate glasses, which have approximately the same „ b “ values show about the same dilatation at the temperatures which correspond to those used for measuring the viscosity, whereas potassium silicate glasses have a larger b and a larger dilatation.

The value T_0 which causes the curvature of the $\log \eta$ $1/T$ curves, depends in the first place upon the characteristic dependence viscosity-temperature of associated liquids and moreover upon an additional curvature of the $\log \eta$ $1/T$ curves caused by an intensified aggregation of glass compositions which correspond to compounds. These processes of aggregation, which may be considered a primary stage of crystallization, slow up at high viscosities. They influence the course of the curves only to a degree of secondary importance.

In the end a conception of the structure of alkaline silicate glasses based on the deliberations set forth above is presented.

Résumé

On a montré l'utilisation de l'équation VTF

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - T_0}$$

pour décrire l'écoulement de viscosité — température des liquides associés avec un degré constant d'association comme le présente le verre en fusion. Des liquides associés à un degré constant d'association se comportent comme les liquides non associés dont le zéro absolu se situerait à T_0 . La distance moyenne des molécules se réduit par le montant d'énergie devenant libre à l'association et l'état du contact réciproque qui pour les liquides idéals ne se présente qu'au zéro absolu, a déjà lieu à T_0 .

L'équation VTF décrit très bien l'allure de courbe de T_A (température d'association) jusqu'à T_F (température des liquides) tandis qu'elle décrit seulement approximativement l'allure de courbe de T_F à T_E (température de ramollissement, température de transformation).

En comparant l'écoulement des courbes extrapolées de leurs propres valeurs avec les valeurs de

mesurage suivant la méthode d'extension de fils de Poole on pouvait montrer qu'à partir de T_F se présente une plus forte fonction de l'écoulement de viscosité de la température. Ce phénomène s'explique par le fait que l'équation VTF n'était dérivée que pour les particules sphériques.

Au refroidissement les silicates en fusion avec leurs anions moléculaires élevés de silicates, leur propre figure exerce une influence toujours croissante sur leur mobilité libre ce qui cause une augmentation additionnelle de la viscosité. Le processus de solidification se termine à T_E par l'engrenage des zones d'action des molécules: il en résulte un corps solidifié et fragile. La température T_0 qui correspond au bourrage dense des particules sphériques du liquide associé ne peut par conséquent jamais être atteinte. Malgré cela, le liquide au-dessus de T_F se comporte exactement comme si son zéro absolu était situé à T_0 .

Une interprétation physiquement exacte des grandeurs a , b et T_0 n'a pas encore été possible. La

grandeur proportionnelle à l'énergie d'activation pour le courant visqueux — elle se rapporte aux forces de liaison entre les molécules — et indique l'augmentation dans les courbes de $\log \eta 1/T$. La grandeur b dans l'équation VTF est une constante et suppose donc un degré constant d'association.

On pouvait constater une simple proportion entre cette augmentation bien visible dans le diagramme du $\log \eta 1/T$, et l'augmentation de la demande de volume des ions d'alcalis avec la température. Les verres de silicate de soude et de silicate de lithium qui ont approximativement la même grandeur b présentent également la même extension de températures correspondantes aux mesures de viscosité, tandis que les verres de silicate de potasse présentent

une plus grande b et une plus grande extension. La grandeur T_0 qui cause la courbure du $\log \eta 1/T$ dépend d'abord du comportement caractéristique de la température — viscosité des liquides associés et en outre du comportement plus fort d'aggrégations des compositions de verre provoquant une courbure additionnelle des courbes de $\log \eta 1/T$. Ces processus d'aggrégation, présentant le premier degré de la cristallisation, ralentissent aux viscosités élevées. Ils influencent l'allure des courbes seulement d'une manière insignifiante. Finalement on avait établi une représentation sur la structure des verres de silicate alcalins résultant des considérations que nous venons de mentionner.

Literaturverzeichnis

1. Eipeltauer, E., und A. More, Radex-Rundschau, Heft 4/60, S. 230.
2. Andrade, C., Phil. Mag. 17 (1934), S. 497, S. 468.
3. Eyring, H., J. chem. Phys. 4 (1936), S. 283—291.
4. Berger, Kolloid Ztschr. Beiheft 36, S. 1 (1932).
5. Shartsis, L., S. Spinner, W. Capps, J. am. ceram. Soc. (1952), S. 155—160.
6. Dietzel, A., und H. Wickert, Glastechn. Ber. 1 (1956), S. 1—4.
7. Rost, Koll. Ztschr. 142 (1955), S. 132—150.
8. Rost, Erdöl und Kohle (1955), S. 468.
9. Poole, J. P., Verres et Refract. 2 (1948), S. 222.

Kupferoxyd-Bursting an feuerfesten Magnesit- und Chrommagnesitsteinen^{*)}

Von F. Trojer, Radenthein

(Allgemeines zum Verschleiß in Schmelz- und Brennöfen; mikroskopische Untersuchung der Degeneration basischer Auskleidungen in Cu-Schmelzöfen und Versuch, diese zur Erklärung des Steinwachstums heranzuziehen.)

(General remarks regarding wear in smelting furnaces and calcining kilns; microscopical investigation of the degenerations of basic linings in copper melting furnaces and attempt to use these results for the explanation of the growth of the bricks.)

(Remarques générales sur l'usure aux fours de fusion et de cuisson; examens microscopiques de la dégénération des revêtements basiques aux fours de fusion à cuivre et l'essai de les utiliser pour l'interprétation du foisonnement de briques.)

Die feuerfesten Baustoffe unterliegen während ihrer Verwendung in Schmelz- und Brennöfen nicht nur mechanischen Einflüssen, der Einwirkung hoher Temperaturen, der Einwirkung verschiedener Ofenatmosphären, sondern vor allem auch sehr oft einer Beaufschlagung flüssiger und fester Fremdstoffe, die je nach ihrer Art mehr oder minder mit den Komponenten der feuerfesten Steine reagieren. Hohe Temperatur bewirkt in längerer Zeit Alterungserscheinungen, die sich in Verdichtung oder Auflockerung der Steintextur äußern. Die verschiedenen Ofenatmosphären können den Phasenaufbau der feuerfesten Steine verändern, indem sie je nach Zusammensetzung einzelne Phasen reduzieren oder oxydieren, zu Sulfid-, Sulfat-, Fluorid-Bildung usw. führen, aber auch Metall- und Metalloxyddämpfe zur Absorption an den feuerfesten Stein abgeben. Die zuwandernden flüssigen und festen Fremdstoffe führen ebenfalls je nach Zusammensetzung zu Texturverdichtungen oder Auflockerungen, wofür Silikat- und Eisenoxydeinwanderung bei feuerfesten Magnesit- und Chrommagnesitsteinen bekannte Beispiele liefern.

Zu der letzten Gruppe wäre auch die Folgeerscheinung der Zuwanderung von Cu_2O und Cu in die feuerfesten Baustoffe bei Temperaturen über 1000°C zu zählen. Seit man in Kupferschmelzöfen aus wirtschaftlichen und fallweise auch aus metallurgischen Gründen zur Erzielung kürzerer Schmelzzeiten und höherer Leistungen von sauren Decken, Seiten- und Stirnwänden auf basische überging, tritt feuerseitig ein geringes Wachstum der basischen Steine auf (1). Dieses Wachstum hängt nicht mit den nun höheren Temperaturen in diesen Öfen zusammen, die zeitweise so hoch wie in SM-Öfen sein können, es wird auch nicht durch Kohlenasche oder Kohlenstaubeuerung verursacht, sondern scheint, wie die nachfolgenden Erläuterungen zeigen sollen, vielmehr mit einer Zuwanderung von metallischem Cu und Kupferoxydul und der wechselnden Ofenatmosphäre zusammenzuhängen. Dieses Wachstum ist nicht im Herd, sondern in der Decke solcher Öfen deutlich zu beobachten und tritt sowohl bei Magnesit- als auch Chrommagnesitsteinen auf. Es äußert sich zuerst einmal in

einem Aufgehen der kaltseitigen Steinfugen, sodann, falls die Dehnungsmöglichkeiten nicht mehr ausreichen, in einem Hochdrücken gewisser Deckenpartien und schließlich drücken sich, wenn die feuerseitige Kantenpressung zu hoch wird, die Steinköpfe ab. Auf Grund langjähriger Beobachtungen hat es den Anschein, daß die basischen Steine während einer Ofenreise (Haltbarkeiten bis zu mehreren Jahren) feuerseitig linear bis zu 8 % wachsen können, Abb. 1 stellt die Folgeerscheinungen schematisch dar.

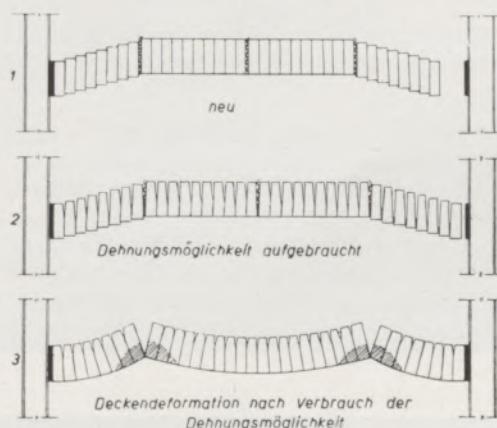


Abb. 1

Das Deckenwachstum in Kupferschmelzöfen schematisch dargestellt

In den Anoden-, Kathoden- und Wirebar-Öfen werden Blisterkupfer, Kupferschrott, Anodenreste, Zementkupfer usw. nach dem Einschmelzen mit stark oxydierender Flamme behandelt, um Schwefelreste, Zink, Zinn und sonstige Fremdmetallspuren zu oxydieren. Während des anschließenden Dichtpolens entweicht aus dem flüssigen Cu das SO_2 sehr stürmisch (plötzliche Aufhebung des Entgasungsverzuges) und befördert dadurch zahlreiche Cu_2O - und Metallspritzer an die Decke und die Seitenwände. Ein Großteil der Metallspritzer tropft wieder ab, ein Teil jedoch bleibt auch haften und dringt offenbar erst zu Cu_2O oxydiert mit dem übrigen Cu_2O in die feuerfesten Steine ein. Flüssiges Kupfer benetzt keine der Stein-

^{*)} Aus Abhandlungen des VI. Intern. Keram. Kongresses in Wiesbaden 1958.

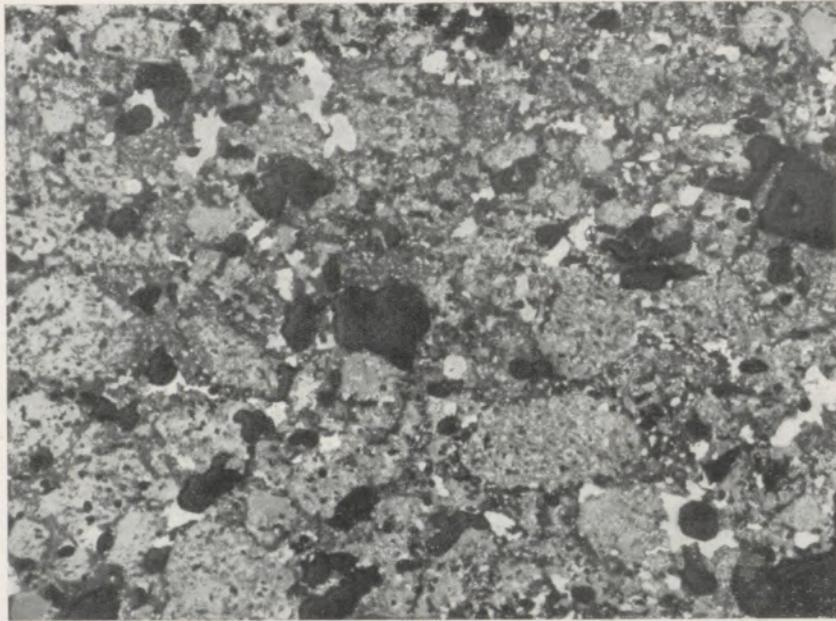


Abb. 2

Infiltrierter Deckenstein (CrMg-Stein a). Weiß: Metallisches Cu und Cu_2O , vornehmlich die kleineren Poren füllend. Zwischen Cu_2O und Cu konnte in Gegenwart schwach reflektierender Phasen wie hier keine unterschiedliche Helligkeit erreicht werden ($R_{\text{Cu}} = 83\%$, $R_{\text{Cu}_2\text{O}} = 22,5\%$, $R_{\text{Chromit}} = 10$ bis 12%). Die großen Poren sind nicht gefüllt und im Bild nahezu schwarz (Kunstharz). $V = 6\times$.

komponenten und dürfte daher für die Einwanderung in Gegenrichtung zur Schwerkraft nicht in Frage kommen.

Während des folgenden Zähpolens (Hammergarmachens) herrschen reduzierende Verhältnisse und das in die feuerfesten Steine eingewanderte Cu_2O kann wieder zu Metall umgesetzt werden. Nach dem Abstich während des Chargierens, Einschmelzens und Dichtpolens herrschen wieder oxydierende Verhältnisse. Im Laufe des ständigen Wechsels dieser Vorgänge füllen sich die feuerseitigen kleineren Poren

der feuerfesten Steine allmählich mit metallischem Cu und Cu_2O auf (Abb. 2). Bei der Kopie dieser Abbildung war es aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht möglich, zwischen Cu und Cu_2O Helligkeitsunterschiede zu erzielen. Die hellreflektierenden Einschlüsse (im Bild weiß) stellen Cu-, Cu_2O - und $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ -Einschlüsse dar.

Unter dem Mikroskop im Anschliff betrachtet, ergeben sich nicht nur schöne, sondern auch sehr aufschlußreiche Bilder und Verhältnisse, wie man sie makroskopisch nicht vermuten würde. Das flüssige

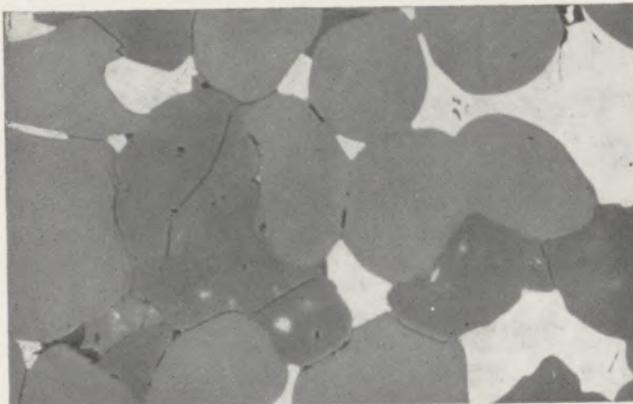


Abb. 3

Feuerseitiges Detail aus gebrauchtem ff. Magnesitstein b, in dem CMS durch Cu_2O völlig verdrängt wurde. Forsterit-Anreicherung durch Beaufschlagung mit Kohlenasche. Das Cu_2O im rechten oberen Bildteil könnte überwiegend eine Pore erfüllt haben. $V = 210\times$

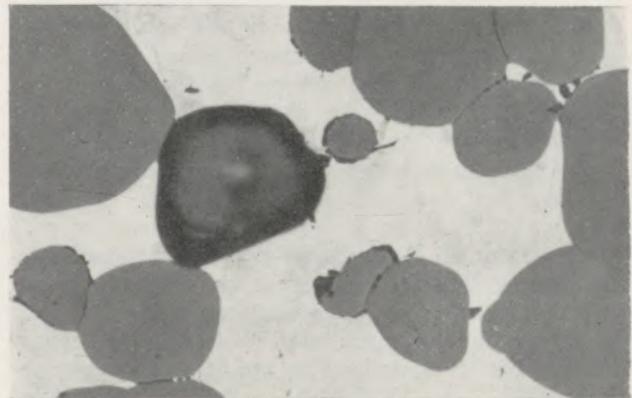


Abb. 4

Feuerseitiges Detail wie auch Abb. 3 aus Stein b, in dem CaMgSiO_4 durch Cu_2O völlig verdrängt wurde. Die schwarze Bildstelle ist ein Porenrest, ein nicht mehr zu bezeichnender Anteil des Cu_2O wird eine ehemalige Pore erfüllt haben. $V = 210\times$

Cu_2O dringt einmal entlang der Poren in die Steinmasse ein und füllt nicht nur diese aus, sondern beginnt auch im feuerseitigen heißen Steinbereich die flüssigen Phasen des Steines (über 1502°C) im vorliegenden Fall durch Monticellit = CaMgSiO_4 + wenig Forsterit = Mg_2SiO_4 gebildet, vielleicht als

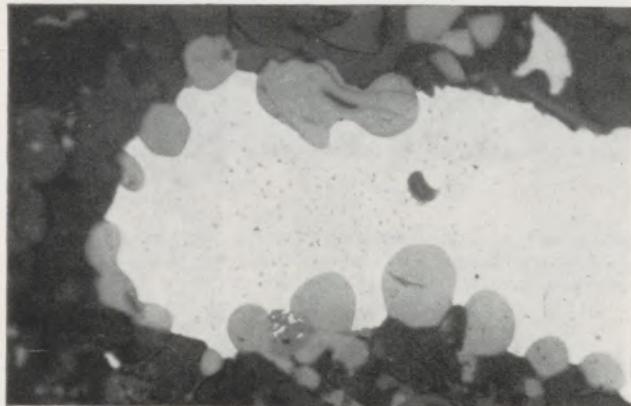


Abb. 5

Detail aus CrMg-Stein a. Cu_2O anschließend an das Stadium von Abb. 3 und 4 zu Cu reduziert und darauf wieder Oxydation des Cu zu kugelförmigem Cu_2O . Zur Erzielung passenden Bildkontrastes war es nötig, die Steinkomponenten beim Kopieren überzubelichten, sie erscheinen nahezu schwarz. $V = 200\times$

Folge einer Mischungslücke zwischen Cu_2O und der flüssigen Silikatphase, zu verdrängen. In Abb. 3 ist das Resultat im Anschliff (kalter Zustand) zu sehen. Die eiförmigen, eigengestaltigen mittelgrauen Periklaskristalle, die etwas weniger reflektierenden und dadurch im Bilde etwas dunkleren fremdgestaltigen Forsteritkörner werden an jenen Stellen von hellreflektierendem Cu_2O umsäumt, die früher hauptsächlich mit CaMgSiO_4 erfüllt waren.

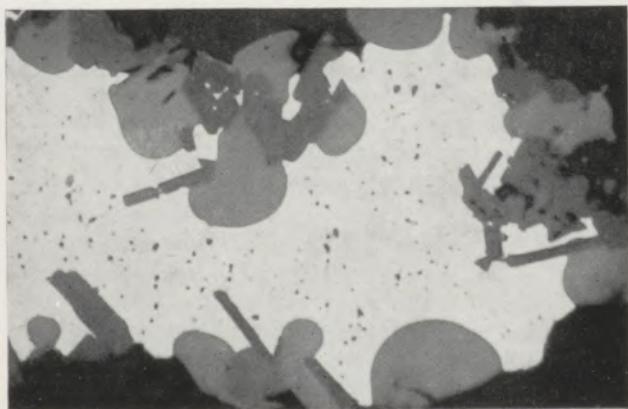


Abb. 6

Detail aus CrMg-Stein a, nahe der Schliffstelle entsprechend Abb. 5. Oxydation des Cu zu kugeligem Cu_2O und tafelförmigem Delafossit = $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Belichtung wie bei Abb. 5. $V = 200\times$

Der Monticellit ist verschwunden, und zwar in Richtung kälterer Steinzone. Die große einheitliche Cu_2O -Partie in der Abb. 3 rechts oben dürfte zum großen Teil eine Pore gewesen sein. Durch Beaufschlagung mit Kohlenasche ist in dieser Steinzone der Forsteritgehalt merklich angestiegen. Es ist sehr eindrucksvoll, wie gründlich der Monticellit ersetzt wurde, kein Rest blieb an den Periklaskrändern z. B. der Abb. 4 übrig. In der Abbildung ist noch ein Porenrest sichtbar.

Teile dieses Cu_2O geben nun, wie schon erwähnt, während des Zählpolens ihren Sauerstoff ab, mit dem Resultat, daß nun nicht mehr alle Poren, sondern etwas weniger, und diese wieder vollständig mit metallischem Cu gefüllt sind. Wechseln die reduzierenden Bedingungen wieder zu oxydierenden um, dann beginnt das Cu von der Peripherie der einzelnen Cu-Einschlüsse (ehemalige Porenwandung bzw. ehemalige Monticellit-Umsäumung) unter Bildung von kugelförmigem Cu_2O und bisweilen tafeligem Delafossit $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ eifrigst zu oxydieren. Abb. 5 und 6 veranschaulichen dies bestens. An diesen Abbildungen ist einmal auffallend die Oxydation des

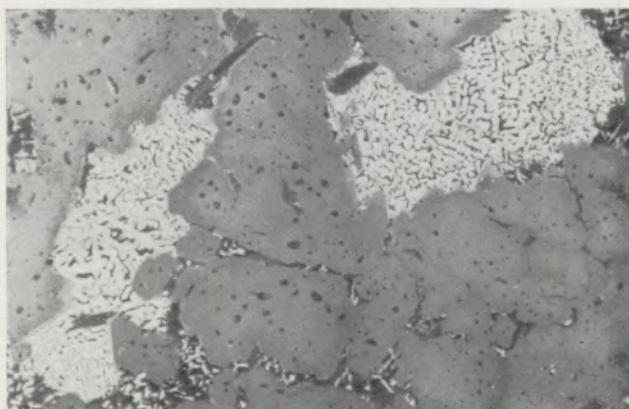


Abb. 7

Gebrauchter CrMg-Stein c. Durch Oxydation gebildetes Cu_2O - CuO -Eutektikum zwischen Chromit-Kristallstöcke geklemmt, entstanden bei oder über 1080°C . $V = 320\times$

metallischen Cu vom Rand her, von wo natürlich allein der Sauerstoff herkommen kann. Die randliche Position dieser Cu_2O -Kügelchen, ob flüssig gewesen oder was wahrscheinlicher ist, in Gegenwart von flüssigem Cu kristallisiert ($F_{\text{pCu}_2\text{O}} = 1235^\circ\text{C}$, $F_{\text{p des Cu-Cu}_2\text{O-Eutektikums}} = 1065^\circ\text{C}$), dürfte außerdem noch durch unterschiedliche Benetzungsfähigkeiten von Cu und Cu_2O gegenüber den Steinkomponenten bedingt sein. In der Umgebung noch zur Verfügung gestandenes Fe_2O_3 ermöglichte dem Cu_2O sich damit zu Delafossit = $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ zu verbinden, welcher bei dieser Temperatur in tafelförmiger Form kristallisierte und über 1105°C neben Cu_2O die allein beständige Oxydverbindung ist. Der Dissoziationsdruck des CuO erreicht bei 1105°C bereits 1 Atm.

(2) (3). CuO und $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ kämen auch aus Gleichgewichtsgründen bei Kontakt mit flüssigem Cu nicht in Betracht.

Auf Grund der Texturverhältnisse der Mineralkomponenten liegt der Schluß nahe, daß dieser Oxydationsvorgang bei verhältnismäßig niedriger Temperatur stattfand, also während des Abkühlens oder in entsprechend temperierter Steintiefe.

Man kann sich vorstellen, daß die Oxydation des metallischen Cu vollständig bis zu Cu_2O , bei Temperaturen unter 1105°C auch weiter zu CuO gehen kann, wobei sich die Oxydationsprodukte im eutektischen Verhältnis zwischen Cu_2O und CuO bei 1080°C noch einmal verflüssigen können. Dies trat offenbar in der Situation charakterisiert durch Abb. 7 ein. Dort klemmte sich zwischen Kristallstücken von Chromspinell (CrMg-Deckenstein) hellreflektierendes Cu_2O - CuO -Eutektikum. Aber auch in silikatrei-

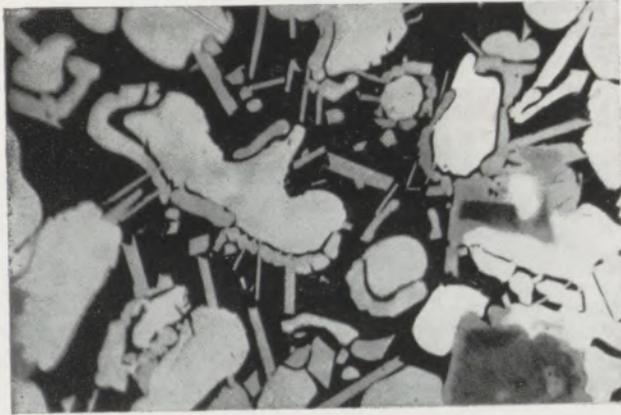


Abb. 8

Gebrauchter CrMg-Stein c. Oxydation des Cu_2O bei Kontakt mit Silikatschmelze (schwarz). CuO -Bordüren um Cu_2O und nebenbei Bildung von tafeligem $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Temperaturbereich unter 1105°C . Ölimmersion. $V = 320x$

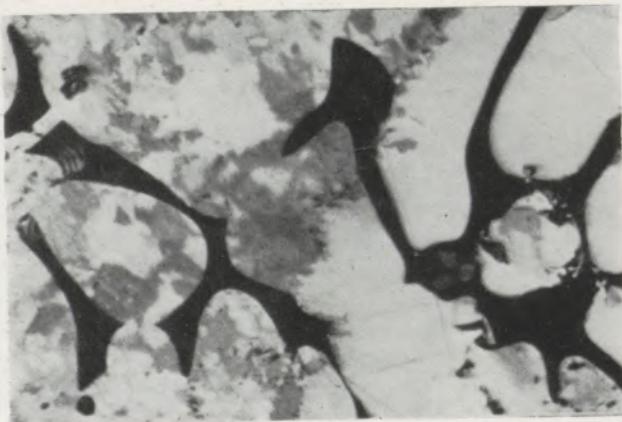


Abb. 9

Oxydation des Cu_2O bei „niedriger“ Temperatur im Kontakt mit hochviskoser Silikatschmelze (schwarz). Ölimmersion. Es bildeten sich CuO -Pseudomorphosen nach Cu_2O . Die hohe Bireflexion der CuO -Kristalle läßt deren verzahnte Kristallform gut erkennen (saures Futter d eines Trommelofens). $V = 1700x$

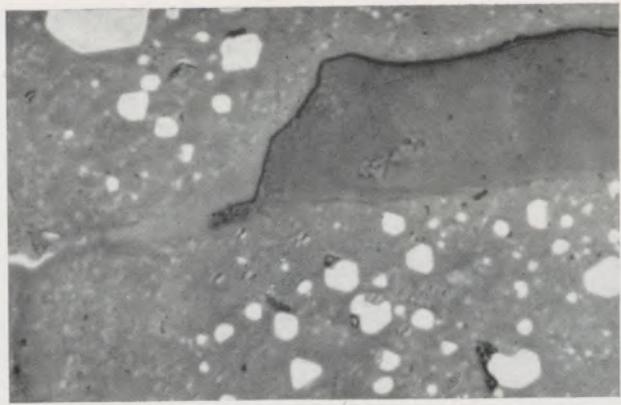
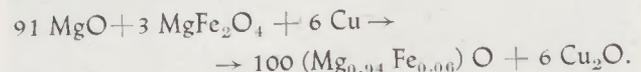


Abb. 10

CrMg-Stein a. Cu_2O -Einschlüsse (weiß) in Periklas (mittelgrau). Kristallbegrenzungen von den verdrängten MgFe_2O_4 -Entmischungen übernommen. Die Cu_2O -Kristalle sind sehr wahrscheinlich auch hier achsenparallel zu Periklas eingelagert. $V = 1230x$

chen Partien der Deckensteine, bedingt durch eigene Silikate und Silikatzuwanderung über Kohlenasche, laufen gleichartige Vorgänge ab. In der Schliffstelle nach Abb. 8 entstand um rundliche Cu_2O -Kristalle eine CuO -Bordüre. Selbstverständlich geht hier die Bildung gedrungener nicht gezahnter CuO -Kristalle nicht mehr mit dem Cu_2O - CuO -Eutektikum zu Ende, sondern schreitet soweit fort, wie es die Viskosität der hier glasig erstarrten Silikate zuließ. Wird die silikatische Schmelzphase so hoch viskos, daß Kristallumlagerungen nicht mehr möglich sind, dann bilden sich CuO -Pseudomorphosen nach Cu_2O entsprechend Abb. 9 mit verzahnten CuO -„Bausteinen“.

Recht merkwürdig sind auch die Cu_2O - und Cu -Einschlüsse in den Periklasen. Ihre Einwanderung dürfte wohl auch im Wechsel der reduzierenden und oxydierenden Verhältnisse begründet sein, da bei Zuwanderung von Cu_2O allein derartige Einschlüsse nicht auftreten (Abb. 3 und 4). Die Periklase in Abb. 10 von demselben Chrommagnetit-Deckenstein, von welchem die Abb. 5 und 6 stammen, enthalten metallisches Cu und Cu_2O -Einschlüsse an jenen Stellen, wo sich früher Magnesiumferrit-Entmischungen = MgFe_2O_4 befanden. Man kann sich ihre Bildung so vorstellen, daß in den unberührten Periklasen mit MF-Entmischungen Cu über Zwischengitterdiffusion bis zu den Entmischungen vordringt und dort mit den Entmischungen wie folgt reagiert:



Entstanden wäre ein Mischkristall $(\text{Mg}_{0,94} \text{Fe}_{0,06}) \text{O}$, in dem sich das Cu_2O mit dem verdünnten FeO nicht mehr auseinandersetzt. Die Periklase der Abbildung sind im Durchlicht gelblich, besitzen ein $n_D = 1,769$ entsprechend etwa 5,9 F.E.-% FeO (4). Die obige Reaktionsfolge ist auf die Lichtbrechung abgestimmt. Voraussetzung dafür scheint der vorangegangene Entmischungsvorgang $\text{MgO} + \text{MgFe}_2\text{O}_4$ zu sein. Geringe Anteile Fe_2O_3 bzw. MgFe_2O_4 sind wieder vorhanden,

ganz sicherlich durch Oxydation während der Abkühlung, denn die Probe wurde ja dem langsam erkaltenden Ofen entnommen. Ob Cu_2O in MgO löslich ist, ist nicht bekannt und hier nicht in Betracht gezogen, da mikroskopisch dafür keine Anzeichen zu finden waren.

Darauf folgende reduzierende Verhältnisse bauen die Cu_2O -Einschlüsse wieder zu Cu ab (Abb. 11) usw.

Ähnliches ereignete sich in demselben Chrommagnesitstein und Schliff in den Chromitkristallen, die während des Steinbrandes oxydierenden Verhältnissen ausgesetzt waren und dadurch zum Teil $(\text{Cr}^{2/3}, \text{Fe}^{1/3})_2\text{O}_3$ -Lamellen parallel der (111)-Fläche (Oktäederfläche) enthielten. Diese Lamellen setzten sich mit dem diffundierenden Cu ebenfalls auseinander unter Bildung von perlschnurartigen Cu_2O -Einschlüssen entlang dieser (111)-Flächen (Abb. 12) und Spinellrückbildung, wahrscheinlich nach dem folgenden Schema:

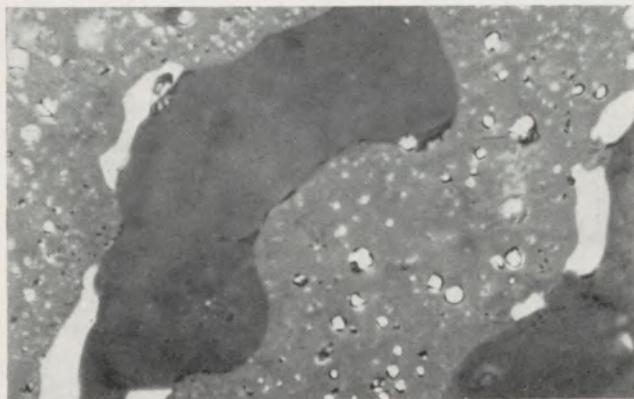
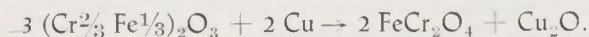


Abb. 11

CrMg-Stein a. Cu_2O -Einschlüsse in Periklas (mittelgrau). Das Bild wurde so kopiert, daß Cu und Cu_2O gleich hell sind und noch der Periklas vom umgebenden Forsterit = Mg_2SiO_4 (dunkelgrau) unterscheidbar ist. Die Cu -Einschlüsse kann man von den Cu_2O -Einschlüssen durch den schwarzen Rand um die Cu -Einschlüsse (Reliefscheinung, Cu sehr viel weicher als MgO) erkennen. Alle nicht schwarz umrandeten Einschlüsse und auch die rundlichen weißen Teilchen sind Cu_2O (nur etwas geringere Polierhärte als MgO). $V = 1050\times$

Selbstverständlich sind in derselben Probe auch Chromitkristalle mit analogen Cu -Einschlüssen anzutreffen, entstanden durch den mehrmals erwähnten Wechsel der Ofenatmosphäre. Die betriebsmäßig bedingten reduzierenden Verhältnisse spiegeln sich auch in den weiteren Beobachtungen in den am stärksten veränderten Steinbereichen wieder: Die Forsteritkristalle der verwendeten Steine (Abb. 3) erhöhen etwas ihre Lichtbrechung (n_y von 1,669 auf 1,672 bis 1,676 entsprechend max. 3,5 F.E./% F_2S). Die Chromitkristalle erniedrigen ihr Reflexionsvermögen in Luft entlang der Kristallobersflächen (um mehr als 2 absolute Prozente auf Beispielsweise $R_{589} \text{ m}\mu = 10\%$) und hellen ihre Durchlichtfarbe stellenweise

beträchtlich von dunkelbraun zu hellviolettbraun auf (Abb. 7). Diese Erscheinungen sind in günstigen Fällen auch nach der Ofenabstellung feststellbar.

Außer den Reaktionsabläufen mit Cu und Cu_2O passiert in den feuerfesten Steinen natürlich noch eine



Abb. 12

CrMg-Stein a. Cu_2O -Einschlüsse in Chromit entlang ehemaliger R_2O_3 -Entmischungen, parallel (111) aufgereiht. Ölimmersion. $V = 2800\times$

Menge, vor allem bei Kohlenstaubfeuerung durch Zuwanderung geschmolzener Asche, die je nach ihrer chemischen Zusammensetzung dünnflüssige Schmelzen bilden kann. Mit diesen Silikatschmelzen reagieren hauptsächlich die Periklase gegebenenfalls unter Bildung von Aluminat-spinellen (Abb. 13), Forsterit (Abb. 3) und Pyroxen. Bei sehr starker Aschen- und selbstverständlich auch Schlackenzuwanderung kommt es zu starken Korrosionserscheinungen und auch häufig zur Zerlegung der Chromitkörner zu Kristallstöcken (Abb. 7). Aber letztere Frage hat mit dem Wachstum der Steine und des Mauerwerkes nichts zu tun.

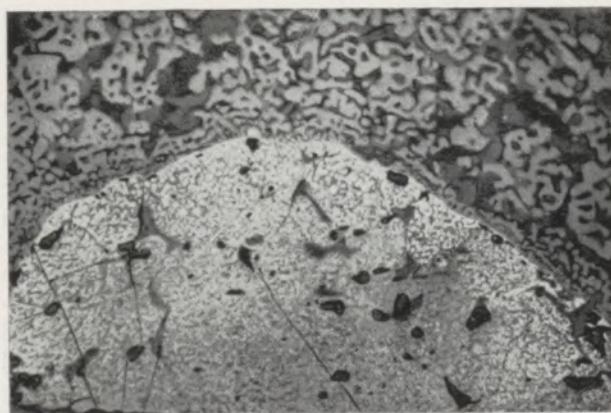


Abb. 13

CrMg-Stein a. Spinellneubildung durch Reaktion zwischen tonerdereichen Silikatschmelzen und Periklas. Untere Bildhälfte besteht überwiegend aus Periklas mit zahlreichen MgFe_2O_4 -Entmischungen. An der Sinterkorngrenze entstehen eigenartig geformte Spinellskelette, die in Forsterit und Glas eingebettet sind. $V = 200\times$

Das Wachstum der Steine ließe sich nun mit dem schon geschilderten Wechsel der reduzierenden und oxydierenden Ofenatmosphäre und den Mineralphasen ganz gut erklären. In den Stein eingewandertes Cu_2O wird vornehmlich während des Zählpolens zu Cu abgebaut. Dieses füllt weniger und kleinere Poren aber wieder vollständig aus. Nach dem Abstich während des Chargierens und Dichtpolens herrschen oxydierende Verhältnisse, die das metallische Cu zu Cu_2O überführen. Die spezifischen Gewichte für Raumtemperatur (bei Schmelztemperatur kennt man sie leider nur für metallisches Cu) sind:

Cu	8,95 bis 8,96
Cu_2O	6,14
CuO	6,4

Aus 1 mm^3 Cu zum Beispiel wird durch Oxydieren zu Cu_2O $1,64 \text{ mm}^3$, zu CuO $1,75 \text{ mm}^3$. Bei Temperaturen um den Schmelzpunkt dieser Phasen dürften die Verhältnisse ähnlich sein. Es entsteht dabei ein erheblicher Platzbedarf, der durch ein Steinwachstum gedeckt werden muß, wobei es nicht unbedingt zu einem Aufbrechen der Steine zu kommen braucht, da bei Betriebstemperatur immerhin auch flüssige Phasen vorhanden sind. Es ist nicht uninteressant zu beobachten, daß der Sauerstoff zu allen Cu-Teilchen, ob in den Periklasen (Abb. 11), in den Chromitkristallen (Abb. 12), zwischen den Periklasen (Abb. 5 und 6) oder in den Silikatphasen eingebettet, Zugang findet. Außer den offenen Poren sind vornehmlich die Kristallgrenzen die besten Wegsamkeiten hierfür. Dies geht schon daraus hervor, daß im Laufe einer Ofenreise bei dem ständigen Wechsel der Ofenatmosphäre dieses Wachstum nie zur Ruhe kommt. Der größere und wesentlichere Volumensprung ist jener von metallischem Cu zu Cu_2O . Die weitere Oxydation zu CuO macht nicht sehr viel aus, sonst

müßte man auch bei den Verhältnissen von Abb. 9 zerbrochene Pseudomorphosen sehen. Daß das beobachtete Wachstum nicht vornehmlich auf eine bestimmte Verhaltensweise der Chromerzkomponente derartiger Steine zurückzuführen ist, beweist auch die eingangs erwähnte Tatsache, daß chromerzfreie feuerfeste Magnesitsteine einem analogen Wachstum unterliegen, und ferner, daß CrMg-Steine in Erzschnmelzöfen geringes oder überhaupt kein Wachstum zeigen. In allen Kupferschnmelzöfen dagegen wachsen die Steine, am deutlichsten sind die Auswirkungen in Anoden- und Wirebar-Öfen zu beobachten.

Im Anschluß an diese mikroskopischen Untersuchungen wurde versucht, dieses Wachstum der Steine, welches mit Cu-Oxyd-Bursting betitelt wurde, nach den obigen Schlußfolgerungen auch experimentell ähnlich dem Eisenoxyd-Bursting nachzuahmen. Dies gelang auch schon im Ausmaße von linear $+5\%$ sowohl bei Chrommagnesit- als auch Magnesitsteinen. Die Versuche werden fortgesetzt und hierüber zur gegebenen Zeit Näheres berichtet.

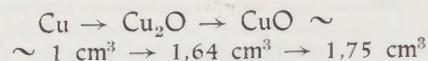
Die Photographien 2, 5, 6, 10, 11, 12 und 13 stammen von einem CrMg-Stein (a) aus der Decke eines Wirebar-Ofens über der Einschnürung zum Fuchs, die Abb. 3 und 4 von einem Magnesitstein (b) aus der Seitenwand eines Anodenofens von Übergang Bad zu Schlacke, Abb. 7 und 8 von einem CrMg-Deckenstein (c) eines Anodenofens, und Abb. 9 von einer sauren Auskleidung (d) eines Trommelofens. Bezüglich der Kristalldiagnosen möge auf die Literaturstellen (5) (6) und (7) verwiesen werden.

Für Auskünfte ofenbautechnischer Art danke ich Herrn K. Leitner und seinen Mitarbeitern (Österr.-Amerikanische Magnesit A.G., Radenthein) auch hier bestens.

Zusammenfassung

In Kupferschnmelzöfen, vor allem in Anoden- und Wirebar-Öfen, tritt bei basischen Seitenwänden und Decken während des Betriebes ein geringes Wachstum der Steine ein, und zwar sowohl bei reinen Magnesitsteinen als auch bei Chrommagnesitsteinen. Dieses Wachstum kann 8% linear während einer Ofenreise von 1 bis mehreren Jahren erreichen. Es ließ sich auf mikroskopischem Wege an erkalteten Steinproben feststellen, daß dieses Wachstum durch Aufnahme von Cu_2O und Cu in den Steinproben verursacht wird. Im ständigen Wechsel der Ofenatmosphäre von reduzierend zu oxydierend wird das Cu_2O zu Cu abgebaut und wieder zu Cu_2O und CuO oxydiert. Diese Oxydation ist mit einem Volumsprung verbunden, der auf Grund von Raum-

temperaturdaten wie folgt aussieht:



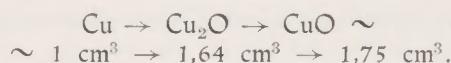
Bei Betriebstemperatur dürften die Verhältnisse ähnlich liegen. Experimentell ließ sich dieser Vorgang nachahmen. Bisher wurde damit ein Steinwachstum von $+5\%$ linear erreicht, darüber wird jedoch gesondert berichtet werden. Die mikroskopischen Untersuchungen erfolgten im Anschliff und Pulverpräparat. Im Auflicht konnten die Texturverhältnisse bestens beobachtet werden und darüber hinaus die Auflichtoptik festgestellt werden, die fallweise im Durchlicht (Pulverpräparat) mit Bestimmungen der Brechungsindizes und Achsenwinkel ergänzt wurden.

Summary

In furnaces for the melting of copper, and more particularly in anode and wirebar furnaces there is a slight growth of the bricks of the basic walls and

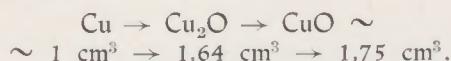
roof during furnace operation. This phenomenon has been observed on both pure magnesite and chromemagnesite bricks. After a furnace campaign of one

or more years, the linear growth of the bricks may be 8 per cent. Microscopical examination of samples of cooled bricks has shown that the growth is due to absorption of Cu_2O and Cu by the test bricks. As a result of the continuous variations in the furnace atmosphere which changes from a reducing atmosphere to an oxidizing atmosphere and vice versa, the Cu_2O is reduced to Cu , which oxidizes again and gives Cu_2O and CuO . This oxidation process is accompanied by an increase in volume which, according to measurements made at ordinary temperatures, may be written as follows:



Résumé

Dans les fours servant à la fusion du cuivre et en particulier dans les fours à anode et les fours à éléments chauffants, il se produit sur les parois et la voûte basiques un faible accroissement de la taille des briques, phénomène qui peut être observé aussi bien sur les briques de magnésie que sur les briques de chrome-magnésie. Après un séjour d'un an ou plus dans le four, l'allongement des briques peut atteindre 8 %. Les examens microscopiques d'échantillons de briques refroidies a permis de constater que cet allongement est dû à l'absorption de Cu_2O et de Cu dans les pores des réfractaires. Sous l'effet des variations continuelles de la nature de l'atmosphère du four, qui de réductrice devient oxydante et inversement, le Cu_2O est réduit en Cu , qui est de nouveau oxydé et fournit Cu_2O et CuO . Cette oxydation s'accompagne d'un accroissement de volume que les mesures faites à la température ordinaire permettent d'écrire comme suit:



At operating temperatures the volume ratios are probably very similar. It has been possible to reproduce this process experimentally. So far, it has been possible to achieve a 5 per cent linear growth of the bricks. The results will be published in a special report.

The microscopical examinations have been made on polished sections and on powder samples. The texture could be observed very well through the reflected light method and it has also been possible to determine the optical characteristics of the products for reflected light. In some instances the investigation has been completed by analysis with transmitted light (powder samples) including the determination of the refractive indices and of the axial angles.

Aux températures utilisées dans le four, les rapports des volumes sont vraisemblablement très semblables.

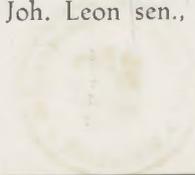
Il a été possible de reproduire ce processus par voie expérimentale. Jusqu'à présent, on a pu atteindre une dilatation linéaire des briques de 5 %. Ces résultats feront toutefois l'objet d'un compte rendu spécial.

Pour les examens microscopiques, on s'est servi d'échantillons polis et de préparations sous forme de poudre. En lumière incidente, une étude détaillée de la texture a été possible et on a d'autre part pu déterminer les caractéristiques optiques des produits pour la lumière incidente. Ces données ont dans certains cas été complétées par des études en lumière transmise (préparations sous forme de poudre), comportant la détermination des indices de réfraction et des angles axiaux.

Literaturverzeichnis

1. Leitner, K., *Erzmetall IX* (1956), H. 10, S. 477-483.
2. Tafel, V., *Lehrbuch der Metallhüttenkunde*. Neubearbeitung K. Wagenmann, Leipzig, 1951.
3. Trojer, F., *Mikroskopie VI* (1951), H. 718, S. 232-236.
4. Bowen, N. L., und J. F. Schairer, *Amer. J. Sci.*, 5. Ser., 29 (1935), 153.
5. Ramdohr, P., *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. Akademie-Verlag, Berlin 1955.
6. Levin, E. M., H. F. McMurdie und F. P. Hall, *Phase Diagrams for Ceramists*. Amer. Ceram. Soc., Columbus, 1956.
7. Winchell A. N., und H. Winchell, *Elements of Optical Mineralogy*, London, 1951.

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



R A D E X

R U N D S C H A U

424,4°

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 6

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1960

INHALT

	Seite
Plauderei zur Heisenberg-Pauli-Gleichung <i>Von F. Cap, Innsbruck</i>	313
Der Einfluß von Neutronenbestrahlung auf die Phasenumwandlungen in Chromstählen <i>Von B. Weiß-Hollerwöger u. R. Mitsche, Leoben</i>	318
Metallische Materie und Ultraschall <i>Von J. Kolb, Innsbruck</i>	323
Über die Umwandlungsvorgänge in festen Körpern, im besonderen über die Martensitbildung <i>Von R. Mitsche, Leoben</i>	332
Zur Frage der isothermischen Austenitumwandlung bei Temperaturen unterhalb von M_s <i>Von O. Schaaber, Bremen</i>	335
Katalytisch ausgelöste Erscheinungen an Platinoberflächen <i>Von A. W. Reitz, Leoben</i>	343
Neue Nickel-Werkstoffe <i>Von H. A. Hocking, Zürich</i>	353



INHALT

	Seite
Stand und Entwicklungsaussichten metallischer Sonderwerkstoffe <i>Von R. Kieffer, Reutte/Tirol</i>	365
Über einige Zweistoffsysteme des Hafniums <i>Von H. Nowotny, Wien, H. Braun und F. Benesovsky, Reutte/Tirol</i>	367
Interkristalliner Zerfall von Aluminium-Werkstoffen <i>Von E. Nachtigall, Ranshofen</i>	373
Dünne Metallschichten — Herstellung, Eigenschaften und Anwendung <i>Von E. Ritter, Balzers, Liedtenstein</i>	389
Mikrohärtemessungen an aushärtbaren Al-Legierungen bei Raum- temperatur und erhöhter Temperatur <i>Von K. L. Maurer, Leoben</i>	395
Hochtemperaturmikroskopie in der Keramik <i>Von R. Mitsche, Leoben, und F. Trojer, Radenthein</i>	400
Beobachtung und Registrierung veränderlicher Vorgänge im Emissions-Elektronenmikroskop <i>Von H. Düker, Stuttgart</i>	406
Neues von der elektronenmikroskopischen Bildmessung <i>Von K. Hubeny, Graz</i>	421
Mikroskopische Untersuchungen an Kugelgraphit nach neuen Methoden <i>Von J. Blaha, F. Grasenick, H. Horn u. E. Jakopic, Graz</i>	429

Neue Gedanken - neue Methoden - neue Werkstoffe

Man kann über die Fortschritte der Technik glücklich oder unglücklich sein, man kann sich gegen den Strom des Neuen in der Entwicklung unserer materiellen Umwelt stellen oder emsig mitschwimmen, man kann tun oder lassen was man will.

Eines kann man nicht: Die Entwicklung aufhalten.

Da es nun einmal Beruf und manchmal sogar Berufung des Ingenieurs ist, an dieser Entwicklung mittätig zu sein, so ist es sicherlich zweckmäßig, bei dieser Arbeit einen Ausspruch Kon-Fu-Tse's vor Augen zu haben.

„Um klug zu handeln gibt es drei Wege:

Durch Denken, das ist der edelste;

Durch Nachahmen, das ist der leichteste;

Durch Probieren, das ist der bitterste.“

Die Schaffung neuer Werkstoffe ist eine Aufgabe, die sich auf allen Gebieten der Technik immer wieder erneuert und sich selbst erneuernd fortpflanzt.

Die Lösung dieser Aufgabe ist auf zwei Wegen möglich. Man kann versuchen, das Wesen schon vorhandener Werkstoffe durch neue Betrachtungsweisen und Gedankengänge besser und tiefer zu erfassen und auf diese Weise neue Eigenschaften herauszuzüchten, bekannte zu verbessern und so dem schon bekannten Baustoff neue Verwendungsgebiete zu erschließen, schon bekannte Einsatzmöglichkeiten zu erweitern und die Verwendung wirtschaftlicher zu gestalten.

Der zweite Weg besteht in der Schaffung neuer Werkstoffe im wörtlichen Sinn, indem neue Kombinationen der bekannten Atomarten samt ihren Isotopen und strahlungsaktiven Zuständen hergestellt und erprobt werden.

In beiden Fällen ist der Weg des Denkens nicht nur der edelste, sondern in der Regel auch der wirtschaftlichste. Dies um so mehr, als der bittere Weg des Probierens, Versuchsens und Experimentierens in der Ingenieurarbeit auf keinen Fall ganz vermieden werden kann.

Aus solchen Überlegungen heraus wurde das Programm des Arlberg-Kolloquiums 1960 zusammengestellt. Das vorliegende Heft soll die Vorträge und Diskussionen nicht nur den Teilnehmern des Kolloquiums noch einmal ins Gedächtnis rufen, es wird vielen Fachkollegen, die nicht dabei sein konnten, mancherlei vermitteln und Anregungen für ihre eigene Arbeit geben.

Prof. R. Mitsche, Leoben

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.

Plauderei zur Heisenberg-Pauli-Gleichung*)

Von F. Cap, Innsbruck

(Von der Entdeckung des Elektrons bis zur Heisenberg-Pauli-Gleichung.)

(From the discovery of the electron to the Heisenberg-Pauli-equation.)

(A partir de la découverte de l'électron jusqu'à l'équation de Heisenberg-Pauli.)

Der Vortragende besprach einleitend kurz den Bau des Atoms und das Wechselspiel zwischen theoretischer und experimenteller Physik bei der Entdeckung der Elementarteilchen.

Neben Teilchen gibt es auch Felder. Felder haben andererseits auch Teilcheneigenschaften, zum Beispiel Coulomb'sches Feld, Gravitationsfeld (Schi-Unfälle). Die Photonen sind die „Quanten“ des elektromagnetischen Feldes; die Quanten des Gravitationsfeldes sind die Gravitonen.

Die klassische Vorstellung arbeitet mit Protonen, Neutronen, Elektronen, Mesonen als Massenpunkten. Heute führt man die Elementarteilchen auf Kraftfelder zurück, wodurch sich eine sehr allgemeine Theorie der Materie ergibt.

In den Gedankengängen der klassischen Physik: Massenpunkt — Anwendung der Gesetze der klassischen Mechanik — Zerfall der Elementarteilchen — ergaben sich verschiedene Widersprüche, und man hat heute erkannt, daß es ewig dauernde, „stabile“ Teilchen nicht gibt. Die Umwandlungen verlaufen teilweise von selbst, zum Beispiel Neutronen, oder beim Zusammentreffen mit Anti-Teilchen, zum Beispiel durch Verwandlung in Energie; — umgekehrt Paarbildung durch elektromagnetische Energie — aus Analogiegründen grundsätzlich vorstellbar: Umwandlung von Gravitonen in Elektronen und Positronen.

Weil Elementarteilchen sich umwandeln und zerfallen können, erscheint es wenig aussichtsreich, daß Theorien der Einzelteilchen zu einer allgemeinen Lösung führen. Die Notwendigkeit einer allgemeinen Theorie wurde immer größer.

So kam man zur Beschreibung der Elementarteilchen durch die moderne Quanten-Theorie:

Erste Erkenntnis: Elementarteilchen zeigen je nach Versuchsbedingungen Wellen- oder Teilchencharakter. Davisson und Germer erbrachten den Nachweis, daß beim Zusammenwirken sehr vieler Elektronen Beugungserscheinungen (Elektronenbeugung an Raumgittern) auftreten, also typische Welleneigenschaften vorliegen — andererseits bei Licht (Compton-Effekt) — der Teilchencharakter des Photons klar zum Ausdruck kommt.

Heute sind für jedes Elementarteilchen Versuche bekannt, welche den Wellencharakter und ebenso

solche, welche den Teilchencharakter beweisen, jedoch keine Versuche, welche in einem Experiment beide Eigenschaften nachzuweisen gestatten: Dualistische Auffassung („Wellikel“). Die entscheidenden Versuche der Theorie, den Dualismus zu beschreiben, stammen von Heisenberg beziehungsweise von Schrödinger. Heisenberg - Matrizenmechanik: Als Beispiel: Das Elektron hat, als Korpuskel gesehen, Masse, Geschwindigkeit, Impuls. All diese klassischen Begriffe der Mechanik werden zwar verwendet, doch nicht in üblicher Weise beschrieben, sondern als Matrizen (das sind Zahlenschemata mit bestimmten Rechengesetzen).

Beispiel: Die Geschwindigkeit wird nicht mehr als Vektor mit 3 Raumkoordinaten, sondern als Matrix dargestellt; jeder Eigenwert der Matrix kann ein Wert der Geschwindigkeit sein. Auf die Frage: Welcher Wert ist der richtige? — muß die Antwort lauten: Richtig sind alle Werte zugleich, maßgebend ist die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens.

Schlußfolgerung: Entweder Fehlen der Kausalität, das heißt die Gesetze der klassischen Physik haben keine Gültigkeit mehr, oder: Geschwindigkeit, Impuls und ähnliche Begriffe treffen für Elementarteilchen nicht mehr zu.

Die Rettung der klassischen Kausalität ist aber sehr einfach: Durch Mitteilung aus genügend vielen solchen Messungen ergibt sich der durch die klassische Physik bestimmte Wert. Für makroskopische Körper (Kraftwagen) gilt wieder die klassische Physik.

Elementarteilchen verhalten sich immer so, als ob sie aufpaßten, was ein anderes Teilchen macht, eine Erscheinung, welche völlig im Gegensatz zur klassischen Physik der makroskopischen Körper steht.

Das Zusammenfallen des statistischen Mittelwertes der Geschwindigkeit einer Vielzahl von Teilchen mit dem klassischen Mittelwert beinhaltet etwa die Aussage, daß die Einzelteilchen vom Verhalten der anderen in irgendeiner Weise „Kenntnis“ haben müssen, weil sonst die statistische Verteilung nicht vorstellbar wäre — „Statistische Kausalität“ — kausales Verhalten des Kollektivs, nicht aber des einzelnen Teilchens; — Analogie in der klassischen Physik (Beugung von Licht an der Kante einer Rasierklinge) — Ganzheitsbetrachtung der Wellenbewegung führt zum richtigen Resultat — Beugungsbild — bei Beugungs- und Interferenzerscheinungen keine Auflösung in Einzelteilchen; — gegenseitige Rücksichtnahme der Elementarteilchen, vielleicht durch eine

*) Kurzauszug, teilweise in Schlagworten, angefertigt von R. Mitsche, nach dem Originaltonband des Vortrages in Sankt Christoph am Arlberg am 25. April 1960.

Wellenbewegung bestimmbar. Schrödinger hat durch die Schaffung der Schrödinger-Wellengleichung der Materie diese Tatsachen dargestellt. Die zahlenmäßigen Ergebnisse nach Schrödinger sind genau dieselben wie bei Heisenberg. Der mathematische Formalismus beider Theorien ist im Prinzip gleich.

Was ist die Ψ -Welle? An sich nur ein mathematischer Begriff — aber das Produkt mit ihrem komplex konjugierten Wert ergibt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen an einer bestimmten Stelle anzutreffen. — Unbefriedigend ist zunächst nur die Tatsache, daß die Wahrscheinlichkeitswelle Überlichtgeschwindigkeit hat, denn nach bisheriger Anschauung hat keine physikalische Wirkung Überlichtgeschwindigkeit, allerdings könnten Wellen, welche keine physikalischen Wirkungen ausüben, grundsätzlich auch Überlichtgeschwindigkeit haben.

Die relativistisch invariante Darstellung der Theorien von Heisenberg und Schrödinger ergab Überraschungen, also entsprechende Folgerungen der Relativitätstheorie.

Dirac hat die relativistische Verallgemeinerung für die Schrödinger-Theorie durchgeführt und erzielte als sehr befriedigendes Ergebnis die Darstellbarkeit des Spins. Als Überraschungsergebnis postulierte die Verallgemeinerung von Dirac Elektronen mit positiver Ladung (Positronen); diese wurden später von Anderson in der Höhenstrahlung entdeckt.

Die relativistische Theorie für andere Teilchen

1934 gab es eine weitere Überraschung: In der Höhenstrahlung wurden die von der Theorie vorausgesagten Mesonen gefunden. Die relativistischen Gleichungen für die Mesonen ergaben aber nicht in allen Fällen für das Produkt $\Psi \cdot \Psi^*$ positive Werte. Eine negative Wahrscheinlichkeit erscheint aber physikalisch sinnlos. Heute ist es bekannt, daß das Produkt $\Psi \cdot \Psi^*$ bei Teilchen mit ganz zahligem Spin nicht als Wahrscheinlichkeitswelle gewertet werden kann. Beispielsweise ist das Photon ein solches Teilchen mit Spin 1.

Was ist das Ψ nunmehr? In der Maxwell'schen Theorie ist es sehr einfach; hier ist es das elektrostatische und das magnetische Potential. Differenziert man die Potentiale, so erhält man Felder, und diese Felder kann man messen.

In der Maxwell'schen Theorie haben diese Feldgrößen reale physikalische Bedeutung, zum Beispiel Volt pro cm, und sind meßbar.

Bald wurde erkannt, daß Teilchen mit ganz zahligem Spin tatsächliche Realitäten sind, sie haben Feldcharakter.

Spin 0 — Kernkraftfeld — meßbar durch Streuversuche

Teilchen mit Spin 1 = Teilchen ungeladen, elektromagnetisches Feld (Photon).

Teilchen mit Spin 2 = Gravitationsfeld, in der Art, wie es Einstein in der allgemeinen Relativitäts-

theorie beschrieben hat, nur linearisiert. — Also: Alle Teilchen mit ganz zahligem Spin sind real meßbare Felder.

Wie liegt nun der Fall bei Teilchen mit halbzahligem Spin: Elektronen und Protonen, Neutronen, die bisher als Teilchen bezeichnet wurden? Für diese muß der Wellencharakter erst gesucht werden.

Wie kann man in ein solches Wellenfeld Teilchen hineinstreuen? (Die bisherige Beschreibung galt ja nur für Kollektive.)

Um in ein Wellenfeld eine Körnigkeit hineinzubekommen, wird eine zweite Quantisierung notwendig. Beispiel: Teilchen mit Spin 1 — Maxwell-Feld; für Beugung wird einfach mit der Maxwell-Gleichung und mit vielen Photonen gerechnet.

Beim Betrachten einzelner Photonen im Zusammenstoß mit einem Elektron ist Wellentheorie allein nicht mehr ausreichend, die zweite Quantisierung wird notwendig.

Quantisierung der Wellenfelder

Im Maxwell-Wellenfeld treten einzelne Energiekörner auf, die sich wie Teilchen verhalten. Dieses „quantisierte Wellenfeld“ wird heute zur Beschreibung solcher Elementarteilchen verwendet.

Beispiel: Beim Elektron, das, historisch gesehen, zufällig zuerst an seinem „korpuskularen Ende“ erwischt wurde, muß zuerst eine Gleichung für das Elektronen-Wellenfeld gefunden werden (damit zum Beispiel Beugungsversuche mit Elektronen an einer Kante möglich sind).

Die durch die zweite Quantisierung entstandenen Elektronen müssen sich gemäß Heisenberg'scher Matrizenmechanik verhalten — und das stimmt auch, wenn man richtig quantisiert.

Gegenbeispiel: Menschen am fernen Stern — ohne Theorie der Lichtoptik, ohne Wellentheorie — haben aber zufällig den Comptoneffekt entdeckt, also Photon als Korpuskel angesehen. Sie haben keine Veranlassung zur Aufstellung einer Wellengleichung des Lichtes (Maxwell-Theorie) — was tun sie?

Zuerst Anwendung der klassischen Mechanik, welche aber bald versagt. Sie würden Unsicherheitsrelationen einführen, also Impuls und Geschwindigkeit durch Matrizen anschreiben — plötzlich genialer Fernstern-Physiker: viel einfacher, Wellengleichung aufschreiben!, welche quantisiert wieder zum Korpuskelbegriff führt, — also nur historische Umkehrung unserer Verhältnisse — schließlich auch Maxwell-Gleichung.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Der Physiker sieht heute das Elementarteilchen an als ein Gebilde, das er wesentlich durch den Begriff des Feldes beschreiben kann. Dem Feld zugeordnet sind, Spin, Masse und allenfalls auch Ladung — Feldcharakter genügt für Grobbeschreibung.

Für Feinbeschreibung: Quantisierung des Wellenfeldes notwendig, körnige Struktur — oder umge-

kehrt: Elementarteilchen als Körnchen, welche Rücksicht aufeinander nehmen, die insgesamt eine Phasenbeziehung erfüllen müssen: — Korpuskel, hinter denen eine Welle steht, Führungswelle genannt oder Wahrscheinlichkeitswelle — also Korpuskel nicht unabhängig, sondern durch Wellengleichung von hinten dirigiert.

Beide Auffassungen sind mathematisch vollkommen gleichwertig: Der Wechsel zwischen Teilchen und Wellenbild durch Quantisierung der Wellengleichung ergibt körnige Struktur, umgekehrt ist die Beschreibung der körnigen Struktur durch eine Wellendarstellung möglich usw. Dies kann beliebig fortgesetzt werden und geht wahrscheinlich im Kreise herum. Praktisch rechnet man meist mit einem Wellenfeld, weil die relativistische Invarianz dort viel leichter berücksichtigt werden kann als bei vielen einzelnen Teilchen. Wir haben heute nicht erkannt, daß das Elementarteilchen ein Wellenfeld mit körniger Struktur ist, aber auch nicht ein Korpuskel mit bestimmten Phasenbeziehungen, sondern beide Theorien sind vollkommen gleichwertig und die Bevorzugung der Wellenfeldbetrachtung hat einen rein praktischen Grund.

Die Elementarteilchen sind charakterisiert durch Ladung, Masse und Spin. — Was ist dieser Spin? Im Korpuskelbild ist er eine Eigendrehung (Drehimpuls des Teilchens); im Wellenbild stellt der Spin die Polarisations Eigenschaften der Wellen dar.

Der Polarisationszustand ändert sich bei Transformation des Koordinatensystems, zum Beispiel zirkular polarisiertes Licht ergibt in einem rotierenden Koordinatensystem linear polarisiertes Licht usw.

Der Spin beschreibt also für den Theoretiker die Transformationseigenschaften des Wellenfeldes.

Die moderne Theorie der kraftfreien Elementarteilchen ist vollkommen befriedigend. Wir haben eine relativistisch invariante, quantisierte Wellentheorie des Elektrons, des Protons, der Mesonen und des Photons.

Die Schwierigkeiten beginnen aber bei der Wechselwirkung von Teilchen untereinander.

Wechselwirkungen erfolgen durch Felder, die ja wieder Teilchen anderer Art sind.

Schwierigkeiten im einzelnen sind: Notwendigkeit der Annahme punktförmiger Teilchen; — ausgedehnte Teilchen müssen eine Lorentz-Kontraktion zeigen.

Wie soll aber ein prinzipiell unteilbares „Elementarteilchen“ eine Lorentz-Kontraktion zeigen? Wäre es aus vielen Teilchen zusammengesetzt, die ihre Lage zueinander verändern könnten, dann handelte es sich um kein Elementarteilchen. Punktförmige Teilchen ergeben aber unendliche Potentiale wie zum Beispiel im

Coulomb-Feld $\frac{e}{r}$. Was bedeutet das? Wenn r gleich Null wird, ergibt sich ein unendlicher Wert; also können die Teilchen nicht gut punktförmig sein. Sie dürfen aber nicht ausgedehnt sein, weil sonst die relativistische Invarianz ausgelöscht ist. Das sind die **Hauptschwierigkeiten**.

Weitere Schwierigkeiten liegen in der Tatsache, daß verschiedentlich unendlich große Terme auftreten.

Heute liegt nun folgende Sachlage vor: Man kann mit den Theorien rechnen, aber in den letzten Jahren sind Methoden aufgekommen, deren sich der theoretische Physiker schämen muß. Die Methoden ähneln jenen der Ptolemäer. Es werden immer neue Zusatzhypothesen eingeführt und, wenn diese nicht mehr ausreichen, wieder neue.

Derzeitige Situation: Für kraftfreie Teilchen liegt eine brauchbare Theorie vor; für die Beschreibungen von Wechselwirkungen gilt sie nicht. Man ersinnt ein Verfahren, mathematisch elegant, physikalisch sehr unschön, — die Schwierigkeiten werden bewußt ausgeschnitten. In Gebieten nahe an den Teilchen werden die Aussagen verweigert; es wird ein konsistentes Verfahren ersonnen, um alle Schwierigkeiten herauszuschneiden.

Man hat also ein löchriges Verfahren, aber eine Theorie, mit der man rechnen kann. Man kann damit aber sogar Dinge ausrechnen, die experimentell stimmen (hörbares Gelächter im Publikum) — z. B. Verschiebung der Elektronenterme im Wasserstoffatom, oder die Abweichung des tatsächlichen magnetischen Momentes von der Voraussage der Dirac-Theorie.

Insbesondere in der Quanten-Elektrodynamik ist diese Theorie gut anwendbar; — man weiß auch warum: Die Wechselwirkung zwischen elektrischer Ladung und Lichtwellenfeld ist sehr schwach. (Tatsächlich rechnet man mit einer Störungstheorie.)

Hingegen bei starken Wechselwirkungen sind wir auch heute noch hoffnungslos verloren, z. B. in der Mesonen-Theorie und bei Kernkraftfeldern.

Wie kann man diesen Schwierigkeiten aus dem Weg gehen?

Ein solcher Versuch ist nun die Heisenberg-Pauli-Gleichung. Bei ganz kurzen Abmessungen passiert scheinbar etwas. Daher wurde zuerst von March, Innsbruck, und fast gleichzeitig von Heisenberg der Begriff „elementare Länge“ ersonnen.

Es handelt sich nicht um eine Einteilung des Raumes in kleinste Raumgebilde oder Begrenzung der Elementarteilchen auf diese Mindestlänge, sondern um die Tatsache, daß in Bereichen mit Längenausdehnungen, kleiner als etwa 10^{-13} cm, keine Aussagen über die Koinzidenz zweier Teilchen erfolgen können. Man darf nicht sagen, wenn ein Teilchen hier ist, dann hat das andere dieselbe Lage. Man kann nur sagen, die Teilchen sind in diesem Raum — oder außerhalb desselben, aber den Unterschied ihrer Orts-Koordinate in diesem Raumteil kann man nicht angeben.

Dieses Schema hat sich aber nicht bewährt, man weiß heute nur, daß es eine Elementarlänge gibt. Über die endgültige Theorie hat man noch keine Vorstellung.

Es scheinen mehrere elementare Längen zu existieren; wahrscheinlich hat jedes Einzelteilchen seine eigene elementare Länge. Die Heisenberg-Theorie

zeigt, daß die elementare Länge immer mit der Masse des Teilchens verknüpft ist; je größer die Masse, desto kleiner die zugehörige Elementarlänge.

Weitere Schwierigkeiten: Wenn man zwei Gleichungen, eine für das Elektron, eine für das Lichtwellenfeld, in ein System zusammenfaßt, so ist dieses System nichtlinear. Die heutige Quantentheorie kann aber nur lineare Gleichungen quantisieren.

Man kann das Problem dieser Wechselwirkung daher nur mit Störungsrechnungen behandeln. — Dieses Näherungsverfahren ist bei geringen Wechselwirkungen brauchbar. Bei stärkeren Wechselwirkungen ist Störungsrechnung aber nicht mehr möglich.

Schließlich ist es noch sehr unbefriedigend, daß man diese Wechselwirkungen von außen anhängt. Die Wechselwirkung der Teilchen als solche ist nicht in der Theorie enthalten, sondern man hat eine Theorie des freien Elektrons und eine Theorie des freien Maxwell-Feldes, und beide werden mit Gewalt zusammengeknüpft, und zwar so, daß halbwegs das Resultat des Experimentalphysikers herauskommt. Man möchte die Wechselwirkungen aber in die Grundlagen der Theorie einbauen.

Elementarteilchen sind nicht für sich getrennte Gebilde, welche über die Wechselwirkung miteinander in Beziehung stehen, sondern sie können sich prinzipiell dauernd ineinander verwandeln (Elektron und Positron in Gammaquant, zwei Gammaquanten in Positronen und Elektronen usw.), daher muß schon in den Grundlagen der Theorie auch die Wechselwirkung enthalten sein.

Mit anderen Worten — und das ist der Grundgedanke von Heisenberg —, die Elementarteilchen sind nicht für sich selbständige Teilchen, die man durch Wechselwirkung zusammenbinden kann, sondern es gibt eine Art Urmaterie, Spinor-Materie. Diese Urmaterie hat verschiedene Erscheinungsformen, nach Ladung, Spin und Masse, je nach den äußeren Umständen, und erscheint so in den Formen der verschiedenen Elementarteilchen. Sie können daher durch irgendeinen äußeren Anstoß oder eine Wechselwirkung in eine andere Form übergeführt werden. Wir müssen daher eine Gleichung finden, welche sämtliche Elementarteilchen umfaßt, außerdem ihre Wechselwirkungen und noch einiges andere. Diese Gleichung muß folgendermaßen beschaffen sein:

Wird nach den Elektronen gefragt, so muß die Dirac'sche Gleichung des Elektrons herausspringen; drückt man auf den Knopf Maxwell, so muß das Ergebnis die Gleichung der elektromagnetischen Theorie sein; drückt man beide Knöpfe, Elektron und Maxwell-Feld, so müssen beide Gleichungen mit der Wechselwirkung herauskommen, das heißt: In erster Näherung muß bei Entwicklung in eine Reihe bei kleiner Wechselwirkung das heute Bekannte herauskommen, und bei starker Wechselwirkung das, was wir heute noch nicht haben.

Die Gleichung muß nichtlinear sein, weil nur nichtlineare Gleichungen Wechselwirkungen beschreiben.

Die Gleichung muß relativistisch invariant sein; es muß also jede Lorentz-Transformation möglich sein.

Und nun kommt das Erstaunliche: Die Wechselwirkung muß so angesetzt sein, daß in der Annäherung die heutigen Wechselwirkungen herauskommen; — die Wechselwirkung muß eine Elementarlänge (schon aus Dimensionsgründen) und noch weitere Eigenschaften haben (Transformationseigenschaften).

Bei gewissen Wechselwirkungen ist die Natur nicht in der Lage, links und rechts zu unterscheiden. Elektromagnetische Wirkungen sind spiegelsymmetrisch, man kann sie also vertauschen, das macht der Natur nichts aus. Nicht so ist es aber zum Beispiel beim Beta-Zerfall. Tiefgekühlte Kobaltkerne senden im Magnetfeld in verschiedenen Richtungen verschiedene Mengen von Elektronen aus.

Die aufzustellende Gleichung muß aber noch weitere Eigenschaften haben. Die Gleichung muß bei bestimmten Wechselwirkungen alle diese Invarianzeigenschaften haben und bei gewissen Wechselwirkungen nicht. Die zu erfüllenden Forderungen sind aber so einschneidend, daß es (offenbar nach heutiger Anschauung) nur eine einzige Gleichung gibt, welche dem entspricht. Und das ist die Gleichung von Heisenberg-Pauli:

$$\sum_{\nu=1}^4 \gamma_{\nu} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{\nu}} + \sum_{\nu=1}^4 l^{-2} \gamma_{\nu} \gamma_5 \Psi (\Psi + \gamma_{\nu} \gamma_5 \Psi) = 0$$

Kurze Diskussion

Das ist also die Wellengleichung, in der alle diese Elementarteilchen drinnenstecken sollen.

Die genaue Betrachtung der Gleichung zeigt, daß der eine Term Massen enthalten muß. Bei genauer Untersuchung ergibt sich, — Heisenberg hat mit Mitarbeitern, darunter dem Wiener Physiker Mitter, diese Untersuchung angestellt — und gefunden, daß tatsächlich solche Massen vorkommen, darunter die Masse des Elektrons, dann in erster Näherung, und zwar in guter Näherung, die Masse des Mesons, und dann steckt, allerdings etwas falsch, die Masse des Protons und Neutrons drinnen. Wie genau man die Massen bekommt, hängt von den Näherungsverfahren ab; es sind ja sehr komplizierte Rechnungen.

Die Wechselwirkungsgleichungen stecken in der Gleichung aber auch drinnen. Es kommt zum Beispiel heraus: die Wechselwirkung des Coulomb'schen Gesetzes — man erhält sie durch längeres Rechnen aus dieser Gleichung.

Drückt man für die Ψ auf die Taste Gravitonen, drückt man also auf die Taste Spin = 2, so bekommt man das Attraktionsgesetz nach Newton. Damit erscheint mit einer gewissen Berechtigung die in der Presse gebrachte, von Heisenberg aber selbst abgelehnte Bezeichnung „Weltformel“ begründet.

Die Frage ist jetzt die: wenn man diese Gleichung quantisiert, kommt dann wirklich alles heraus?

Der Stand der letzten zwei Jahre (1958/59) ist etwa folgender: Man hat mit dieser Gleichung unheimliche Schwierigkeiten. Die Anfangserfolge waren

äußerst vielversprechend. Nun ist es so, daß man mit Methoden arbeiten muß, welche die Mathematiker heute ablehnen (was schon öfters geschehen ist), und die Ergebnisse sind trotzdem noch äußerst mager.

Man ist irgendwie festgefahren. Man hat bisher aus der Gleichung nichts Neues herausgerechnet, man bekommt mit mehr oder weniger guter Näherung die bisherigen Ergebnisse, und die große Frage lautet: Ist die Heisenberg-Pauli-Gleichung die Gleichung der

Ur-Materie oder nicht? Oder vielleicht kennen wir ihre Mathematik noch nicht?

Eine Antwort ist noch nicht möglich. Heisenberg ist der Ansicht, daß noch mindestens 10 Jahre vergehen müssen, bis man über diese Gleichung ein endgültiges Urteil fällen kann, weil uns derzeit noch die notwendige Mathematik fehlt.

Im Augenblick ist diese Weltformel ein Modell, dessen endgültige Bestätigung eben noch aussteht.

Zusammenfassung

Der Vortragende gibt einen Überblick über die Entwicklung der Physik der Elementarteilchen und zeigt einen Weg zum Verständnis der Heisenberg-Pauli-Gleichung.

Summary

The development of particle physics is out-lined and a way to the understanding of the equation Heisenberg-Pauli is shown.

Résumé

L'auteur donne une vue générale du développement de la physique des particules élémentaires et montre un chemin vers le comprendre de la equation de Heisenberg-Pauli.

Der Einfluß von Neutronenbestrahlung auf die Phasenumwandlungen in Chromstählen

Von B. Weiß-Hollerwöger und R. Mitsche

(II. Physikalisches Institut der Universität Wien und Lehrkanzel für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanistischen Hochschule Leoben)

(Um den Einfluß der Neutronenbestrahlung auf Phasenumwandlungen untersuchen zu können, wurden die Austenit-Martensit-Umwandlung bei tiefen Temperaturen und das Anlaßverhalten eines eigens für diese Zwecke entwickelten Chrom-Stahles studiert; die aus diesem Stahl hergestellten Proben wurden in einem Reaktor mit Dosen von 10^{16} , 10^{17} , $5 \cdot 10^{17}$ und 10^{18} n/cm² bestrahlt und dann durch vergleichende Messungen mit den unbestrahlten Proben die Änderungen festgestellt; Deutung der Ergebnisse mit Hilfe der Strain-Embryo-Theorie von Cohen.)

(In order to be able to investigate the influence of neutronic irradiation on phase transformations, the austenite-martensite transformation at low temperatures and the temper characteristics of chromium steel, developed especially for this purpose were studied; the test pieces prepared from this steel were exposed to the action of rays in the reactor with doses of 10^{16} , 10^{17} , $5 \cdot 10^{17}$ and 10^{18} n/cm² and subsequently the variation by comparative measurements of the test pieces which had not been subjected to irradiation was determined; explanation of the results by means of the Strain-Embryo-Theory of Cohen.)

(Afin de pouvoir examiner l'influence de l'irradiation neutronique sur les transformations de phases, on a étudié la transformation d'austénite-martensite à des températures basses et le comportement d'attrempage d'un acier chromé spécialement mis au point pour ces buts; les échantillons préparés de cet acier furent irradiés dans le réacteur par des dosages de 10^{16} , 10^{17} , $5 \cdot 10^{17}$ et 10^{18} n/cm²; le changement fut alors déterminé à l'aide des mesurages comparatifs des échantillons non irradiés; l'interprétation des résultats à l'aide de la théorie Strain-Embryo de Cohen.)

Die Neutronenbestrahlung ist ein neues Mittel um die Eigenschaften von Metallen und Legierungen, die Stabilität von Phasen und die Kinetik von Umwandlungsvorgängen zu ändern.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Austenit-Martensit-Umwandlung bei tiefen Temperaturen und dem Anlaßverhalten neutronenbestrahlter Chromstähle; gleichzeitig soll versucht werden, aus den auftretenden Effekten Schlüsse auf die Gültigkeit der bestehenden Austenit - Martensit - Umwandlungstheorien (1) (2) zu ziehen.

Werkstoffauswahl und Wärmebehandlung:

Der zu untersuchende Werkstoff mußte folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Bei Raumtemperatur soll das Gefüge austenitisch sein, d. h. der M_s -Punkt soll unter der Raumtemperatur liegen. Damit ist vermieden, daß die Ausheilung der durch die Bestrahlung zu erwartenden Effekte durch hohe Temperatur begünstigt wird.

2. Die martensitische Sättigung soll aus apparativen Gründen vor der Temperatur der flüssigen Luft erreicht werden.

Der nach obigen Prinzipien entwickelte Stahl hat folgende Analyse:

C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Ta+Nb
1,26	0,36	0,42	0,014	0,018	5,40	0,012	0,01

Der Stahl wurde in einem 10 kg HF-Ofen hergestellt, die Blöcke auf 14 mm Durchmesser geschmiedet und dann bei 780 °C 4 h lang geglüht und darauf in Salzwasser von ungefähr 30 °C abgeschreckt. Die

Proben waren bis auf einen kleinen martensitischen Rand austenitisch*).

Meßmethode:

Um die Austenit-Martensit-Umwandlung studieren zu können, wurden Umwandlungskurven aufgenommen, welche die Martensitmenge als Funktion der Temperatur angeben. Die Erzeugung der verschiedenen Temperaturen bis zu der der flüssigen Luft erfolgte durch Temperaturbäder. Die Temperaturmessung hatte eine Genauigkeit von etwa 0,1 °C. Die Martensitmenge wurde auf dem Umweg über die Änderung der Permeabilität der Probe gemessen mit einem Fehler der Einzelmessung von 0,1 %. Die gleichzeitige Bestimmung der Permeabilität und die mikroskopische Ausmessung der Martensitmenge ermöglichten direkt an Stelle der Permeabilität den Prozentgehalt an Martensit aufzutragen. Im Anlaßbereich wurden Permeabilitäts- und Härtekurven aufgenommen. Außerdem erfolgte eine mikroskopische Beurteilung der entstehenden Anlaßgefüge.

Die Neutronenbestrahlung wurde bei der Temperatur von 25 °C im Core des Reaktors durchgeführt. Der Gesamtfluß an schnellen Neutronen (>100 keV) war $4,5 \cdot 10^{12}$ n/cm²/sec. Die Bestrahlungsdosen waren 10^{16} , 10^{17} , $5 \cdot 10^{17}$ und 10^{18} n/cm².**)

Meßergebnisse:

Austenit-Martensit-Umwandlung: Zur Aufnahme der Umwandlungskurven wurden die Proben auf die

*) Für die Probenherstellung sei den Steirischen Gußstahlwerken Judenburg bestens gedankt.

**) Dem Reaktorinstitut München-Garching wird an dieser Stelle für die Bestrahlung der Proben der Dank ausgesprochen.

jeweilige Temperatur abgekühlt, 5 min lang gehalten, hierauf auf Raumtemperatur erwärmt und der Martensitgehalt bestimmt. Die Umwandlungskurven der unbestrahlten Proben zeigten folgendes Verhalten: (Abb. 1). Der M_s -Punkt lag bei -5°C , bei der weiteren Abkühlung stieg die Martensitmenge zunächst bis -120°C ziemlich gleichmäßig an, um dann in eine Sättigung einzubiegen, die bei -150°C erreicht ist. Der Sättigungswert betrug 48,5 %.

Messungen der bestrahlten Proben ergaben folgendes (Abb. 1):

1. Keine Veränderung durch eine Dosis von 10^{16} n/cm².
2. Eine Verschiebung des M_s -Punktes um 15°C nach $+10^\circ\text{C}$ durch 10^{17} n/cm².

Es zeigte sich keine Beschleunigung oder Verzögerung der Martensitbildung, nur der Sättigungswert lag um 4 % höher als im unbestrahlten Zustand.

3. Durch die Bestrahlung mit $5 \cdot 10^{17}$ n/cm² konnte schon bei Raumtemperatur ein Martensitgehalt von 2 % festgestellt werden, hingegen setzte die weitere Umwandlung erst nach einer Abkühlung von $\sim 15^\circ\text{C}$ ein. Auch hier liegt keine Beschleunigung oder Verzögerung der Martensitbildung vor und der Martensitendgehalt bleibt ungefähr gleich.

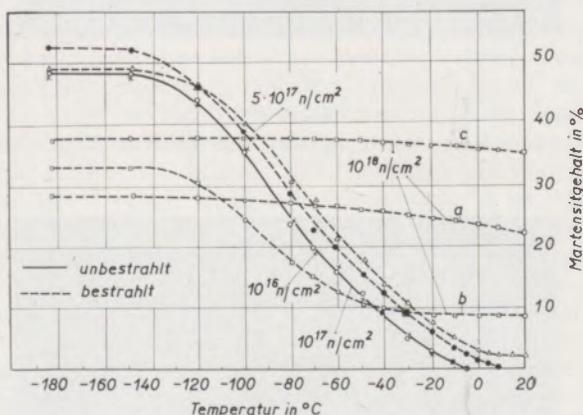


Abb. 1

Umwandlungskurven des unbestrahlten und bestrahlten Materials

4. Die Dosis von 10^{18} n/cm² ergab bei Raumtemperatur einen Martensitgehalt von 22 %, der durch die weitere Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft nur mehr um 6,5 % gesteigert werden konnte (Kurve a). Der Sättigungswert von 28,5 % lag weit unterhalb des Wertes der unbestrahlten Proben. Einige Proben wiesen ein anderes Verhalten als die der Kurve a auf. Die Proben der Kurve b hatten einen Martensitgehalt von 9 %, der durch die Abkühlung um weitere 24 % anstieg. Die Proben der Kurve c wiesen einen Anfangsgehalt von 35 % auf, die Sättigung lag bei 37 %. Dieses Verhalten würde dann verständlich sein, wenn die in Kurve b beschriebenen Proben eine niedrigere, die

in c eine höhere Dosis erhalten hätten als der Hauptteil der Proben. Diese Annahme konnte durch Aktivitätsmessungen bestätigt werden. Die Abb. 2, 3 und 4 zeigen die Schliffbilder der unbestrahlten und bestrahlten Proben; in 3 und 4 ist der Martensit deutlich sichtbar.

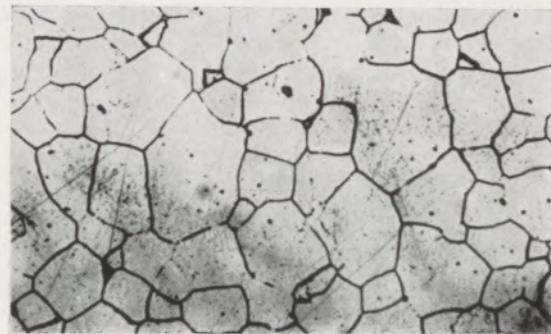


Abb. 2

unbestrahlt

Ausgangszustand, Austenit, Vergr.: 200x

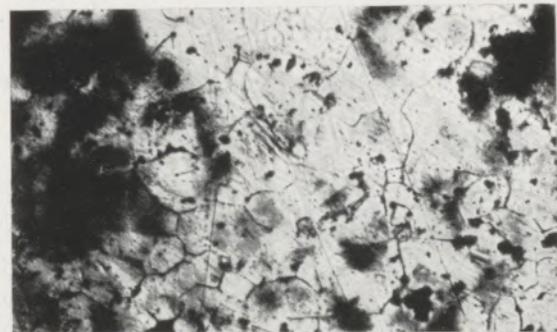


Abb. 3

bestrahlt mit 10^{18} n/cm²

Martensit und Austenit, direkt aus dem Reaktor entnommen, Vergr.: 200x



Abb. 4

bestrahlt mit 10^{18} n/cm²

Martensit und Austenit, nach der Bestrahlung poliert, Vergr.: 200x

Das Anlassen: Die Bestrahlung hatte auf das Anlaßverhalten aus dem austenitischen Zustand keinen Einfluß, hingegen wohl auf das Anlassen aus dem martensitischen Zustand. Die in flüssiger Luft abgekühlten Proben wurden in Stufen von je 50 °C bis 800 °C angelassen, wobei auf jeder Stufe die Temperatur eine gewisse Zeit lang (7, 15, 60 und 120 min) gehalten wurde. Sowohl die bestrahlten als auch die unbestrahlten Proben ergaben bei verschiedenen Anlaßzeiten prinzipiell dasselbe Verhalten; größere Anlaßzeiten bewirkten nur eine Ver-

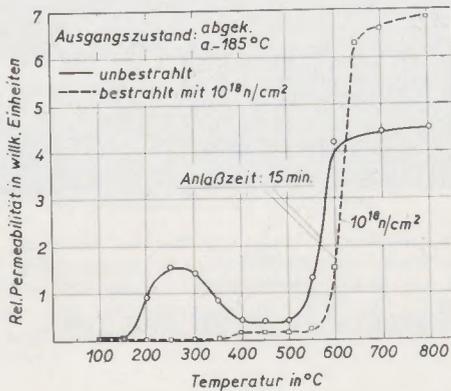


Abb. 5

Anlaßkurven der unbestrahlten und bestrahlten (10^{18} n/cm²) Proben

schiebung der Umwandlungen, Ausscheidungen usw. zu niedrigeren Temperaturen. Das Verhalten der Proben ist aus den Abb. 5 und 6 ersichtlich. Der Martensit wandelt sich zunächst in seine kubische Modifikation um (leichtes Absinken der Härte), dann bildet sich zwischen 200 und 350 °C eine nicht näher geklärte ferromagnetische Karbidausscheidung aus, die bei höherer Temperatur wieder verschwindet (Maximum in der Permeabilitätskurve). Das weitere Verhalten der Proben ist dann so, daß zwischen 500 °C und 650 °C der Zerfall des Restaustenits in den Martensit auftritt und es zur Bildung der Sonderkarbide

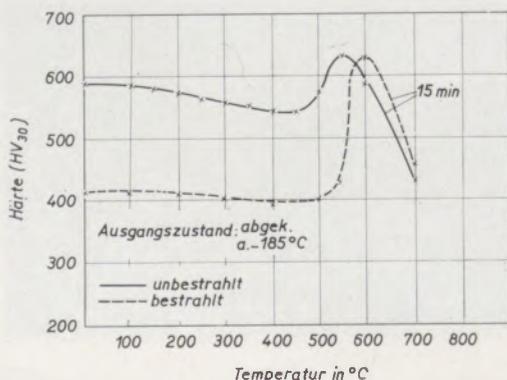


Abb. 6

Härteverlauf der unbestrahlten und bestrahlten (10^{18} n/cm²) Proben

aus dem schon vorhandenen Martensit kommt (Maxima der Härtekurven). Danach kommt es zum Zerfall des Martensits und zur Ausbildung des Anlaßgefüges. Die Prüfung der mit 10^{16} , 10^{17} und $5 \cdot 10^{17}$ n/cm² bestrahlten Proben ergab keine Veränderung des Anlaßverhaltens. Die mit 10^{18} n/cm² bestrahlten Proben wiesen dagegen einen wesentlich anderen Verlauf der Kurven auf. Die eben erwähnte ferromagnetische Karbidausscheidung trat bei keiner Anlaßzeit auf, was durch die magnetische Messung belegt werden konnte. Der bestrahlte Restaustenit war stabiler, er zerfiel erst bei Temperaturen, die um 50 °C höher lagen als bei den unbestrahlten Proben. Ein weiterer Unterschied war, daß beim bestrahlten Stahl die Korngrenzen erst bei wesentlich höheren Temperaturen verschwanden als beim unbe-

Abb. 7
unbestrahlt

Anlaßtemperatur: 300 °C, Austenit und Martensit, Vergr.: 200x



Abb. 8

bestrahlt mit 10^{18} n/cm²

Anlaßtemperatur: 300 °C, Martensit, Austenit mit Korngrenzen, Vergr.: 200x

strahlten. Das Anlaßgefüge unterschied sich aber nicht mehr. Abb. 7 und 8 zeigen die Schlibfbilder der bestrahlten und unbestrahlten Proben bei einer Anlaßtemperatur von 300 °C.

Diskussion der Meßergebnisse:

Es wurde nun versucht, die Meßergebnisse an Hand der Strain-Embryo-Theorie von Cohen (2) zu erklären.

Diese Theorie besagt, daß die Martensitbildung von Keimen ausgeht, deren Ursprung kleine lokale Spannungszentren (Strain-Embryos) sein sollen. Bei der Bestrahlung werden durch Frenkeldefekte (3) und Thermal Spikes (3) Spannungszentren erzeugt, die Keime bilden können und damit zur Martensitbildung führen. Die Bestrahlung kann aber auch in der Nähe von schon vorhandenen Keimen zur Bildung von Spannungszentren führen. Dadurch werden diese Keime, die normalerweise zu keiner Martensitbildung Anlaß gegeben hätten, zu einer solchen angeregt. Bei einer Dosis von 10^{16} n/cm² konnte noch kein Bestrahlungseinfluß gefunden werden, was sich so erklären läßt, daß die durch die Bestrahlung erzeugten Spannungszentren gegenüber den schon vorhandenen zahlenmäßig nicht mehr ins Gewicht fallen. Bei 10^{17} n/cm² hingegen ist dies nicht mehr der Fall, es kommt hier also zu einer Verschiebung des M_s -Punktes zu höheren Temperaturen. Der Umwandlungsmechanismus der mit $5 \cdot 10^{17}$ und 10^{18} n/cm² bestrahlten Proben ist bedeutend komplizierter. Es tritt hier außer dem fördernden Effekt, welcher sich bei diesen Dosen so äußert, daß schon Martensit gebildet ist, der durch das Auftreten lokaler Spannungen hervorgerufen wird, ein zweiter Effekt auf, nämlich eine Stabilisierung des Austenitgitters. Dies bedeutet, daß durch die Abkühlung nur mehr eine geringere zusätzliche Martensitmenge gebildet werden kann. Bei einer entsprechend hohen Neutronendosis tritt dann praktisch kein zusätzlicher Martensit mehr auf. Dies kann man etwa so erklären, daß durch die erhöhte Anzahl von Frenkeldefekten und dem damit verbundenen Auftreten von mehr Spannungszentren diese sich jetzt gegenseitig beeinflussen und dadurch die Bildung des Martensits erschweren. Bei $5 \cdot 10^{17}$ n/cm² wirkt sich dies so aus: Es ist eine geringe Martensitmenge vorhanden, das Gitter aber schon etwas stabilisiert, so daß die weitere Umwandlung erst nach einer Abkühlung von etwa 15 °C eintritt. Dasselbe Verhalten, nur mit viel höherer Martensitmenge entsprechend einer viel höheren Bestrahlungsdosis, zeigten die mit 10^{18} n/cm² bestrahlten Proben. Die Proben der Kurve a zeigten eine viel stärkere Stabilisierung. Für die Kurven b und c gilt grundsätzlich auch der beschriebene Mechanismus, doch ergeben sich niedrigere bzw. höhere Martensit-

mengen, was auf eine niedrigere bzw. höhere Bestrahlungsdosis als 10^{18} n/cm², wie schon diskutiert, schließen läßt. In der Tabelle 1 sind die Anfangswerte und die Endwerte des Martensits bei den entsprechenden Bestrahlungsdosen zusammengestellt.

Tabelle 1

Anfangs- und Endmartensitgehalte bei verschiedenen Neutronendosen

Bestrahlungsdosis n/cm ²	Anfangsmartensitgehalt in %	Endmartensitgehalt in %
unbestr.	0	48,5
10^{16}	0	48,5
10^{17}	0	52,5
$5 \cdot 10^{17}$	2	49
$< 10^{18}$	9	33
10^{18}	22	28,5
$> 10^{18}$	35	37

Eine Diskussion des Anlaßverhaltens und der dabei auftretenden Änderungen ist sehr schwierig, da insbesondere die ferromagnetische Karbidausscheidung nicht identifiziert werden konnte, weil Einrichtungen zur Karbidisolierung nicht zugänglich waren. Das Fehlen der Karbidausscheidung kann entweder dadurch erklärt werden, daß man annimmt, daß der im Reaktor entstandene Martensit sich anders verhält als der durch Abkühlung erhaltene, d. h. im Gegensatz zu diesem die Ausscheidung hemmt oder daß durch die starke Stabilisierung des Restaustenits (Verspannung) die Karbidausscheidung unterdrückt wird. Beide Vorgänge können auch gemeinsam auftreten. Die Erhöhung der Zerfallstemperatur des Austenits um 50 °C dürfte mit der starken Stabilisierung des Restaustenits zusammenhängen.

Der Österr. Studiengesellschaft für Atomenergie sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Zusammenfassung

Die Austenit-Martensit-Umwandlung von Chromstählen wird durch die Neutronenbestrahlung beeinflusst, es wird dabei die Martensitbildung begünstigt, d. h. der Martensitpunkt zu höheren Temperaturen verschoben. Daneben tritt ein stabilisierender Effekt auf, der bei höheren Dosen die Gesamtmartensit-

menge herabsetzt. Das Anlassen der mit 10^{18} n/cm² bestrahlten Proben wies ein geändertes Verhalten gegenüber dem unbestrahlten Material auf. Die auftretende Effekte sind in guten Einklang mit der Strain-Embryo-Theorie zu bringen.

Summary

In chromium steels the austenite-martensite transformation is influenced by irradiation with neutrons, the formation of martensite being favoured, i. e. the martensite point is shifted to higher temperatures. Furthermore, a stabilizing effect takes place, which reduces the total amount of martensite, if high irradiation doses are applied.

Tempering of test pieces which had been subjected to irradiation of 10^{18} n/cm² showed a different behaviour as compared with a material that had not been subjected to irradiation. The effects observed are in good accordance with the Strain-Embryo-Theory.

Résumé

L'irradiation neutronique influence la transformation austénite-martensite des aciers chromés, la formation de martensite en est favorisée c'est-à-dire le point de martensite est porté à des températures plus élevées. En même temps il se présente un effet stabilisant qui, s'il y a des dosages plus élevés, réduit la quantité totale de martensite.

L'attrempage des échantillons exposés aux rayons de 10^{18} n/cm² présente un comportement changé vis-à-vis des échantillons non irradiés. Les effets qui se présentent doivent être d'accord avec la théorie Strain-Embryo.

Literaturverzeichnis

1. Fisher, J. C., Thermodynamics in Physical Metallurgy, S. 201, 1950.
2. Cohen, M. u. A., Thermodynamics in Physical Metallurgy, S. 242, 1950; s. a. Progress in Metal Physics, 1958, S. 165.
3. Dienes, G. J., und Vineyard G. H., Radiation Effects in Solids, 1957; Interscience Publishers Inc; New York; s. a. Lintner K. und Schmid E.: Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften, Bd. XXVIII, S. 302—406, 1955.

Metallische Materie und Ultraschall

Von J. Kolb, Innsbruck

(Kurze Beschreibung der Herstellung von Ultraschall nach dem magnetostruktiven und piezoelektrischen Verfahren; Anwendung des Ultraschalls in der Metallurgie: Beschallung von Schmelzen und Festkörpern; Messung von Materialeigenschaften und Fehlerortung; Ultraschall und Supraleiter.)

(Brief description of the creation of ultrasonics after the magnetostrictive and piezo-electric method; application of ultrasonics in metallurgy; application of ultrasonics to fluid solutions and solid bodies; measuring of characteristics of materials and determination of defects; ultrasonics and supra conductors.)

(Brève description de la préparation de l'ultra-son suivant le procédé magnétostrictif et piézoélectrique; le application de l'ultra-son dans la métallurgie; traitement supersonique des matières en fusion et des corps solides; mesurages des propriétés de matériaux et la détermination des positions de défauts; ultra-son et super-conducteurs.)

Unter Ultraschall versteht man mechanische Schwingungen, die jenseits der Hörgrenze liegen, somit Frequenzen zwischen 16 Kilohertz und der praktisch erreichbaren oberen Grenze von rund 1000 Megahertz, besitzen.

Herstellung des Ultraschalls

Es sollen hier nur die zwei wichtigsten und gerade für die Metallurgie entscheidenden Verfahren kurz erläutert werden. Beide sind elektrische Methoden: Die magnetostruktive und die piezoelektrische. Bevor die beiden Prinzipien näher besprochen werden, muß eine Angabe der wichtigsten Merkmale elektromechanischer Wandler vorausgeschickt werden:

- Das verwendete physikalische Prinzip (z. B. der piezoelektrische Effekt) für die Umwandlung elektrischer Energie in Ultraschall;
- der Frequenzbereich (Resonanzfrequenz des Schwingers);
- die erreichbare maximale Ultraschall-Intensität;
- der elektrisch-akustische Wirkungsgrad;
- die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Schwingergößen.

Das magnetostruktive Verfahren

Unter einem magnetostruktiven Geber versteht man einen ferromagnetischen Stab, der im Magnetfeld einer ihn umgebenden, stromdurchflossenen Spule seine Länge ändert. Wählt man die Frequenz des Spulenstromes so, daß sie identisch mit der mechanischen Eigenfrequenz des Stabes ist, so wird man maximale Längenänderungen (Amplituden) bekommen, vorausgesetzt, daß man gleichzeitig eine konstante Vormagnetisierung benutzt. Alle ferromagnetischen Stoffe sind prinzipiell dazu geeignet, aber der magnetostruktive Effekt, der schon mehr als 100 Jahre bekannt ist, ist nicht bei allen Metallen gleich groß. Nickel zeichnet sich beispielsweise durch einen besonders großen Effekt aus, d. h. bei ihm ändert sich die Stablänge besonders stark in einem vorgegebenen Magnetfeld. Man hat daher durch viele Jahre reines Nickel verwendet, um Schallfrequenzen von 10 Kilohertz aufwärts bis zu ungefähr 100 Kilohertz zu erzeugen. Später hat sich dann heraus-

gestellt, — das ist nun der Beitrag der Metallurgen zur Ultraschallphysik, — daß es Legierungen gibt, die sich für magnetostruktive Ultraschallgeber noch besser eignen als reines Nickel, die also z. B. eine größere Längenänderung besitzen und eine bessere Umsetzung der elektrischen in akustische Energie besorgen. Erwähnt seien hier z. B. Zusammensetzungen von Nickel und Kobalt. Wenn man einige % Kobalt dem Nickel beimengt, bekommt man die erwähnten Qualitätsverbesserungen. In den letzten Jahren wurden mit gutem Erfolg Legierungen zwischen Aluminium und Nickel oder Aluminium und Eisen benutzt. Man spricht daher in diesem Zusammenhang von Alfer-Verbindungen. Bei diesen ist besonders interessant, daß nicht bloß das Mischungsverhältnis, sondern auch das Herstellungsverfahren, die Vergütung, wesentlich die Eigenschaften bestimmt. Man kann so Materialien erzeugen, welche die erwünschten Gebermerkmale in noch höherem Maße besitzen und dazu auch noch geringe Verluste aufweisen, so daß der Wirkungsgrad sich erhöht und der Betrieb mit höheren Frequenzen (Größenordnung wenige 100 Kilohertz) möglich wird. Bei einem gewöhnlichen Nickelschwinger wächst auch trotz Lamellierung des Ni-Kernes der Verlustanteil enorm mit der Frequenz, weil die Wirbelstromverluste proportional mit dem Quadrat der Frequenz ansteigen. Es besteht daher die Tendenz, durch geeignete Legierungen und günstig gewählte Behandlungs- und Herstellungsprozesse Materialien zu erzeugen, die sich für hohe Frequenzen eignen, eine günstige Umsetzung liefern und dabei hohe Konstanz ihrer mechanischen Eigenschaften in Bezug auf die Temperatur aufweisen. Um zu noch höheren Frequenzen zu gelangen, hat man in neuester Zeit die sogenannten Ferrite bevorzugt verwendet. Das sind Verbindungen von Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd und anderen Metalloxyden. Das im richtigen Mengenverhältnis gewählte Gemisch wird bei etwa 1400°C gesintert und hernach wieder sorgfältig abgekühlt. Durch die Ferrite wird die obere Frequenzgrenze für magnetostruktive Ultraschallgeber auf etwa 300 Kilohertz festgelegt.

Das piezoelektrische Verfahren

Wenn man aus einem Quarz (Abb. 1) eine Platte senkrecht zu einer der drei Kristalldiagonalen her-

ausschneidet und eine elektrische Wechselspannung an die beiden Plattenflächen anlegt, so wird die Dicke der Quarzplatte sich im Rhythmus der aufprägten Wechselspannung verändern; man spricht daher von einem Dickenschwinger (Abb. 2). Eine 3 mm dicke Quarzplatte liefert in ihrer Grundschwingung eine Ultraschallfrequenz von 1 Megahertz. Durch Erregung von Oberwellen und Über-

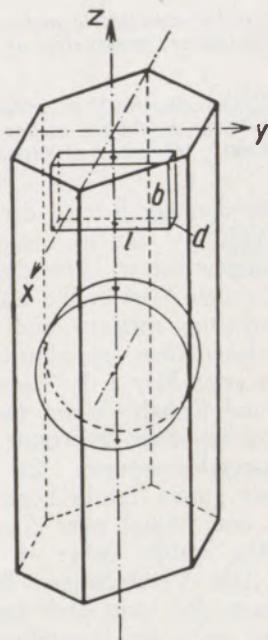


Abb. 1

Orientierung eines Dickenschwingers im Quarzkristall

gang auf Plättchen von 0,1 mm Dicke, gelangt man bald in die Nähe von 100 und mehr Megahertz. In neuerer Zeit wird in steigendem Maße Bariumtitanat mit der Formel BaTiO_3 für piezoelektrische Schwinger benutzt. Es handelt sich dabei um ein polykristallines Gebilde, eine Keramik, ähnlich wie die Sintermetalle hergestellt, indem man Bariumtitanat-Pulver nach Zusatz von Klebstoffen in die gewünschte Form preßt oder gießt und dann bei etwa 1400°C sintert. Durch anschließendes Polarisieren in einem starken elektrischen Felde erhalten diese Geber ähnliche Eigenschaften wie Kristalle. Bariumtitanat wird heute schon sehr viel in den verschiedensten Prüfgeräten für Fehlersuche, aber auch in Beschallungsanlagen verwendet (Abb. 3).

Anwendung des Ultraschalls in der Metallurgie

Die verschiedenartigen Anwendungen des Ultraschalls in der Metallurgie lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Die Beschallung und die Materialprüfung. Bei der Beschallung läßt man auf das Metall Ultraschallwellen einwirken in der Absicht, bestimmte Eigenschaften zu verändern. Es leuchtet ein, daß man im allgemeinen am wirksamsten arbeiten wird, wenn man diese Beschallung bei Schmelzen vornimmt, also im flüssigen Zustand, oder was sich besonders vorteilhaft erwiesen hat, im Zustande der Erstarrung. Manchmal jedoch ist die Behandlung des Festkörpers mit Ultraschall vorteilhaft.

Beschallung der Schmelze: Sie kann dadurch erfolgen, daß man einen Schwinger in die Schmelze eintaucht oder aber das Gefäß als ganzes in Schwingung bringt. Es zeigt sich, daß man vor allem eine Entgasung der Schmelze erzielen kann; wohl die

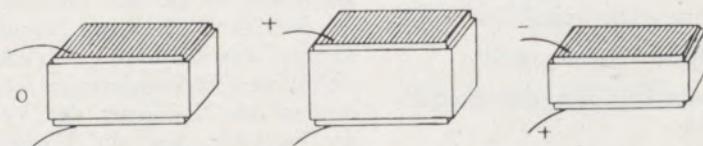


Abb. 2

Prinzip der piezoelektrischen Ultraschallerzeugung

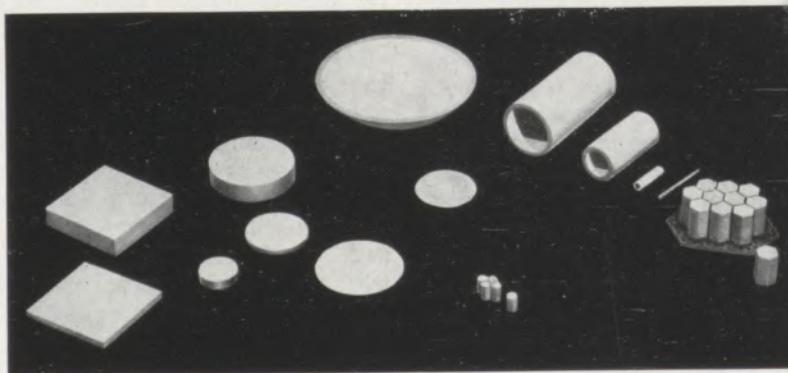


Abb. 3

Verschiedene Formen von Barium-Titanatschwingern

wertvollste Wirkung des Ultraschalls ist die der Kornverfeinerung. Bei diesem Prozeß werden die einzelnen Kristallite durch die Reibung, bedingt durch die Beschallung der Flüssigkeit, gebrochen; so entsteht eine größere Anzahl von Keimen. Die Abb. 4 zeigt als Beispiel dafür das Verhalten einer Aluminiumschmelze. (Rechts vor und links nach der Beschallung.)

In der Abb. 5 befindet sich oben der eigentliche Schmelztiegel, in dem sich das zu beschallende geschmolzene Gut befindet. Der magnetostruktive

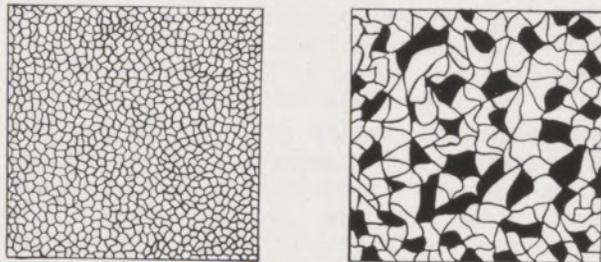


Abb. 4

Wirkung der Beschallung einer Aluminiumschmelze

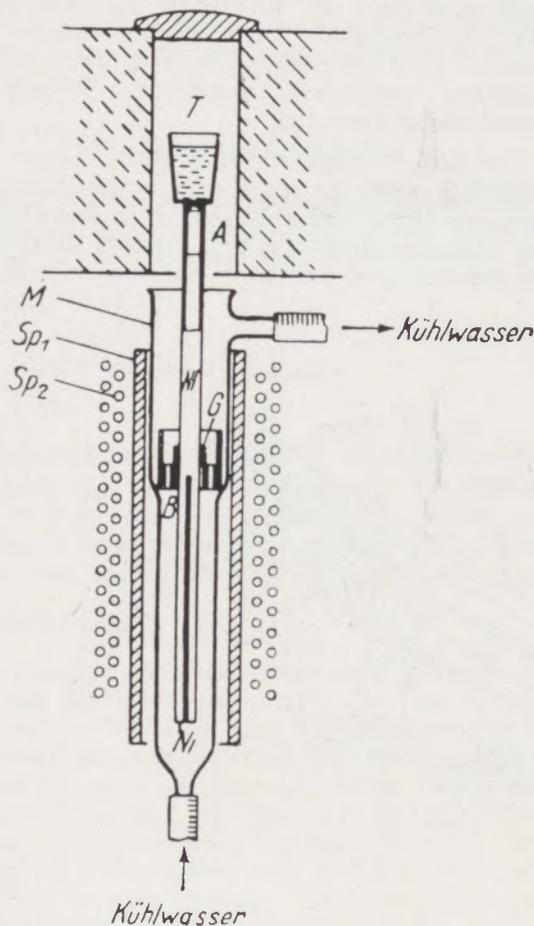


Abb. 5

Beschallungstiegel auf magnetostruktivem Schwinger

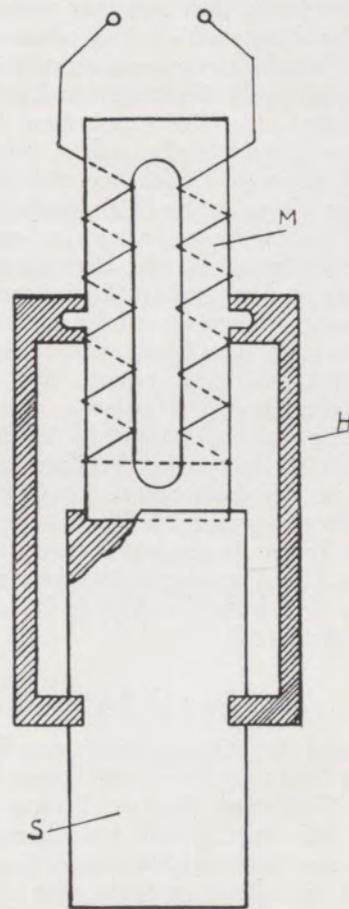


Abb. 6

Koppelschwinger

Ultraschallgeber besteht aus einer Nickelröhre, die in der Mitte gehalten ist. Die Spulen dienen zur Erregung dieser Nickelröhre. Der Tiegel ist als Ganzes auf die Röhrenstirnfläche aufgesetzt; er schwingt daher mit der Frequenz der Nickelröhre. Hier können die einzelnen Effekte beobachtet werden. Handelt es sich um z. B. einen Eisentiegel, in dem sich Zinkschmelze befindet, so wird zunächst an der Wandung eine Verbindung Zink-Eisen auftreten, die sich aber infolge der dispergierenden Wirkung der Beschallung sehr schnell auf das ganze Schmelzgut überträgt. Diese dispergierende Wirkung wird vielfach angewendet; so sind z. B. Bleiverbindungen bekannt, die nur auf diese Weise eine homogene Durchmischung zulassen.

Die Abb. 6 zeigt eine Anordnungsmöglichkeit für größere Mengen. Der magnetostruktive Schwinger ist aus vielen isolierten Nickelblechen zusammengesetzt (Verminderung der Wirbelstromverluste). Bemerkenswert ist die Lösung des Problems der Übertragung der Ultraschallenergie in das Schmelzgut. An den eigentlichen magnetostruktiven Schwinger wird ein keramisches Stück angesetzt, dessen Eigenfrequenz identisch ist mit der Eigenfrequenz des Schwingers. Dieser besitzt in der Mitte einen Knoten der Be-

wegung, kann also dort gehaltert werden. Dasselbe gilt für das Keramikstück. Mit dieser Vorrichtung wird der Ultraschall vom magnetostriktiven Schwinger auf die Keramik übertragen und diese taucht in das Schmelzgut ein. Man nennt diese Konstruktion einen Koppelschwinger. Es stehen bereits Anlagen mit vielen Kilowatt Hochfrequenzleistung zur Verfügung. Trotzdem ist das Ziel, große Mengen von Schmelzgut zu beschallen, schwer zu erreichen, weil einfach der Aufwand für die Herstellung der Ultraschallenergie noch zu groß ist. Es sind wohl Schmelzen von mehreren Kilogramm erfolgreich beschallt worden, aber das wirkliche Großverfahren steht noch aus. Die Beschallungs-Effekte zeigen eine weitgehende Unabhängigkeit von der Frequenz, aber eine starke Abhängigkeit von der Intensität. Die Wirkung nimmt zunächst mit der Intensität (Watt/cm^2) ungefähr proportional zu, um dann später allmählich abzufallen. Kurz gefaßt gilt somit: Die Beschallung von Metallschmelzen bringt Entgasung, Kornverfeinerung und Dispersion. Eine Frequenzabhängigkeit besteht praktisch nicht, aber hinreichend große Intensitäten müssen eingesetzt werden.

Beschallung im Festkörper

Der Prozeß der Magnetisierung von Stählen u. dgl. besteht in einer möglichst vollkommenen Ausrichtung der Weiß'schen Bezirke. Es war schon lange bekannt, daß man diesen Ausrichtevorgang durch Beklopfen des Stahls erhöhen kann. Nun ist aber im Ultraschall ein Mittel gegeben, das diese einfache mechanische Behandlung weit übertrifft. Erfolgt die Magnetisierung unter Ultraschalleinwirkung — wobei eine bestimmte Mindestintensität erforderlich ist — dann erreicht man wesentlich bessere Ausrichtung und damit höhere Remanenz. Umgekehrt wird die Entmagnetisierung unter der Einwirkung des Ultra-

schalls erleichtert. Der Grundvorgang besteht wohl in einer Gefügelockerung, hervorgerufen durch die Einwirkung des Ultraschalls.

Werden Metallstäbe auf Glüh Temperatur erhitzt, dann zeigen sie mitunter eine größere Fähigkeit, Gase zu absorbieren (z. B. Platin). Wird dieser Diffusionsvorgang Gas—Metall unter Schalleinwirkung vollzogen, dann beobachtet man eine höhere Aufnahmefähigkeit, eine größere Eindringtiefe und eine Verkürzung der Aufnahmezeit.

Auch die Untersuchung von Metallen auf ihre Korrosionsbeständigkeit bildet ein Beispiel für die Festkörperbeschallung. In einer intensiv beschallten Flüssigkeit (Wasser) befindet sich der Prüfkörper, z. B. ein Metallstück. Durch die bei großer Ultraschall-Intensität auftretende Kavitation (in der Flüssigkeit treten Hohlräume auf, die mit großer Wucht zusammenprallen) werden an der Festkörper-Oberfläche Erosionen hervorgerufen. Eine solche Wirkung ist im allgemeinen unerwünscht, sie hat jedoch auch ihre Vorteile, z. B. beim Löten mit Ultraschall. Bei der Lötung von Weichmetallen (z. B. Aluminium) bildet sich immer eine sehr störende Oxydschicht, die eine innige Bindung zwischen den beiden zu vereinigenden Metallstücken verhindert. Wenn man das zu lötende Aluminiumstück intensiv beschallt und gleichzeitig den gewöhnlichen Lötprozeß vornimmt, dann wird durch die Kavitation im schmelzenden Zinn die Oxydschicht losgelöst; man bekommt eine saubere, reine Metalloberfläche und damit eine zuverlässige Verbindung, sogar ohne Verwendung irgendwelcher Lötmitte.

Die Abb. 7 zeigt ein Ultraschall-Lötgerät. Der LötKolben selbst ist aus Kupfer hergestellt; er besitzt eine Heizwicklung. Wesentlich an dem Gerät ist die Vibration des LötKolbens, erzeugt durch einen magnetostriktiven Schwinger, auf den er aufgesetzt

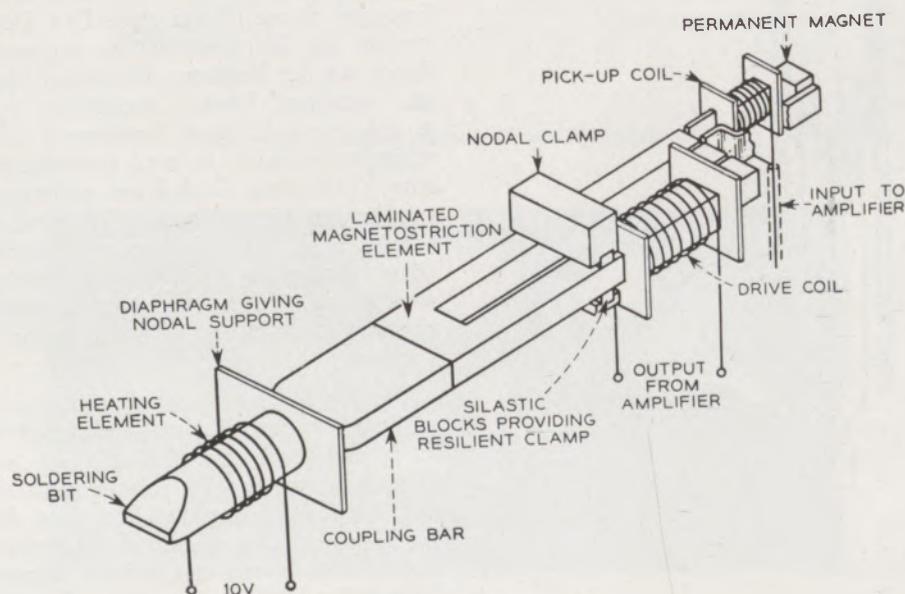


Abb. 7
Ultraschall-LötKolben

ist (Koppelschwinger). Für die Erzeugung der Ultraschallschwingungen reicht eine elektrische Leistung von rund 100 Watt aus.

Die Materialprüfung

Die Ultraschall-Materialprüfung umfaßt zwei Aufgabenbereiche: a) Die Messungen von Materialeigenschaften (charakteristische Materialgrößen); b) Die Fehlerortung.

Bestimmung von Materialeigenschaften

Aus den direkt gemessenen akustischen Größen — vor allem der Schallgeschwindigkeit und Absorption — ergeben sich Material-Kenngrößen, die für die akustischen Vorgänge maßgeblich sind.

Diese Ermittlung von Materialeigenschaften hat gerade in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erfahren.

Eine kurze Vorbemerkung scheint hier angebracht: Mißt man elastische Größen auf dynamischem Wege, also mit Hilfe von Schall oder Ultraschall, so zeigt sich, daß diese sich oft von den auf statischem Wege ermittelten Werten unterscheiden, weil andere physikalische Meßbedingungen vorlagen. Ein typisches — und auch historisch bedeutsames — Beispiel dafür bieten die stark verschiedenen Kompressionsmoduln bei isothermer beziehungsweise adiabatischer Kompression eines Gases.

Die Schallgeschwindigkeit c

Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit longitudinaler Schallwellen in einem Stab, dessen Radius klein im Vergleich zur Wellenlänge ist, gilt die einfache Beziehung:

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

E = Elastizitäts-Modul

ρ = Dichte.

Bei Transversalwellen tritt an die Stelle des Elastizitätsmoduls der Torsionsmodul. Erfolgt die Ausbreitung in einem (theoretisch unendlich) ausgedehnten Medium, z. B. senkrecht zu einer großen Platte, dann kommt zum obigen Ausdruck für c bei longitudinalen Wellen noch der Faktor

$$\sqrt{\frac{1 - \sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}}$$

hinzu. Schallgeschwindigkeitsmessungen gestatten somit auch die Ermittlung von σ , der Poisson'schen Konstanten. Prinzipiell kann aus Schallgeschwindigkeitsmessungen jede Materialgröße ermittelt werden, die auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls einen Einfluß ausübt. Es liegen auch zahlreiche Messungen vor, bei denen die Schallgeschwindigkeit zum Beispiel in Abhängigkeit von der Härte, der Zugfestigkeit, der Graphitmenge, -größe und -form untersucht wurde. Bei Sintermetallen wurden Zusammenhänge zwischen Pulverart, -größe und -mischungsverhältnis sowie Sinterdruck, -temperatur und -dauer aufgestellt.

Im allgemeinen wird im Bereich der Metallurgie die Schallgeschwindigkeit nicht eine Funktion der Frequenz sein; es besteht keine Dispersion und damit erweisen sich die Meßwerte frequenzunabhängig.

Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist ganz allgemein definiert als Quotient aus Weg gebrochen durch Zeit. Andererseits ist sie stets darstellbar durch das Produkt aus der Frequenz ν , multipliziert mit

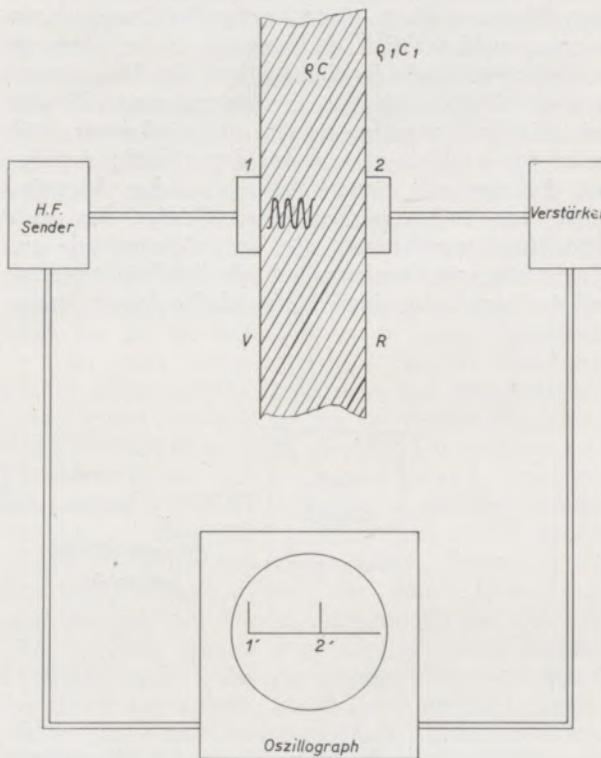


Abb. 8

Prinzip des Impuls-Durchschallungs- bzw. Echoverfahrens

der Wellenlänge λ : $c = \nu \cdot \lambda$. Nach der ersten Beziehung muß zur Ermittlung der Geschwindigkeit die Laufzeit und die durchlaufene Strecke gemessen werden. Als Schallsignal verwendet man kurze Ultraschall-Impulse. Am Beispiel einer Metallplatte sei das Verfahren kurz erläutert (Abb. 8). Der von einem Impulsgeber gesteuerte Hochfrequenzsender liefert einen Impuls passender Frequenz und Dauer, der vom piezoelektrischen Geber 1 in einen Ultraschall-Impuls umgeformt wird. Ein dem Geber völlig gleichartiger Empfänger — Schwinger 2 — nimmt das Ultraschallsignal auf und formt es in einen elektrischen Impuls zurück, der durch den Verstärker dem Oszillographen zugeführt wird. Auf dessen Schirm entsteht im Augenblick des Startes des Ultraschall-Impulses auf der Vorderseite V der Platte und ebenso im Augenblick der Ankunft auf der Rückseite R eine scharf definierte Marke. Der Abstand dieser beiden Signale

ist ein direktes Maß der Laufzeit des Impulses (Durchschallungsverfahren).

Eleganter wird das Verfahren, wenn kein getrennter Empfänger 2 auf der Rückseite verwendet wird, sondern der Impuls an der Rückseite der Platte reflektiert und vom Geberschwinger 1, — der inzwischen auf Empfang umgeschaltet wurde, — empfangen und dem Oszillographen — nach vorangegangener Verstärkung — zugeführt wird. Dieses Impuls-Echo-Verfahren wird weitaus am meisten für Schallgeschwindigkeitsmessungen angewendet. Die Reflexion an der Rückseite ist um so besser, je größer der Schallwiderstand ρc der Platte gegenüber $\rho_1 c_1$ ist. Beim Übergang Eisen—Luft beträgt der Quotient aus $\rho c : \rho_1 c_1$ rund $9 \cdot 10^4$. Die Genauigkeit der Messung ist bestimmt durch die Genauigkeit der Längenmessung der Probe und jene der Zeitmessung. Da die Zeit mittels Normalfrequenzen auf mindestens 10^{-5} genau zur Verfügung steht, wird mit Recht angegeben, daß man mit diesem Verfahren sicher Genauigkeiten von 10^{-4} erreichen kann. Genügt dies noch nicht, dann wendet man die Vergleichsmethode an. Gleichzeitig mit dem Impuls durch den Prüfling startet ein Impuls in einer Vergleichsflüssigkeit, meist

lichen Frequenz und beobachtet dabei die Resonanz durch das leicht nachweisbare Amplitudenmaximum der Stablängsschwingungen. Die Abb. 9 zeigt die prinzipielle Anordnung für die Resonanzmethode. Der Stab ist in seiner Mitte, die einen Knotenpunkt darstellt, eingespannt; der Meßsender gestattet eine kontinuierliche Frequenzänderung zum Betrieb des auf das Stabende aufgeklebten Bariumtitanat-Schwingers; das Empfangssystem (hier ein Kopfhörer) ist mit einem Röhrenvoltmeter verbunden. Je nach der geforderten Genauigkeit der Messung sind unter Umständen noch Korrekturen in Abhängigkeit vom Verhältnis des Stabdurchmessers zur Stablänge anzubringen. Das Verfahren ist prinzipiell anwendbar für Longitudinal-, Torsions- und Biegeschwingungen.

Die Schallabsorption

In einem absorbierenden Medium ist bei einer ebenen Welle die Intensität I an einer Stelle im Abstand x gegeben durch $I_x = I_0 e^{-\alpha x}$; I_0 : Intensität an der Stelle $x = 0$; α : Absorptions-Koeffizient. In diesem Ansatz ist die Vorstellung enthalten, daß die Absorption an jeder Stelle proportional der vorhan-

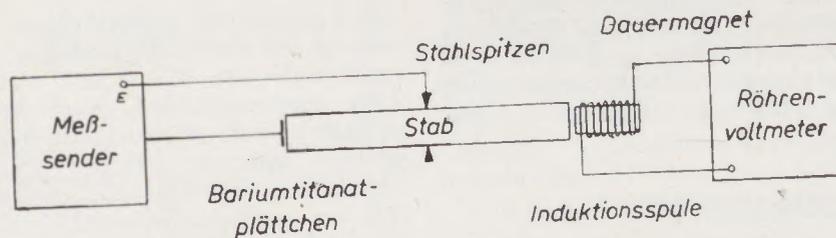


Abb. 9

Methode der Stabresonanz

Wasser. Dann läuft dieser Impuls in der Wassersäule bis an deren Oberfläche, wird dort reflektiert, kehrt zurück und wird ebenfalls am Oszillograph angezeigt. Nun ändert man die Höhe der Wassersäule solange, bis der Impuls zur gleichen Zeit eintrifft wie jener des Prüflings. Nach dieser Methode sind Relativmessungen mit einer Genauigkeit von 10^{-5} bis 10^{-6} möglich. Bei so hohen Genauigkeitsforderungen müssen jedoch alle Störeinflüsse sorgfältig berücksichtigt werden. Eine Fälschung kann zum Beispiel durch Impulsverzerrung auftreten. Diese entsteht durch die ungleichmäßige Übertragung der in einem Impuls enthaltenen Frequenzbereiche in der notwendigen Kopplungsflüssigkeit zwischen dem Ultraschallgeber und dem Prüfling. Durch solche Verzerrungen ergeben sich Ableseunschärfen.

Die zweite Beziehung: $c = \nu \lambda$, führt zur Resonanzmethode. Wird ein Stab exakt in der Mitte festgehalten, dann besitzt er in seiner Grundschwingung eine Wellenlänge, die gleich der doppelten Stablänge ist. Kennt man die Grundfrequenz, dann ist c bestimmt. Zur Ermittlung dieser Frequenz erregt man den Stab (zum Beispiel magnetisch, piezoelektrisch, magnetostraktiv) mit einer kontinuierlich veränder-

denen Intensität sei. Eine Intensitätsabnahme (allgemein als Abschwächung bezeichnet) kann aber auch ganz ohne Absorption, einzig durch die Art der Ausbreitung (die Gestalt der Wellenfront) auftreten. So wird zum Beispiel bei einem punktförmigen Strahler (atmende Kugel) die Schallenergie kugelsymmetrisch ausgestrahlt. Das bedeutet aber, daß auf den einzelnen konzentrischen Kugelschalen die Intensität mit dem Quadrat der Entfernung abnehmen muß. Diese Abnahme hat also mit der Schallabsorption im Material überhaupt nichts zu tun. Daraus folgt sofort, daß die bloße Messung der Intensitäten noch gar nichts aussagt, sondern man muß sorgfältig prüfen, welche Ausbreitungsform vorliegt, das heißt wie die Wellenfront aussieht. Man bekommt aus der gemessenen Abschwächung nur dann eine direkte Aussage über die Absorption im Material, wenn eine ebene Welle zur Verfügung steht. Ebene Wellen entstehen bei einem Strahler, dessen Durchmesser wesentlich größer ist als die erzeugte Wellenlänge. Man erhält einen um so besser gebündelten Strahl, je größer das Verhältnis Durchmesser zu Wellenlänge ist. Umso mehr werden dann die Ausbreitungseigenschaften des Schalls jenen des Lichtes ähnlich (Schall-Optik).

Bei Metallen können unter anderen folgende Vorgänge an der materialbedingten Intensitätsverminderung beteiligt sein: 1. Innere Reibung; 2. Wärmeleitung; 3. Elastische Hysterese; 4. Streuung; 5. Streureflexion. Die elastische Hysterese tritt infolge der Phasenverschiebung zwischen Druck und Amplitude in der Schallwelle auf. Das Druck-Spannungsdiagramm liefert daher beim Durchlaufen eines Zyklus eine Hysteresis-Schleife, deren Fläche ein Maß für die Verluste darstellt. Im allgemeinen überlagern sich die einzelnen Abschwächungsprozesse, zudem sind sie stark frequenzabhängig, so daß es meist schwierig ist, die einzelnen Anteile voneinander zu trennen. Aufschlußreich sind die Messungen mit verschiedenen Wellenarten (Longitudinal- und Transversalwellen) und vor allem mit verschiedenen Frequenzen. Bei Metallen zeigt sich im allgemeinen im unteren Frequenzbereich zunächst eine Proportionalität des α mit der Frequenz. Diese Tatsache wird durch die elastische Hysterese erklärt; da jeder durchlaufene Zyklus einen bestimmten Energiebetrag verzehrt, muß dieser Effekt frequenzproportional sein. Wenn man aber zu höheren Frequenzen übergeht, so treten Abweichungen von der Linearität auf. Es stellen sich dann Effekte ein, wie sie aus der Optik als Rayleigh-Streuung bekannt sind. In der Optik wie in der Akustik ist diese Streuung eine Funktion der 4. Potenz der Frequenz. Solange die Ultraschallwellenlänge größer als etwa der dreifache Durchmesser der Körner des Gefüges bleibt, liegt noch Rayleigh-Streuung vor. Wenn aber die Wellenlänge kleiner als ein Drittel der Korngröße wird, dann tritt ein neuer Effekt auf, nämlich die sogenannte Diffusion oder Streureflexion. Die Körner wirken für die Schallwellen bereits schon wie ein Spiegel. Reflexion tritt ganz allgemein dann auf, wenn der reflektierende Gegenstand relativ glatt, das heißt groß im Vergleich zur Wellenlänge ist. Infolge der starken Abhängigkeit der einzelnen Effekte von der Korngröße werden sie sich je nach der Beschaffenheit des Materials bei ganz verschiedenen Frequenzbereichen einstellen. Daraus ergibt sich aber andererseits die Möglichkeit, auf Grund der Messung der Absorption als Funktion der Frequenz Auskunft über die Korngrößen zu erteilen. Die Streuung ist sehr stark abhängig von der elastischen Anisotropie. Daher zeigen Körper, die praktisch keine elastische Anisotropie besitzen, auch sehr geringe Streuung. Solche Stoffe sind zum Beispiel Glas, Wolfram, geschmolzener Quarz.

Messung der Absorption

Nach der oben angeführten Formel läßt sich der Absorptions-Koeffizient α aus dem Verhältnis der Intensitäten $I_0 : I_x$ berechnen. Aus praktischen Erwägungen wird zur Angabe der Abschwächung oft nicht das Intensitätsverhältnis selbst, sondern der zehnfache dekadische Logarithmus dieses Verhältnisses angegeben. Die so definierte Größe liefert die Anzahl der Dezibel. Statt des Intensitätsverhältnisses kann auch das Amplituden- oder Druckverhältnis zur Charakterisierung der Abschwächung benutzt werden. Gerne gibt man den natürlichen

Logarithmus dieser Verhältnisse an und nennt diese Größe die Anzahl der Neper. Weil die Intensität proportional dem Quadrat des Druckes beziehungsweise der Amplitude ist, besteht zwischen der Neper- und der Dezibel-Zahl der konstante Umrechnungsfaktor von 8,61. Das Intensitätsbeziehungsweise Druckverhältnis ändert sich, wenn man den Abstand der Meßstellen verändert. Es muß daher bei Meßwerten der Abschwächung immer hinzugefügt werden, in welchem Abstand in der Ausbreitungsrichtung diese beiden Werte erhalten wurden (zum Beispiel: Dezibel/cm; oder etwa Neper/m).

Absorptionsmessungen erweisen sich wesentlich schwieriger als Schallgeschwindigkeitsbestimmungen, die sich durch große Einfachheit und hohe Genauigkeit auszeichnen. Die wichtigste Ultraschall-Absorptions-Meßmethode geht vom Impuls-Echo-Verfahren aus. Es wird jedoch der bereits einmal an der Rückseite reflektierte Anfangsimpuls an der Vorderseite, also beim Schwinger 1, zurückreflektiert. Er durchläuft das Probestück zum zweitenmal, liefert bei seiner Rückkehr zu 1 wieder ein Signal am Schirm, durchläuft die Probe ein drittesmal usw. Durch diese Mehrfachechos entsteht auf dem Oszillographen eine Impulsfolge, bei der die Impulshöhen — streng theoretisch — nach einer e-Potenz (siehe Formel) abnehmen müssen. Demgegenüber stellt man aber manchmal bei stabförmigen Probestücken starke Abweichungen von dieser Idealkurve fest. Die an der Stabstirnfläche eintretenden Ultraschall-Impulse durchlaufen den Stab nicht scharf gebündelt, sondern es werden manche Strahlen zur Randfläche gelangen und an ihr wieder in den Stab hineinreflektiert werden. Man sieht sofort, daß ein solcher Strahl, der diesen Umweg beschrieben hat, eine andere Laufzeit aufweist. Die einzelnen Wellen werden sich überlagern und dadurch kann sich ergeben, daß ein späteres Echo ein höheres Signal auf dem Schirm liefert. Durch geeignete Größe und Montage des Ultraschallgebers auf der Stabstirnfläche, vor allem durch hinreichend große Platten, kann dieser Fehler vermieden werden. Dann läßt sich aus dem monotonen Abfall der Signal-Höhen des Schirmbildes die Abschwächung ermitteln.

Noch eine weitere Ursache für Fälschung der Meßergebnisse sei erwähnt: Der Schallkopf muß für die zuverlässige Schallübertragung einen innigen Kontakt mit der Probe haben. Wasser oder Öl und auch andere Flüssigkeiten sowie Fette dienen als Koppungs-Substanz. An ihr erfolgt bei Mehrfachechos eine unvollständige Reflexion. Der Reflexionskoeffizient ist unter anderen eine Funktion der Dicke dieser Schicht, der Frequenz des Impulses und der Konstruktion des Kopfes. Durch diese Reflexion tritt somit ein Energieverlust auf, der mit der Absorption gar nichts zu tun hat. Die gemessene Abschwächung ist das Ergebnis der Überlagerung der Reflexionsverluste und der Absorption beim Durchlaufen der Probe. Der Fehler ist vernachlässigbar bei Materialien mit sehr großer Absorption. Metalle sind aber nicht von dieser Eigenschaft. Man wählt daher verschieden lange Proben unter Beibehaltung der unveränderten Übertragungsbedingungen — zum Beispiel ein Stab von 50 cm Länge wird bei unveränderter

Ankopplung auf 30 cm abgesägt — und unter der Annahme, daß α an allen Probenstellen gleich bleibt.

Wie bei den Geschwindigkeitsmessungen erhält man auch bei Absorptionsmessungen durch Vergleichsverfahren hohe Genauigkeit. Gleichzeitig mit dem Ultraschallimpuls durch die Probe, durchläuft ein elektrischer Impuls einen kontinuierlich veränderlichen, geeichten elektrischen Abschwächer (z. B. einen frequenzunabhängigen Widerstand). Dieser wird so eingeregelt, daß der elektrische Impuls durch ihn dieselbe Abschwächung erfährt, wie der Ultraschall im Probestück. Zur exakten Kontrolle der Übereinstimmung läßt sich der elektrische Impuls mittels eines Verzögerungsgliedes so auf dem Oszillographenschirm verschieben, daß er genau an die Stelle des Ultraschall-Impulses fällt. Dieses Verfahren hat zwei Vorteile: a) Es ist keine Ausmessung der Impulshöhen (Signalwerte) auf dem Oszillographenschirm notwendig; die Abschwächung kann direkt am geeichten Widerstand abgelesen werden. b) Alle Fehler, die etwa durch die Verstärkung im Oszillographen entstehen können (Nichtlinearität usw.) fallen vollkommen weg, weil ein und derselbe Verstärker beide Impulse — den des Ultraschalls und den elektrischen — in gleicher Weise verstärkt.

Absorptionsmessung mittels Resonanzmethode

Bei der Geschwindigkeitsmessung wurde als zweite Möglichkeit die Resonanzmethode erwähnt. Sie läßt sich auch für die Absorptionsmessung benutzen. Bei kontinuierlicher Veränderung der Erregerfrequenz des Stabes wird zu jeder Frequenz die zugehörige Stab-Amplitude aufgetragen. Aus der so erhaltenen Resonanzkurve kann direkt der Abstand jener zwei Frequenzen entnommen werden, für die die Amplitude auf den 0,7-fachen Betrag des Resonanzwertes gesunken ist. Diese Frequenzdifferenz und die Resonanzfrequenz bestimmen die inneren Verluste im schwingenden Stab (Material-Dämpfung). Mit einer solchen Methode kann man nur schwer die Abhängigkeit der Verluste von der Frequenz bestimmen (Verwendung verschieden langer Stäbe).

Fehlerortung

Die meistverwendeten Ultraschall-Fehler-Ortungsgeräte benutzen das Impuls-Echo-Verfahren, wie es bei der Geschwindigkeitsmessung beschrieben wurde. Befindet sich im Prüfling eine Fehlerstelle, z. B. ein Luftraum, dann wird der Ultraschall-Impuls an diesem reflektiert, er kann gar nicht bis zu der Rückwand gelangen. Daher ist seine Laufzeit kürzer als jene des Rückwandechos. Die am Oszillograph ablesbare Laufzeit gibt somit Auskunft über die Lage des Fehlers im Prüfling. So elegant und einfach das Prinzip ist, so problemvoll ist auch heute noch häufig die praktische Fehlersuche und Schirmbild-Deutung beim Impuls-Echo-Gerät. Die Impuls-Frequenz, der Strahldurchmesser, die Intensität, die Lage der Störstelle in bezug auf den Schallgeber wirken unter anderen neben der Gestalt des Prüflings maßgeblich bei der Anwendung des Verfahrens mit.

Statt des Impuls-Echo-Verfahrens kann man auch eine Durchschallung vornehmen. Die Impulse werden dann an der Rückseite des Prüflings von einem getrennten Empfänger aufgenommen (Abb. 8). Manchmal werden bei derartigen Messungen das Prüfstück sowie Schallgeber und Empfänger in Flüssigkeit eingetaucht, um so eine zuverlässige Übertragung der Ultraschall-Impulse zu gewährleisten. Der Nachteil der Durchschallung: An der Vorder- und auch an der Rückseite des Prüfstückes muß eine Schallübertragung erfolgen, ein getrennter Empfänger-Schwinger ist erforderlich und trotzdem stellt man nur fest, daß ein Fehler vorhanden ist, nicht aber, wo er in der Impulsausbreitungsrichtung liegt.

In dem Bestreben der direkten Sichtbarmachung des Prüfkörper durchsetzenden Schallfeldes konnte durch den elektronisch arbeitenden akustisch-optischen Bildwandler ein wesentlicher Fortschritt erzielt werden. Er arbeitet nach folgendem Prinzip: Fällt auf eine Quarzscheibe, die in der eingangs erwähnten Form aus dem Kristall herausgeschnitten ist, ein Ultraschallstrahl senkrecht ein, dann entsteht an jeder Oberflächenstelle eine dem wirkenden Druck proportionale Ladung. Die Quarzplatte zeigt daher eine der Druckverteilung kongruente Ladungsverteilung. Ähnlich wie in der Fernsehtechnik wird dieses „Ladungsrelief“ von einem Elektronenstrahl abgetastet und auf dem Schirm einer Fernschröhre angezeigt. Intensitätsunterschiede im Schallstrahl — zum Beispiel durch Fehl-Stellen im Prüfling entstanden — erscheinen als Helligkeitsunterschiede auf dem Schirm.

Ganz neue Ausblicke in der Zusammenwirkung von Ultraschallphysik und Metallkunde ergeben sich durch die Untersuchung der Schallausbreitung in Metallen bei tiefsten Temperaturen. In einer geeigneten Kühlvorrichtung — z. B. ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Helium — befindet sich das einige Zentimeter lange metallische Prüfstück. Es besitzt eine Temperatur, die nahe der Übergangs-(Sprung-)Temperatur in den supraleitenden Zustand ist (wenige Grad Kelvin). Man mißt mit Hilfe eines Echo-Impuls-Gerätes die Schallabsorption nach der oben beschriebenen Methode. Dabei stellt man etwas ganz Neues fest: Bei diesen tiefen Temperaturen entsteht durch die freien Elektronen im Metall ein neuer Absorptions-Typ: Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist hier sehr viel größer als bei Zimmertemperatur und dadurch sind die Elektronen fähig, der Schallwelle, die durch das Gitter hindurchgeht, Energie zu entziehen und sie nicht gleich wieder zurückzugeben. Dieser „Elektronen-Absorptionsprozeß“ verschwindet im supraleitenden Zustand des Metalls vollständig.

Vor mehr als hundert Jahren hat Stokes eine Gleichung für die Schallabsorption auf Grund der inneren Reibung eines Stoffes aufgestellt. Die Anwendung jener Formel von Stokes auf das Elektronengas im Metall liefert ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Absorptionswerten.

Wirkt bei diesen Messungen ein Magnetfeld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Schalls, dann wird für eine vorgegebene Feldstärke die Absorption bei einer bestimmten Frequenz ein Maximum. Es besteht

dann ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Durchmesser der Kreisbahn der Elektronen (entstanden durch die Wirkung des Magnetfeldes) und der Wellenlänge des Schalls. Aus solchen Messungen

des Schalls kann man unter anderen die Zahl der freien Elektronen, die pro Volumeneinheit im Metall zur Verfügung stehen, sowie die Größe des Impulses der Elektronen berechnen.

Zusammenfassung

Die für die Metallurgie wichtigsten Ultraschall-Herstellungsverfahren beruhen auf dem magnetostruktiven beziehungsweise piezoelektrischen Effekt. (Hörfrequenz bis mehrere hundert Megahertz.)

Ultraschall hoher Intensität wird zur Beschallung von Metallschmelzen und Festkörpern benutzt, um erwünschte Materialeigenschaften zu erzielen. (Kornverfeinerung; Dispersion; hohe Magnetisierung; reine Oberfläche beim Weichmetall-Löten.) In steigendem Maße wird Ultraschall zur Prüfung von Materialeigenschaften vor allem durch die Messung von Geschwindigkeit und Absorption bei verschiedenen Fre-

quenzen verwendet. (Elastische Größen; Verlustprozesse im Metall.) Auch bei der Auffindung von Materialfehlern leistet Ultraschall wertvolle Hilfe. Am häufigsten wird das Impuls-Echo-Verfahren angewendet; erfreuliche Erfolge konnten durch elektronisch arbeitende Ultraschall-Bildwandler erzielt werden.

Von großer Bedeutung für das physikalische Grundgeschehen in Metallen sind die in jüngster Zeit ausgeführten Untersuchungen über die Ultraschallausbreitung in Metallen bei tiefen Temperaturen. (Supraleitung.)

Summary

The most important processes for the creation of ultrasonics for metallurgical purposes are based upon the magneto-strictive and piezo-electric effects (frequency of sound up to several hundred megacycles per second).

Ultrasonics of high intensity are used for influencing fluid solutions and solid bodies, in order to obtain desired material characteristics (grain refinement; dispersion; high magnetization; pure surface when soldering). Ultrasonics are moreover used in increasing measure for the examination of the proper-

ties in materials, in particular by measuring of speed and absorption at varying frequencies (elastic values; processes of losses in metals). Ultrasonics are also a valuable help for finding defects in material. The impuls-echoprinciple is used most frequently, and the most gratifying results were obtained by electronically operated acoustic image convertors.

The investigation conducted recently with regard to distribution of ultrasonics in metals at very low temperatures (supraconductivity) are of high importance to physical fundamental processes in metals.

Résumé

Les procédés de préparation de la ultra-son les plus importants dans la métallurgie basent sur l'effet magnétostrictif et piézoélectrique (Fréquence acoustique jusqu'à plusieurs centaines de Méga-Hertz). L'ultra-son d'une intensité élevée s'utilise pour obtenir des propriétés de matériaux désirées des métaux en fusion et des corps solides (Amélioration des grains; dispersion; magnétisation élevée, surface pure au soudage des métaux doux.) L'utilisation de l'ultra-son pour examiner les propriétés de matériaux et particulièrement par le mesurage de la vitesse et de l'absorption à des fréquences différentes

s'étend de plus en plus (Des grandeurs élastiques; processus des pertes dans le métal). L'ultra-son permet également de déterminer et de trouver des défauts de matériaux et de cette manière rend des services précieux. Le procédé d'impulsion d'écho est utilisé le plus souvent; on pouvait obtenir des résultats excellents à l'aide des transformateurs d'images d'ultra-son effectués par des électrons.

Les recherches récentes sur l'extension de l'ultra-son dans les métaux à des températures basses constituent une grande importance sur le comportement physique des métaux.

Literaturverzeichnis

1. Bergmann, L., „Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik“. 6. Aufl., Hirzel, Zürich 1954.
2. Hueter, T. F. und R. H. Bolt, „Somics“. Techniques for the Use of Sound and Ultrasound in Engineering and Science. John Wiley & Sons, New York 1955.
3. Herforth, L., und H. Winter, „Ultraschall“, Grundlagen, Anwendungen. Teubner, Leipzig 1958.
4. Lindsay, R. B., „Mechanical Radiation“, McGraw-Hill 1960.
5. Mason, W. P., „Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics“. D. van Nostrand, New York 1950.
6. Mason, W. P., „Physical Acoustics and the Properties of Solids“. D. van Nostrand, New York 1958.
7. Richardson, E. G., „Technical Aspects of Sound“. Volume II, Elsevier Publ. Comp. 1957.

Über die Umwandlungsvorgänge in festen Körpern, im besonderen über die Martensitbildung

Von R. Mitsche, Leoben

(Beitrag zur Frage der isothermen Martensitbildung.)

(Fundamentals of the isothermal formation of martensite.)

(Aperçu à la question de la formation isothermique du martensite.)

Von einem Umwandlungsvorgang kann man ganz allgemein grundsätzlich erst dann sprechen, wenn ein bestimmter Teil des sich umwandelnden Stoffes in eine andere Erscheinungsform übergegangen ist. Praktisch wird man erst dann vom Beginn einer Umwandlung sprechen können, wenn das entstandene Umwandlungsprodukt in solcher Menge vorhanden ist, daß es irgendwie direkt oder indirekt nachgewiesen werden kann. Für die grundsätzliche Betrachtungsweise ist es vollkommen gleichgültig, wie groß diese nachweisbare Menge ist.

Der Zeitpunkt, in welchem eine bestimmte Umwandlung beginnt, hängt jeweils von sehr vielen Umständen ab. Die Kenntnis dieses Zeitpunktes ist für die gesamte „Umwandlungstechnologie“ von großer Bedeutung. Grundsätzlich genügt es aber wieder, die banale Tatsache festzuhalten, daß jede Umwandlung irgend einmal beginnt. In dieser Aussage ist natürlich implizit auch der Fall enthalten, daß bei einer Umwandlung von A nach B der Ausgangszustand nicht mehr reines A ist, sondern in diesem Zustand B schon als solches oder in irgendeiner Vorstufe enthalten ist. Es ist dann nur eine Sache der Übereinkunft, was man als Zeitpunkt des Beginnes ansieht.

Es ist grundsätzlich auch ganz gleichgültig, welche energetischen Verhältnisse vorliegen müssen, damit es zum Einsetzen der Umwandlung kommt, es spielt auch keine Rolle, welche Art keimbildender oder sonst umwandlungserleichternder Umstände vorliegen.

Aus dieser Überlegung heraus muß jede Darstellung, welche Umwandlungsvorgänge beschreibt, die in Abb. 1 gezeigte Grundform haben. Die Frage,



Abb. 1

Grundform aller A → B Umwandlungsschaubilder

ob die Umwandlung bis zum Ende verläuft, also der Zustand des reinen B überhaupt erreicht wird, ist grundsätzlich wieder belanglos. Von diesen Gedankengängen ausgehend, hat der Verfasser vor längerer Zeit (1) für die Umwandlungsvorgänge in Eisenbasislegierungen mit mehreren Umwandlungsstufen ein allgemeines isothermes Umwandlungsschaubild vorgeschlagen, das in Abb. 2 wiedergegeben ist.

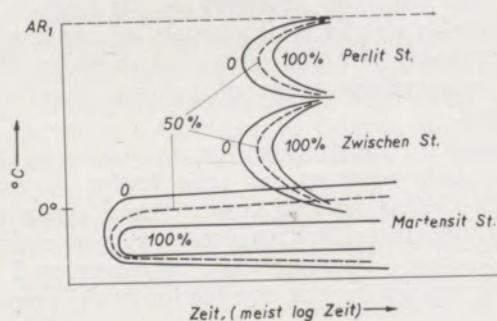


Abb. 2

Vollständiges Umwandlungsschaubild eines Stahles mit allen drei Umwandlungen (R. Mitsche, 1951)

Diese Abbildung entspricht zunächst für jede der drei Umwandlungsstufen der Grundform nach Abb. 1. Der schematische Verlauf der Kurven des Beginns und des Endes der Austenitumwandlung in der Perlit- und Zwischenstufe ist auch der experimentell vielfach festgelegten Form angepaßt. Ebenso trägt der Kurvenverlauf in der Martensitstufe diesen Verhältnissen Rechnung, da die Neigung der sehr flach gestreckten Kurve des Beginns der Martensitbildung zur Zeitachse sehr klein angenommen ist. Allerdings liegt in dieser, wenn auch sehr kleinen Neigung der entscheidende Unterschied zur damaligen allgemeinen Auffassung über die Martensitbildung in Stählen. Diese Neigung beinhaltet grundsätzlich die Aussage, daß eine isotherme Martensitbildung möglich ist.

In der Zwischenzeit sind nun mehrere Arbeiten bekannt geworden, in welchen eine isotherme Martensitbildung experimentell nachgewiesen wurde. Zu-

sammenfassende Darstellungen darüber finden sich bei E. Houdremont (2) und im Bericht Nr. 18 des Institute of Metals, London (3).

Die isotherme Martensitbildung wurde in deutlichem Ausmaß bisher nur an höher legierten, meist chromhaltigen Stählen, sowie anderen hochlegierten Eisenwerkstoffen, wie Fe-Ni- und Fe-Ni-Mn-Legierungen, sämtliche mit niedrig liegendem Beginn der Martensitbildung, gefunden.

Houdremont (2) weist (S. 158) ausdrücklich darauf hin, daß auch bei unlegierten Kohlenstoffstählen beim isothermen Halten gewisse, wenn auch sehr kleine Mengen von isothermen Martensit gebildet werden können.

Offen ist einstweilen noch die Frage, ob die Bildung des isothermen Martensites durch das Entstehen neuer Nadeln bzw. Platten erfolgt, oder ob schon vorhandene Martensitbereiche weiter wachsen. Im allgemeinen (2) wird die Ansicht vertreten, daß es sich um die Neubildung von Martensit im Restaustenit handelt. Der Verfasser konnte aber mehrfach zeigen (4) (5), daß ein Wachsen von vorhandenen Martensitbereichen möglich ist. Ausführliche Untersuchungen wurden von M. Krön (6), Diplomarbeit, Leoben 1956, durchgeführt. Die Einzeluntersuchungen dieses Wachstumsvorganges werden im Augenblick gemeinsam mit J. Blaha mit Hilfe elektronenmikroskopischer Verfahren untersucht.

Ganz gleichgültig, welcher Mechanismus für die Bildung des isothermen Martensites gefunden wird, man muß mindestens zwei verschiedene Arten als möglich ansehen, die isotherme Martensitbildung als solche ist experimentell ausreichend gesichert.

Das Ausmaß und die Art dieser Gefügeumwandlung wird nach den bisherigen Untersuchungen ganz besonders stark vom Legierungstyp beeinflusst. Es ist daher naheliegend, die isotherme Martensitbildung in Abhängigkeit von der Legierung darzustellen, wobei natürlich eine Reihe ebenfalls wichtiger Faktoren wie Homogenität des Ausgangszustandes, Keimwirkung usw. jeweils als gegeben anzunehmen sind. Ein solcher Vorschlag wird in Abb. 3 gemacht.

Auf der schrägen Legierungsachse sind drei charakteristische Typen von Eisenbasislegierungen herausgegriffen. Ganz links sind die unlegierten oder nieder legierten Stähle (oder sonstige Eisenwerkstoffe), in der Mitte höher legierte Stähle und ganz rechts die höchst legierte Gruppe angeordnet. Für jede Gruppe ist ein isothermes Umwandlungsschaubild gezeichnet. Z_0 ist jene kleinste Zeitdauer, welche verstreichen muß, bis auch bei den am schnellsten sich umwandelnden Legierungen die erste Umwandlung einsetzt. Z_1 ist die kleinste Zeit, welche man praktisch überhaupt versuchsmäßig erfassen kann.

Läßt man den jeweils links liegenden Teil der Umwandlungsschaubilder mit Zeiten, welche kleiner als Z_1 sind, weg, dann erhält man für die unlegierten Stähle schon fast das normale isotherme Umwandlungsschaubild. Je kleiner die Neigung der Kurve des Beginns der isothermen Martensitbildung zur Zeitachse wird, um so stärker wird diese Annäherung. Das übliche isotherme Umwandlungsschaubild unlegierter und nieder legierter Stähle mit dem Martensitpunkt bei konstanter Temperatur ergibt sich dann als Grenzfall, bei dem es sehr langer Zeiten bedarf, bis überhaupt merkliche Mengen von isothermen Martensit gebildet werden.

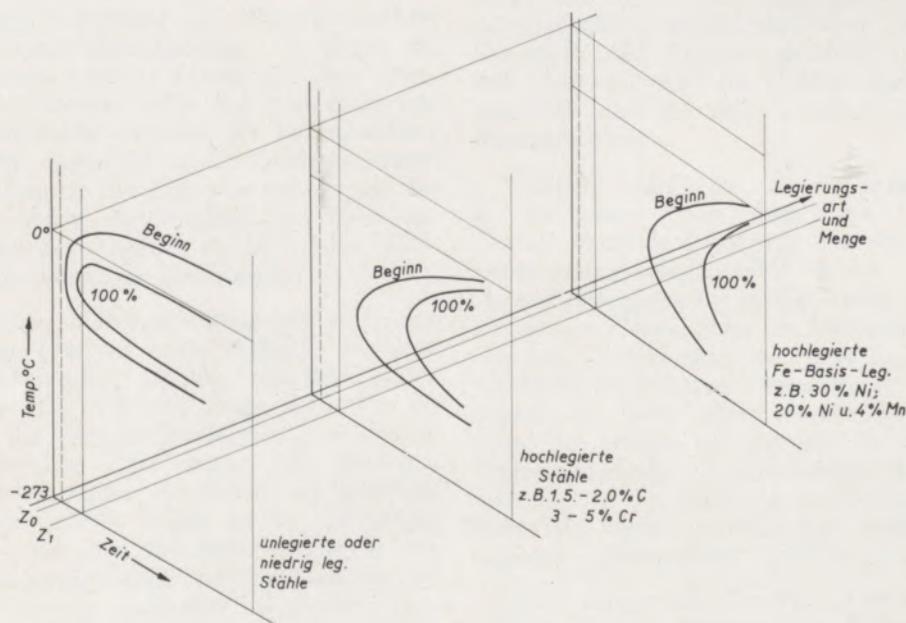


Abb. 3

Schema der Abhängigkeit der isothermen Martensitbildung vom Legierungsgehalt von Fe-Basis-Legierungen

Zusammenfassung

Die grundsätzlichen und praktischen Verhältnisse bei der isothermen Martensitbildung werden besprochen und in einem zusammenfassenden Schaubild dargestellt.

Summary

The conditions of isothermal formation of martensite are dealt with and condensed in a graph.

Résumé

Les conditions de la formation isothermique du martensite deviennent considérées et démontrées sous forme d'une diagramme.

Literaturverzeichnis

1. Mitsche, R., Berg- u. Hüttenm. Monatshefte, Jahrgang 96 (1951), Heft 2, S. 1—4.
Dortselbst: E. Houdremont, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 21 (1950), S. 413—422.
F. C. Thompson, und M. D. Jepson, J. Iron and Steel Inst., Bd. 23 (1950), S. 462—466.
F. Wever und H. Lange, Mitt. d. K.-W.-I. f. Eisenforsch. 14 (1932), S. 71—89.
W. Stuhlmann, Härtereitechn. Mitt. 4 (1949), S. 14—26.
M. Cohen und M. Gordon, Iron Age 157 (1946), Nr. 13, S. 55—62.
2. Houdremont, E., Handbuch d. Sonderstahlkunde, 3. Aufl., 1956, 1. Band, S. 154—164.
Dortselbst: E. S. Machlin, u. M. Cohen, J. Metals, Bd. 3 (1951), S. 746—754; Bd. 4 (1952), S. 489—500.
Das Gupta, S. C., u. B. S. Lement, J. Metals, Bd. 3 (1951), S. 727—731; Bd. 5 (1953), S. 530—536.
J. Philibert, u. C. Crussard, C. R., Acad. Sci., Paris, Bd. 239 (1954), S. 1493—1495, J. Iron Steel Inst., Bd. 180 (1955), S. 39—50.
G. V. Kurdjumow und O. P. Maksimowa, Doklady Akad. Nauk, Bd. 61 (1948), S. 83—86; Bd. 73 (1950), S. 95—98.
- R. E. Cech, u. J. H. Hollomon, J. Metals, Bd. 5 (1953), S. 685—689.
C. H. Shih, B. L. Averbach u. M. Cohen, J. Metals, Bd. 7 (1955), S. 183—187.
3. Inst. of Metals, Rep. Nr. 18 (1956).
Dortselbst: 1638. B. A. Bilby and J. W. Christian, Martensitic Transformations, S. 121—172.
1639. M. A. Jaswon, The Nucleation Problem in Martensite, S. 173—186.
1640. Larry Kaufman and Prof. Morris Cohen, Homogeneous versus Heterogeneous Nucleation in the Martensitic Transformation, S. 187—192.
1641. T. L. Richards and W. T. Roberts, Crystal Geometry of the Austenite-Martensite Transformation, S. 193—208.
1647. S. G. Glover and T. B. Smith, The Stabilization of Austenite, S. 265—276.
4. Mitsche, R., Radex-Rundschau 1956, H. 4/5, S. 197—199.
5. Mitsche, R., Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 28 (1957) H. 1, S. 53—55.
6. Krön, M., Dipl.-Arbeit, Leoben 1956.
Dortselbst noch: A. L. Belinskij, DAN UdSSR 1956, Bd. 110, Nr. 4, S. 556—558.

Zur Frage der isothermischen Austenitumwandlung bei Temperaturen unterhalb von Ms

Von O. S c h a a b e r, Institut für Härtereitechnik, Bremen

(Bereits im Anschluß an einen Bericht der Herren Kroneis, Gattringer, Ebner und Krainer über isothermische Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubilder gebräuchlicher Werkzeugstähle (1) vor dem Werkstoffausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute entstand 1952 eine lebhafte Diskussion über die Vorgänge bei isothermischer Umwandlung unterhalb von Ms; da diese Frage nicht nur von theoretischer, sondern auch von praktischer Bedeutung ist, werden die auf einer Sitzung des Unterausschusses für Wärmebehandlung des VDEh im Jahre 1953 gemachten, bisher unveröffentlichten Ausführungen als Diskussionsbeitrag zu dem Vortrag von R. Mitsche „Über die Umwandlungsvorgänge in festen Körpern, im besonderen über die Martensitbildung“ im folgenden unverändert wiedergegeben.)

(The report of Kroneis, Gattringer, Ebner and Krainer on isothermic time-temperature diagrams of customary tool steels before the committee for materials of the "Verein Deutscher Eisenhüttenleute" back in 1952 gave already at this time cause for an extensive discussion of the processes of isothermic transformation below Ms (iron-carbon system); since this problem is not only of theoretical but also of practical importance, the author reproduces in the following without any change the hitherto unpublished elaborations made at a meeting of the sub-committee of the "Verein Deutscher Eisenhüttenleute" in order to offer a contribution to the lecture held by R. Mitsche on "The Processes of Transformation in Solid Bodies, in particular the Formation of Martensite".)

(Le rapport des messieurs Kroneis, Gattringer, Ebner et Krainer concernant les diagrammes des transformations temps-température des aciers à outils usuels devant la commission des matières de l'Union Deutscher Eisenhüttenleute en 1952, fut déjà suivi d'une vive discussion sur les processus de la transformation isotherme au-dessous de Ms (système fer-carbone); comme ce problème est d'une importance non seulement théorique mais aussi pratique, l'auteur, pour contribuer à la discussion sur la conférence de R. Mitsche sur "le processus de transformation dans les corps solides particulièrement sur la formation de martensite" reproduit dans la présente étude tous les exposés complets (pas encore publiés jusqu'à présent) faits en 1953 lors d'une séance du subcomité pour le traitement thermique du Verein Deutscher Eisenhüttenleute.)

Das Problem, wie die Vorgänge bei der isothermischen Austenitumwandlung ablaufen, sobald die Halte-temperatur unterhalb der Ms-Temperatur liegt, interessiert den Theoretiker besonders auch deshalb, weil damit automatisch, wenn auch indirekt, die Frage nach der Natur der Martensitbildung gestellt wird. Die praktische Bedeutung dieses Fragenkomplexes ist unter anderem durch die Warmbadhärtung gegeben. Entgegen der ursprünglichen Idee dieses Verfahrens, nämlich auf eine oberhalb des Martensitpunktes liegende Temperatur abzuschrecken, bei dieser bis zum Temperatúrausgleich zu halten und dann langsam abkühlen zu lassen, wobei die Härtesteigerung durch Martensitbildung während der Luftabkühlung stattfinden sollte, liegen die in der Praxis benützten Warmbadtemperaturen fast immer unterhalb von Ms (2). Das ergibt sofort ein Vergleich der Warmbadtemperaturen mit den Angaben für Ms in den ZTU-Schaubildern oder sonstigen Unterlagen.

In der Frage der Martensitbildung gab es in den Jahren 1930 bis 1940 so etwas ähnliches wie eine europäische, insbesondere deutsche, und eine amerikanische Schule. Die kritische Frage war, wie Sie alle wissen: ist die Martensitbildung ein grundsätzlich athermischer Vorgang oder kann sich Martensit ebenso isothermisch bilden wie Zwischenstufengefüge oder Perlit? Die Gründe, welche zu der Auffassung führen, daß es sich bei der Martensitbildung um einen Umklappvorgang handle, der praktisch nur bei Temperaturverringerung, nicht aber bei gleichbleibender Temperatur ablaufen kann, sind bisher so häufig dargestellt worden, daß auf ihre Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet werden kann. Im Gegensatz hierzu lehrte die auf die ersten Arbeiten von Davenport

und Bain (3) zurückgehende amerikanische Schule, daß der Martensit ein isothermisches Umwandlungsprodukt des unterkühlten Austenits ist.

Dementsprechend waren auch die Darstellungen der Martensitstufe in den Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubildern der damaligen Zeit (S-Kurve!). Erst die Arbeit von Greninger und Troiano (4) brachte auch hier einen Umschwung. Unter Benützung einer älteren, auf Hanemann und Wiester (5) zurückgehenden metallographischen Methode, kamen Greninger und Troiano ebenfalls zu dem Schluß, daß sich während des Haltens auf Temperaturen unterhalb von Ms kein weiterer „isothermischer“ Martensit bildet.

Vielleicht darf an dieser Stelle eine Kritik an dem heute unter dem Namen Greninger und Troiano-Methode bekannten Verfahren der Martensitbestimmung eingeschaltet werden. Wie Elmendorf (6) und Jellinghaus (7) gezeigt haben, wirkt eine vorangehende Umwandlung im Martensitgebiet, die sogenannte „Ankeimung“, auf eine Zwischenstufenumwandlung bei höheren Temperaturen stark beschleunigend. Es wäre einer eingehenden Untersuchung wert, zu prüfen, ob bei der in der Greninger-Troiano-Methode vorgeschriebenen kurzzeitigen Erwärmung auf Temperaturen im Bereich der Zwischenstufe eine durch „Ankeimung“ beschleunigte Zwischenstufenumwandlung vermieden werden kann.

Mit Greninger und Troiano schien rein experimentell die Frage zugunsten der Auffassung, daß die Martensitbildung nicht zeitabhängig ist, entschieden zu sein (wenn auch Villela in der Diskussion zu dem Vortrag von Greninger und Troiano Schliffbilder

zeigte, welche einen mit steigender Haltezeit wachsenden Martensitgehalt erkennen lassen.

Nun sind aber in der Zwischenzeit*) einige Ergebnisse veröffentlicht worden, welche die ganze Frage wieder von vorne aufrollen. Kurdjumow und Maksimowa (8) (9) fanden bei einem 0,6 C, 6 0/0 Mn-Stahl bei tiefen Temperaturen ebenso eine isotherme Martensitbildung wie in einer 24 0/0 Ni-3,5 0/0 Mn-Legierung. Kulin und Cohen (10) gelang es nicht, diese Ergebnisse zu reproduzieren, aber kurz darauf berichteten Das Gupta und Lement (11) und Kulin und Speich (12) über isothermische Bildung von Martensit in einem hoch-chromhaltigen Stahl und einer Cr-Ni-Legierung.

Allerdings war es auch diesen Autoren nicht gelungen, durch rasches Abschrecken die Martensitbildung während des Abkühlens ganz zu unterdrücken. Aber Cech und Hollomon (13) beobachteten eine rein isothermische Umwandlung zu Martensit in einer 23 0/0 Ni-, 3,7 0/0 Mn-Legierung bei Temperaturen zwischen - 79 und - 196 °C.

Averbach und Cohen (14) zeigten dilatometrisch, daß auch bei normalen Stählen die Austenitumwandlung nach dem Abschrecken bis auf Raumtemperatur nicht völlig aufhört, sondern daß sich vielmehr rund 5 0/0 Martensit bei Raumtemperatur isothermisch bilden kann.

*) 1953!

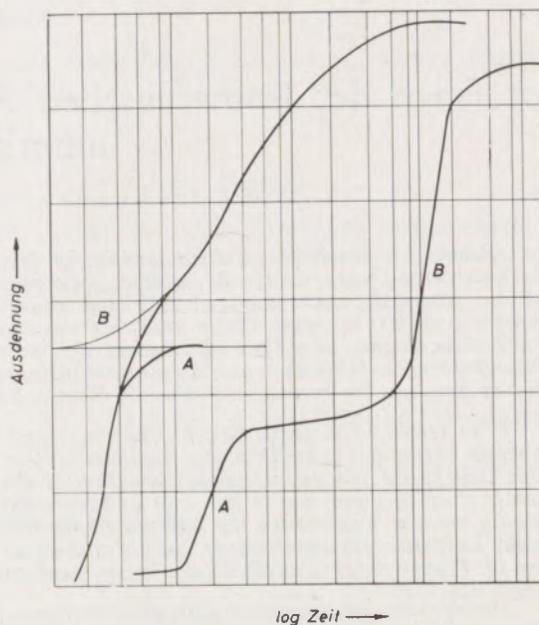


Abb. 1

Beispiele zweier gleichzeitiger bzw. aufeinanderfolgender Umwandlungen. I 1267, 245 °C, r 42 MnV7, 650 °C; nach (15)

Bei früheren eigenen Untersuchungen (15) war beobachtet worden, daß man dilatometrisch bei isothermischer Umwandlung unterhalb von Ms bei einem

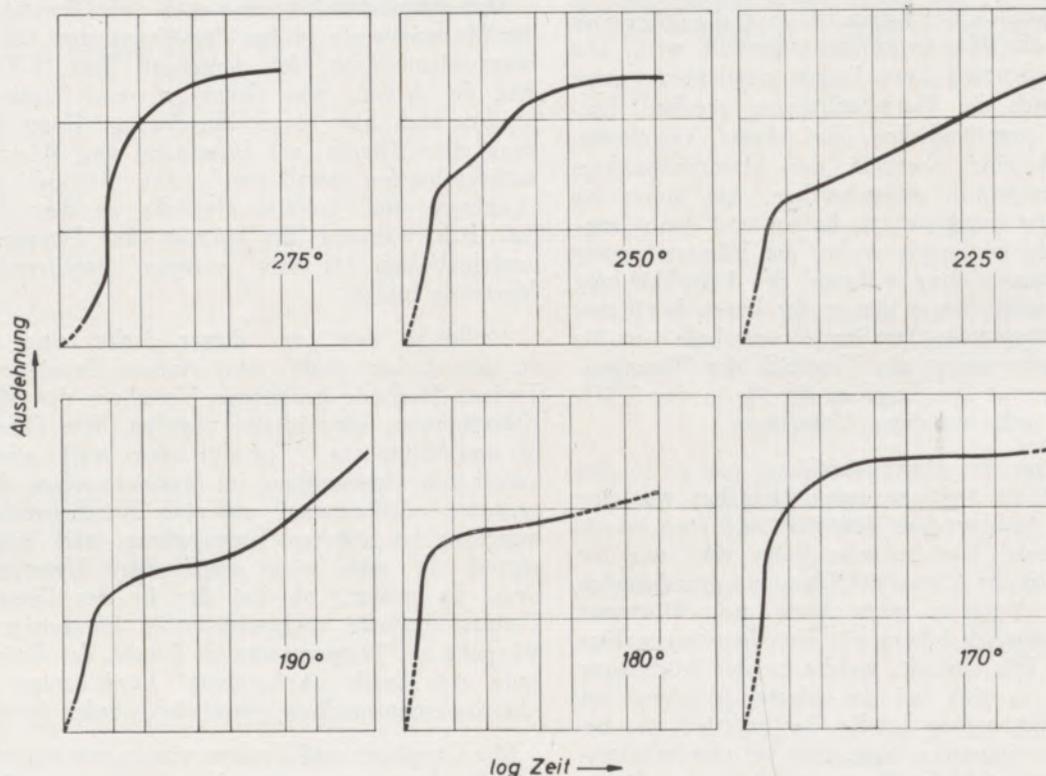


Abb. 2

Schematischer Verlauf der Dilatometerkurven bei isothermischer Umwandlung eines Kugellagerstahls nach (15)

Mn-V-Vergütungsstahl und bei Kugellagerstahl komplexe Kurven beobachten kann, welche sich in zwei einfache Kurven zerlegen lassen. Ein schematisches Bild wie sich die Umwandlung mit sinkender Temperatur ändert, war damals auf Grund der Ergebnisse entworfen worden (Abb. 1 und 2).

Dieses Auftreten einer zweiten Umwandlung scheint für die ganze Frage der Martensitbildung von großem Interesse zu sein. Die Veränderung der Kurvenform wird aus der Abb. 3 deutlich. Sie zeigt Umwandlungskurven eines von 860 °C auf die angegebenen Temperaturen abgeschreckten und bei diesen gehaltenen Hohlzylinders (60 mm lang, 10 mm i ϕ , 12 bis 14 mm a ϕ) aus Kugellagerstahl. Die beiden Kurven für 320 bis 250 °C entsprechen dem Augenschein nach einer einfachen Kurve, welche einem autokatalytischen Gesetz (16) folgt. Lediglich die 235 °C-Kurve zeigt an der mit einem Pfeil markierten Stelle eine kleine Andeutung einer Störung. Zeichnet man aber die 250 °C-Kurve in dem Austin-Rickett'schen Auswertungsnetz, dann findet man, daß sie sich nicht mehr durch eine Gerade darstellen läßt. Sie ist in Wirklichkeit eine aus zwei Kurven zusammengesetzte komplexe Kurve. Die Abb. 4 zeigt die Auflösung einer anderen bei 235 °C aufgenommenen Dilatometerkurve. In der Tabelle 1 sind für eine

Bemerkenswert ist besonders, daß bei 250 °C die neuauftretende, als erste bezeichnete Umwandlung, zur genau gleichen Zeit wie die Zwischenstufenumwandlung anfängt. Das stimmt mit der bei dem Mn-V-Stahl früher beobachteten Tendenz überein. Die Anfangszeiten liegen hier immerhin in der Größenordnung einiger Minuten, so daß eine einwandfreie Messung unabhängig von eventuellen Einflüssen eines noch nicht beendeten Temperatursausgleichs mit dem Bad gewährleistet erscheint.

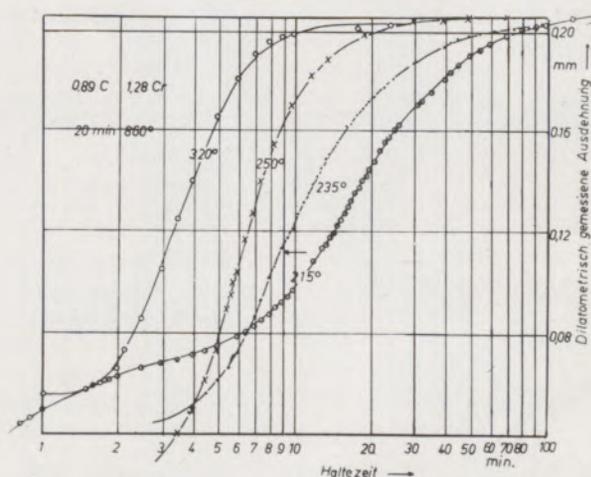


Abb. 3

Dilatometerkurven der isothermen Umwandlung eines Wälzlagerstahls mit 0,89 % C und 1,28 % Cr bei Temperaturen im Zwischenstufengebiet (320° und 250°), in der Nähe des Ms-Punktes (235°) und unterhalb von Ms (215°). Nach (15)

Tabelle 1

0,89 % C, 1,28 % Cr

Härte-temperatur °C	Halte-temperatur °C	n		
		erste Umwandlung	zweite Umwandlung	
860°	320°		3,5	
	260		3,5	
	250	5,8	3,5	
	235	3,2		2,7
		4,2		2,5
		4,2		2,9
		4,6		3,1
		3,9		2,6
	4,9		2,3	
215	n. b.		2,4	
110	2,0		n. b.	
840	240	n. b.	1,9	
	230	n. b.	1,8	

Reihe von solchen Kurven die Werte des Austin-Rickett-Exponenten n angegeben. (Je größer n ist, um so steiler der Kurvenverlauf.)

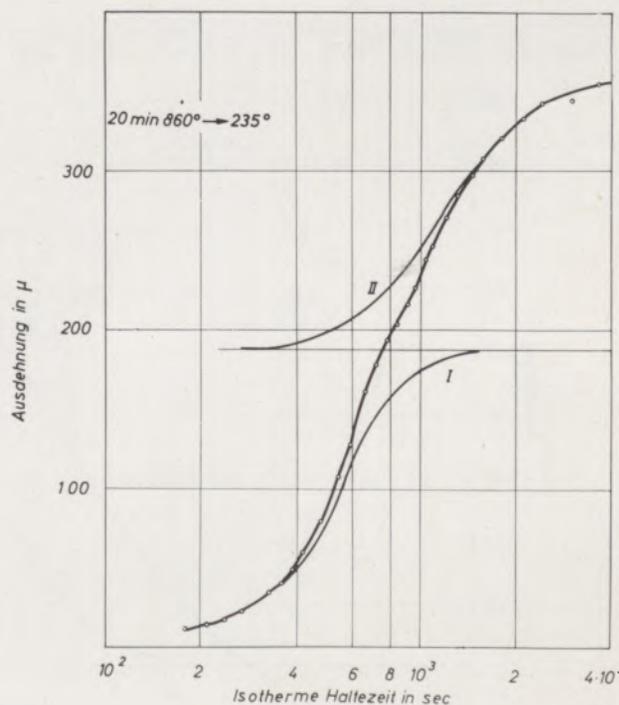


Abb. 4

Auflösung der Dilatometerkurven eines Wälzlagerstahls mit 0,89 % C und 1,28 % Cr in zwei Einzelumwandlungen

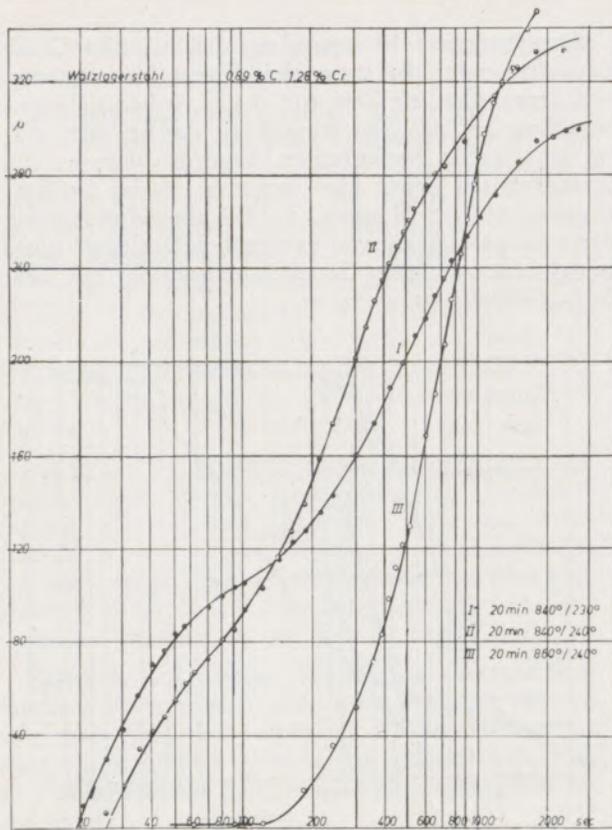


Abb. 5

Dilatometerkurven der isothermen Umwandlung eines Wälzlagerstahls mit 0,89% C und 1,28% Cr bei Temperaturen in unmittelbarer Nähe des Ms-Punktes und zwei verschiedenen Härtetemperaturen.

Bei tieferen Härtetemperaturen wird die neue Umwandlung begünstigt (Abb. 5). Während in Kurve III (860 °C) außer dem Wendepunkt keine weitere Andeutung einer zweiten Umwandlung vorhanden ist, zeigt die von der niedrigeren Härtetemperatur 840 °C abgeschreckte Probe II zwei bereits deutlich voneinander getrennte Umwandlungen. Es fällt hierbei auf, daß die zweite (Zwischenstufen-)Umwandlung flacher verläuft.

Bei noch tieferen Temperaturen (215 °C, Abb. 3) ist die Trennung der beiden Umwandlungen sehr deutlich: die neu aufgetretene Umwandlung fängt wesentlich früher an, die Zwischenstufenumwandlung wird weiter verzögert.

Durch sehr sorgfältige dilatometrische Messung gelang es, die erste Umwandlung praktisch ganz zu verfolgen. Die Abb. 6 zeigt zwei Beispiele solcher Messungen an denselben Hohlzylindern aus Kugellagerstahl mit zwei verschiedenen Analysen. In einem Diskussionsbeitrag zu Kroneis und Mitarbeiter (1) wurde bereits eine andere Kurve eines Vergütungsstahls mitgeteilt (Abb. 7). Diese letztere Kurve war durch Abschrecken einer DVM-Kerbschlagprobe in AS 140 plus Wasserzusatz erhalten worden. Wiester hat in der Diskussion zu [1] angedeutet, daß hier noch die Möglichkeit bestünde, daß der Temperaturausgleich bei Beginn des beobachteten Anstieges noch nicht ganz beendet gewesen sein könnte. Der Dilatometerausschlag zu Beginn wäre daher unter Umständen noch durch eine oberhalb der Badtemperatur beginnende athermische Martensitbildung verursacht. Dieser Einwand kann natürlich bei einer so großen

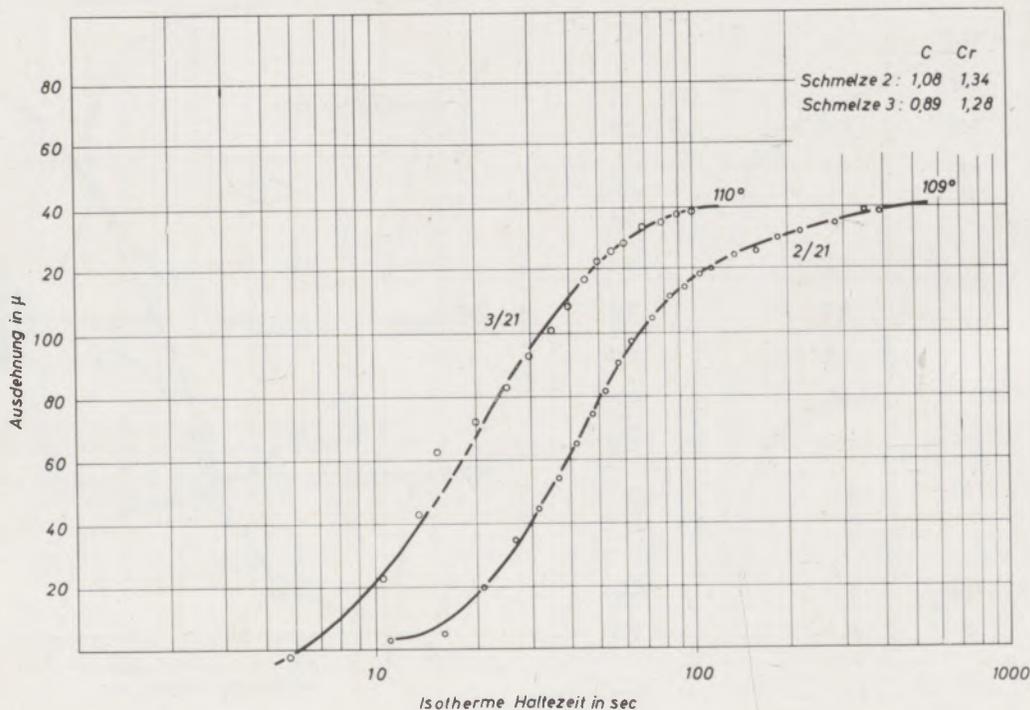


Abb. 6

Dilatometerkurven an Hohlzylindern aus Wälzlagerstahl unterschiedlicher Analyse. Umwandlungstemperaturen 110 bzw. 109°C

Probe nicht ohne weiteres entkräftet werden, wenn auch auffällt, daß die erste Ausdehnung so gut durch eine autokatalytische Kurve dargestellt werden kann (Abb. 8).

Die Beobachtungen mit dem Kugellagerstahl waren aber mit Hohlzylindern gemacht worden, deren

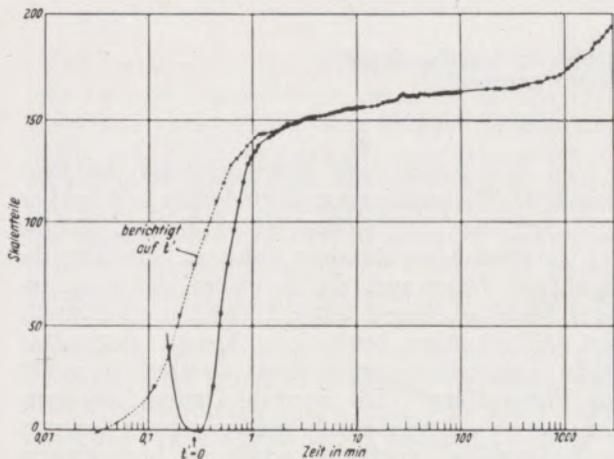


Abb. 7

Dilatometerkurven eines Stahls 42 MnV7 bei 179 °C. DVM-Probe. Gestrichelt eingezeichnet ist die auf die Zeit des Umkehrpunktes (~0,3 min) korrigierte Kurve

Wandstärke nur 2 bis 3 mm betrug. Der Temperaturausgleich war mit Sicherheit beendet, ehe beispielsweise die Umwandlungen bei 250 °C begannen. (Anlaufzeit 3 Min.) Die Erklärung mit athermischem Martensit ist also hier bereits sehr unwahrscheinlich.

Um aber diese Möglichkeit mit großer Sicherheit ausschließen zu können, wurde ein 0,3 mm-Federband aus einem Si-Federstahl für weitere Versuche benutzt. Dieses dünne Band nimmt die Badtemperatur innerhalb 1 bis 2 Sekunden an. Da es praktisch nicht möglich war, dieses Band rasch genug in einem Dilatometer zu fassen, wurden diese Untersuchungen mit Hilfe einer induktiven Meßmethode durchgeführt. Die Probe dient hier als Kern einer aus einer Erregerwicklung und einer Meßwicklung bestehenden Spule, die sich in einem vollständig salzdichten Gehäuse befindet. Es wird mit Netzfrequenz gearbeitet. Die der Umwandlung zugeordnete Spannungsänderung der Meßspule wurde für diese Zwecke auf ein Lange-Multiflex-Galvanometer mit photographischer Registrierung gegeben. Die Registriergeschwindigkeit mit 4 mm/Sekunde war groß genug, auch rasche Änderungen aufnehmen zu können.

Die Abb. 9 zeigt eine solche Registrierkurve für eine Haltetemperatur von 185 °C. Diese Kurven wurden ausgemessen und die Meßwerte mit logarithmischem Zeitmaßstab aufgezeichnet (Abb. 10). Sie zeigen klar, daß eine zeitabhängige Umwandlung vorliegt. Damit scheint das Vorhandensein einer isothermen Martensitbildung zumindest in diesem Stahl sehr wahrscheinlich zu sein.

Wie die Kurven andererseits aber auch zeigen, verläuft die Umwandlung sehr rasch, so daß es schwierig ist, mit anderen als sehr schnellregistrierenden Instrumenten zwischen einer athermischen und einer isothermischen Form zu unterscheiden, weil die Umwandlung fast immer innerhalb 10 bis 60 Sekunden nahezu vollständig abgelaufen ist.

Es besteht noch eine scheinbare Diskrepanz zwischen den Beobachtungen einer isothermischen Martensit-

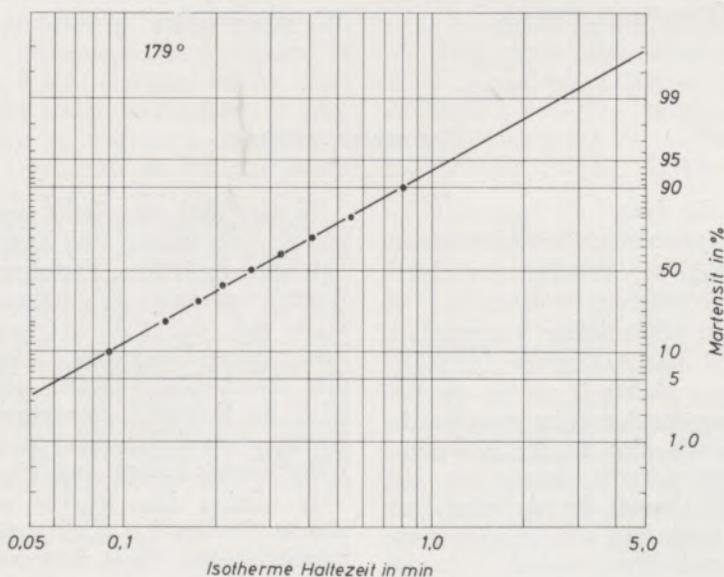


Abb. 8

Erster Teil der (korrigierten) Umwandlung aus Abb. 7 im autokatalytischen Netz

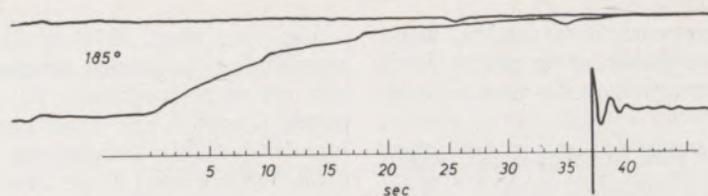


Abb. 9

Federband 7 x 0,3 mm. Registrierstreifen des Multiflexgalvanometers (Umwandlung induktiv gemessen)

bildung in Eisen-Nickel-Legierungen, Mangan-Stählen und den soeben berichteten eigenen Versuchen und der neuerdings wiederholten Bestimmung der Zeit, welche eine Martensitnadel braucht, um sich zu bilden (17). Sie liegt in der Größenordnung von 10^{-7} Sekunden, nachdem frühere Messungen von Förster und Scheil (18) bereits auf kleinere Werte als 10^{-4} Sekunden gedeutet hatten.

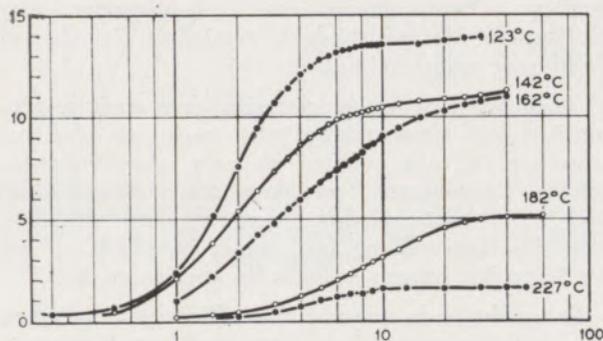


Abb. 10

Federband 7 x 0,3 mm; induktiv gemessene Umwandlung bei verschiedenen Temperaturen unter Ms

Man darf jedoch nicht übersehen, daß die Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit in normalen polykristallinen Stahlproben immer die Summierung der Umwandlungen einzelner diskreter Gitterbereiche darstellen. Wenn auch die Zeitdauer, die eine einzelne Nadel zu ihrer Bildung braucht, nur Bruchteile von Millisekunden beträgt, so kommt doch jede Nadel praktisch zu einem etwas anderen Zeitpunkt zur Umwandlung*). Die normale Umwandlungsmessung, sofern sie nicht gerade aus besonderen Gründen an Einkristallen stattfindet, erfaßt die Integralkurve vieler einzelner Umwandlungen. Der meiner Ansicht nach zur Zeit wahrscheinlichste Grund für diese Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß die einzelnen Austenitbereiche, innerhalb derer die Umklappung jeweils sehr schnell, aber zu verschiedenen Zeitpunkten gleichzeitig erfolgt, unterschiedliche Gehalte an gelöstem Kohlenstoff aufweisen. Die zur Bildung der neuen Phase notwendige Arbeit ist um so größer, je mehr C-Atome der Austenitembryo enthält, um so länger dauert es daher auch, bis er zur Umwandlung kommt.

*) Umklappzeit etwa 10^{-7} s, Zeitpunkt der Umklappung um viele Sekunden verschieden.

Zusammenfassung

Die Ansichten über die Frage, ob Martensit nur athermisch oder auch isothermisch gebildet werden könne, haben im Laufe der Jahre mehrfach gewechselt. Während in Europa die Auffassung vorherrschte, daß die Martensitbildung ein athermischer Vorgang sei, vertraten Davonport und Bain Anfang der Dreißigerjahre die Ansicht, daß der Martensit ein bei der isothermischen Umwandlung des Austenits entstehendes Gefüge darstelle, genau wie dies für den Perlit und das Zwischenstufengefüge zutrefte. Später hat sich dann, insbesondere auf Grund der Arbeiten von Greninger und Troiano auch dort die Auffassung zugunsten der athermischen Bildung verändert. In den letzten Jahren (Abfassung des Referates 1953!) wurden jedoch eine Reihe von Beobachtungen über isothermische Martensitbildung in Eisenlegierungen, sowie hoch legierten Stählen veröffentlicht.

Es wird über eine Reihe von eigenen Untersuchungen an Vergütungs- und Kugellagerstählen berichtet. Bei der sorgfältigen Verfolgung der bei thermischer Austenitumwandlung erhaltenen Dilatometerkurven ergibt sich, daß z. B. bei Kugellagerstahl von einer bestimmten Temperatur (250°C) die ursprünglich dem Austin-Ricket-Gesetz folgende Kurve verzerrt wird. Bei tieferen Temperaturen gelingt es dann, die Kurven in zwei Einzelkurven, die jeweils dem Austin-Ricket-Gesetz folgen, aufzulösen.

Es werden dann Kurven gezeigt, die an relativ dünnen Proben bei noch tieferen Temperaturen erhalten wurden. Diese zeigen eine isothermische Austenitumwandlung in einem Bereich, der eindeutig der Martensitstufe zuzuordnen ist.

Es besteht kein Widerspruch zwischen den Messungen der Bildungsgeschwindigkeit einer Marten-

sitnadel und der Hypothese, daß auch eine isothermische Martensitbildung möglich sei. Das Umklappen eines einzelnen Nadelbereichs erfolgt in Bruchteilen von Sekunden, der Zeitpunkt, zu dem der betreffende

Austenitbereich jedoch zur Umwandlung kommt, kann sich jedoch um Sekunden unterscheiden. Die Messung an polykristallinen Proben ist ein Integral über die zahlreichen Einzelklappungen.

Summary

The opinions on the problem whether martensite may be only formed in an athermal or also in an isothermic manner have been changed several times in the course of past years. Whereas the opinion was prevailing in Europe that the formation of martensite is an athermal process, Davonport and Bain, at the beginning of the 1930ies, were of the opinion that the martensite represents a structure nascent during the isothermic transformation of the austenite, as it is the case for perlite and the Bainite. Later on, particularly as a result of the studies made by Greninger and Troiano the opinion was also revised over there in favour of the theory of the athermal formation. In the last years, however, a series of observations on isothermic martensite formation in iron alloys as well as in high alloyed steels have been published. (Present paper was compiled in 1953!)

The author reports on a series of his own examinations of heat treatable and ball-bearing steels.

In closely following the dilatometric curves obtained from the thermal austenite transformation it may be seen, for instance, that the curve of the ball-

bearing steel at a certain temperature (250 °C) is distorted whereas it originally followed the Austin-Ricket-law. At lower temperatures it is possible to dissolve the curves into two single curves, each of which following the Austin-Ricket-law.

Furthermore, the author shows curves which were obtained from relatively thin samples at temperatures which were even lower. They show an isothermic austenite transformation in a sphere which, without any doubt, is to be attributed to the martensite stage.

There is no contradiction between the measurements of the formation speed of a martensite needle and the hypothesis that an isothermic martensite formation is also possible. The dropping of an individual needle sphere takes fractions of seconds. The exact moment, however, at which the respective austenite sphere transforms itself may be distinguished by seconds. The measurement of polycrystalline samples is an integral over the numerous individual droppings.

Résumé

Les opinions sur le problème si la martensite peut être formée seulement athermique ou également de manière isotherme, ont changé plusieurs fois au cours des années. Tandis qu'en Europe prédominait la conception que la formation de martensite constitue un processus athermique, Davonport et Bain, au début de 1930, étaient d'avis que la martensite présente une structure résultant de la transformation isotherme de l'austenite comme c'est le cas pour la perlite et la structure du stadium intermédiaire. Plus tard, particulièrement en se basant sur les travaux de Greninger et Troiano l'opinion y a changé également en faveur de la formation athermique. Toutefois au cours des dernières années (rédaction du rapport y relatif en 1953) on a publié une série d'observations sur la formation isotherme de martensite dans des alliages de fer et dans des aciers alliés à haute teneur.

L'auteur rapporte une série de ses propres examens des aciers spéciaux à revenu et des aciers spéciaux pour la fabrication des paliers à roulement à billes. En poursuivant soigneusement les courbes du dilatomètre que l'on obtient à la transformation thermique de l'austénite, il en résulte, p. e. aux aciers spéciaux

pour la fabrication des paliers à roulement à billes à une température déterminée (250 °C), une distorsion de la courbe qui suivait originalement la loi d'Austin-Ricket. A des températures plus basses on réussit à dissoudre les courbes en deux courbes singulières, où chacune d'elles suit la loi d'Austin-Ricket.

L'auteur montre alors des courbes que l'on obtient des échantillons relativement minces à des températures encore plus basses. Elles présentent une transformation isotherme d'austénite dans un domaine qu'il faut attribuer nettement au stadium de martensite.

Il n'y a pas de contradiction entre les mesurages de la vitesse de formation d'une aiguille de martensite et l'hypothèse qu'une formation isotherme de martensite soit également possible. La chute d'un domaine d'aiguille individuel a lieu dans des fractions de secondes, toutefois le moment fixé où le domaine d'austénite en question se transforme peut différer des secondes. Le mesurage des échantillons polycristallins présente une intégrale sur les nombreuses chutes individuelles.

Literaturverzeichnis

1. Kroneis, M., K. Ebner u. H. Krainer, Arch. Eisenhüttenw. 24 (1953), (1954), 7/8, S. 333/351.
2. DIN 17014, Neuausgabe vom Oktober 1959, berücksichtigt diese Tatsache, in dem sie die Warmbadhärtung definiert als: „Härten des Werkstückes durch Abkühlen in einem Salz- oder Metallbad mit Halten bis zum Temperaturausgleich und anschließendem beliebigem Abkühlen auf Raumtemperatur“.
3. Davenport, E. S., u. E. C. Bain, Techn. Publ. A. I. M. E. (1930), Nr. 348, Cl. c Iron and Steel Nr. 56.
4. Greninger, A. D., u. A. R. Troiano, Trans. ASM 28 (1940), S. 537.
5. Hanemann, H., u. H.-G. Wiester, Arch. Eisenhüttenw. 5 (1932), S. 377.
6. Elemendorf, H. J., USA Patent 2258366 vom 30. 6. 1940.
7. Jellinghaus, W., Arch. Eisenhüttenw. 23 (1952), S. 459.
8. Kurdjumow, G. V., u. O. P. Maksimowa, Doklady Akad. Nauk, SSSR 61 (1948), S. 83, Nr. 1.
9. Kurdjumow, G. V., u. O. P. Maksimowa, Doklady Akad. Nauk, SSSR 73 (1950) 1, S. 95.
10. Kulin, S. A., u. M. Cohen, Trans. AIME 188 (1950), Sept., S. 1139.
11. Das Gupta, S. C., u. B. S. Lement, Trans. AIME 191 (1956), Sept., S. 727.
12. Kulin, S. A., u. G. R. Speich, Trans. AIME 194 (1952), März, S. 258.
13. Cech, R. E., u. I. H. Hollomon, Trans. AIME 198 (1953), März, S. 625.
14. Averbach, B. L., u. M. Cohen, Trans. ASM 41 (1949), S. 1024.
15. Schaaber, O., Deutsche Luftfahrtforschung, Forsch.-Ber. 1893, Berlin-Adlershof (1944), S. 28.
16. Austin, B., u. L. Ricket, Trans. AIME (1958), S. 964.
17. Z. B.: Scheil, E., Härtereitechn. Mitt. 5 (1952), S. 9.
18. Förster, F., u. E. Scheil, Z. Metallkde. 28 (1936), S. 245.

Katalytisch ausgelöste Erscheinungen an Platinoberflächen

Von A. W. Reitz, Leoben, vormals Linz

(Die Ammoniakoxydation an Pt-Rh-Drahtnetzen; Formierungserscheinungen an Drähten und Blechen, an poly- und monokristallinem Material; Platinverluste und der noch unaufgeklärte Reaktionsmechanismus; Untersuchungsmöglichkeiten.)

(The oxidation of ammonia at Pt-Rh-wire nettings; formation phenomena on wires and sheets, on poly- and monocrystalline material; losses of platinum and the mechanism of reaction not yet explored; possibilities for research work.)

(L'oxydation d'ammoniaque sur teillis métalliques Pt-Rh; phénomènes de formation sur fils et sur tôles et sur matériaux poly- et monocristallins; des pertes en platine et le mécanisme de réaction pas encore éclairci; possibilités de recherches.)

Platin hoher Reinheit (99,7 bis 99,8 %) meist unter einem Zusatz von 5 % Rhodium wird bekanntlich als Katalysator für die großtechnische Ammoniakoxydation zwecks Erzeugung von Salpetersäure verwendet. Der Einsatz erfolgt hiebei in Form von gewickelten Wellblechstreifen, insbesondere aber von senkrecht zur Strömungsrichtung in den Strom des Produktionsgases ausgespannten Drahtnetzen. Ungeachtet der großen wirtschaftlichen Bedeutung des Verfahrens ist der Oxydationsprozeß im Sinne der Bruttoformel



in seinen Einzelschritten noch unaufgeklärt und über die Vorgänge in und auf der Katalysatorenoberfläche ist nicht viel bekannt. Ergibt sich so lebhaftes, wissenschaftliches Interesse für diesen Problemenkreis, so ist der industrielle Anreiz, für seine Aufklärung Mittel zu investieren, angesichts der hohen, bei der Ammoniakverbrennung technisch erzielbaren Umsätze von 95 bis 97 % gering. Dennoch boten die im Rahmen der Österreichischen Stickstoffwerke in Linz geführten Untersuchungen Gelegenheit zur Sammlung des im folgenden auszugsweise dargestellten Materials, das das Geschehen in und auf der Katalysatoroberfläche betrifft.

Dem Vorstände der Österreichischen Stickstoffwerke A. G., insbesondere Vorstandsdirektor H. Hohn sei an dieser Stelle für die Ermächtigung zur Publikation aufrichtiger Dank gesagt; ebenso für die Überlassung der im Werksauftrage hergestellten Mikroaufnahmen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen stammen aus dem Institut für Übermikroskopie der Technischen Hochschule Graz unter der Leitung von F. Grasenick, während die metallmikroskopischen Aufnahmen in der Abteilung für Materialprüfung der Stickstoffwerke unter Leitung von A. Mathiaschitz entstanden. Dort wurde auch das Verfahren zur Herstellung der Mikroschliffe entwickelt. Allen beteiligten Stellen sei für ihr lebhaftes Interesse und die große Sorgfalt bei der Bearbeitung herzlich gedankt. Dies gilt nicht zuletzt für den die Ammoniakoxydation durchführenden Betrieb, der die Proben zur Verfügung stellte, und insbesondere für H. Rudorfer.

Die verfahrenstechnischen Voraussetzungen

Zum besseren Verständnis der die Metalloberfläche beeinflussenden Zusammenhänge seien einige Angaben über den an sich bekannten verfahrenstechnischen Hintergrund (1) des Geschehens vorausgeschickt. Die Ofentype, in der das Material zu den Untersuchungen gewonnen wurde, besteht im wesentlichen aus einem stehenden, kurzen Rohrstück großen Querschnittes, der mittels Diffusoren auf diejenigen der vor- und nachgeschalteten Gasführungen übergeleitet wird. Die Anströmung erfolgt bei dieser Type von oben. Die Katalysatornetze sind über den größten Querschnitt ausgespannt bzw. dort zur mechanischen Entlastung auf wesentlich größere Tragnetze aus Edelstahl aufgelegt, wobei letztere wieder auf einer Füllkörperschicht, getragen von einer Tasse mit perforiertem Boden, ruhen; die Schicht keramischer Füllkörper (Raschigringe) wirkt gleichzeitig als Strömungswiderstand zur Beruhigung und Vergleichmäßigung der Gasströmung. Eine in diesem Bereich eingebrachte Schüttung meist mineralischen Materials dient nach einem von H. Rudorfer entwickelten und der Österreichischen Stickstoffwerke A. G. geschützten Verfahren (2) der Rückgewinnung der an den Platinnetzen eintretenden Edelmetallverluste. Der Kühlschirm zum Schutze des abwärts führenden Diffusors vor den heißen Reaktionsgasen ist als konisch gewickelte Rohrschlange ausgebildet und dient gemeinsam mit den nachgeschalteten Überhitzern zur Ausnützung der Reaktionswärme für die Dampferzeugung; schließlich sorgt ein Wärmetauscher für die Vorwärmung des Frischgases.

Zur Herstellung der Katalysatornetze wird ein 0,06 mm starker Pt-Rh-Draht in Körper- oder Leinenbindung auf meist 1024 Maschen/cm² verwebt (Degussa, Heraeus u. a.). Entsprechend der Wärmetönung und den weiter unten angegebenen Mischungs- und Strömungsbedingungen stellt sich am Netz eine Reaktionstemperatur von 800 bis 880 °C bzw. 1080 bis 1160° Kelvin ein. Aus Sicherheitsgründen arbeitet man bei leichtem Unterdruck. Beim Anfahren springt die Reaktion nicht von selbst an, sie muß künstlich „gezündet“ werden. Die an fabriksneuen Netzen erzielbaren Umsätze sind industriell uninteressant; die vorerwähnten hohen Werte ergeben sich erst nach tiefgreifender Veränderung der Metalloberfläche im

Sinne einer enormen Oberflächenvergrößerung unter Ausbildung zahlreicher energetisch begünstigter Stellen (Kanten und Ecken). Da dieser noch eingehend darzustellende „Formierungsprozeß“ erhebliche Zeit in Anspruch nimmt und an die Reaktionsbedingungen gebunden ist, pflegt man das neue Netz jeweils an letzter Stelle in Richtung des Gasstromes hinter den bereits formierten Netzen einzusetzen, von wo es dann nach Maßgabe der Formierung und des Verbrauches der älteren Netze vorrückt. Ein Betrieb mit drei Netzlagen hat sich — auch hinsichtlich der Tiefe der Reaktionszone — gut bewährt. Bei Anströmung von oben ergibt sich dabei die aus Festigkeitsgründen günstige Lage des neuesten Netzes als unterstes. Der Formierungsprozeß geht natürlich auf Kosten des ursprünglich massiven Drahtquerschnittes vor sich; dazu tritt noch der Metallverlust infolge des Abriebes und vor allem des Reaktionsmechanismus, so daß das Netz im Laufe eines Jahres etwa 50 % seiner Masse verliert. Aus wirtschaftlichen Gründen wird das jeweils oberste Netz daher schon zu einem früheren Zeitpunkt abgenommen, der Aufarbeitung zugeführt und durch ein neues Netz an unterster Stelle ersetzt. Letzteres deckt 35 bis 40 %, ein voll formiertes Netz bis zu 60 % des Ofenquerschnittes ab, wobei diese Angabe im Hinblick auf das lockere Gefüge nur makroskopisch verstanden sein kann, sicher aber auch strömungstechnisch weitgehend Gültigkeit hat.

Das dem Verbrennungssofen zugeführte Frischgas enthält in sorgfältig entstaubter Außenluft das Ammoniak nur in einer unterströchiometrischen Konzentration von etwas über 12 %, um der Explosionsgrenze genügend fern zu bleiben. Aus einer Netzbelastung von rund $1500 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ ergibt sich eine effektive von $6300 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ und mit einer rund 50 %igen Querschnittsabdeckung durch die Netze eine Strömungsgeschwindigkeit von 3 bis 4 m/sec, der gaskinetische Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 3500 m/sec für Wasserstoff und von 900 bis 1200 m/sec für O_2 , N_2 und NH_3 gegenüberstehen.

Die Formierung der Platinoberfläche

Ein großer Teil der nun zu erörternden Abbildungen ist auf Grund des bisher Dargelegten und an Hand der beigefügten Legende unmittelbar verständlich. Aus dem reichen Material wurden besonders aussagefähige und typische Mikroaufnahmen ausgewählt; insbesondere wurden gleichartige Beobachtungen an verschiedenen Platinnetztypen nicht mehrfach, sondern zur Beschränkung des Umfanges nur durch jeweils eine Aufnahme belegt.

Aus der wohlvertrauten Form eines gewöhnlichen zylindrischen Drahtes der Abb. 1 entwickelt sich je nach Einsatzstelle und Belastung in Wochen oder Monaten über die „Aufrauungen“ der Abb. 4 die voll entfaltete Formierung der Abb. 5. Einen Einblick in die innere Morphologie der dabei aufgewachsenen „Knospen“ oder „Bäumchen“ vermitteln die Abb. 6 sowie 10, 11 und 12. Die letztere zeigt deutlich, wie sehr sich der Prozeß — naturgemäß — auf Kosten des ursprünglich kompakten Querschnitt-

tes entwickelt: selbst unter Vernachlässigung der tiefsten Einbrüche hat der Kernquerschnitt auf 50 % abgenommen.

Diese Aufnahmen zeigen auch, auf wie zarten Gebilden die Bäumchen unbeschadet der durchschnittlich feineren Struktur im peripheren Bereich aufsitzen, so daß Platinverluste durch Abrieb zwischen den sich unter Strömungs- und Temperaturbelastung gegeneinander bewegenden Netzen unvermeidlich erscheinen.

Die Herstellung der alle Feinheiten bewahrenden Schriffe gelang nach unbefriedigenden Versuchen mit Kunstharzmassen durch Aufschmelzen von Borax auf die Netzproben und anschließendes Einbetten in geschmolzenes Glas, wobei ein Zuleitungsdraht für die spätere elektrolytische Ätzung vorgesehen wurde.

Üblicherweise ist die Struktur des angelieferten Netzdrahtes polykristallin (Abb. 7). Verfahrenstechnische Überlegungen in Richtung auf eine mögliche Vergleichsmäßigung des äußeren Angriffes und Verfestigung des inneren Gefüges ließen einen Aufbau aus Bündeln von Stapelkristallen anstreben, die gegeneinander in Richtung der Drahtachse versetzt sind. Alle Versuche (bei der Degussa und eigene) führten aber stets auf übereinandergestapelte Kristalle, die fast stets den ganzen Drahtquerschnitt erfassen, wie aus den Abb. 2, 3, 4, 8, 9 und 11 zu erkennen ist. Die Abb. 8 und 11 stellen unter Beweis, wie sehr der Angriff auf die kompakte Masse die Korngrenzen bevorzugt: es war schließlich gar nicht mehr nötig, die Korngrenzen durch Ätzung sichtbar zu machen, die interkristalline Korrosion hatte das ihrige getan. Aufnahmen der Art von Abb. 11 gaben den Ausschlag dafür, von weiteren Versuchen mit Stapelkristallnetzen abzusehen. Übrigens zeigten die nachfolgenden Versuche mit einer Platinfolie, daß die Wärmebehandlung bei Reaktionstemperatur dank der ungewöhnlich langen Dauer zur Rekristallisation gleicher Größenordnung führt, wie die kostspielige Herstellung der Stapelkristallnetze (Abb. 14, 15 und 18). Nebenbei sei auch auf das auf Schuß- und Kettendraht übergreifende Korn in Abb. 8 aufmerksam gemacht.

Dem Versuch, den Typus der sich auf den Bäumchen ausbildenden, eigentlichen Oberflächen zu erkennen, stellten sich große Schwierigkeiten entgegen: die üblichen Lackabzugverfahren der Elektronenmikroskopie lassen sich auf die Bäumchen nicht anwenden und die Lichtmikroskopie ist bei ausreichender Vergrößerung gegenüber diesen stark räumlich entwickelten Gebilden zu wenig tiefenschärf. In dieser Situation waren Beobachtungen an der durch 6 Monate an zweiter Stelle eingelegten Platinfolie (Abb. 13 und folgende) höchst wertvoll. Sie zeigten, daß es sich im Frühstadium der Formierung um das Herauentwickeln der Kristallstrukturen an der Oberfläche handelt, wobei das Zusammenwirken von Rekristallisation, Tendenz zur Ausbildung von Gleichgewichtskonfigurationen, Beweglichkeit in der Oberfläche und chemischem Angriff je nach Orientierung der Kristallite zur makroskopischen Oberfläche, örtlicher

Strömungsrichtung und vielleicht sogar geringfügigen örtlichen Temperaturschwankungen zu recht unterschiedlichen Ergebnissen führt. An der Luvseite mag der Abbau, an der Leeseite die Anlagerung aus der Gasphase, über die noch zu sprechen sein wird, überwiegen. Etwas stärkere Formierung als in Abb. 4 bevorzugt z. B. die Drahtbereiche zwischen den Maschenknoten und nicht deren unmittelbare Umgebung, anfängliche Aufrauung ist stärker an der Anströmseite erkennbar.

Die zunächst abgerundet und weich erscheinenden Formen erweisen sich bei ausreichender Vergrößerung vielfach als Abfolge kristallographischer Stufen, wie die elektronenmikroskopischen Stereo-Aufnahmen Abb. 24 und 25 zeigen. Derartige Stufungen sind auch

an den Böschungen der tiefen Korngrenzen-Furche der Abb. 27, nur angedeutet jedoch in Abb. 26 zu erkennen. Hier bedürfte es noch höherer Auflösung, um die offenbar noch feinere, aber notwendig vorhandene Stufung erkennbar werden zu lassen. Andererseits gelingt es unter geeigneten, hier leider allerdings geheimgehaltenen Bedingungen, eine saubere Stufung schon im lichtmikroskopischen Bereich auszubilden; Beweis dessen der von der Degussa nach einem besonderen Verfahren hergestellte Stapelkristalldraht mit entwickelter Oberfläche der Abb. 3, der in 800-facher Vergrößerung durchwegs die schönen Verschnittungslinien kristallographischer Würfebenen mit der Drahtmantelfläche erkennen läßt (Abb. 22 und 23).

Legende zu den Abbildungen

- Abb. 1: Platinnetz mit 5% Rhodium normaler Ausführung, Anlieferungszustand. $V = 45$
- Abb. 2: Platinnetz mit 5% Rh; Ausbildung von „Stapelkristallen“ durch elektrische Widerstandserhitzung bei 1400°C nach einem der Fa. Degussa, Frankfurt, geschützten Verfahren, Anlieferungszustand. $V = 50$
- Abb. 3: Platinnetz mit 5% Rh; Ausbildung von „Stapelkristallen“ mit entwickelter Oberfläche nach einem von der Fa. Degussa geheimgehaltenen Verfahren (Widerstandserhitzung längerer Dauer (?) in besonderem Schutzgas (?)). Anlieferungszustand. $V = 90$
- Abb. 4: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 2 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 3. Stelle, Anströmseite. $V = 100$
- Abb. 5: „Stapelkristallnetz“ nach einem Einsatz von 2 Tagen an 2. Stelle und von 59 Tagen an 1. Stelle, Anströmseite. $V = 90$
- Abb. 6: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 5 Längs-Anschliff der Formierungsgebilde nach Einschmelzen in Borax und Glas. $V = 700$
- Abb. 7: Platinnetz normaler Ausbildung wie Abb. 1 Schuß- und Kettendraht durchschnitten, poliert und elektrolytisch geätzt. Polykristalliner Anlieferungszustand. $V = 1000$
- Abb. 8: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 3 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 2. Stelle, Schnitt durch Schuß- und Kettendraht, poliert, aber ungeätzt. $V = 650$
- Abb. 9: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 3 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 2. Stelle, Schnitt durch Schuß- und Kettendraht, poliert, ungeätzt. $V = 800$
- Abb. 10: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 5 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 2. Stelle und 59 Tagen an 1. Stelle. Samt aufgewachsenen „Bäumchen“ nach Einschmelzen längs-, bzw. quergeschnitten und poliert, aber ungeätzt. $V = 700$
- Abb. 11: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 5 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 2. Stelle und 59 Tagen an 1. Stelle. Samt aufgewachsenen „Bäumchen“ nach Einschmelzen längs-, bzw. quergeschnitten und poliert, aber ungeätzt. $V = 700$
- Abb. 12: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 5 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 2. Stelle und 59 Tagen an 1. Stelle. Samt aufgewachsenen „Bäumchen“ nach Einschmelzen längs-, bzw. quergeschnitten und poliert, aber ungeätzt. $V = 800$
- Abb. 13: Platinfolie, normal polykristallin, 0,05 mm stark, von rückwärts mittels Nadelpaket gelocht, nach einem Einsatz von 180 Tagen an 2. Stelle, unbehandelt. Gratseite zugleich Anströmseite. $V = 90$
- Abb. 14: Detail aus Abb. 13, unbehandelt. $V = 800$
- Abb. 15: Detail aus Abb. 13, unbehandelt. $V = 700$
- Abb. 16: Platin-Filter, abgesetzt an der äußeren Seitenwand der Füllkörpertasse neben einer undichten Stelle. $V = 800$
- Abb. 17: Platinfolie wie Abb. 13. Einstichseite, zugleich Leeseite, unbehandelt. $V = 90$
- Abb. 18: Detail aus Abb. 17, unbehandelt. $V = 700$
- Abb. 19: „Stapelkristallnetz entwickelt“ wie Abb. 8 und 9 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 2. Stelle. Detail aus der Oberfläche. $V = 800$
- Abb. 20: „Stapelkristallnetz entwickelt“ wie Abb. 8 und 9 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 2. Stelle. Detail aus der Oberfläche. $V = 800$
- Abb. 21: „Stapelkristallnetz“ wie Abb. 4 nach einem Einsatz von 62 Tagen an 3. Stelle. $V = 800$
- Abb. 22: „Stapelkristallnetz entwickelt“ wie Abb. 3, Anlieferungszustand, Oberflächendetail. $V = 800$
- Abb. 23: „Stapelkristallnetz entwickelt“ wie Abb. 3, Anlieferungszustand, Oberflächendetail. $V = 800$
- Abb. 24: Platinfolie wie Abb. 13 nach einem Einsatz von 180 Tagen an 2. Stelle, Anströmseite. Elektronenmikroskopische Detailaufnahme. 80 kV, Triafol-Lackabzug mit SiO_2 schräg bedampft. $V = 2000$
- Abb. 25: Nachvergrößerung aus Abb. 24. $V = 2500$
- Abb. 26: Platinfolie wie Abb. 13 und 24. Weiteres Oberflächendetail. 80 kV-Elektronen, Triafol-Lackabzug unter 30° mit Kohlenstoff aus C_2H_2 bedampft. $V = 2000$ el.-opt.
- Abb. 27: Platinfolie und Aufnahmetechnik wie zuvor. Oberflächendetail mit Korngrenzen. $V = 2000$ el.-opt.

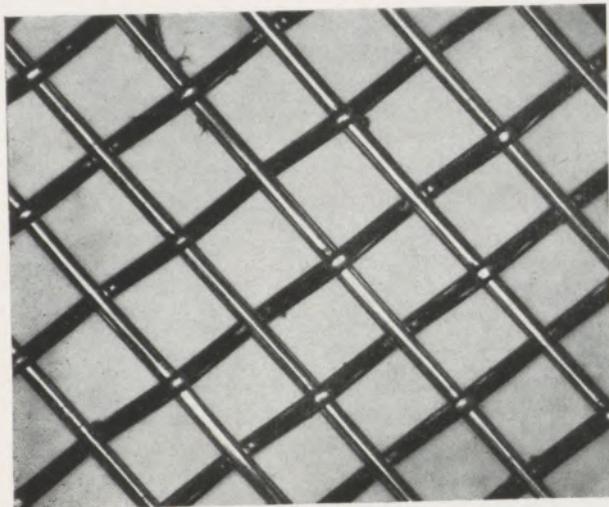


Abb. 1

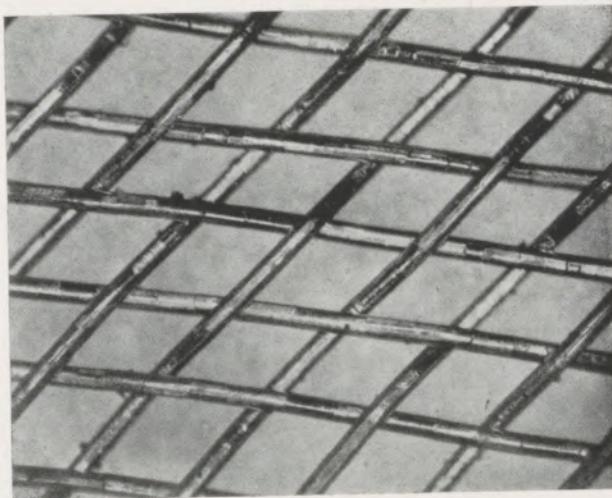


Abb. 2

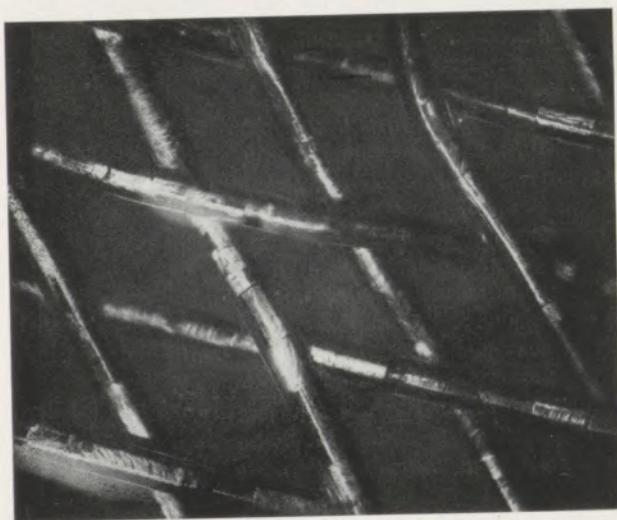


Abb. 3

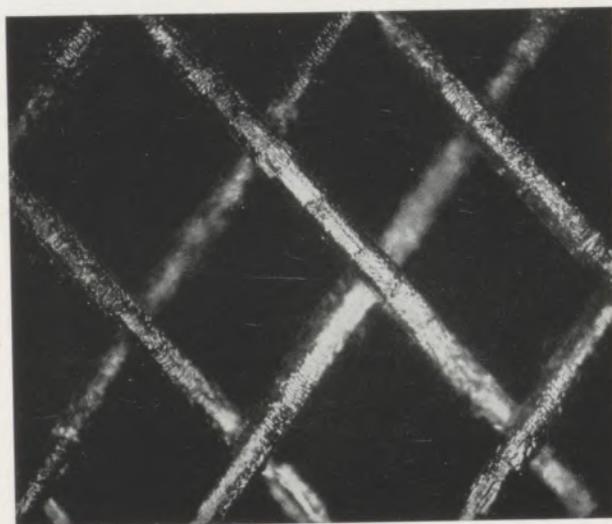


Abb. 4

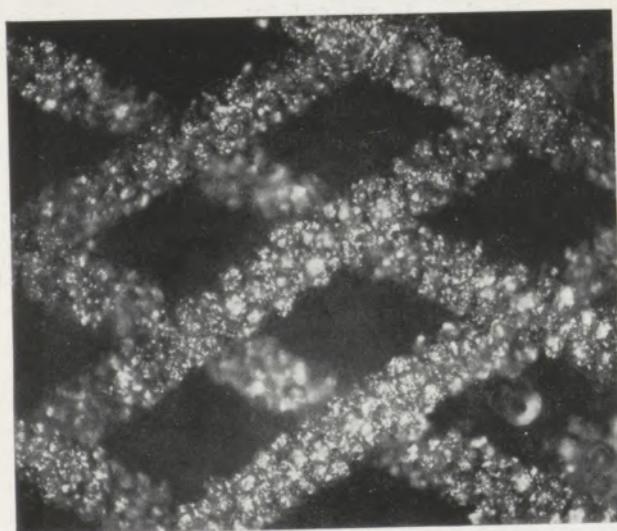


Abb. 5



Abb. 6

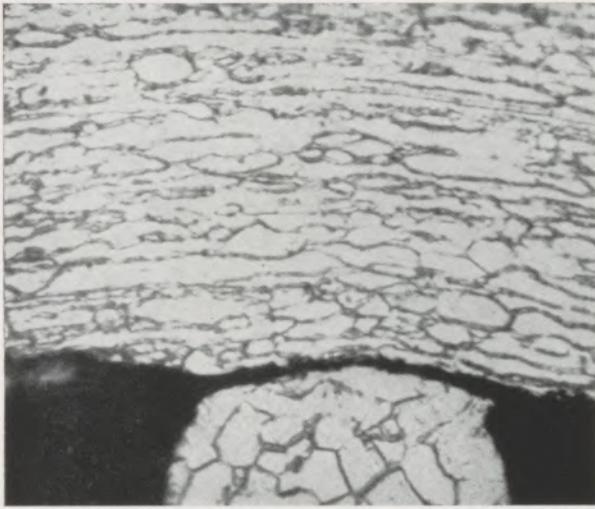


Abb. 7

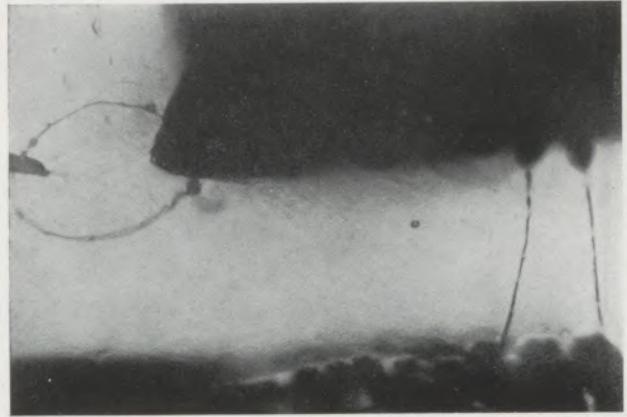


Abb. 8

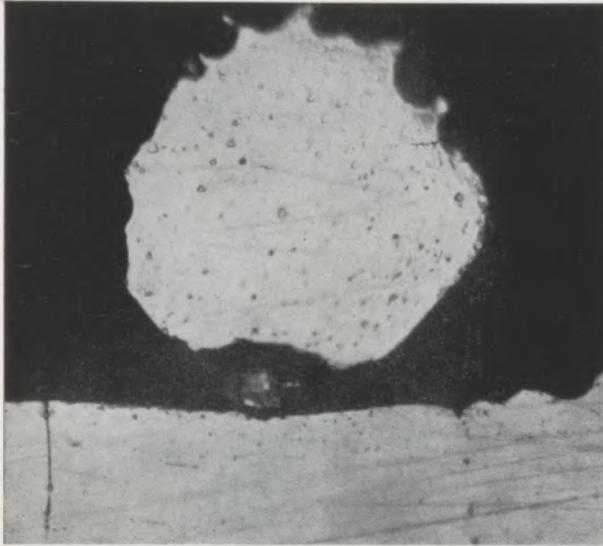


Abb. 9

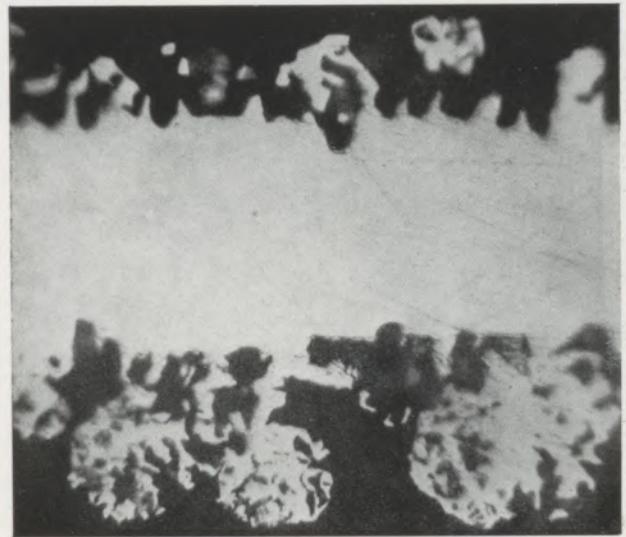


Abb. 10

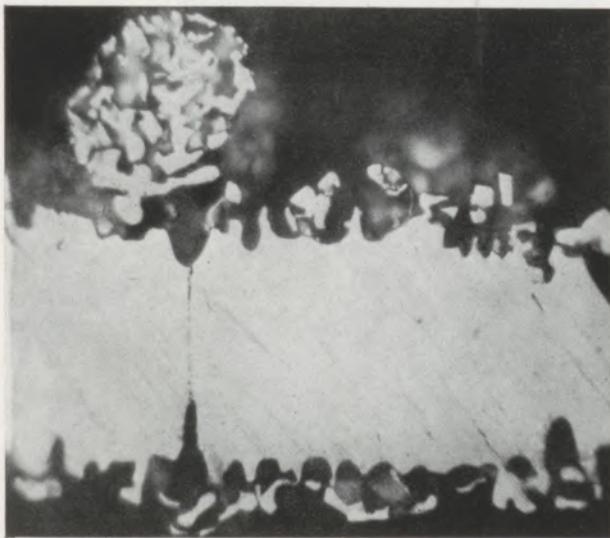


Abb. 11

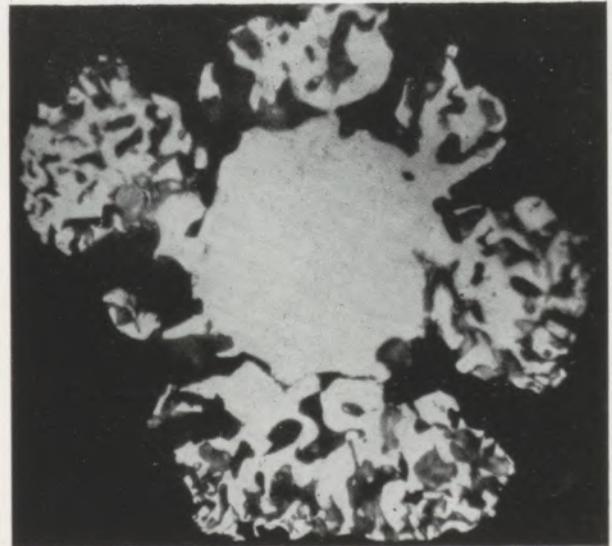


Abb. 12

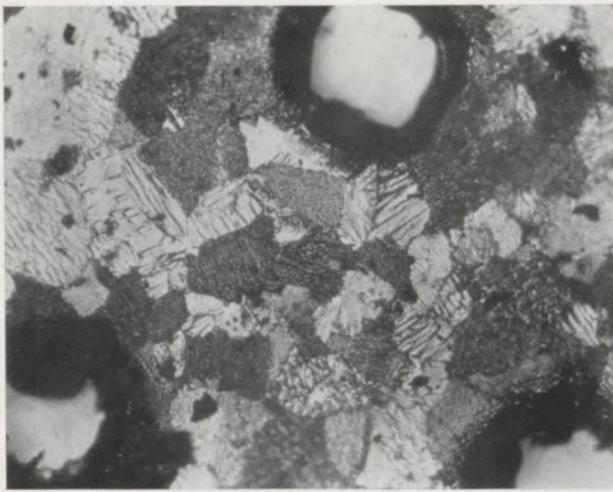


Abb. 13



Abb. 14



Abb. 15

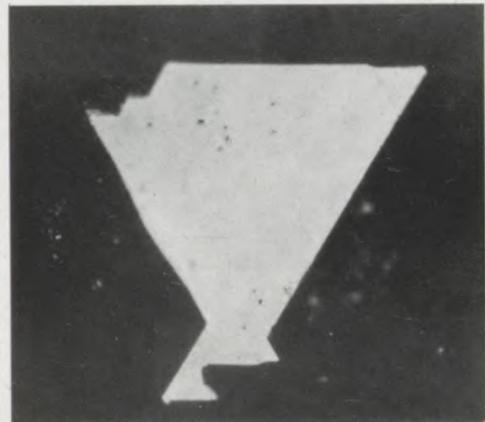


Abb. 16

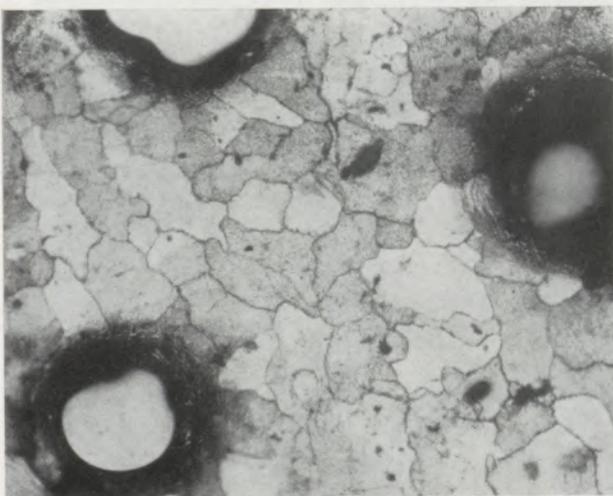


Abb. 17

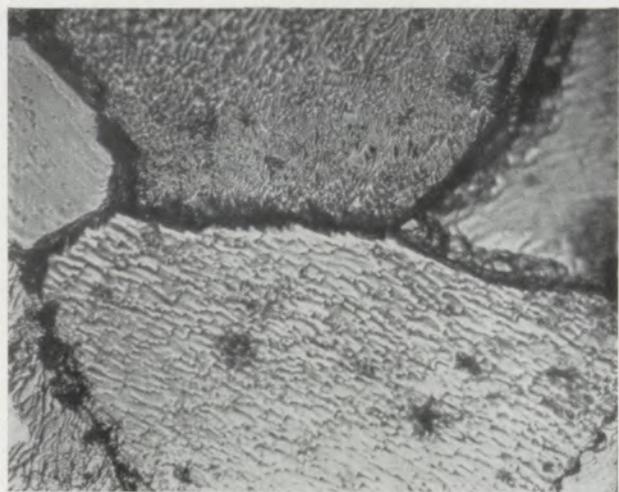


Abb. 18

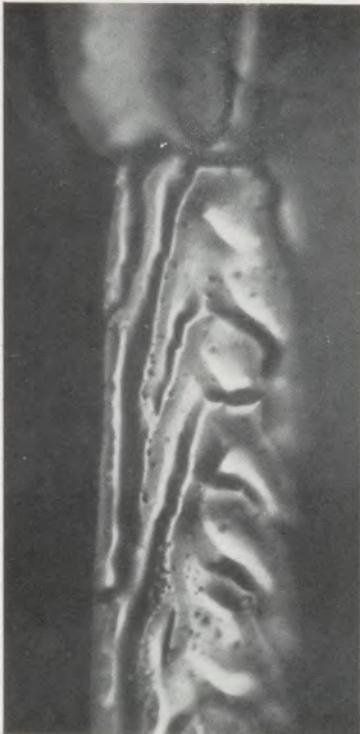


Abb. 19



Abb. 20



Abb. 21



Abb. 22

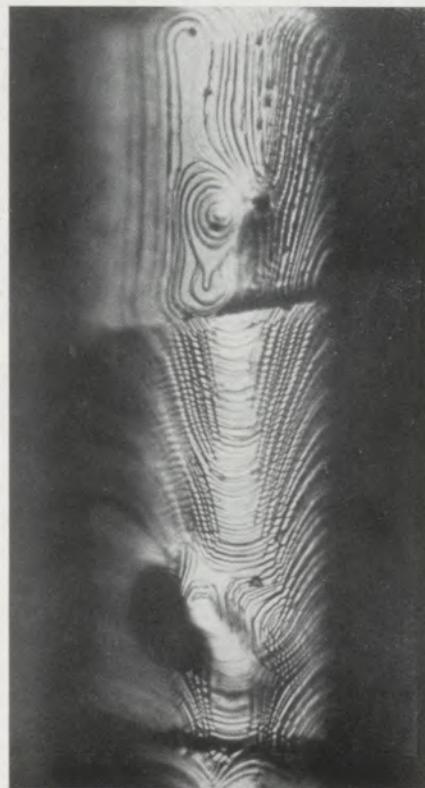


Abb. 23

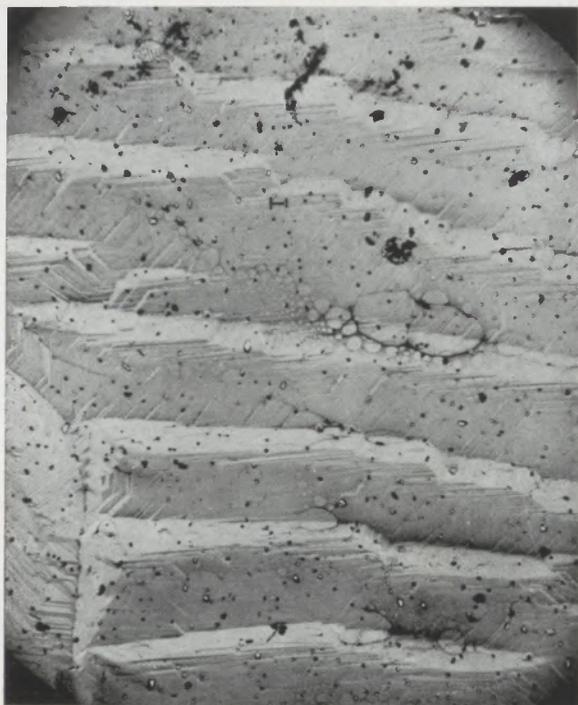


Abb. 24



Abb. 25

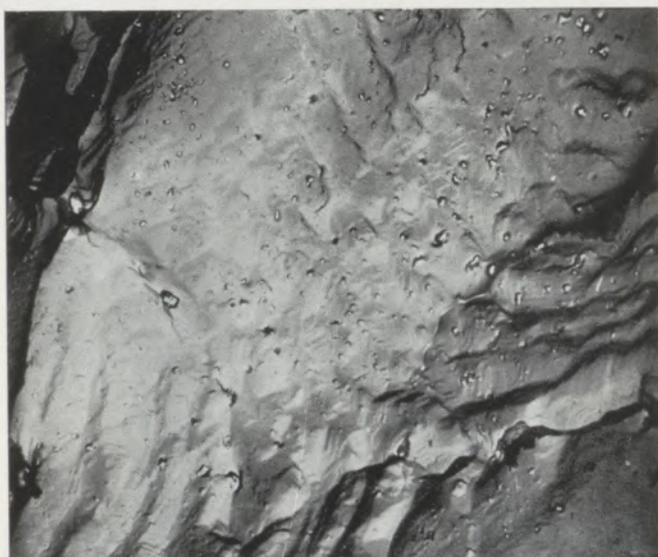


Abb. 26

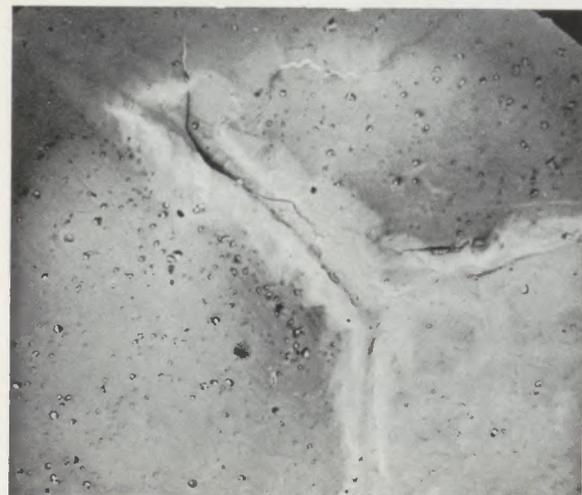


Abb. 27

Oberflächenstrukturen vom Typ der Platinfolie ließen sich dann auch ohne weiteres als über größere Bereiche einigermaßen regelmäßige Bildungen in Verschneidung mit der ursprünglich zylindrischen Drahtoberfläche an den Stapelkristallen identifizieren (Abb. 19, 20 und 21). Dies war an den polykristallinen Drähten im Frühstadium der Formierung wohl infolge der statistischen Unordnung der noch kleinen Kristallite zunächst nicht gelungen. Nun aber gewann man bei sorgfältiger lichtmikroskopischer Durchmusterung hochformierter Proben vom Typ der Abb. 5 den Eindruck, daß die scharfen Kanten und Begrenzungen bei weitem überwiegen. Diese Ecken und Kanten mögen ihre gewichtige Rolle als aktive Zentren bei der Reaktionsfolge der Ammoniakoxydation spielen.

Die Platinverluste und der Reaktionsmechanismus

Auf die Verluste infolge Abrieb wurde schon hingewiesen; sie lassen sich bei Aufarbeitung der Ablagerungen in der Gasführung hinter den Verbrennungsöfen abschätzen, decken aber die an der Gewichtsabnahme der Netze genau verfolgbaren Verluste keineswegs. Andererseits liegen Beweise für das Auftreten von Platin in der Gasphase vor. Abb. 16 zeigt ein Beispiel von Platinflittern, überwiegend zweidimensionale Gebilde, die durchgehend nur Konturwinkel von 60 oder 30° zeigen, in großer Zahl als Belag mit ziemlich einheitlicher Flächenorientierung im Bereich von Undichtigkeiten an der Außenwand der Füllkörpertasse gefunden werden, und wohl nur aus der Gasphase kondensiert sein können. Vor allem aber kann auch das nach der Methode von H. Rudorfer (2) wieder aufgefangene Platin — nach Verbesserungen des Verfahrens mindestens 80%, praktisch jedoch über 90% der Verluste — im Hinblick auf die Art seines Auftretens nur aus der Gasphase stammen.

Zur Erklärung dieser gasförmigen Pt-Phase kann jedoch der Dampfdruck des Metalles (3) nicht herangezogen werden. Er beträgt bei Reaktionstemperatur nur rund 10^{-12} dyn/cm², woraus man ableiten kann, daß in der Zeit, in der das Netz erfahrungsgemäß ein Drittel seiner Masse verliert, nur ungefähr 10^{-6} mol abgedampft sein können. So sieht man sich zur Annahme einer durch den Reaktionsmechanismus bedingten Gasphase gedrängt; Platin wäre dann ein echter Reaktionspartner, dessen Abgang von den Netzen zwangsläufig mit dem Umsatz gekoppelt wäre.

Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Anteile der einzelnen Netze am Umsatz aus den Masseverlusten zurückrechnen. Danach würden entfallen auf das

I. Netz	II. Netz	III. Netz
85—90 %	5—7 %	1—2 %

in Übereinstimmung mit einem Gesamtumsatz an der Netzkombination von 95 bis 97%. Diese hohen Zahlen sind aus folgendem Grunde besonders erstaunlich:

Die Tiefe der eigentlichen Reaktionszone, die dreifache Netzlage, die in Anbetracht von Temperatur, Lagerzeit, Eigengewicht und aerodynamischem Druck sicher dicht gepackt ist, beträgt etwa 0,3 mm. Die eingangs ermittelte Strömungsgeschwindigkeit ist unsicher, weil 1. nicht genau bekannt ist, wo und wie die Aufheizung des auf 100 bis 300°C vorgewärmten Frischgases auf Reaktionstemperatur erfolgt, 2. der Volumszunahme infolge von Bildung von 10 Molekülen aus deren 9 nicht Rechnung getragen wurde, und 3. über die zweifellos vorhandenen intermediären Moleküle nichts bekannt ist. Dennoch werden die als Gasgeschwindigkeit angegebenen 3 bis 4 m/sec kaum um eine Größenordnung falsch sein, so daß mit einer Durchsatzzeit von größenordnungsmäßig 10^{-4} sec zu rechnen ist. Hierauf entfallen rund 10^6 gaskinetische Stöße, wenn man mit einer Stoßzahl von $Z = 10^{10}$ sec⁻¹ rechnet, so daß am Ende der Reaktionsschicht für die überwiegende Mehrzahl der gebildeten Moleküle Gleichgewicht bezüglich der Freiheitsgrade erreicht sein dürfte. Aber die Tiefe der Schicht mißt rund 3000 freie Weglängen und die Quadratseite des freien Maschenquerschnittes deren 1500, wenn man mit einer Weglänge von 10^{-5} cm rechnet. Man wird also keineswegs erwarten dürfen, daß alle Gasmoleküle mit den festen Katalysator in Kontakt kommen können, und wird eher einen Kettenmechanismus annehmen müssen. Da Platin schon bei mäßigen Temperaturen gegenüber reinem Sauerstoff nicht ganz edel ist (4), wird seit Jahren als Arbeitshypothese die Bildung eines höheren Pt-Oxydes diskutiert, das zwar flüchtig, in der Gasphase bei den fraglichen Temperaturen aber nicht beständig ist, daher zerfällt und ein oder mehrere angeregte Sauerstoffatome entläßt, die mit NH₃ zur Reaktion gelangen, während das Pt oder ein niederes Oxyd mit den Reaktionsgasen abgeht. Es ist aber auch auf die wesentliche Rolle des Wasserstoffs nicht zu vergessen, zumal man weiß, daß Formierung der Oberfläche nur in seiner Anwesenheit möglich ist; vielleicht ist er für besonders große Oberflächenbeweglichkeit, so das Wachstum der Formierung fördernd, verantwortlich.

Wie eingangs vermerkt, endet die Diskussion derzeit noch mit der Frage nach dem tatsächlichen Reaktionsablauf. Auskunft über Oberflächenbedeckung könnte man von Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop, im Feldelektronenmikroskop und im Ionen-Emissionsmikroskop nach Möllenstedt erwarten. Die vermutlich sehr einfach gebauten Zwischenverbindungen ließen sich vielleicht infrarotspektroskopisch fassen.

Zusammenfassung

Erstaunlicher Weise ist der Reaktionsmechanismus der großtechnisch so wichtigen Ammoniakoxydation

noch unaufgeklärt. Nach einer kurzen Darlegung des verfahrenstechnischen Hintergrundes wird der For-

mierungsvorgang an Hand von Mikroaufnahmen phänomenologisch beschrieben. Die Untersuchungen an poly- und monokristallinem Material sind noch mehrfach ergänzungsfähig. Der Massenverlust des Katalysators wird als notwendige Teilerscheinung des

Reaktionsablaufes verstanden. Wesentliche Züge desselben werden diskutiert. Weitere Aufklärung ist von erhitzungs- und übermikroskopischen sowie infrarotspektroskopischen Untersuchungen zu erwarten.

Summary

It is surprising to note that the mechanism of reaction of the oxydation of ammonia, which is of high importance to various branches of industry, has not yet been explored. After a brief description of the technical background of the process, the author discusses in a phenomenologic manner the process of surface development on the basis of photomicrographs. The examinations of poly- and mono-

crystalline materials still may be supplemented on various points. The loss of substance of the catalyser is interpreted as a necessary effect of the reaction process, important features of which are discussed. Further elucidation may be expected from methods of high temperature microscopy, of electron microscopy and of infrared spectroscopy.

Résumé

Il est étonnant que le mécanisme de réaction de l'oxydation d'ammoniaque si importante du point de vue de grande industrie n'est pas éclairé. Après avoir sommairement présenté les principes du procédé, l'auteur décrit d'une manière phénoménologique le processus de formation à l'aide des microphotogrammes. Les examens des matériaux poly- et mono-

cristallins peuvent être complétés encore de diverses façons. Les pertes de masses du catalyseur s'entendent comme phénomène partiel, nécessaire de l'écoulement de la réaction. Les traits essentiels en sont discutés. On attend des éclaircissements ultérieurs de recherches microscopiques aux températures élevées et électroniques et de celles à la spectroscopie infrarouge.

Literaturverzeichnis

1. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, II. Auflage, Band 9, 1932, S. 5 ff.
2. Rudorfer, H., Österr. Pat. 201 619, ausgel. 10. 1. 1959.
3. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, VIII. Aufl., Platin Teilband B, 1942, S. 55 f.
4. Platinoxide, siehe
 - a) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, VIII. Auflage, Platin, Teilband C, 1936, S. 26 ff.
 - b) Busch, R. H., The Oxydes of Pt. Ciencia e invest. 7 (1951), S. 243-253.

Neue Nickel-Werkstoffe*)

Von H. A. Hocking, Zürich

(Angaben hinsichtlich Förderung und Verbrauch von Nickel sowie der heutigen Marktsituation; Neuentwicklungen auf dem Gebiete der Ni-Legierungen, wie der 9% Ni-Stahl und der 5% Ni-2% Al-Stahl; Entwicklung der Ni-Cr-Legierungen als Hochtemperaturwerkstoffe für Gasturbinen.)

(The conveyance and usage of nickel as well as the presentday supply situation; recent developments in nickel steels, the 9% Ni-steel and the 5% Ni-2% Al-steel; the development of the high-temperature nickel-chromium alloys, particularly in the gasturbine field.)

(Exploitation, utilisations, situation actuelle de l'offre et de la demande; mises au point récentes dans le domaine des aciers au nickel par exemple l'acier 9% Ni et l'acier 5% Ni-2% Al; développement d'alliages chrome-nickel pour utilisation à hautes températures et leurs applications dans le domaine des turbines à réaction.)

Als Einführung in den vorliegenden Artikel über neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der nickelhaltigen Werkstoffe sollen vorerst einige Angaben über die zur Zeit herrschende Situation auf dem Nickelmarkt gegeben werden:

Marktlage von Nickel

Jedermann ist sich heute noch der Tatsache bewußt, daß Nickel für sehr lange Zeit als Metall galt, das schwer zu beschaffen und dessen Lieferungen nicht immer im vollen Umfang möglich waren. Nicht nur die International Nickel Company, sondern auch weitere Rohstoffherzeuger wußten genau, daß unter solchen Gesichtspunkten eine erfolgreiche Werkstoffentwicklung auf Basis Nickel sehr stark eingeschränkt wurde.

Dies war der Grund, weshalb neue Produktionsmöglichkeiten gesucht und auch geschaffen wurden, das heißt, der zukünftigen Nickelversorgungslage kann heute mit vollem Vertrauen entgegengesehen werden.

Nickelverbrauch 1959

Der im Jahre 1959 festgestellte Nickelverbrauch der „Freien Welt“ überstieg 180.000 Tonnen, was gegenüber dem Vorjahr einen Mehrverbrauch von 25 Prozent darstellt. In den Vereinigten Staaten war der Nickelkonsum sogar um 35 % höher als im Jahre 1958, trotz des letztjährigen ziemlich ausgedehnten Stahlstreikes.

Nickelproduktionskapazität

Daß bereits dem Nickelkonsum von 1959 Genüge geleistet wurde, ist aus der Produktionskapazität, die letztes Jahr etwa 250.000 mt Nickel betrug, zu ersehen. Bei Betrachtung des heutigen Produktions- und Entwicklungsprogrammes für die Jahre 1960/61 ist festzustellen, daß mit einer Produktionserhöhung von 45.000 mt, bzw. 18 % der Gesamtproduktion

gerechnet werden kann. Diese Schätzung wird durch die politisch und wirtschaftlich verworrene Lage in Kuba nicht berührt, da dieser Fall bereits in den obigen Zahlen miteinbezogen wurde. Zu dieser oben erwähnten Produktionserhöhung leistet die International Nickel Company mit der Eröffnung der neuen Mine in Thompson, Manitoba, einen jährlichen Beitrag von 34.000 mt (13,6 %).

Produktionsländer

Die Nickelgewinnung der „Freien Welt“ verteilt sich zur Zeit wie folgt:

Kanada	70 %
Kuba	10 %
USA	4 %
Neu-Kaledonien und Japan	16 %

Wie aus diesen Zahlen entnommen werden kann, ist Kanada der weitaus größte Produzent der „Freien Welt“ und wird es, dank seiner ausgedehnten Nickellager, sicher auch in Zukunft bleiben.

Im weiteren dürfte bekannt sein, daß die Vereinigten Staaten eine Nickelreserve (stockpile) von etwa 62.000 t angelegt haben, von denen der Industrie am 15. Jänner dieses Jahres zur Kompensation des durch die politische Lage in Kuba entstandenen Verlustes 16.000 t zur Verfügung gestellt wurden.

Kuba

Die Nicaro-Nickelproduktionsstätte in Kuba, die zur Zeit der amerikanischen Regierung gehört und eine Produktionskapazität von etwa 22.600 t aufweist, ist zum Verkauf an die Privatindustrie ausgeschrieben worden. Sowohl die Privatindustrie, wie auch die kubanische Regierung sind daran interessiert, doch hat sich seither die Lage derart verschlechtert, daß mit dem Einstellen der Produktion gerechnet werden muß.

Manitoba

Die neue Nickelmine der INCO in Manitoba entwickelt sich programmgemäß und wird 1961 die volle

*) Auszug aus einem Vortrag, gehalten in der Montanistischen Hochschule, März 1960, und anlässlich des Metallkunde-Kolloquiums in St. Christoph, April 1960.

Jahresproduktion von 34.000 t Nickel erzeugen, womit sie neben der Sudbury-Mine der INCO der zweitgrößte Nickelproduzent der „Freien Welt“ ist. Die Kosten dieses Projektes wurden von der INCO selbst getragen und beliefen sich auf rund 175 Millionen Dollar, bzw. 45,4 Milliarden Schilling.

Das Interesse der INCO richtet sich prinzipiell dahin, einerseits den Nickelpreis so konstant wie möglich zu halten, um eine Entwicklung der Nickel enthaltenden Werkstoffe über Jahre hinaus zu sichern, andererseits für die laufende Produktion immer in genügenden Mengen Nickel sicherzustellen.

Die folgenden Zahlen geben ein Bild über die z. Z. prozentualen Anteile der verschiedenen Werkstoffgruppen am Nickelverbrauch:

Rostfreier Stahl	29 %
Legierungen auf Nickel-Basis	16 %
Elektrolytische Ni-Überzüge	15 %
Legierte Nickel-Stähle	15 %
Gießerei-Produkte	12 %
Kupfer-Nickel-Legierungen	4 %
Alle anderen	9 %

Nichtrostender Stahl

Es zeigt sich also, daß im Jahre 1959 fast ein Drittel der Gesamt-Nickelproduktion für die Herstellung von rostfreiem Stahl benutzt wurde, und die Entwicklungstendenzen scheinen zu bestätigen, daß dieser große Anteil an Nickelkonsum weiter zunehmen wird. Neue Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Installationen für Raketenabschuß, von denen jede fast 100 t nichtrostenden Chrom-Nickel-Stahl braucht. Im weiteren ist es sehr interessant, zu beobachten, daß in Amerika der Gebrauch von nichtrostendem Stahl in der Architektur mehr und mehr Anwendung findet. Ebenso sind auch in Österreich die ersten Versuche in dieser Richtung unternommen worden, so z. B. beim Bau des West-Bahnhofes in Wien, wo für Außen- und Innenverkleidungen sehr viel nichtrostender Stahl verwendet wurde. Besonders interessieren dürfte, daß in Australien schon seit dreißig Jahren Bierfässer nur aus nichtrostendem Stahl hergestellt werden.

Eine Übersicht der Anwendung von Nickel in Werkstoffen gibt die folgende Tabelle 1.

9 %iger Nickelstahl

Vor rund 25 Jahren begann sich ein neues Einsatzgebiet für Sonderstähle abzuzeichnen, das heute schon eine sehr wichtige Position im Stahlverbrauch in Amerika einnimmt. Es handelt sich hierbei um die Verwendung von Materialien, die auch bei tiefsten Temperaturen noch annehmbare Festigkeitseigenschaften aufweisen.

Diese Tendenz fand eine besonders forcierte Entwicklung vorwiegend in der Sauerstoffproduktion und in der erdölverarbeitenden Industrie, vor allem aber in der Petro-Chemie, wo die Lagerung und der

Transport von verflüssigten Erdgasen, sowie die Verarbeitung von Synthesegasen an den Stahlfabrikanten neue Probleme stellten. Dies betrifft besonders die Sprödbrüchigkeit, so daß bei der Auswahl von ferritischen Stählen vorwiegend Ni-legierte Materialien berücksichtigt werden, da das Legierungselement Nickel dem gegossenen oder gewalzten Stahl ausgezeichnete Tieftemperatureigenschaften, vor allem eine gute Zähigkeit, verleiht. Trotzdem die ebenfalls geeigneten austenitischen Cr-Ni-Legierungen keinen Steilabfall in der Kerbzähigkeit zeigen, fallen diese in den meisten Fällen der hohen Kosten wegen außer Betracht. Für Temperaturen bis -50°C erwiesen sich beruhigte C-Mn-Stähle, bis -60°C 2,5 % Ni-Stähle, und bis -100°C 3,5 % Ni-Stähle im allgemeinen als völlig genügend. Für noch tiefere Temperaturen jedoch, d. h. im Bereich von -100°C bis -200°C kommt nur noch ein austenitischer Cr-Ni-, sowie der 9 %ige Ni-Stahl mit niedrigem C-Gehalt in Frage. Dieser 9 %ige Ni-Stahl ist unter der ASTM Spezifikation A 353/58 nach 2 Qualitäten genormt, die folgende Richtanalysen haben:

ASTM Spezifikation A 353/58

A		B	
max. 0,13 %	C	max. 0,13 %	
0,15—0,30 %	Si	0,15—0,30 %	
max. 0,8 %	Mn	max. 0,9 %	
max. 0,035 %	P	max. 0,035 %	
max. 0,040 %	S	max. 0,040 %	
8,50—9,50 %	Ni	8,50—9,50 %	

Die Qualität A ist für Stahlplatten bis max. 2 Zoll Dicke, die Analyse B für Platten bis 0,58 Zoll vorgeschrieben.

Um die geforderte Kerbschlagzähigkeit von min. 2 kgm bei einer Temperatur von minus 190°C , ermittelt an Charpie-Keyhole-Proben, zu erhalten, wird als Wärmebehandlung eine doppelte Normalglühung bei 900°C und 750°C , sowie eine zwei-stündige Spannungsfreiglühung bei 570°C empfohlen. Die dabei vorgeschriebenen Mindestfestigkeitswerte sind die folgenden:

		A	B
Zugfestigkeit	kg/mm ²	63	67
0,2 % Streckgrenze	kg/mm ²	42	46
Dehnung	%	22	20

Die in SM- und E-Öfen erschmolzenen Probestücken zeigten jedoch nach dem Walzen zu Probeblechen von 8 bis 22 mm Dicke, die, wie angegeben, doppelt normalisiert wurden, Zugfestigkeiten im Durchschnitt von 79—81 kg/mm² und Dehnwerte von 24—26 %.

Die Kerbschlagzähigkeit wurde bis zu einer Temperatur von minus 196°C geprüft, und es wurde dabei ein Streuband erhalten, das auf folgender Abb. 1 für Charpie-Keyhole-Proben dargestellt ist.

Tabelle 1

Legierung	Ni-Gehalt in %	Hauptelement
Reinnickel-Halbzeug	99,4	Nickel
Anoden	90—99,5	
Legierte Baustähle	0,4—9,5	Nickel und Eisen
Legierter Stahlguß	0,5—9,5	
Legiertes Gußeisen	1—6 und 14—36	
Weichmagnetische Legierungen	30—90	
Dauermagnet-Legierungen	14—28	
Nicht-magnetische Legierungen	8—27	
Galvanisch vernickelte Stähle	5—40	
Legierung m. bes. Wärmeausdehnung	22—56	
Kupferreiche Legierungen	2—13	Nickel und Kupfer
Nickel-Kupfer-Legierungen	5—30	
Münz-Legierungen	25	
Elektrische Heizleiter-Legierungen	45	
Hoch-Nickel-Legierungen	über 50	
Elektrische Heizleiter-Legierungen	80	Nickel und Chrom
Hitzebeständige Speziallegierungen	2—80	
Rostfreie Stähle	2—30	Nickel, Chrom und Eisen
Hitzebeständige Stähle	2—85	
Elektrische Heizleiter-Legierungen	35—60	
Hitzebeständige und warmfeste Legierungen	40—70	Nickel, Chrom und Kobalt
Zylinderkopf- u. Kolben- Legierungen	2	Nickel und Aluminium
Legierungen mit niedriger Ausdehnung	0,5—3,5	
Lager-Legierungen	1	
Neusilber	5—30	Nickel, Kupfer und Zink
Nickel-Messing und Bronze	1—15	Nickel, Kupfer und Zinn
Nickel-Bronze	20—60	
Aushärtbare Legierungen	0,5—98	Andere
Nickel-Mangan-Legierungen	94—98	
Nickel-Molybdän-Eisen und Nickel-Molybdän-Eisen-Chrom- Legierungen	55—65	
Nickel-Silizium-Legierungen	85	

Während bei dieser Probenform in der Kerbschlagzähigkeitskurve bis -196°C keine Knickung festzustellen ist, treten bei den Charpy-V-Proben im Streuband zwei Knickpunkte bei etwa -70°C und im Bereich von -155 bis -185°C auf, dargestellt in folgender Abb. 2.

Bei den beiden Probenformen liegt die Kerbschlagzähigkeitskurve im Abschnitt von -196°C noch

über den geforderten 2 kgm, bei den Charpy-V-Proben sogar bei 4 kgm. Die erwähnte Forderung von 2 kgm ist in verschiedenen Normen enthalten, und bis heute sind Stähle, die dieser Forderung entsprechen, mit gutem Erfolg für Druckkessel verwendet worden. Das schließt jedoch nicht aus, daß trotz den gemachten Erfahrungen Sprödbüche bei tiefen Temperaturen von 90 %igen Ni-Stahl doch einmal auftreten könnten.

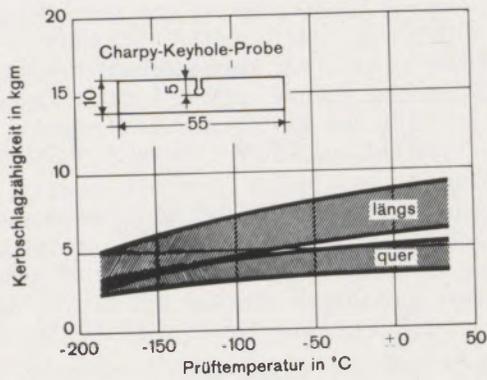


Abb. 1

Kerbschlagzähigkeitswerte von 9 %-Nickel-Stahl

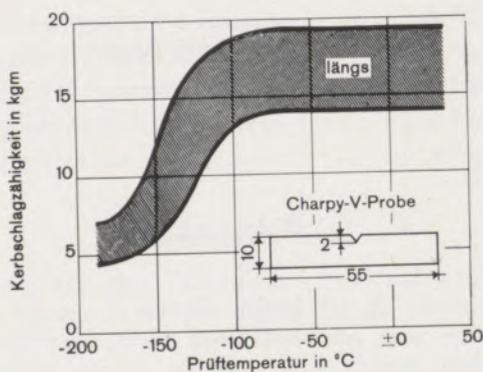


Abb. 2

Kerbschlagzähigkeitswerte von 9 %-Nickel-Stahl

Die nächste Abb. 3 gibt noch einen Überblick über die Festigkeitseigenschaften bei verschiedenen Temperaturen.

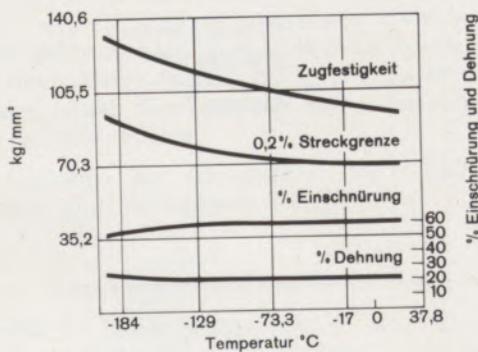


Abb. 3

Verhalten der Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur bei einem normalisierten und spannungsfreien 9 %-Ni-Stahl

Wie daraus ersichtlich ist, erhält man, je tiefer die Temperatur absinkt, steigende Zug- und Streckfestigkeiten, während die Dehnung praktisch konstant

bleibt, die Einschnürung sich jedoch etwas reduziert. Auch die Wechselfestigkeit erhöht sich mit zunehmender Temperatur, wie dies in der nächsten Abb. 4 gezeigt wird.

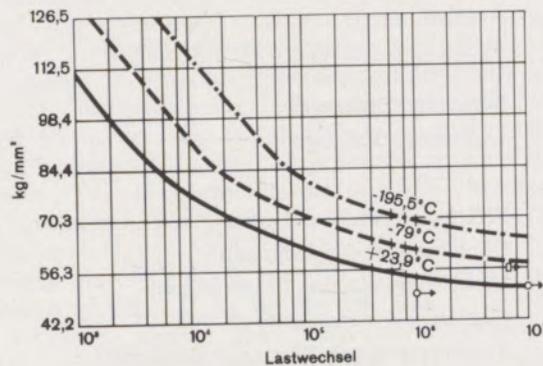


Abb. 4

Wechselfestigkeit von normalisiertem 9 %-Ni-Stahl bei verschiedenen Temperaturen

Ein weiterer wichtiger Punkt sind die Schweiß-eigenschaften des 9 %igen Ni-Stahles. Unter Verwendung des Lichtbogenschweißverfahrens läßt sich dieser Stahl ohne Schwierigkeiten schweißen. Ummantelte Elektroden von ähnlicher Zusammensetzung wie das zu schweißende Material ergaben jedoch keine zufriedenstellenden Resultate, d. h. es traten im Schweißgut Risse auf, und die Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen war ungenügend. Beste Ergebnisse wurden mit der ummantelten Inco Weld Elektrode oder auch mit hochlegierten Cr-Ni-Drähten erhalten. Die Inco Weld „A“-Elektrode wird für die Handschweißung verwendet, der Inco Weld „A“-Draht für die Schutzgas-Elektroden-schweißung. Schweißungen mit 25/20 CrNi-Elektroden zeigten gute Resultate, doch erreichte die Zugfestigkeit nicht die Werte des Grundwerkstoffes.

9 %iger Nickelstahl für Einsatzhärtung

Der 9 %ige Ni-Stahl ist für die Anwendung bei Temperaturen bis zu -195°C entwickelt worden, doch bald wurde festgestellt, daß dieser Werkstoff auch auf anderen Gebieten vorzügliche Dienste leistet, im besonderen für die Einsatzhärtung. Von den normalen Einsatzstählen unterscheidet er sich vor allem dadurch, daß er sowohl mittels Flüssigkeitsabschreckung, als auch durch einfache Luftabkühlung eine genügende Härte erreicht. Die Möglichkeit, auch bei langsamer Abkühlung eine zufriedenstellende Härte zu erhalten, ist vorwiegend für große Teile von ausschlaggebender Bedeutung, beispielsweise für Untersetzungsgetriebe, wie sie im Schiffsbau vorkommen und auch für andere komplizierte Maschinenteile, bei denen zu schnelle Auskühlung bzw. Abschreckung, starken Verzug oder Rißbildung zur Folge haben können.

Die Einsatzschicht beträgt bei 12-stündigem Einsatz in einem festen Zementierungsmittel und einer

Temperatur von etwa 900–925 °C etwa 1.65–1.9 mm. Die höchste Härtetiefe ist durch langsames Abkühlen mit abschließender Luft- oder Ölabschreckung erreichbar. Während für übliche Einsatzstähle die äußerste Randzone einen C-Gehalt von etwa 0.7–0.9 % im Durchschnitt aufweist, ist der durchschnittliche C-Gehalt des 9 %igen Ni-Stahles im Maximum 0.7 %. Mit zunehmender Schichttiefe nähert sich der C-Gehalt mehr und mehr demjenigen der üblichen Einsatzstähle. So wurde beispielsweise ein 9 %iger Ni-Stahl mit zwei weiteren Stählen, und zwar einem vom Typ AISI 4612, und einem vom Typ AISI 2315, gleichzeitig in demselben Kohlungsmittel während 5 Stunden bei 925 °C zementiert, und nach einer Ofenkühlung bis 840 °C mit anschließender Ölabschreckung auf den C-Gehalt geprüft. Die äußerste Randzone zeigte einen C-Gehalt von 0.87 % für den Typ AISI 4612, 0.82 % für den Typ AISI 2315, und etwa 0.67 % für den 9 %igen Ni-Stahl. Alle drei Stähle wiesen dieselbe Dicke der Einsatzschicht auf und hatten in einer Tiefe von etwa 0.75 mm einen C-Gehalt von 0.35–0.4 %. Durch verschiedene Abkühlungsverfahren während dem Härtetvorgang kann der 9 %ige Ni-Stahl auf 52 bis 58 Rockwell C gehärtet werden, wobei die höchste Härte etwas unterhalb der äußersten Randzone erhalten wird. Ein Unterkühlen auf –73 °C ergibt eine Verminderung des Restaustenites in der Einsatzschicht und erhöht dadurch die Maximalhärte von 52–58 R_C auf etwa 62 R_C.

Die Beziehung zwischen Härte und C-Gehalt eines einsatzgehärteten 9 %igen Ni-Stahles nach Unterkühlung zeigt die folgende Abb. 5.

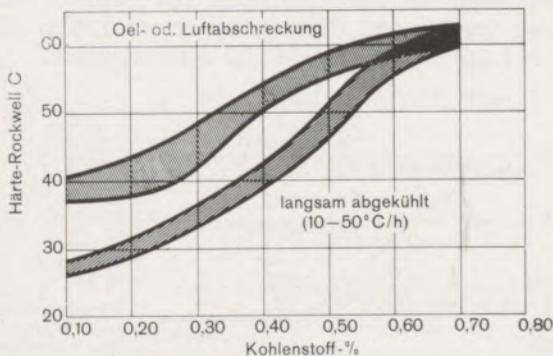


Abb. 5

Beziehung zwischen Kohlenstoffgehalt und Härte im 9 %-Ni-Stahl

Sie ist durch zwei Kurvenbereiche charakterisiert, und zwar durch die Zone für eine lange Abkühlungszeit und die Zone für eine schnelle Luftabkühlung oder Ölabschreckung. Bei 0.1 % C zeigt der abgeschreckte Stahl eine um 10 R_C höhere Härte als der ofengekühlte. Mit steigendem C-Gehalt nimmt diese Differenz laufend ab, um bei 0.7 % praktisch zu verschwinden. Bei höherem C-Gehalt erreicht der 9 %ige Ni-Stahl für jede Art von Abschreckung bzw.

Abkühlung, gleiche Härte. Was andererseits den Kern anbetrifft, so weist er bei Ofenkühlung eine Härte von 26 R_C, bei Luftabkühlung oder Ölabschreckung eine solche von 36 R_C auf. Die Beziehungen zwischen den Festigkeitseigenschaften und der Kernhärte für einen einsatzgehärteten 9 %igen Ni-Stahl sind aus der nächsten Abbildung ersichtlich.

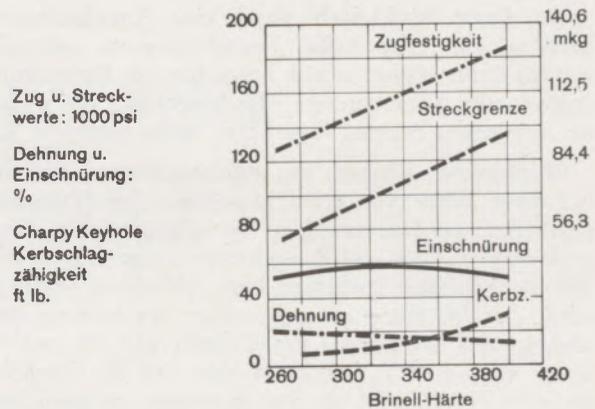


Abb. 6

Mechanischer Festigkeitswert des 9 %-Ni-Stahles

Wie erwartet, sind hier Zugfestigkeit und Streckgrenze des Kernes praktisch lineare Funktionen der Brinellhärte. Die Dehnung vermindert sich mit zunehmender Kernhärte konstant, während die Einschnürung vorerst leicht ansteigt, um dann wieder abzusinken.

Tritt einmal der Fall ein, daß ein unterkühlter 9 %iger Ni-Stahl nach dem Einsatzhärten bearbeitet werden muß, so reduziert ein zweistündiges Weichglühen bei 565 °C mit anschließender Luftabkühlung die Härte von 62 auf 34 R_C. Nach den üblichen Methoden läßt sich der Stahl daraufhin erneut härten.

Das Gefüge des 9 %igen Ni-Stahles zeigt in der gehärteten Schicht vorwiegend eine Mischung von Martensit und Austenit mit vereinzelt auftretenden Karbideinschlüssen, im Kern dagegen eine ferritische Grundmasse mit eingebauten Inseln von Restaustenit und Martensit.

Zusammenfassend kann von diesem Einsatzstahl gesagt werden, daß er auch bei relativ langsamer Abkühlung sehr gut erhärtet werden kann, wobei nur ein minimaler Verzug in Kauf genommen werden muß.

Neuentwicklungen auf dem Gebiet des Ni-Al-Stahles

Neuere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Ni-Al-haltigen Konstruktionsstähle haben zur Entwicklung eines neuen Materials geführt. Der gefundene Werkstoff enthält Ni und Al als wirksame Zusätze für die Ausscheidungshärtung, und weist bei verbesserten Festigkeitseigenschaften gute Nitrierbarkeit auf. Der Stahl enthält 5 % Ni und 2 % Al

und erreicht durch Ausscheidungshärtung im Temperaturbereich von 510 bis 565 °C eine Minimalzugfestigkeit von 140 kg/mm². Ein Nitrieren bei denselben Temperaturen führt zu Ergebnissen, die praktisch den Werten eines üblichen Nitrierstahles entsprechen. Bei Verwendung im nitrierten Zustand zeichnet sich dieser Stahl im Dauerbetrieb bei Temperaturen bis zu 538 °C durch hohe Ermüdungs- und Verschleißfestigkeit aus.

Da dieser Ni-Al-Stahl durch eine Ausscheidungshärtung auf sehr hohe Festigkeitswerte gebracht werden kann, eignet er sich besonders zur Herstellung großer oder komplizierter Maschinenteile, bei denen ein minimaler Verzug besonders wünschenswert ist.

Werkstücke können im weichgeglühten Zustand bei einer Härte von etwa 28—35 R_C auf Fertigmaß gearbeitet werden, um dann bei relativ tiefen Temperaturen auf 44—48 R_C gehärtet zu werden, ohne daß ein schnelles Erwärmen bzw. Abkühlen verlangt wird. Zur Erzielung guter Resultate ist es besonders wichtig, daß die Summe der Gehalte von Ni und Al wenn möglich 7 % beträgt, wobei sich das Verhältnis 5 % Ni 2 % Al als das günstigste erwiesen hat. In der folgenden Tabelle sieht man die vorgeschlagene Richtanalyse, sowie die empfohlene Wärmebehandlung: Normalisieren, Ölabschrecken, Lösungsglühen, und anschließend ein achtstündiges Ausscheidungshärten (Tab. 2).

Tabelle 2

Zusammensetzung, Warmbehandlung und Festigkeitseigenschaften von 5 % Ni- 2 % Al-Stahl

Zusammensetzung		Warmbehandlung	
C	0.20 — 0.25 %	Normalisieren	927 °C
Mn	0.25 — 0.45 %	Ölabschreckung	898 °C
P	0.025 % max.	Lösungsglühen	690 °C
S	0.025 % max.	Ausscheidungshärten,	
Si	0.20 — 0.30 %	min. 8 Std.	565 °C
Ni	4.75 — 5.25 %		
Cr	0.40 — 0.60 %		
Mo	0.20 — 0.30 %		
V	0.08 — 0.15 %		
Al	1.80 — 2.20 %		

Typische Festigkeitseigenschaften		
		1 1/4"
Zugfestigkeit	kg/mm ²	145
0.2 % Streckgrenze	"	142
Dehnung	%	15.0
Einschnürung	%	46.5
Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (Charpy-V-Probe)	kgm	2

Die entsprechenden Festigkeitswerte sind auf der gleichen Tabelle angegeben. Die nun folgende Kurve zeigt, wie sich der Stahl im Temperaturbereich von 510—593 °C als Ausscheidungshärter verhält.

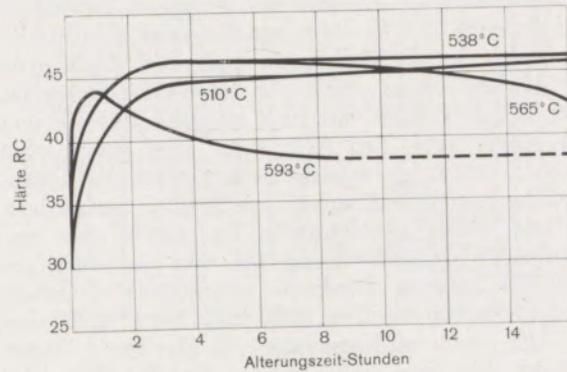


Abb. 7

Verhalten der Alterungshärtung von 5 % Ni- 2 % Al-Stahl

Es ist klar, daß der 5 % Ni- 2 % Al-Stahl eine größere Temperaturzone zur Erreichung der optimalen Härte und einen größeren Widerstand gegen ein „Überhärten“ besitzt, als dies bei einem niedriger legierten Ni-Al-Stahl der Fall ist. Durch „Überhärten“ bei einer Temperatur von z. B. 595 °C ist eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit und der Dehnung zu verzeichnen, was jedoch von einer Senkung der Zugfestigkeit und der Streckgrenze begleitet wird.

Wie bereits erwähnt, eignet sich dieser Stahl auch ausgezeichnet zu Nitrierzwecken. Die nächste Darstellung zeigt den Härteverlauf einer Probe, die während 36 Stunden bei 552 °C nitriert wurde.

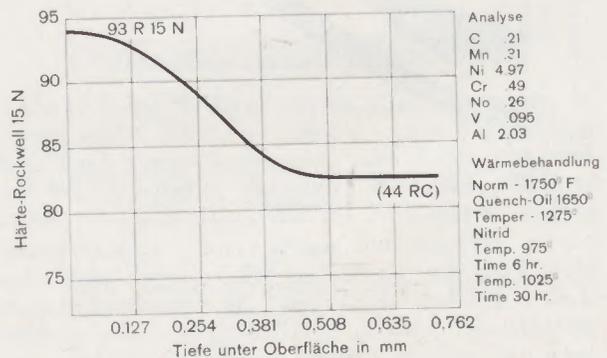


Abb. 8

Kurve der Härtetiefe von nitriertem 5 % Ni- 2 % Al-Stahl

Die Oberfläche wies eine Härte von 93 Rockwell 15 N, der Kern eine solche von 44 R_C auf. Die Dicke der nitrierten Schicht betrug 0.5 mm. Zur Illustration der Eigenschaften des nitrierten Ni-Al-Stahles diene die folgende Tabelle, in welcher sich

der Ni-Al-Stahl gegenüber dem Nitralloy N hinsichtlich der Härte bei höheren Temperaturen als leicht überlegen erweist (Tab. 3).

Es ist noch beizufügen, daß sich der Ni-Al-Stahl sowohl im lösungsgeglühten, wie auch im ausscheidungsgehärteten Zustand schweißen läßt.

Kurz zusammengefaßt kann gesagt werden, daß der 5 % Ni- 2 % Al-Stahl als Ausscheidungshärter

und Nitrierstahl ein Material mit hervorragendem Widerstand gegen Verschleiß und Ermüdung darstellt, und für mechanisch stark beanspruchte Werkstücke, sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei erhöhten Temperaturen verwendet werden kann. Zur Zeit wird daran gearbeitet, die Ausscheidungshärtung unter Wahrung der guten Kerbschlagzähigkeit auf 50 R_C zu steigern.

Tabelle 3

Härte der Nitrierschicht und des Kerns bei erhöhten Temperaturen von nitriertem 5 % Ni- 2 % Al-Stahl und Nitralloy N

°C	5 % Ni, 2 % Al		Nitrierstahl N*)	
	Nitrierschicht R15N	Kern R _C	Nitrierschicht R15N	Kern R _C
Zimmertemp.	92	46	91.5	39
93	92	46	—	
149	92	44	—	
204	92	44	91.5	
260	91	43.5	91.2	
316	90	41.5	90	31.4
371	90	40.5	88.5	
427	87.8	38	86	
454	87.3	—	—	
482	85	—	82.5	
538	80.2	25	78.5	
593	75	—	75	
648	71.5	—	70.5	
Nach 1 Std. wieder auf Zimmer- temperatur				

*) Nitrierstahl N: C 0.22 %, Cr 1.2 %, Al 1.0 %, Ni 3.5 %.

Geschichtlicher Überblick der hitzebeständigen Nimonic-Legierungen

Nickel-Chrom-Legierungen sind bereits seit 1908 bekannt. Sie wurden in der Folgezeit im wesentlichen auf der Basis 80 % Ni, 20 % Cr entwickelt und haben weiteste Anwendung für Heizleiter gefunden. Außer einem hohen spezifischen elektrischen Widerstand zeichnen sich diese Legierungen durch hohe Temperaturwechselbeständigkeit und einen guten Oxydationswiderstand aus. Die letztgenannte Eigenschaft beruht auf einem sich auf der Oberfläche ausbildenden, festhaftenden Oxydfilm.

Erst kurz vor und im zweiten Weltkrieg erhielt die Entwicklung der hochwarmfesten Legierungen durch die Anforderungen des Gasturbinenbaues einen starken Antrieb. Es wurden Werkstoffe verlangt, die den hohen Beanspruchungen der Turbinen von Luftschraubenflugzeugen, sowie reiner Strahltriebwerken entsprechen konnten.

Es sollen im weiteren nun die Nimonic-Legierungen besprochen werden, da sie einerseits die ersten waren, die entwickelt wurden, andererseits eine gradlinige Entwicklung durchgemacht haben, und weil man über diese bei weitem die meisten theoretischen Unterlagen und technischen Erfahrungen besitzt.

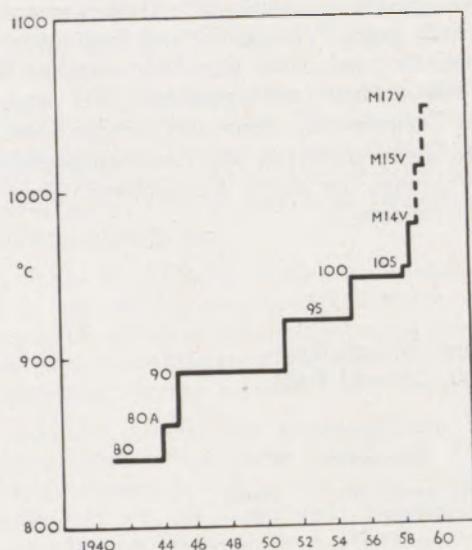


Abb. 9

Temperatur für 30 Stunden Zeitstandfestigkeit bei 10 kg/mm² Belastung

Forderungen an Werkstoffe für Gasturbinen

Die Leistung eines Gasturbinenaggregates hängt in der Hauptsache vom Wirkungsgrad des Kompressors und dem der Turbine selbst ab. Während der Wirkungsgrad des Kompressors ein aerodynamisches Problem ist, wird er bei der Turbine von den Eigenschaften des Werkstoffs bestimmt. Die Konstrukteure sind bestrebt, mit der Betriebstemperatur so hoch wie möglich zu gehen, da der Wirkungsgrad der Turbine mit der Temperatur ansteigt. Um einen wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten, sind daher außer leistungsfähigen Kompressoren Werkstoffe in den Turbinen zu verwenden, die den hohen Fliehkräften und Korrosionsbeanspruchungen bei hohen Temperaturen für eine entsprechend lange Betriebszeit widerstehen können.

Kriechwiderstand

Die wichtigste Eigenschaft dieser Werkstoffe ist ihr Kriechwiderstand, d. h. der Widerstand, den die betreffende Legierung einer langzeitigen mechanischen Belastung bei hohen Temperaturen entgegensetzt. Zur Beurteilung des Kriechwiderstandes einer Legierung wird im allgemeinen die Zeitstandfestigkeit und die Zeitdehngrenze bei verschiedenen Versuchszeiten bestimmt.

Korrosion

Schließlich ist auch das Oxydations- und Korrosionsverhalten zu berücksichtigen, das wiederum das mechanische Verhalten beeinflussen kann, falls es infolge eines Angriffs zur Verminderung des tragenden Querschnitts der belasteten Teile kommt. Besondere Bedeutung hat der Korrosionswiderstand der Werkstoffe in den Industriegasturbinen gewon-

nen, da für diese billigere Brennstoffe, wie Roh- und Rückstandsöle, verwendet werden, während Flugzeugturbinen mit destillierten Treibstoffen betrieben werden. Besonders der Gehalt an Vanadium-Pentoxid, Natrium- und Schwefelverbindungen in den Verbrennungsrückständen kann zu starker Korrosion führen. Es kommt dabei nicht allein auf die absolute Höhe der Gehalte an, sondern auch auf ihr Mischungsverhältnis.

Schließlich ist auch die Schweißbarkeit und Hartlötbarkeit dieser Werkstoffe von Bedeutung.

Die Nim-Alloys

Die Nimonic-Legierungen sind Knetlegierungen. Man unterscheidet zwei Gruppen: die auf ihr Zeitstandverhalten geprüften Legierungen und diejenigen, deren Zeitstandverhalten nicht geprüft wird. Es wurden auch Gußlegierungen mit sehr ähnlicher Zusammensetzung entwickelt: sie haben die Markenbezeichnung „Nimocast“ erhalten.

Tabelle 4 zeigt die chemische Zusammensetzung dieser Werkstoffe. Sie sehen, wie im Laufe der Entwicklung die Gehalte der Aushärtungselemente Titan und Aluminium zugenommen haben.

Tabelle 5 zeigt die mechanischen Eigenschaften bei hohen Anwendungstemperaturen. Seither sind noch die Legierungen Nimonic 105 und 110 entwickelt worden.

Gegossene Hochtemperaturlegierungen auf Ni-Cr-Basis

Nimocast

Das Gießen ist häufig einer der wirtschaftlichsten Wege der Formgebung für einen Werkstoff. So hat man denn im frühesten Entwicklungsstadium auch bei den Hochtemperaturlegierungen umfangreiche Bestrebungen unternommen, um diese Materialien durch Gießen in die gewünschte Form zu bringen, wobei als Gießtechnik in erster Linie Präzisionsgießverfahren von Interesse waren. Es hat sich jedoch sehr bald gezeigt, daß die hohen Eigenschaften des gewalzten Werkstoffes in den Gußstücken nicht ohne weiteres erreicht werden konnten. Ebenso hat eine wesentliche Verbesserung der Warmverformbarkeit des gewalzten Materials das Gießen für verschiedene Anwendungen uninteressant erscheinen lassen. Dennoch ist aus wirtschaftlichen Gründen das Gießen für gewisse, weniger hoch beanspruchte Stücke beibehalten und weiterentwickelt worden, wobei ähnliche Materialzusammensetzungen wie bei den entsprechenden Knetlegierungen gewählt wurden.

Entwicklung

Mit fortschreitender Entwicklung hat man jedoch Legierungszusammensetzungen gefunden, deren Kriechfestigkeit bis zu Temperaturen in der Gegend des Schmelzpunktes reicht und deshalb für die

Tabelle 4
Chemische Zusammensetzung der Nimonic-Legierungen in Gew.-%

Legierung	Nimonic 75	Nimonic 80	Nimonic 90	Nimonic 95	Nimonic 100
Kohlenstoff	0,08—0,15	0,1 max.	0,1 max.	0,15 max.	0,3 max.
Titan	0,2 —0,6	1,8—2,7	1,8—3,0	2,3—3,5	1,0—2,0
Chrom	18—21	18—21	18—21	18—21	10—12
Aluminium	—	0,5—1,8	0,8—2,0	1,4—2,5	4,0—6,0
Molybdän	—	—	—	—	4,5—5,5
Silizium	1,0 max.	1,0 max.	1,5 max.	1,0 max.	0,5 max.
Mangan	1,0 max.	1,0 max.	1,0 max.	1,0 max.	—
Eisen	5,0 max.	5,0 max.	5,0 max.	5,0 max.	2,0 max.
Kobalt	—	2,0 max.	15—21	15—21	18—22
Kupfer	0,5 max.	—	—	0,5 max.	—
Nickel	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Britische Norm	D.T.D. 703 A	D.T.D. 736	D.T.D. 747	—	—

Warmverformung nur ein sehr beschränktes Temperaturintervall besitzen, wobei die Verformbarkeit als ausgesprochen schlecht zu bezeichnen ist. Dadurch ist eine wirtschaftliche Verarbeitung durch Schmieden ausgeschlossen. Die Folge dieser Entwicklung ist, daß die Kontinuität in den Eigenschaften nach den höchsten Werten hin lediglich durch vergießbare Legierungen bewerkstelligt werden kann. Es ist an dieser Stelle auch angezeigt, darauf hinzuweisen, daß die Bearbeitbarkeit der Hochtemperaturlegierungen auf Ni-Cr-Basis im allgemeinen, speziell aber der höchstentwickelten Qualitäten, schlecht ist. Für das Gießen sind somit zwei Wege vorgezeichnet. Einerseits aus Legierungen, die im gekneteten Zustand zwar bessere Eigenschaften aufweisen, durch Gießverfahren für weniger hoch beanspruchte Stücke jedoch wirtschaftlicher verarbeitet werden können; andererseits für Legierungen, deren hohe Kriechfestigkeit ein Schmieden ausschließt.

Eine prinzipielle Schwierigkeit, speziell bei den höher entwickelten Typen dieser Werkstoffe besteht darin, daß die Eigenschaften von Beimengungen von Ti und Al getragen werden.

Diese Elemente neigen beim Erschmelzen und Vergießen an Luft zu Reaktionen mit Sauerstoff. Dabei ist es kaum möglich, die sich bildenden Reaktionsprodukte durch einen Desoxydations- oder Entschlackungsprozeß zu beseitigen. Die Folge davon ist, daß die Entwicklung der gießbaren Hochtemperaturlegierungen auf Ni-Cr-Basis nach zwei grundsätzlich verschiedenen Richtungen vorangetrieben werden mußten:

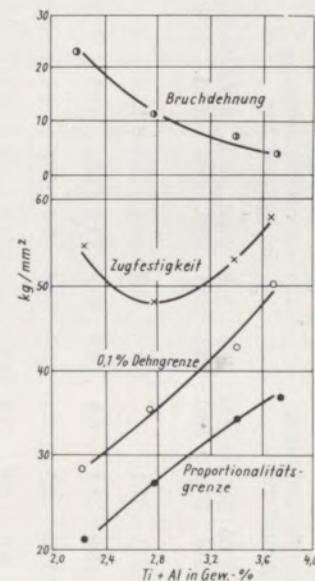


Abb. 10

Der Einfluß von Titan- und Aluminiumzusätzen auf die mechanischen Eigenschaften einer Gießlegierung des Typs Nimonic 90 bei 650°C

1. Legierungstypen verminderter Oxydierbarkeit für Erschmelzen und Vergießen an Luft.
2. Legierungen, die lediglich im Vakuum erschmelzen und in Vakuum oder unter Schutzgas (Argon) vergossen werden können.

Tabelle 5
Zeitdehngrenzen und Zeitstandfestigkeiten nach
normaler Wärmebehandlung

Extrapolierte Werte in Klammern

Legierung	Temperatur °C	Zeitdehngrenze																Zeitstandfestigkeit in kg/mm ²							
		0,1 % bleibende Dehnung in kg/mm ² für					0,2 % bleibende Dehnung in kg/mm ² für					0,5 % bleibende Dehnung in kg/mm ² für						50	100	300	1000	3000	10.000	30.000	
		100 Std.	300 Std.	1000 Std.	3000 Std.	10.000 Std.	100 Std.	300 Std.	1000 Std.	3000 Std.	10.000 Std.	30.000 Std.	100 Std.	300 Std.	1000 Std.	3000 Std.	10.000 Std.	30.000 Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.	Std.
Nimonic 80 A	650	45,7	39,5	33,1	27,1		(52,0)	45,7	39,1	32,9	26,1			(49,3)	42,2	35,6	28,4	21,7			(49,6)	42,5	35,9	28,7	(22,1)
	700	30,9	25,2	18,9	13,1	6,9	36,5	30,9	24,7	19,1	12,9	(7,2)		34,2	28,2	22,7	16,7	11,2		(41,3)	35,8	29,5	23,6	17,3	11,5
	750	21,9	17,3	12,3	8,5	(5,2)	25,5	20,6	15,4	10,9	6,8		(27,4)	22,5	17,2	12,3	7,9	(4,7)		(28,2)	23,3	18,1	13,4	8,7	(5,5)
	815	12,6	9,5	6,0	3,6	2,4	14,0	10,9	7,4	4,4	2,7			15,1	11,8	8,2	5,4	3,0			15,8	12,4	8,8	5,7	3,5
Nimonic 90	650	45,2	40,5	35,3	30,6	(25,2)	50,9	46,1	41,1	36,5	(31,5)		(53,9)	49,5	44,3	39,4	34,2	27,6		(55,9)	(52,3)	46,8	41,3	35,4	28,6
	700	33,2	28,4	23,2	(18,3)		38,4	33,4	27,9	22,8	(17,3)		43,2	37,6	31,7	26,0	20,0	(15,4)		46,6	40,6	34,0	27,9	21,1	(17,3)
	750	23,6	18,9	14,0	9,9	(6,6)	27,4	22,7	17,8	13,2	8,5		30,6	26,0	21,0	16,4	11,3	(7,2)		34,3	29,3	23,9	18,9	13,7	(9,4)
	815	12,1	8,7	5,8	3,9	(2,8)	14,5	11,0	7,9	5,7	3,2		17,2	13,4	9,5	6,3	3,9			19,8	16,1	12,0	8,7	5,4	(3,1)
	870	7,4	5,0	3,0	2,2	(1,6)	8,5	6,1	3,8	2,5	(1,7)		9,8	7,4	4,7	3,2	1,9			11,0	8,7	6,1	4,3	2,5	—
Nimonic 95	750	30,6	25,7	20,3	15,3		34,2	28,8	23,2	17,8	(12,0)		36,1	30,6	24,4	18,9	12,8			36,5	31,0	24,9	19,4	13,2	
	815	17,5	14,0	10,2	6,8		(19,5)	15,8	11,8	8,0	(4,1)		(21,7)	17,6	13,4	9,3	(5,0)			22,7	18,6	14,2	10,1	5,7	
	870	11,0	8,0				12,4	9,3	(6,0)				13,9	10,6	7,1					15,0	11,7	8,0			
Nimonic 100	700	45,7	40,2	34,2	28,5		50,7	45,0	39,1	33,7	(27,7)											50,1	43,2	36,7	
	750	34,0	29,0	23,3	18,4		38,0	33,4	28,2	23,6	(18,9)									42,5	39,7	35,4	30,7	26,3	(21,6)
	815	21,1	16,7	12,1	8,7		23,9	19,8	15,1	11,7	(8,4)		27,1	23,0	18,6	14,5	(9,9)			30,2	27,7	23,9	19,8	16,1	(11,8)
	870	11,7	8,8	5,8	3,2		14,8	11,0	7,9	5,0	(2,8)		16,2	13,1	9,8	6,8	(4,1)			21,6	19,5	16,1	12,1	8,7	(5,5)
	940	5,0	3,2	2,2	(1,3)		6,3	4,9	3,2	1,9			7,6	6,0	4,3	3,0	(1,9)			12,8	11,2	8,5	5,7	3,6	(2,2)
	980																				8,2	6,6	4,4	2,1	

Auf beiden Wegen ist die Entwicklung noch im Gange, doch sind bereits weitgehende Fortschritte erzielt worden.

Nimocast 90

Von analoger Zusammensetzung wie die entsprechende Schmiedelegerung Nimonic 90. Die Ver gießbarkeit ist relativ gut und die Zeitstandfestigkeiten des Aushärtematerials sind — wenigstens im Bereich der oberen Temperaturgrenze 870 °C — denen von Nimonic 90 vergleichbar.

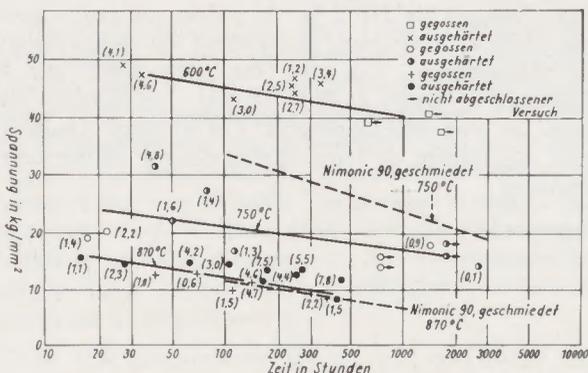


Abb. 11

Zeitstandfestigkeit von Nimocast 90-Genauguß

Nimocast 258

ist das Resultat der Suche nach einer Gußlegierung mit guten Dauerstandfestigkeiten bis zu Temperaturen von über 950 °C. Die Zusammensetzung ist ähnlich wie bei Nimonic 100, jedoch mit erhöhtem Ti-Gehalt.

Alle erwähnten Legierungen lassen sich in basischen Elektroöfen erschmelzen, wobei durch sehr

hohe Schmelzleistung der Abbrand an Ti und Al klein gehalten werden kann. Die Verluste an diesen Elementen sind aber zu überprüfen, und es ist unbedingt darauf zu achten, daß unmittelbar vor dem Vergießen die richtige Soll-Analyse eingestellt wird.

Hochtemperaturlegierungen auf Ni-Cr-Basis für Vakuumbaßwerkstoffe

Wie bereits früher ausgeführt, sind die Eigenschaften der hier zur Diskussion stehenden Materialien sehr weitgehend von Gehalten an Ti und Al abhängig. Ein Erschmelzen und Vergießen dieser Legierungen im Hochvakuum kann aus diesem Grunde von sehr großer Bedeutung sein.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß die Dauerstandseigenschaften der Nimocastlegierungen durch Erschmelzung im Vakuum und Vergießen unter Schutzgas oder ebenso im Vakuum etwas verbessert werden können.

Nun sind aber auch Legierungen entwickelt worden, die bei Erschmelzen und Vergießen an Luft sehr schlechte Eigenschaften ergeben, während bei Erschmelzung unter Vakuum hervorragende Resultate erzielt werden können.

Experimentelle Legierungen dieser Art sind z. B. M4VC, M6VC, usw. Die Zusammensetzung dieser Materialien ist ähnlich wie bei den Nimocast-Typen, wobei allerdings Zusätze von Zr und Bor, und bei M6VC von Wolfram die Warmfestigkeit günstig beeinflussen.

Dies ist im allgemeinen die Geschichte der Entwicklung einiger hochwarmfester Legierungen, die grundsätzlich auf dem Problem der Kriechfestigkeit aufgebaut sind. Mit diesen Hinweisen möchte ich meinen kurzen Bericht schließen.

Ich möchte jedoch nicht versäumen, den maßgebenden Herren für die Gelegenheit, meinen Dank auszusprechen, in diesem Rahmen über die Nickel-Industrie und deren Sorgen und Hoffnungen referieren zu dürfen.

Zusammenfassung

Nach Beendigung der Nickel-Knappheit und mit dem Bau der Manitoba-Mine der International Nickel Co. of Canada mit einer jährlichen Produktion von 34.000 t Nickel, ist auf dem Nickelmarkt eine für den Verbraucher auch in Zukunft günstige Situation eingetreten, so daß die an diesem Metall interessierten Gruppen in Forschung und Produktion keine Einschränkungen mehr zu befürchten haben.

Anschließend wird auf den 9 % Ni-Stahl hingewiesen, der als Tieftemperaturwerkstoff bis minus 190 °C mit Erfolg getestet wurde. Aber auch als

Einsatzhärter zeigt der 9 % Ni-Stahl vorzügliche Eigenschaften.

Eine spezielle Entwicklung stellt der 5 % Ni-2 % Al-Stahl als Nitrierstahl und Ausscheidungshärter dar, der durch seinen hohen Widerstand gegen Verschleiß und Ermüdung bei mechanisch stark beanspruchten Werkstücken besonders auffällt.

Hinsichtlich der Entwicklung, Herstellung und des Verhaltens von hochwarmfesten Werkstoffen werden die Nimonic- und Nimocast-Legierungen besprochen.

Summary

The expansion of the nickel production with the opening of the Manitoba mine of the International Nickel Co. of Canada, with an annual production of 34.000 tons of nickel, created for the consumer a favourable position for expansion of the production of nickel-bearing materials.

Reference is made to the 9 % nickel-steel which has good mechanical properties at low temperatures down to minus 190 °C. Good results have also been obtained with this material as a case-hardening steel.

The development of the 5 % Ni + 2 % Al-steel for applications requiring nitriding as well as a material for precipitation hardening is discussed. This steel shows good wear-resisting and fatigue properties.

The Nimonic alloys and their development as well as the Nimocast alloys for high-temperature applications are described.

Résumé

Production actuelle. La récente mise en exploitation des mines du Manitoba (34.000 tonnes de nickel par an) par la Compagnie Internationale du Nickel de Canada. Son influence positive sur le développement, la mise au point et la production, par les consommateurs de matériaux contenant du nickel.

Acier 9 % nickel. Exposé de ses excellentes propriétés mécaniques en basses températures (jusqu'à moins 190 °C) et des résultats très encourageants

obtenus avec cet alliage en tant qu'acier de cimentation. Acier 5 % Ni 2 % Al. Mise au point pour applications nécessitant nitrurations ou durcissement par précipitation. Cet acier est remarquable par sa résistance à l'usure et à la fatigue. Les alliages Nimonic et leur développement. Les alliages Nimocast et la description de leurs applications à hautes températures.

Stand und Entwicklungsaussichten metallischer Sonderwerkstoffe^{*)}

Von R. Kieffer, Reutte/Tirol

(Von den neun Übergangsmetallen der 4a-, 5a- und 6a-Gruppe des Periodensystems wurden die 6 wichtigsten Metalle, nämlich die Metalle Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und deren Legierungen besprochen; die verbleibenden 3 Übergangsmetalle, Chrom, Vanadin und Hafnium spielen in reiner, duktiler Form noch keine technische Rolle.)

(The six most important metals of the nine transition metals of the group 4a-, 5a- and 6a- of the periodical system, namely titanium, zirconium, niobium, tantalum, molybdenum, tungsten and their alloys were discussed; the remaining three metals: chromium, vanadium and hafnium in pure ductile shape are up to now of no technical importance.)

(Parmis les 9 métaux de transition l'auteur discute les 6 métaux les plus importants à savoir titane, zircon, niob, tantal, molybdène, tungstène et leurs alliages des groupes 4a, 5a et 6a du système des périodes; les 3 métaux de transition restants, le chrome, vanadium et hafnium ne jouent pas encore un rôle technique dans leur forme pure et ductile.)

Während Tantal schon über 3 Jahrzehnte als eine Art „billiges Platin“ Verwendung in der chemischen Industrie findet, Titan und Zirkonium einen zunehmend 18/8-Stahl-ähnlichen Einsatz haben, Titan ferner im Flugzeugbau und Zirkonium neuerlich als Hüllmaterial für Brennelemente eingesetzt werden, konzentriert sich der aktuelle Einsatz der Metalle Niob, Molybdän und Wolfram mehr auf die elektronische Industrie, die Elektroindustrie, den Hochtemperatur-ofenbau und ferner auf Anwendungen bei Raketen sowie im Turbinenbau

Die Übergangsmetalle der 4a- bis 6a-Gruppe sind einerseits durch hohe Festigkeit, hohe Schmelzpunkte und gute chemische Beständigkeit gekennzeichnet, andererseits durch die Fähigkeit mit den kleinatomen Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Bor und Silizium Hartstoffe zu bilden, die ebenfalls wiederum durch extrem hohe Schmelzpunkte, Härte und chemische Beständigkeit hervorstechen. Es sei am Rande erwähnt, daß monatlich für rund 100 Millionen DM Wolfram, Titan und Tantal in Form ihrer Karbide in der Hartmetallindustrie Verwendung finden.

Bei Prüfung der Frage, ob die besprochenen Sondermetalle in Konkurrenz zu klassischem Buntmetall-, Leichtmetall- und Edelstahllegierungen treten können, muß man einerseits die Häufigkeit dieser Metalle in der Erdkruste und andererseits den Aufbau der Halbzugspreise kritisch betrachten.

Titan ist hinter Aluminium, Eisen und Magnesium häufiger als Mangan; Zirkonium häufiger als die Gebrauchsmetalle Chrom, Vanadin, Nickel, Kupfer, Zinn; Wolfram ist so häufig wie Kupfer und Nickel und häufiger als Zinn, Kobalt und Blei; Niob und Molybdän sind so häufig wie Blei und häufiger als Germanium und Uran und zuletzt ist Tantal, hinter Uran und Hafnium stehend, noch häufiger als die bekannten Metalle Quecksilber, Wismut, Cadmium, Silber und Gold.

Die jährliche Welterzeugung der Westländer betrug in den letzten Jahren etwa 1.000.000 t Chrom, 50.000 t Molybdän, 30.000 t Wolfram, 7000 t

Tabelle 1

Preise in DM			
Metalle	Erz	Pulver Ingot Schwamm	Blech 1 mm
Platin	10.000		12.000
Silber	50	130	200
18/8	1	7	10
4a	Titan	1,5	30
	Zirkonium	5	a) 70 b) 100
5a	Niob	40	200—250
	Tantal	50	300—350
6a	Molybdän	10	25
	Wolfram	12	25

a) technisch rein
b) hafniumfrei

Vanadin, 700 t Niob, 400 t Tantal, 25.000 bis 30.000 t Ti, 200 bis 300 t Zirkonium, 2 bis 3 t Rhenium und 50 t Platin.

Das Verhältnis vom Erzpreis zum Pulver- bzw. Schwammpreis zum Preis von 1 mm Blech geht aus der anliegenden Tabelle hervor, in der auch die entsprechenden Ziffern für 18/8-Stahl, Silber und Platin aufgenommen wurden. Bei einer autarken Fertigung von 30.000 Jahrestonnen Titan kann man annehmen, daß sich der Preis von Titanblech etwa auf den zwei- bis zweieinhalbfachen Preis von 18/8-Stahl senken lassen wird. Wesentliche Preissenkungen sind in absehbarer Zeit nur noch bei den Metallen Niob und Zirkonium zu erwarten.

^{*)} Einige Gedanken aus dem Vortrag (R. Kieffer) am Metallfachabend, Dezember 1959, Wien.

Auf Grund von zahlreichen Buntbildern wird die Herstellung der Sondermetalle vom Erz bis zum Halbzeug beschrieben und auch zahlreiche Anwendungsfälle im Bild gezeigt. Titan- und Zirkonium-Ingots werden ausnahmslos durch Vakuumlichtbogenschmelzen oder Schmelzen selbstverzehrbarer Elektroden unter Argon gewonnen. Kaltwalzbare Tantal- und Niobstäbe werden vorzugsweise durch Hochvakuum-sinterung hergestellt. Für Niob und Niob-Legierungen hat sich in letzter Zeit auch das Schmelzen im Elektronenstrahl bewährt. Molybdän- und Wolframstäbe werden durch direkte oder indirekte Sinterung unter Wasserstoff gewonnen. Größere Molybdänblöcke lassen sich auch durch Lichtbogenschmelzen mit Kohlenstoff als Desoxydationsmittel herstellen.

Interessante, neuartige Anwendungsfälle für die Sondermetalle, die über die eingangs erwähnten hinausgehen sind folgende: Molybdän- und Wolframdüsen für Polarisraketen, Zirkonium-umkleidete Brennstoffe für Unterseeboote (Nautilus), Molybdän-elektroden für Glasschmelzöfen, Molybdändrähte für Aufspritzschichten, Tantal in Form von dichtem und porösem Halbzeug für Kondensatoren.

Besonderes Interesse haben in den letzten fünf Jahren die Legierungen der Übergangselemente untereinander gefunden. Mit Ausnahme einiger Hafniumsysteme wurden alle Zustandsbilder geklärt. Man kann 3 interessante Legierungsgruppen unterscheiden:

Legierungsgruppe 1:

Paare aus derselben Gruppe des Periodensystems, zum Beispiel Legierungen Titan-Zirkonium, Zir-

konium-Hafnium, Molybdän-Wolfram und Niob-Tantal.

Legierungsgruppe 2:

Legierungen zwischen Metallen der 4. und 5., der 4. und 6. und der 5. und 6. Gruppe, zum Beispiel Molybdän-Tantal-, Molybdän-Niob-, Wolfram-Tantal-, Wolfram-Niob-, Zirkonium-Wolfram-, Titan-Molybdän- und Nb-(Ta-)Zi-Legierungen.

Legierungsgruppe 3:

Legierungen aus Metallen der 5. und 6. Gruppe mit Rhenium, zum Beispiel Molybdän-Rhenium-, Wolfram-Rhenium- und Niob-Rhenium-Legierungen.

Die Legierungen der 1. Gruppe sind durch vermittelnde Eigenschaften gekennzeichnet. Die Legierungen der 2. Gruppe zeigen Maxima und Minima der mechanischen Eigenschaften. In mittleren Gebieten sind sie nur bei höchsten Temperaturen verformbar. Es ergeben sich besonders warmfeste Legierungen mit interessanten Korrosionseigenschaften. Die Legierungsgruppe 3 zeigt, daß durch 10 bis 30 Gewichtsprozent Rhenium kaltduktile Molybdän-Rhenium-Legierungen und warmduktiler Wolfram-Rhenium-Legierungen erzeugt werden können.

Zusammenfassung

Die Metallurgie und Anwendung der Sondermetalle Ti, Zr, Nb, Ta, Mo und W wird kurz erläutert. An Hand von Zustandsdiagrammen werden einzelne Systeme im Detail diskutiert, wobei sich auch für

eine Reihe von Legierungen interessante Zukunftsaussichten in der chemischen Industrie sowie im Apparate- und Gerätebau ergeben.

Summary

The author briefly deals with the metallurgy and application of the special metals Ti, Zr, Nb, Ta, Mo and W. In connection with the constitutional diagrams the individual systems are discussed in

detail, on which occasion promising prospects also for a number of alloys in the chemical industry as well as in apparatus construction are seen.

Résumé

La métallurgie et l'application des métaux spéciaux Ti, Zr, Nb, Ta, Mo et W sont succinctement expliquées. A l'aide des diagrammes de phases les différents systèmes sont discutés en détail; il en résulte

des perspectives intéressantes aussi pour une série des alliages dans l'industrie chimique ainsi que pour la construction d'appareils.

Über einige Zweistoffsysteme des Hafniums

Von H. Nowotny, Wien, H. Braun und F. Benesovsky, Reutte/Tirol

(Herstellung von Hafniumlegierungen durch Sintern und Lichtbogenschmelzen; Untersuchungsmethoden für aerartige Legierungen unter besonderer Berücksichtigung der Schmelzpunktsbestimmung; Zweistoffsysteme des Hafniums mit Metallen und Metalloiden; Aufstellung von Zustandsschaubildern der Systeme Hafnium-Kohlenstoff, Hafnium-Sauerstoff, Hafnium-Wolfram, Hafnium-Silizium und Hafnium-Germanium.)

(Production of hafnium alloys by sintering and by smelting in the electric-arc; methods of investigation for these alloys with special consideration of the determination of the melting point; binary alloy systems of hafnium with metals and metalloids; plotting of constitutional diagrams of the systems hafnium-carbon, hafnium-oxygen, hafnium-tungsten, hafnium-silicon and hafnium-germanium.)

(Elaboration des alliages de hafnium par frittage et fusion au arc électrique; méthodes d'examen pour ces alliages prenant particulièrement en considération la détermination du point de fusion; les systèmes binaires du hafnium avec des métaux et des métalloïdes; diagrammes d'équilibre des systèmes hafnium - carbone, hafnium - oxygène, hafnium - tungstène, hafnium - silicium et hafnium - germanium.)

Hafnium wird zu den sehr seltenen Metallen gerechnet; dennoch kommt es in beträchtlichen Mengen, und zwar bis zu etwa 2% in Zirkoniumerzen vor. Wegen seines hohen Einfang-Querschnitts für thermische Neutronen muß dieses Metall bei der Herstellung von nuklearreinem Zirkonium abgetrennt werden, so daß sich im Laufe der Jahre, insbesondere in den Vereinigten Staaten, große Mengen an Hafnium als Nebenprodukt der Zirkoniumherstellung angesammelt haben, welches jedoch bis vor kurzem für zivile Anwendungen gesperrt war. Es wurde inzwischen am freien Markt erhältlich, und zwar als Hafniumoxyd, Hafniumschwamm und Hafniumhydrid-Pulver. Interessenthalber sei erwähnt, daß 1 lb HfO_2 \$ 60.— bis 75.—, 1 lb Hafnium-Schwamm \$ 150.—, 1 lb Hafniumhydrid-Pulver \$ 165.— kostet. Hafniummetall findet heute lediglich in Bremsstäben bei Kernenergieanlagen Anwendung. Als Legierungsmetall hat es bisher keine größere Verbreitung gefunden. Hafnium zählt zu den sehr stabilen Übergangsmetallen und zeigt trotz der im allgemeinen großen Ähnlichkeit mit dem homologen Zirkonium gelegentlich ein merklich verschiedenes Verhalten gegenüber anderen Komponenten. Dies hat uns mit veranlaßt, verschiedene Systeme des Hafniums mit Metallen der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystems sowie mit Aluminium, Silizium, Germanium, Zinn, Blei und den Metalloiden Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu untersuchen. Über die bisher erhaltenen Ergebnisse soll hier zusammenfassend berichtet werden.

Herstellung von Legierungsproben und ihre Untersuchung

Hafniummetall schmilzt bei etwa 2200°C; aber eine große Zahl seiner Verbindungen hat bedeutend höhere Schmelzpunkte. Da Hafnium gegenüber kleinatomen Metalloiden wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sehr empfindlich ist und diese gierig aufnimmt, kann die Herstellung von hafniumhaltigen Legierungen durch Sintern und Schmelzen sowie ihre Wärmebehandlung nur im Hochvakuum oder unter gereinigten Edelgasen erfolgen. Aus diesem Grunde sind besondere Arbeitsmethoden und Ein-

richtungen erforderlich (1), welche kurz beschrieben werden sollen.

Die Herstellung von Hafniumlegierungen mit Kohlenstoff, Bor, Sauerstoff, Silizium und Germanium erfolgte hauptsächlich durch Heißpressen. Der Pulveransatz wird in einer Graphithülse sehr hoch aufgeheizt, wobei man gleichzeitig den Preßstempel der Graphithülse pneumatisch unter Druck hält. Auf diese Weise entstehen nach sehr kurzer Reaktionszeit verhältnismäßig dichte Körper, welche für physikalische und metallographische Untersuchungen gut geeignet sind. Die sich hierbei an der Probenaußenseite bildende Aufkohlungszone ist dünn und kann durch Abschleifen leicht entfernt werden. Die Homogenisierungsglühung von heißgepreßten Proben beziehungsweise das Herstellen von Hafnium-Metalloid-Kombinationen durch Abreagieren der Komponenten erfolgte in einem horizontalen Wolfram-Rohr (2). Nachdem Hafnium gegen Wasserstoff sehr anfällig ist, geschah die Wärmebehandlung in einem mit Argon gespülten Molybdänrohr, welches seinerseits in einem in Wasserstoffatmosphäre aufgeheizten Wolframrohr eingeführt war. Der Reststickstoff des Schweißbargons wurde in einem Getterofen durch erhitzten Titanschwamm entfernt. Zum Hochvakuum sintern, das in erster Linie für die Herstellung von Hafnium-Legierungen mit hochschmelzenden Metallen vorteilhaft ist, wurde ein senkrechter Wolframrohrföfen verwendet, der bis zu Temperaturen von 2800°C bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr zu arbeiten gestattet (2).

Das Abschrecken der Legierungsproben von hohen Temperaturen (ca. 2000°C) wurde in folgender Weise durchgeführt. Die Proben waren an einem Wolframdraht in ein senkrecht stehendes Heizrohr (Hochvakuum - Wolframrohr - Sinterofen) frei aufgehängt und fielen bei der gewünschten Glühtemperatur nach Abbrennen des Haltedrahtes in einen vakuumdicht angeflanschten Behälter, in dem sich ein auf 250°C gehaltenes Zinnbad befand. Das anhaftende Zinn wurde in Salpetersäure abgebeizt.

Für das Schmelzen von Mischungen der Einzelkomponenten bzw. von bereits vorgesinterten

Proben, wurde ein kleiner Lichtbogenofen angewendet, in welchem unter Argon Proben von etwa 10 bis 25 g geschmolzen werden können. Dieser Ofen ist schematisch in Abb. 1 gezeigt.

Der Ofen besteht aus einem kleinen Rezipienten, welcher vakuumdicht gegen eine flache, wassergekühlte Kupferplatte gepreßt wird. Die Kupferplatte enthält Vertiefungen für die Aufnahme des Probenmaterials. Durch einen dichtenden Gummibalg wird die wassergekühlte Elektrode, mit einer Wolframspitze in den Ofenraum eingeführt. Nach Evakuieren des Ofens auf etwa 1 Torr und Fluten mit Schweißargon werden zunächst ein bis zwei Stückchen Zirkoniumschwamm niedergeschmolzen, um den Reststickstoff aus dem Argon zu entfernen. Darauf erfolgt das Schmelzen der Proben. Durch mehrmaliges Umschmelzen, unter Umständen der jeweils neuerlich zerkleinerten Proben, lassen sich völlig homogene Schmelzen erhalten.

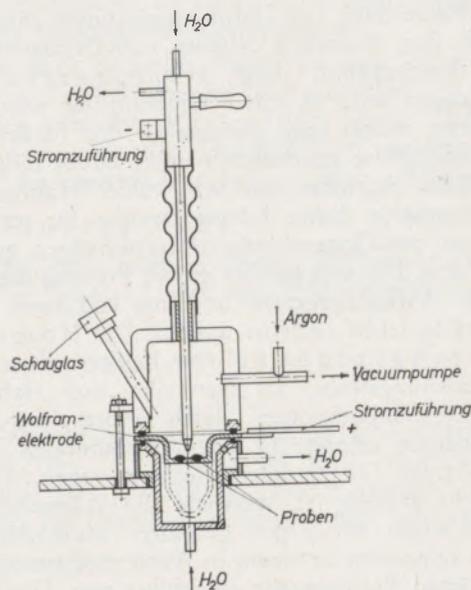


Abb. 1
Lichtbogen-Probenschmelzofen, Bauart Metallwerk Plansee
Reutte/Tirol, schematisch

Die Hafniumsysteme mit niedrigschmelzenden Metallen wie Aluminium, Zinn und Blei konnten unter Argon im Hochfrequenzofen aus den Komponenten ohne Schwierigkeiten hergestellt werden.

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte hochschmelzender Verbindungen beziehungsweise Legierungen haben sich insbesondere zwei Methoden bewährt, für welche sehr kleine Probekörper genügen. Einmal kann der Beginn des Schmelzens an ungefähr 3 bis 5 Millimeter hohen Segerkegel-artigen Proben, die in einem Wolframrohr auf einer ThO_2 -Unterlage erhitzt werden, am Erweichen gemessen werden. Damit wird in erster Näherung die Solidustemperatur bestimmt. Daneben gestattet aber ein von G. A. Geach und Mitarbeitern (3) erstmals an-

gewendetes Verfahren, selbst an Stoffen, welche bedeutend über 3000°C schmelzen, den Liquidus- und Soliduspunkt mit verhältnismäßig hoher Genauigkeit zu bestimmen. Dabei wird die Probe in der vorher gezeigten Einrichtung so im Lichtbogen angeschmolzen, daß eine scharfe Trennungslinie fest-flüssig am Schmelzknopf entsteht. An der Grenzlinie der Probe kann nun die Solidus- beziehungsweise Liquidustemperatur mit einem optischen, an reinen Metallen geeigneten Pyrometer bestimmt werden.

Zur Aufstellung der Zustandsdiagramme wurden ferner röntgenographische und Gefügeuntersuchungen herangezogen.

Die binären Systeme des Hafniums

Obwohl eine Reihe von Hafnium-Metalloidverbindungen, insbesondere mit Kohlenstoff, Stickstoff, Bor und Sauerstoff seit langem bekannt sind — die meisten zeichnen sich durch extrem hohe Schmelzpunkte und Härten aus — fehlt es bisher an systematischen Untersuchungen der Zweistoffe. Auch die Systeme des Hafniums mit den technisch wichtigen Übergangsmetallen der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystems sind kaum, jene mit den Halbleitern Silizium, Germanium beziehungsweise Metametalen Aluminium und Zinn, bisher gar nicht untersucht worden.

Hafnium besitzt hinsichtlich Mischkristall-Bildung ein günstiges Radienverhältnis gegenüber Titan, Niob und Tantal: Molybdän und Wolfram liegen an der Grenze des kritischen Volumsverhältnisses; Vanadin sowie Chrom beträchtlich außerhalb. Dementsprechend wurden von R. P. Elliott (4) in den Systemen des Hafniums mit Vanadin, Chrom, Molybdän und Wolfram, Laves-Phasen vom Typ HfMe_2 gefunden;

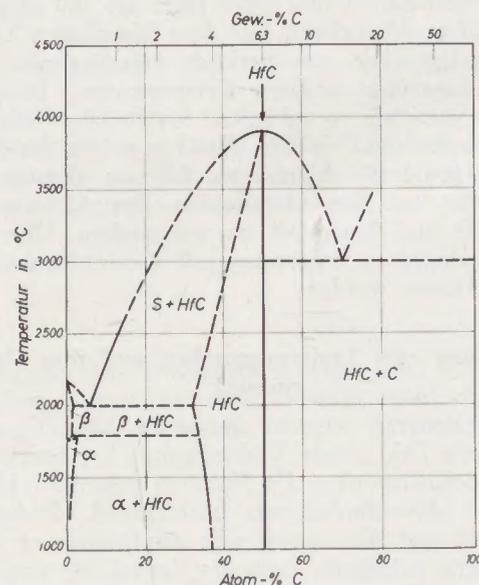


Abb. 2
Zustandsdiagramm des Systems Hafnium-Kohlenstoff
(F. Benesovsky und E. Rudy)

Hafnium-Sauerstoff

Auf Grund röntgenographischer und metallographischer Ergebnisse wird ein Zustandsschaubild des Systems Hafnium-Sauerstoff gemäß Abb. 4 vorgeschlagen (10). Für die Existenz eines Monoxydes HfO konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Die Löslichkeit des Sauerstoffes in α -Hafnium ist beträchtlich, in β -Hafnium dagegen klein, was bereits aus dem Schmelzpunktsverlauf hervorgeht. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, Proben aus dem Gebiet $\beta + \text{HfO}_2$ abzuschrecken.

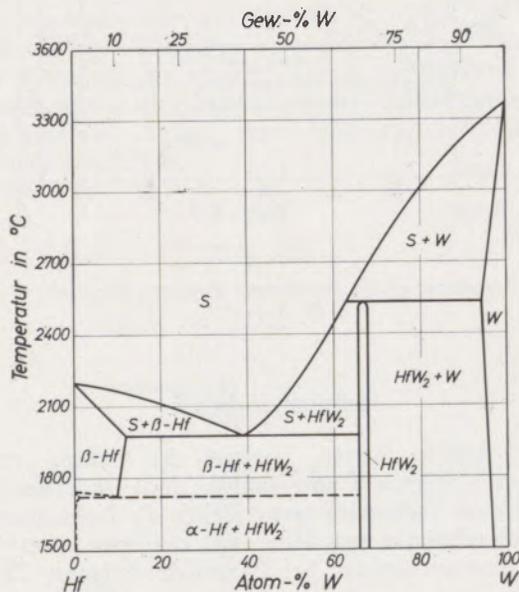


Abb. 5

Zustandsschaubild des Systems Hafnium-Wolfram (H. Braun und E. Rudy)

Hafnium-Wolfram

Durch Schmelzpunktmessungen sowie aus röntgenographischen und metallographischen Befunden wurde das Zustandsdiagramm des Paares: Hafnium-Wolfram aufgestellt (Abb. 5) (11). Es ist gekennzeichnet durch geringe gegenseitige Löslichkeiten und das Bestehen der kubischen Laves-Phase HfW_2 . Das System ähnelt im Aufbau stark den Systemen Zirkonium-Molybdän beziehungsweise Zirkonium-Wolfram. Technisch dürften solche Legierungen nicht besonders interessant sein; allerdings wirken sehr kleine Hafniummengen in Wolfram desoxydierend.

Hafnium-Silizium

Ein Zustandsschaubild des Systems Hafnium-Silizium wurde auf Grund von Schmelzpunktsbestimmungen und röntgenographischen Befunden entsprechend (Abb. 6) entworfen. Es treten die Phasen Hf_2Si , Hf_5Si_3 , HfSi und HfSi_2 auf. Der Schmelzpunkt der Hf_5Si_3 -D δ_8 -Phase — ob diese Kristallart auch ohne Stabilisator existiert, ist noch nicht gesichert — liegt bei etwa 2600°C. Hf_2Si und HfSi_2 dürften inkongruent schmelzen.

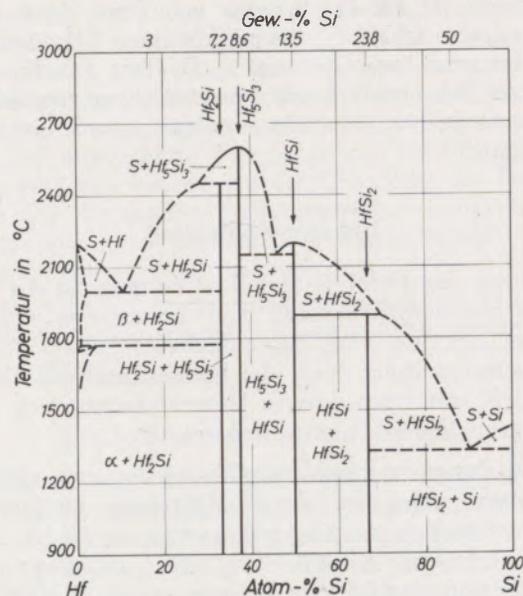


Abb. 6

Zustandsschaubild des Systems Hafnium-Silizium (F. Benesovsky)

Hafnium-Germanium

Dieses System wurde röntgenographisch und metallographisch untersucht, wobei in Analogie zu den Systemen Zirkonium-Germanium beziehungsweise Hafnium-Silizium entsprechende Phasen festgestellt worden sind (Abb. 7). Es existieren Hf_2Ge , Hf_5Ge_3 , HfGe und HfGe_2 ; bisher konnte allerdings die Monogermanidphase in keiner der hergestellten Legierungen rein gefunden werden (12). Den höchsten

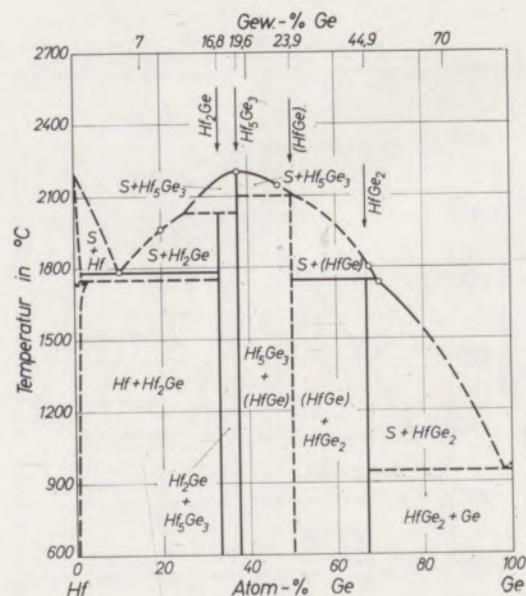


Abb. 7

Zustandsschaubild des Systems Hafnium-Germanium (H. Nowotny, F. Benesovsky und O. Schob)

Schmelzpunkt hat wieder die Hf_5Ge_3 - D8_8 -Phase; ob diese Kristallart auch ohne Stabilisator existiert, ist noch unbekannt. Alle anderen Verbindungen scheinen zersetzlich zu schmelzen.

Hafnium-Aluminium

In diesem System tritt mit Sicherheit HfAl_2 als Laves-Phase mit C14-Struktur auf ($a = 5,23 \text{ \AA}$, $c = 8,635 \text{ \AA}$, $c/a = 1,655$) (13). Neben anderen Kristallarten, ähnlich wie bei Zirkonium-Aluminium, existiert auch Hf_5Al_3 als D8_8 -Phase. Vor kurzem wurde gefunden, daß die analoge Phase Zr_5Al_3 wieder

durch geringe Mengen an Metalloid im D8_8 -Typ stabilisiert wird, während die reine binäre Phase T1-Struktur besitzt (14).

Hafnium-Zinn

Bisher konnte das Bestehen der Phase Hf_5Sn_3 (D8_8) nachgewiesen werden mit $a = 8,375 \text{ \AA}$, $c = 5,68 \text{ \AA}$, $c/a = 0,678$; hier scheint eine binäre Kristallart vorzuliegen. Ferner existiert ein HfSn_2 . Über die Struktur weiterer Hf-Al- bzw. Hf-Sn-Phasen wird demnächst berichtet (13).

Zusammenfassung

Die Herstellungsverfahren von hochschmelzenden Legierungen werden im Hinblick auf Hafniumsysteme beschrieben. Im einzelnen sind die bisher vorliegenden Ergebnisse über röntgenographische, thermoanalytische und mikrographische Untersuchungen an den binären Systemen: Hf-W, -B, -Al, -C, -Si, -Ge, -Sn, -N und -O dargestellt.

Obwohl Hafnium in vielen Beziehungen dem Zirkonium ähnlich ist, gibt es — wie z. B. bei quasi-binären Karbidsystemen — Unterschiede im Verhalten. ZrC und UC sind lückenlos mischbar, dagegen bleibt bei HfC-UC selbst bei hohen Temperaturen noch eine Mischungslücke erhalten. Die einander ent-

sprechenden Zirkonium- und Hafniumphasen sind fast durchwegs dadurch charakterisiert, daß die Gitterparameter der Hafniumphasen kleiner sind. Eine Ausnahme stellt der D8_8 -Typ dar, wo man eine Erklärung in der Auffüllung durch einen Stabilisator zur Hand hat, ferner die Digermanide. Bei manchen Hafnium-Verbindungen tritt eine Angleichung der Eigenschaften an jene von Tantal hervor. Hafnium gehört zweifelsohne mit zu jenen Metallen, die der Gruppe der seltenen Metalle bald entwachsen sein werden, so daß es eine lohnende Aufgabe sein dürfte, auch technologische Untersuchungen der Legierungen in größerem Umfange durchzuführen.

Summary

Methods of production of alloys with high melting points are described with regard to hafnium systems. In particular the results available up to now regarding radiographic, thermoanalytic and micrographic investigations are described for the binary systems: Hf-W, -B, -Al, -C, -Si, -Ge, -Sn, -N and O.

Although hafnium is in many respects similar to zirconium, there are differences in the behaviour, e.g. in the pseudo-binary carbide system. ZrC-UC are miscible without a gap, however with HfC-UC a miscibility gap is maintained even at high temperature. The corresponding phases of zirconium and

hafnium are almost without exception characterized by the fact, that the parameters of the lattices of the hafnium phases are smaller. The type D8_8 is an exception in which case an explanation is available by a stabilizer, furthermore the digermanides. In some hafnium compounds an assimilation to the characteristics of tantalum compounds is evident. Undoubtedly hafnium is one of these metals, which will rapidly outgrow the group of rare metals, so that it will be a paying proposition to conduct technological investigations on a larger scale.

Résumé

Les auteurs décrivent les procédés de fabrication des alliages à point de fusion élevé en considérant particulièrement les systèmes de hafnium. Les résultats obtenus jusqu'à présent des examens radiographiques, thermo-analytiques et micrographiques des systèmes binaires: Hf-W, -B, -Al, -C, -Si, -Ge, -Sn, -N et O sont représentés en détail.

Bien que le hafnium dans beaucoup de conditions soit semblable au zirconium il existe p. e. dans les systèmes de carbure quasibinaires des différences dans le comportement. ZrC-UC sont miscibles sans lacune, mais à HfC-UC il reste encore une lacune de miscibilité même à des températures très élevées.

Presque toujours les phases de zirconium et de hafnium qui correspondent entre elles se caractérisent par le fait que les paramètres de réseaux des phases de hafnium sont plus petites. Les types D8_8 et les digermanides présentent une exception qui s'explique dans le remplissage par un stabilisateur. Les propriétés de quelques composés de hafnium s'assimilent à celles de Tantal. Le hafnium constitue sans doute un de ces métaux qui sortira bientôt du groupe des rares métaux; des recherches technologiques des alliages sur une plus grande échelles présenterait donc une tâche profitable.

Literaturverzeichnis

1. Nowotny, H., F. Benesovsky u. R. Kieffer, Z. Metallkde. 50 (1959), S. 417—423.
2. Kieffer, R., u. F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie 5 (1957), S. 56—71.
3. Geach, G. A., u. D. Summer-Smith, I. Inst Metals 80 (1951/52), S. 143—146, 2. Plansee Seminar, Reutte/Tirol 1955, S. 80—90, 3. Plansee Seminar, Reutte/Tirol 1958, S. 371—379.
4. Elliott, R. P., Techn. Report AF 18 (600) 642, Nr. 1 (1954).
5. Fast, J. D., J. Appl Phys. 23 (1952), S. 350.
6. Vgl. auch H. Hansen, Constitution of binary alloys, McGraw-Hill Book Co. Inc. New York, Toronto-London, 1958.
7. Benesovsky, F., E. Rudy, Planseeber. Pulvermetallurgie 8 (1960), S. 66—71.
8. Nowotny, H., F. Benesovsky u. E. Rudy, Mh. Chem. 91 (1960), S. 348—356.
9. Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy, Mh. Chem. 90 (1959), S. 669—679. Planseeber. Pulvermetallurgie 7 (1959), S. 79—87.
10. Rudy, E., Dissertation Techn. Hochschule Wien, 1960.
11. Braun, H., u. E. Rudy, Z. Metallkde. 51 (1960), Seite 360—363.
12. Nowotny, H., F. Benesovsky u. O. Schob, Mh. Chem. 91 (1960), S. 270—275.
13. Boller, H., H. Nowotny, A. Wittmann, Mh. Chem. 91 (1960), S. 736, sowie Mh. Chem. im Druck.
14. Aronsson, B., Arkiv f. Kemi, 16 (1960), S. 379.

Interkristalliner Zerfall von Aluminium-Werkstoffen

Von E. Nachtigall, Ranshofen

Forschungs- und Versuchsanstalt der Vereinigte Metallwerke Ranshofen - Berndorf Aktiengesellschaft

(Das durch hervorragende chemische Eigenschaften gekennzeichnete Reinstaluminium zeigt unter erhöhter Temperatur, wie sie im Atomreaktor, aber auch bei der Verwendung in der chemischen Industrie auftritt, eine bei Aluminium-Werkstoffen noch nicht beobachtete starke Neigung zum Kornzerfall; es wird gezeigt, daß diese mit der Reinheit steigende Zerfallsneigung in wäßrigen Mitteln durch Kaltverformung sowie durch den pH-Wert und die Zusammensetzung der angreifenden Flüssigkeit beeinflusst wird; eine Reihe von Zusatzmetallen heben schon in kleinen Gehalten diese Neigung zum Kornzerfall auf, wobei bestimmte Metalle wie Beryllium, Zirkonium, Chrom und Mangan außerdem die guten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Reinstaluminiums nicht beeinträchtigen; auf Grund vielseitiger Beobachtungen konnten diese eigenartigen Zerfallserscheinungen durch elektrochemische Vorgänge erklärt werden.)

(Purest aluminium, characterized by outstanding chemical properties shows at elevated temperatures, such as occur in atomic reactors, but also in the chemical industry, a marked tendency for intercrystalline corrosion, which was heretofore not observed with materials containing aluminium; it is demonstrated that the tendency for intercrystalline corrosion which increases with the pureness, is influenced in the aqueous solution as well as by the pH-value and the constitution of the attacking liquid; various metal additions - even in small percentage - counteract to this tendency for intercrystalline corrosion; moreover certain metals, like beryllium, zircon, chromium and manganese do not impair the valuable chemical and physical properties of purest aluminium; on the basis of extensive observation, these peculiar phenomena of intercrystalline corrosion could be explained through electrochemical processes.)

(L'aluminium au plus haut degré de pureté caractérisé par d'éminentes propriétés chimiques montre, soumis à une température plus élevée qui existe dans le réacteur atomique mais également pendant utilisation dans l'industrie chimique une forte tendance à la désagrégation de grain, phénomène que l'on n'avait pas encore observé aux matériaux d'aluminium; l'auteur montre que cette susceptibilité à la désintégration qui augmente avec la pureté, est influencée dans les agents aqueux et par le valeur pH et la composition des liquides attaquants; de petites teneurs d'une série des métaux additionnels arrêtent déjà cette tendance à la désintégration et en outre certains métaux comme le beryllium, le zirconium, le chrome et le manganèse ne compromettent pas les bonnes propriétés chimiques et physiques de l'aluminium à un degré très élevé de pureté en se basant sur nombreuses observations ces phénomènes singuliers de décomposition s'expliquent par des processus électro-chimiques.)

Im allgemeinen ist der interkristalline Zerfall bei den Metallen auf Ausscheidungen in den Korngrenzen zurückzuführen, die unter chemischen oder elektrochemischen Einflüssen Korrosion verursachen. Diese Erscheinung tritt bei den Aluminium-Legierungen verhältnismäßig selten auf und kann in den meisten Fällen schon durch besondere Wärmebehandlungsverfahren behoben werden.

Es hat deshalb überrascht, daß das durch hohe chemische Beständigkeit ausgezeichnete Reinstaluminium im Atomreaktor (1) (2) schon unter dem Einfluß von Wasser bei erhöhter Temperatur rasch zerfällt, während sich unreine und legierte Aluminium-Werkstoffe praktisch widerstandsfähig erweisen (3) (4) (5) (6). Man erinnerte sich dann an das vereinzelte Auftreten ähnlicher Erscheinungen in der chemischen Industrie, die damals auf nicht erfassbare, zusätzliche Einflüsse zurückgeführt worden sind.

Umfangreiche Untersuchungen in der Versuchsanstalt der Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf Aktiengesellschaft verfolgten das Ziel, eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten der hochreinen Aluminium-Werkstoffe zu finden und metallurgische Maßnahmen zur Abhilfe zu entwickeln (7) (8) (9).

Zu den Untersuchungen wurde ein 5 Liter fassender Autoklav aus säurebeständigem austenitischem Cr Ni-Stahl von hoher Form für die Höchsttemperatur von 300 °C und den Höchstdruck von 100 at verwendet. Der Deckel des Autoklaven ist mit Einlaufventil, Ablaßventil mit Kühler, Manometer und Thermometer-Schutzrohr versehen (Abb. 1).

Die Ergebnisse der ersten Versuche im Drucktopf mit reinsten und handelsüblichen Aluminium-Werkstoffen, und zwar mit

Al 99,99R (AU . . . Auran*)
 AlRMg 0,5 (AUX . . . Auralux)
 Al 99,7
 Al 99,3
 AlMn (AN . . . Alraman)
 AlMg3 (AG 3 . . . Alramag 3)
 AlMgSi kaltausgehärtet (DK T . . . Dekoral T)
 G-AlSi12 (S11)

in destilliertem Wasser bei 200 °C und einem Druck von 15,9 at wirkten trotz der schon bekannten Erfahrungen im Reaktor überraschend. Als nach rund 24stündiger Einwirkung der Autoklav zum erstenmal geöffnet wurde, war der Zerreißstab aus der Legierung des Reinstaluminiums mit 0,5 % Magnesium vollständig zu weißem Aluminiumhydroxyd zerfallen, das sich auf dem Boden des Gefäßes gesammelt hatte. Der Reinstaluminiumstab war brüchig geworden, weitgehend oxydiert und in der Fläche stark gewachsen (Abb. 2), und zwar in der Länge von 167 auf 245,5 mm, also um 47 %, in der Breite des Meßbereiches von 15 auf 20,2 mm, um 35 %; in der Dicke hat der Stab von 1 mm im Ausgangszustand auf ungefähr 0,7 mm abgenommen. Nach weiteren 40 Stunden unter den gleichen Bedingungen, also nach zusammen

*) Kurzzeichen und gesch. Handelsname der Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf Aktiengesellschaft.

ungefähr drei Tagen, war auch der Stab aus Reinstaluminium vollständig in Aluminiumhydroxydpulver zerfallen. Demhingegen blieben auch bei längerer Einwirkungsdauer bis zu zehn Tagen sämtliche anderen Stäbe unverändert und es zeigten diese lediglich hellgraue Anlauffarben durch Bildung einer dickeren Oxydhaut, wobei sie alle 1 bis 5 g/m²·Tag an Gewicht zunahmen. Die Zerreisprüfung dieser zehn Tage lang bei 200 °C beanspruchten Stäbe wies bei den meisten Proben eine nur geringe Erniedrigung der Festigkeit auf; lediglich bei dem kaltausgehärteten AlMgSi-Stab war durch die Wärmeeinwirkung die Zugfestigkeit σ_B von 23,2 auf 15,1 kg/mm² zurückgegangen.

Diese Zerstörung tritt bei der weichgeglühten 0,5%igen Magnesiumlegierung des Reinstaluminiums

(AlRMg0,5) ebenso wie beim unlegierten Reinstaluminium auf, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Temperatur stark ansteigt.

Der zeitliche Ablauf des Längenwachstums der Zerreistäbe aus Reinstaluminium und aus seiner Legierung mit 0,5 % Mg in destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Es wurde bei diesen Versuchen immer wieder beobachtet, daß im Vergleich zu Reinstaluminium die Legierung mit Magnesium zuerst langsamer, später aber schneller wächst und schließlich früher zerfällt. Diese Erscheinung ist auch an den nach verschiedener Beanspruchungsdauer bei 150 °C in destilliertem Wasser dargestellten Proben aus Reinstaluminium und Reinstaluminium mit Magnesium in Abb. 4 zu erkennen.

Innerhalb der zur Zerstörung der reinsten Werkstoffe erforderlichen Zeiten blieben alle anderen Aluminium-Werkstoffe normaler Hüttenreinheit unter diesen Bedingungen praktisch unverändert (Abb. 5).

Wird aber die Temperatur des einwirkenden Wassers im Drucktopf auf 230 °C (Druck 28,5 at) erhöht

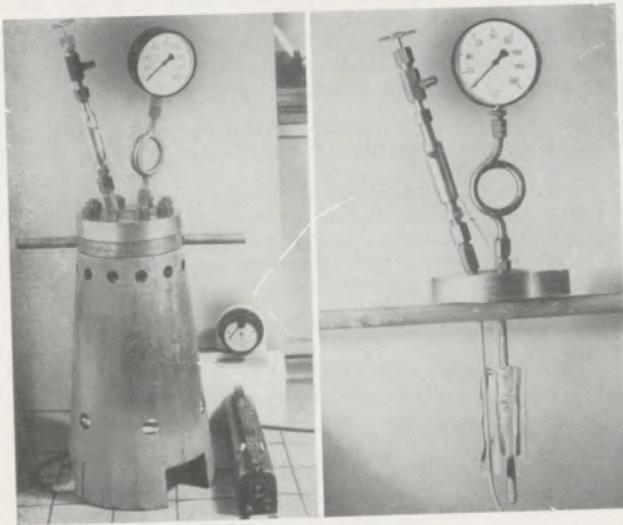


Abb. 1

Versuchsaufbau; links Gesamtansicht, rechts Deckplatte mit eingehängten Korrosionsproben

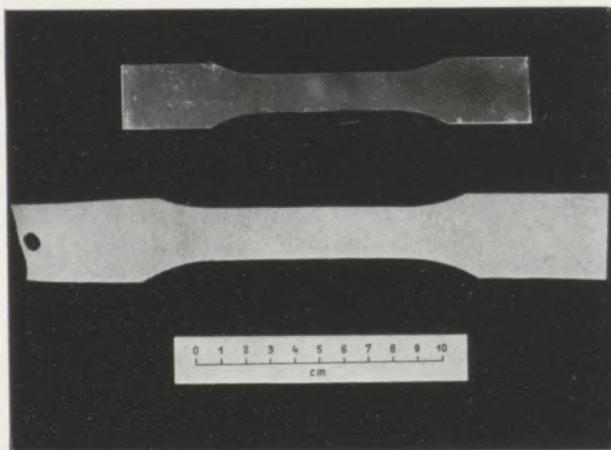


Abb. 2

Zerreistab aus weichgeglühtem, 1 mm dickem Reinstaluminiumblech; oben im Ausgangszustand, unten nach 30stündiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 200 °C und 15,9 at

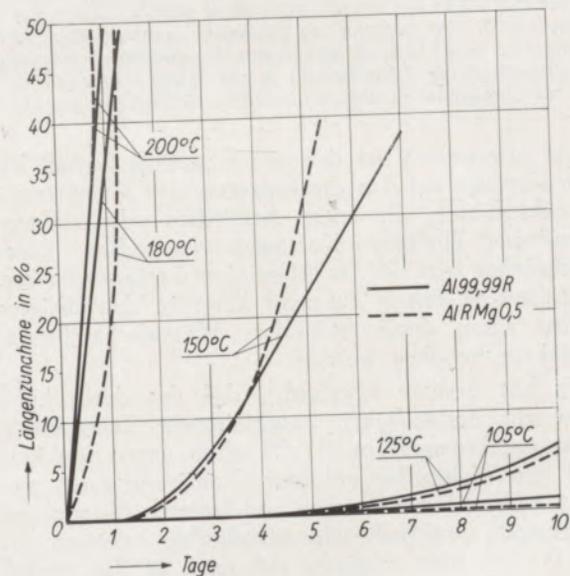


Abb. 3

Längenwachstum von weichgeglühten, 1 mm dicken Blechstreifen aus Al 99,99R und AlRMg0,5 in destilliertem Wasser von 125, 150 und 180 °C

und die Versuchsdauer verlängert, dann tritt auch bei Reinaluminium ein Kornzerfall unter Volumenzunahme auf, und zwar abnehmend mit der Reinheit; die handelsüblichen Al-Legierungen zeigen dabei innerhalb der Einwirkungsdauer von 75 Tagen noch keine Formänderung, sondern nur einen verstärkten Oberflächenangriff. Allerdings treten bei den Legierungen in Hüttenreinheit oberflächliche Veränderungen auf, wobei insbesondere die Legierungen des Reinstaluminiums mit Eisen und Nickel schon nach

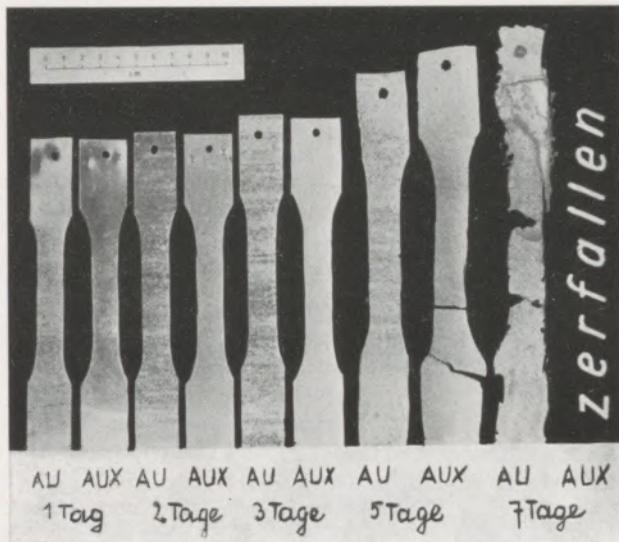


Abb. 4

Zerreistbe aus Al 99,99R (AU) und AlMg_{0,5} (AUX) nach 1-, 2-, 3-, 5- und 7tgiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 150 °C und 4,8 at; Probe AUX nach 7 Tagen zerfallen

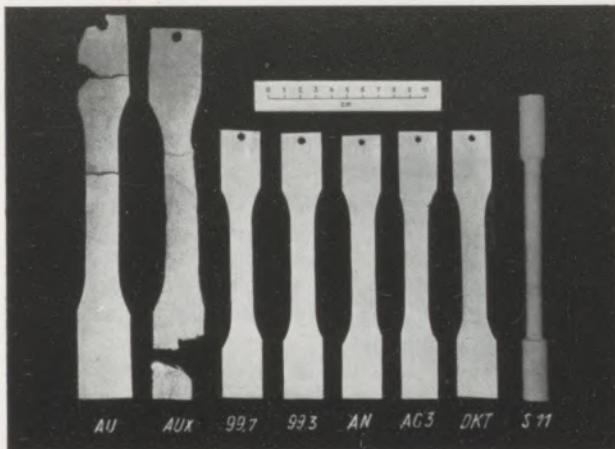


Abb. 5

Zerreistbe aus Aluminium-Werkstoffen nach 34stndiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 180 °C und 12.2 at

26 Tagen einen stärkeren Angriff und merkliche Gewichtsabnahmen aufweisen (Abb. 6).

Da schon bei 105 °C eine merkliche Zerfallsneigung des hochreinen Aluminiums beobachtet wurde, war zu vermuten, daß entsprechend langsamer auch schon in kochendem Wasser ähnliche Erscheinungen auftreten. Im Kochversuch mit destilliertem Wasser unter normalem Druck zeigen Reinstaluminium und seine Legierung mit 0,5 % Mg innerhalb der ersten 20 Tage der Beanspruchung noch die erwartete deutliche Überlegenheit gegenüber den gleichfalls weichgeglühten beziehungsweise ausgehärteten, handelsüblichen Reinaluminiumqualitten und Legierungen, indem sie ihren Hochglanz beibehalten, während schon Al 99,7 und noch mehr die legierten Werkstoffe matt anlaufen. Diese sichtliche Überlegenheit der Reinstaluminium-Werkstoffe in kochendem Wasser hielt etwa 30 Tage lang an; dann wurden sie aber zunehmend grau und matt und in steigendem Maße angegriffen, während die Werkstoffe auf Basis des Httenaluminiums weiterhin matt weiß blieben und keinen Angriff erkennen ließen. Das Aussehen der Proben nach 120 Tagen ist in Abb. 7 dargestellt. Man erkennt darin auch, daß der Blechstreifen aus Reinstaluminium in Länge und Breite merklich (jeweils um etwa 2,5 %) gewachsen ist; das mit Magnesium legierte Reinstaluminium zeigt gleichfalls einen deutlichen Oberflächenangriff, während die Flächenausdehnung (linear 0,2 % Zunahme) noch nicht auffllt.

Kochversuche mit verschiedenen Salzlösungen bei normalem Druck zeigten gleichfalls in völliger Umkehr der bisherigen Erfahrungen eine hohe Empfindlichkeit des Reinstaluminiums im Vergleich mit den Aluminium-Werkstoffen normaler Hüttenreinheit. Werden Blechproben aus Reinstaluminium (Al 99,99R) und Hüttenaluminium (Al 99,5) in gesättigten wäßrigen Lösungen von Kochsalz, Natriumsulfat und Natriumnitrat am Rückflußkühler gekocht, dann tritt in den Chlorid- und Sulfatlösungen bei Reinstaluminium unter starker Zunahme des Gewichtes und des Volumens ein interkristalliner Zerfall ein, während Reinaluminium nur eine geringe Oberflächenabtragung erfährt (Abb. 8).

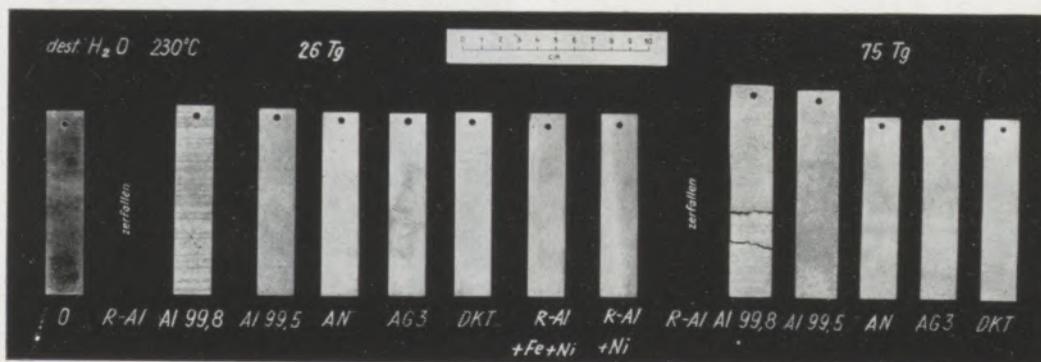


Abb. 6

1 mm dicke Blechstreifen aus handelsüblichen Reinaluminiumsorten und Aluminiumlegierungen nach 26 und 75 Tagen in destilliertem Wasser bei 230 °C

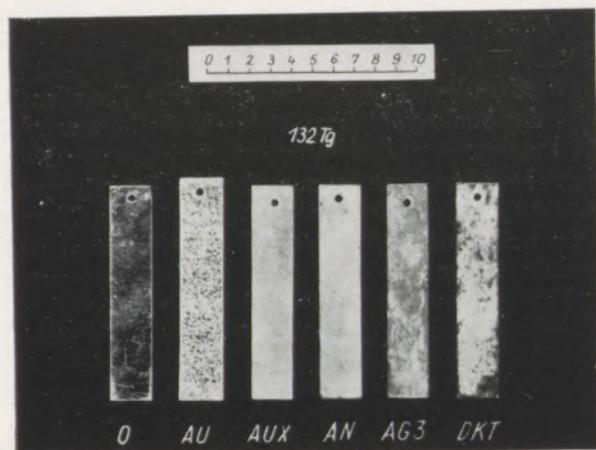


Abb. 7

Blechstreifen aus Al 99,99R (AU), AlMg_{0,5} (AUX), AlMn (AN), AlMg₃ (AG₃) und AlMgSi kaltausgehärtet (DK T) nach 120 Tagen in kochendem, destilliertem Wasser

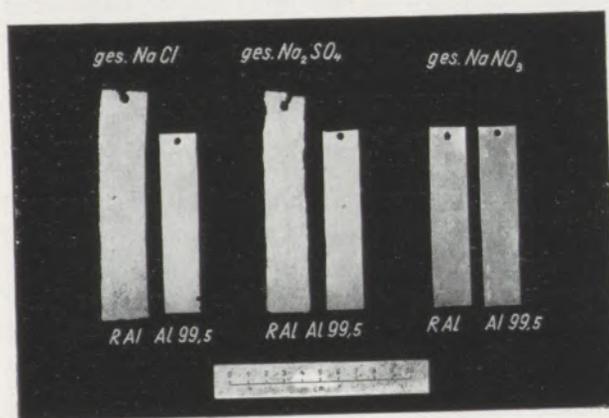


Abb. 8

Blechstreifen aus Reinst- und Reinaluminium nach 8 Monaten in kochenden, gesättigten Salzlösungen

In kochenden Lösungen mit niedriger Salzkonzentration, beispielsweise mit jeweils 10 % der gleichen Salze, wird Reinstaluminium aber noch rascher zerstört, wobei auch NaNO₃ einen verhältnismäßig starken Angriff ausübt; die Wirkung dieser Lösungen auf das Hüttenaluminium ist demhingegen noch geringer als in den gesättigten Lösungen (Abb. 9).

Kaltverfestigung

Bei den bisher beschriebenen Untersuchungen lagen die Aluminium-Werkstoffe durchweg in weichgeglühtem, rekristallisiertem Zustand vor. Die Behandlung kalt gewalzter Proben aus Reinstaluminium im Drucktopf mit destilliertem Wasser bei Temperaturen über 100 °C unter Druck zeigt, daß die Neigung zu Kornzerfall und Wachstum durch die Kaltverfestigung weitgehend aufgehoben wird. Wohl verbleibt unter diesen Bedingungen eine erhöhte Korrosionsempfindlichkeit, indem die Oberfläche rasch grau bis schwarz anläuft und aufgeraut wird, während das nur hüttenreine

Aluminium wie auch die handelsüblichen Aluminium-Legierungen unter gleichen Verhältnissen mehrere Tage lang blank bleiben und sich später mit einer verdickten heilgrauen Oxydschicht überziehen. Die reinsten Metalle behalten jedoch im harten Zustand zuerst ihre Form bei, sie wachsen nicht und zeigen auch nicht die charakteristischen Erscheinungen des Kornzerfalls.

Allerdings werden die Verformungsspannungen durch den Wärmeeinfluß abgebaut, es tritt bei der Erhitzung im Drucktopf Erholung und schließlich Rekristallisation ein, wobei mit abnehmender Festigkeit die interkristalline Korrosion eingeleitet wird. Die Veränderung bei hartgewalzten, halbhartgeglühten und weichgeglühten Flachzerreißstäben aus Reinstaluminium nach zwei-, fünf- und siebentägiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 150 °C zeigt Abb. 10. Die hartgewalzten Stäbe sind nach sieben Tagen erst wenig gewachsen, zeigen aber schon nach zwei Tagen einen starken oberflächlichen Angriff; der vorübergehende, nur teilweise Anstieg der Dehnung neben gleichzeitigem Abfall der Festigkeit läßt die gegensätzlichen Einflüsse der Wärme und des Korrosionsangriffes erkennen. Ähnlich ist die Erscheinung beim halbharten Stab, doch kommt der Kornzerfall mit dem Wachstum in der Fläche früher und stärker zur Geltung. Beim weichgeglühten Stab erfolgen Kornzerfall und Wachstum in der gewohnten Geschwindigkeit.

Diese Erscheinungen kommen bei hartgewalzten und geschweißten Blechen deutlich zur Geltung. In Abb. 11 ist die Veränderung von Blechen mit den Abmessungen im Ausgangszustand 75x75x1 mm, jeweils mit dem gleichen Material autogengeschweißt, bei der Beanspruchung in destilliertem Wasser von 150 °C im Autoklaven dargestellt. Nach fünf Tagen sind sowohl das nach dem Schweißen weichgeglühte (W) Blech wie auch das hartgewalzte, nur in der Schweißzone entspannte Blech (Anlieferungszustand) um 8 % länger geworden, da bei Reinstaluminium der Abbau der Spannungen bei 150 °C verhältnismäßig rasch verläuft. Bei Reinstaluminium mit 0,5 %

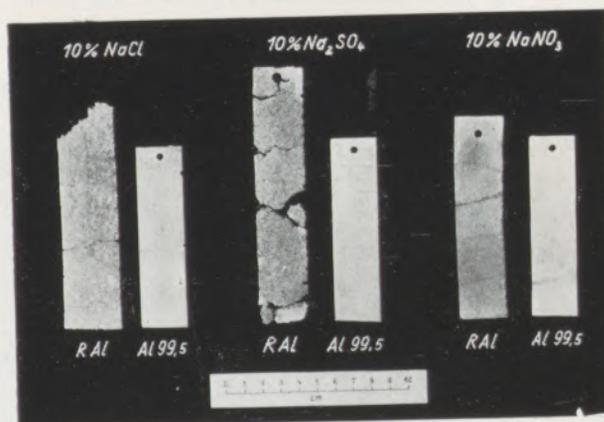


Abb. 9

Blechstreifen aus Reinst- und Reinaluminium nach 8 Monaten in kochenden, 10%igen Salzlösungen

Mg (AUX) ist dagegen das weiche Blech erst weniger gewachsen (5 ‰). Beim hartgewalzten Blech wirkt nach dieser Zeit noch die verbliebene Kaltverfestigung dem Wachstum entgegen und es herrscht Oberflächenkorrosion vor; nur die durch die Schweißhitze entspannten Partien zeigen die Zeichen des interkristallinen Kornzerfalles. Nach 8 Tagen ist das weichgeglühte Reinstaluminiumblech schon sehr brüchig, verstärkt in den Schweißzonen, und um 30 ‰ linear gewachsen; das weichgeglühte AIRMg 0,5-Blech ist dann schon ganz zerfallen, während beim hartgewalzten Blech nur noch die harten Randstreifen und die Schweißbraupe in gekrümmten Stücken verblieben sind.

Verformungstextur

Im Gegensatz zu der flächigen Ausdehnung 1 mm dicker, weichgeglühter Reinstaluminiumbleche verläuft die Zerstörung eines Gußkörpers aus gleichem Metall unter ähnlichen Bedingungen in der Weise, daß die durch interkristalline Korrosion freigelegten Körner gleich abfallen (Abb. 12), so daß es zu keinem Volumwachstum, sondern zu einer Abnahme kommt.

Um den Übergang der allseitigen Zerstörung zur Flächenausbreitung darzustellen, wurden Streifen zunehmend abgewalzter Bleche mit 12 ... 6 ... 3 ... 2 ... 1 ... 0,5 und 0,2 mm Dicke aus Reinstaluminium, durchweg weichgeglüht, im Drucktopf mit destilliertem Wasser bei 150 °C behandelt und in bestimmten Zeitabständen die Änderung der Abmessungen und des Gewichtes untersucht.

Aus Abb. 13 ist deutlich zu erkennen, daß bei den 12(a) und 6(b) mm dicken Blechen in keiner Dimension eine Zunahme auftritt. Beim 3 mm dicken Blech (c) entwickelt sich schon eine geringe Zunahme der Länge, die beim größeren Wachstum der dünneren Bleche (d

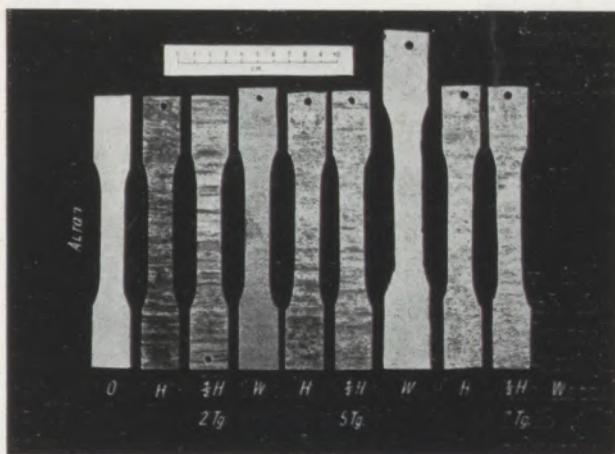


Abb. 10

1 mm dicke Flachzerreißstäbe aus Al 99,99R, hartgewalzt, halbhart- und weichgeglüht, nach 2-, 5- und 7tägiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 150 °C; links zum Vergleich der Stab O im Ausgangszustand

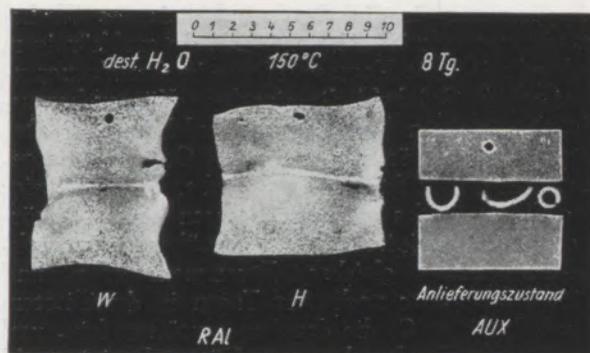


Abb. 11

Autogen stumpfgeschweißte Bleche (1 mm dick) aus Al 99,99R, weichgeglüht und hartgewalzt, und aus AIRMg0,5, hartgewalzt (Anlieferungszustand; das weiche Blech war schon zerfallen) nach 8 Tage in destilliertem Wasser von 150 °C

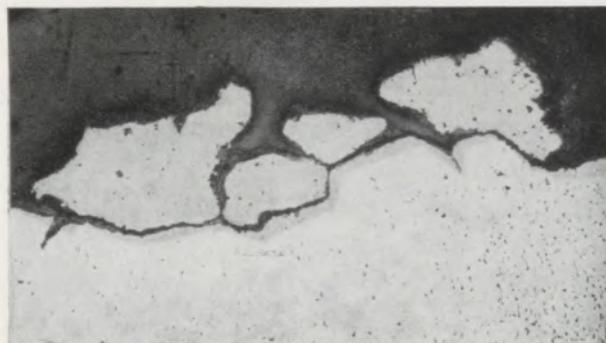


Abb. 12

Querschnitt durch eine Reinstaluminium-Gußplatte nach 5tägiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 150 °C; die interkristalline Korrosion schreitet nur langsam in die Tiefe fort, wobei die davon erfaßten Körner stets abgesprengt werden und abfallen

bis g) auch auf die Breite übergeht. Demnach ist eine flächige Vergrößerung nur bei der interkristallinen Korrosion von höchstens 3 mm dicken Blechen zu erwarten. Unter der Voraussetzung des weichgeglühten, rekristallisierten Zustandes wird demnach bei der interkristallinen Korrosion des Reinstaluminiums Volumenzunahme mit vorzugsweiser flächiger Ausdehnung hauptsächlich von der Probendicke und in nur untergeordnetem Maße von der Herstellungsart abhängen. Dieses wird hier nur qualitativ im Ergebnis eines Versuches gezeigt, bei dem jeweils aus einer gegossenen Platte und einem warm vorgewalzten Band aus Reinstaluminium Platten von 3 und 1 mm Dicke herausgearbeitet und diese im Drucktopf mit destilliertem Wasser bei 150 °C behandelt worden sind. Abb. 14 zeigt diese Proben nach dreitägigem Angriff, und es ist daran zu erkennen, daß sowohl das gegossene wie das vorgewalzte Material stark in die Fläche gewachsen ist, und zwar die dünneren Platten stärker als die dickeren.

Bestimmend für die Geschwindigkeit des Wachstums ist naturgemäß die Korngröße. In grobkörnigem Blech schreitet die Korrosion zwar in den Korngrenzen fort, so daß bald die einzelnen Körner herausgebrochen werden können, die Ausdehnung ist aber entsprechend der örtlich begrenzten Oxydbildung geringer als in der feinkörnigen Probe. Abb. 15 zeigt ganz allgemein das stärkere Wachsen eines feinkörnigen Reinstaluminiumbleches gegenüber einem grobkörnigen Blech gleicher Zusammensetzung und gleichen Zustandes nach fünf Tagen in destilliertem Wasser bei 150 °C; die daneben geprüften fein- und grobkörnigen Blechproben aus Hüttenaluminium Al 99,5 blieben innerhalb dieser Zeit unverändert.

Eine weitere Erscheinung zeigte sich in einer anderen Versuchsreihe. Zur Darstellung verschiedener Korngrößen wurden Streifen aus einem drei Stunden bei 500 °C weichgeglühtem Blech 0...2...4...8, 15 und 20 % einachsiger gereckt, dann wieder durch die gleiche Glühung rekristallisiert und in destilliertem Wasser bei 150 °C beansprucht.

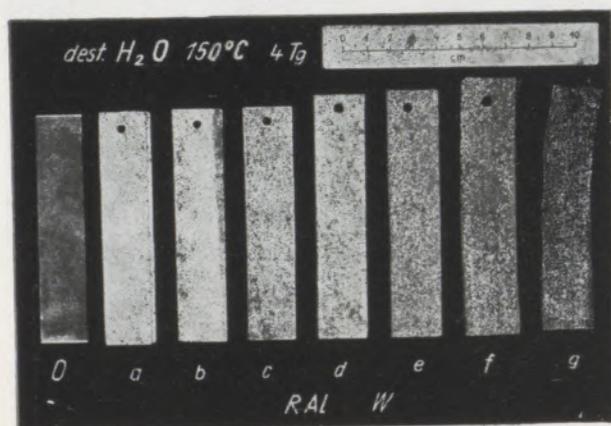


Abb. 13

Blechstreifen aus Al 99,99R, verschieden stark abgewalzt, weichgeglüht, nach 4 Tagen in destilliertem Wasser von 150 °C

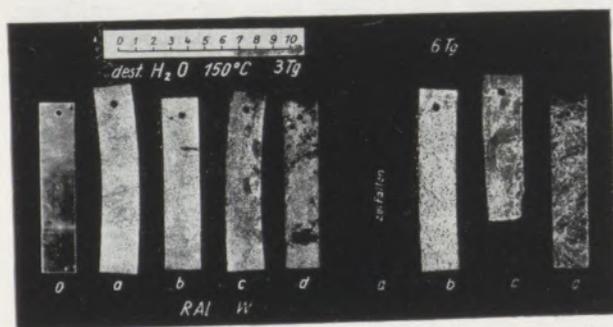


Abb. 14

Proben aus Al 99,99R aus einer Gußplatte auf 1 mm (a) und 3 mm (b) und aus einem 6 mm dicken Warmwalzband auf 1 mm (c) und 3 mm (d) gefräst, sämtliche weichgeglüht, nach 3 und 6 Tagen in destilliertem Wasser von 150 °C

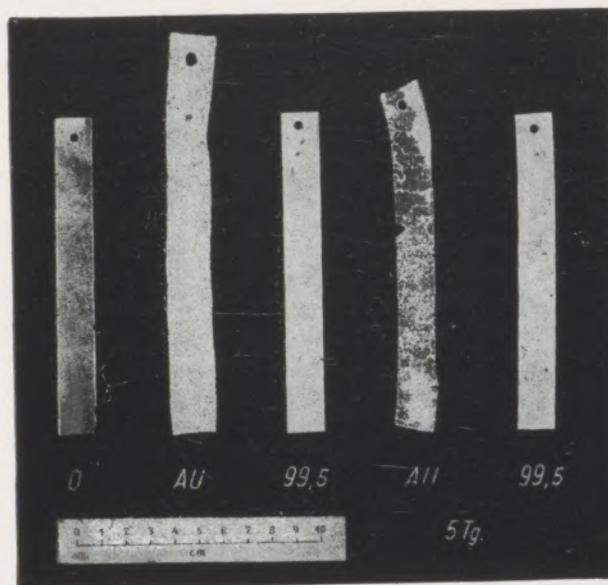


Abb. 15

Feinkörnige (2. und 3.) und grobkörnige (4. und 5.) Streifen aus Al 99,99R (AU) und Al 99,5 nach 5 Tagen in destilliertem Wasser bei 150 °C

In Abb. 16 sind die so entwickelten Korngrößen durch die Oxydbildung in den Korngrenzen nach dreitägiger Beanspruchung gut zu erkennen, wobei das 40%ige Recken (c) zu extrem grobem Korn (bis 60 mm lang) geführt hat. Dementsprechend sind auch die Längenzunahmen stark verschieden. Während die feinkörnigen Proben a, b, e und f in bekannter Weise stark wuchsen, zeigten die grobkörnigen Blechstreifen c und d infolge der wenigen Korngrenzen eine nur geringfügige Größenzunahme. Nach ungefähr dreitägiger Beanspruchung trat nun wahrscheinlich als Folge der mechanischen Spannungen durch die interkristalline Oxydbildung in den Grobkorngrenzen des Blechstreifens c und der Keilprobe eine Vielteilung (Polygonisation) auf, die dann eine rasche Oxydation in den neu gebildeten Kleinkorngrenzen und damit verbunden ein starkes Wachsen verursachte.

Verschiedene wäßrige Mittel

Wasserdampf

Bei verschiedenen technischen Anwendungen ist auch der Einfluß von gesättigtem und ungesättigtem Wasserdampf bei erhöhter Temperatur auf die Aluminium-Werkstoffe von Bedeutung. Zur Untersuchung dessen wurde der Drucktopf mit Wassermengen gefüllt, die für verschiedene Sättigungsgrade des Wasserdampfes bei 150 °C errechnet waren, und fallweise die Luft durch Wasserdampf, Argongas oder Stickstoff verdrängt. Hierbei konnte kein wesentlicher Einfluß des Verdünnungsgases beobachtet werden, während der Wasserdampf praktisch gleich wie flüssiges Wasser unter Druck das Reinstaluminium und seine Legierung mit Magnesium interkristallin zerstört, die Alu-

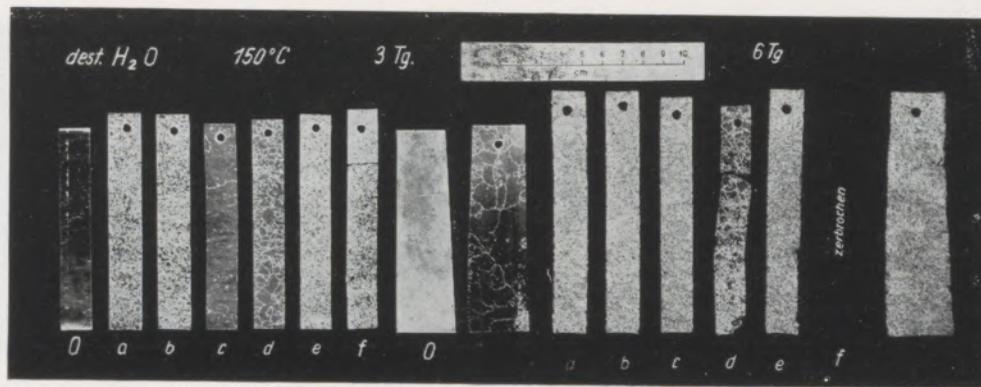


Abb. 16

Wachstum von 1 mm dicken Blechproben aus Al 99,99R mit verschiedener Korngröße erzeugt, durch Recken (a... 0%; b... 2%; c... 4%; d... 8%; e... 15%; f... 20%; Keilrecksprobe) und rekristallisierendes Glühen, nach 3 und 5 Tagen in destilliertem Wasser bei 150 °C

minium-Werkstoffe in Hüttenreinheit aber innerhalb der Versuchsdauer von zehn Tagen bei geringer Verdünnung des natürlichen Oxydüberzuges nicht verändert. Bei 150 °C waren beispielsweise in gesättigtem Wasserdampf der 1 mm dicke Stab aus Reinstaluminium um 6,4 % und der Stab aus Reinstaluminium mit 0,5 % Mg um 6,0 % in der Länge gewachsen; nach sechs Tagen betrug das Längenwachstum des Reinstaluminiumstabes schon 24 % und war der magnesiumlegierte Stab schon zum Teil zerfallen, während die Proben aus Hüttenaluminium und den verschiedenen Legierungen weder hinsichtlich des Aussehens noch der Festigkeit eine Veränderung erfahren haben.

p_H-Wert

Wie die Druckkochversuche mit Salzlösungen zeigen, beeinflusst weniger die Art der Anionen und Kationen der Verunreinigungen in den verschiedenen Wässern, vielmehr aber der dadurch bestimmte p_H-Wert den Korrosionsangriff im Drucktopf. H. Corion, L. Grall und J. Huré (10), M. J. Lavigne (6), R. A. U. Huddle und N. J. M. Wilkins (11), besonders eingehend J. E. Draley und W. E. Ruther (12) u. a. (13) (14) haben sich mit dem Verhalten handelsüblicher Aluminium-Werkstoffe in verschiedenen Nutzwässern befaßt und dabei auch auf die Bedeutung des p_H-wertes hingewiesen. Es wird darin insbesondere für die Hüttenaluminiumqualität 1100 (Al 99) die höchste Beständigkeit gegen ein Wasser mit dem p_H-Wert von 3 bei Temperaturen über 200 °C festgestellt, und es stimmen darin die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen mit Reinstaluminium ange-nähert überein.

Das dem Neutralpunkt naheliegende Leitungswasser zeigt im Druckkochversuch bei Reinstaluminium durch das stärkere Längenwachstum eine intensivere interkristalline Zerstörung als destilliertes Wasser; ein weiterer Rückgang der Längung tritt in einem

doppelt destillierten Wasser und in einem leicht angesäuerten Wasser mit p_H 3,5 auf. Die Reinstaluminiumlegierung mit 0,5 % Mg hat auf Grund ihrer höheren Lauge- und geringeren Säurebeständigkeit das optimale Verhalten im Leitungswasser; im angesäuerten Wasser ist zwar die Längung geringer, dafür ist aber die allgemeine Korrosion schon erheblich. In stärker sauren Lösungen ebenso wie bei höherer Alkalität nimmt bei beiden Werkstoffen die Lösung an der Oberfläche zu und geht die interkristalline Korrosion zurück. Demnach liegt das Optimum der Widerstandsfähigkeit von Reinstaluminium bei etwa p_H 3,5, vom Mg-legierten Reinstaluminium beim p_H-Wert 7,2; nach höheren und tieferen p_H-Werten steigt zuerst die interkristalline Korrosion, sie nimmt dann aber rasch auf Kosten der allgemeinen Korrosion ab.

Das Verhalten in der schon stark alkalischen Lösung von 1 % Na₂CO₃ zeigt, daß in stark angreifenden Flüssigkeiten keine interkristalline Zerstörung, sondern nur eine Oberflächenabtragung eintritt. Bemerkenswert ist dabei das Verhalten von gewalztem Aluminium in Hüttenreinheit (Al 99,7 und 99,5), das trotz des vollrekristallisierten Gefüges in dünneren Schichten aufgespalten wird (Abb. 17).

Salzlösungen

Wäßrige Lösungen von Salzen anorganischer Säuren zeigen im Drucktopf bei erhöhter Temperatur einen bemerkenswert geringen Einfluß auf die verschiedenen Aluminium-Werkstoffe. Natriumchlorid und Natriumsulfat wirken dabei auf Reinstaluminium und dessen Legierung mit Mg ähnlich zerstörend wie salzfreies Wasser mit gleichem p_H-Wert; Natriumnitrat fördert hingegen deutlich den Angriff besonders auf die magnesiumhaltige Legierung. Beachtlich ist die hohe Beständigkeit der handelsüblichen Aluminium-Werkstoffe in solchen Salzlösungen bei 150 °C während der Versuchsdauer von 10 Tagen, nach der außer einer

Verdickung der natürlichen Oxydschicht auf etwa $1,5 \mu$ keine Veränderungen festgestellt werden konnten.

Nach den Arbeiten von J. E. Draley und W. E. Ruther (12) kann die Zerstörung des Reinaluminiums 1100 von innen heraus durch reduzierbare, edlere Metallionen in der Prüflösung, das heißt durch Zugabe löslicher Salze von Co, Ni, Fe, Cd, Pb, Cu und insbesondere von Ni verhindert werden. Dies gilt beispielsweise von einer schwefelsauren Lösung von pH 3,5 mit 5 mg Ni/l oder von einer neutralen NiSO_4 -Lösung mit 20 und mehr mg Ni/l. H. Corion und Mitarbeiter (10) haben diese Feststellung auch auf Reinstaluminium übertragen. Man erklärt diese Wirkung eines Nickelsalzes in der Weise, daß reduziertes Nickelmetall auf der Aluminiumoberfläche abgesetzt wird und dort als Kathode Wasserstoff entläßt, der im anderen Falle in die Korngrenzen diffundiert und diese sprengt. Die letztere Bemerkung erscheint aber irreführend, da durch die Metallabscheidungen selbstverständlich die Verlagerung der Wasserstoffbildung von den Korngrenzen an der Oberfläche eintritt, dieses jedoch durch das wesentlich höhere Potential des Al/Ni-Elementes gegenüber den geringeren Spannungen an den Aluminiumkorngrenzen bedingt ist. Es wird aber von den Forschern darauf hingewiesen, daß dieses Verfahren mit der Bildung von nickelhaltigem Schlamm verbunden ist, der an anderen Stellen wieder zu Korrosionsschäden führen kann.

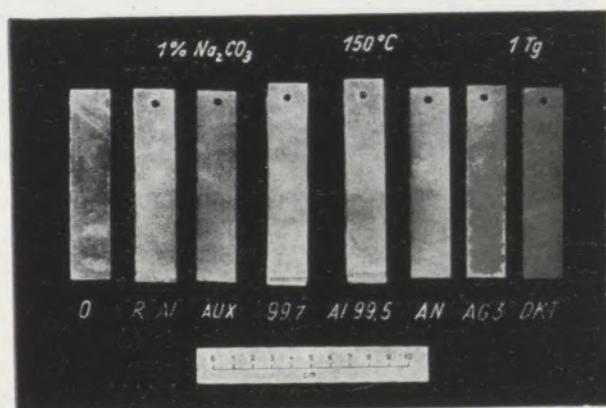


Abb. 17

Blechstreifen, 1 mm dick, aus verschiedenen Aluminium-Werkstoffen, weichgeglüht bzw. kaltausgehärtet (DK T) nach 1 Tag in 1%iger wäßriger Sodalösung bei 150°C ; schichtweise Aufspaltung bei Reinaluminium Al 99,7 und 99,5

Die Verhinderung der interkristallinen Korrosion bei Einwirkung von Wasser mit erhöhter Temperatur durch Zusatz von Nickelsulfat konnte auch bei der vorliegenden Versuchsausführung festgestellt werden; es wurde aber die starke Förderung des Oberflächenangriffs durch die nickelhaltigen Lösungen infolge der bekannten Elementbildung beobachtet (Abb. 18).

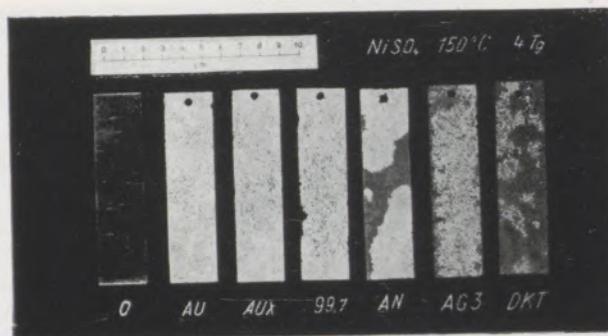


Abb. 18

Weichgeglühte Blechstreifen von 1 mm Dicke aus handelsüblichen Aluminium-Werkstoffen nach 4 Tagen in 0,1%iger wäßriger Nickelsulfat-Lösung bei 150°C

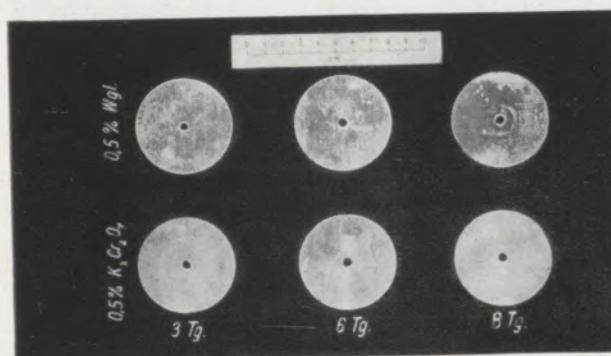


Abb. 19

Weichgeglühte, 1 mm dicke Blechronden aus Al 99,99R nach 3-, 6- und 8-tägiger Einwirkung wäßriger Lösungen anorganischer Inhibitoren bei 150°C

Verhinderung des interkristallinen Zerfalles

Inhibitoren

Organische Inhibitoren zeigen bei den hier angewandten höheren Versuchstemperaturen praktisch keine Schutzwirkung auf das Aluminium; sie würden auch wegen der unter Neutronenstrahlung zu erwartenden Veränderungen für die Anwendung im Reaktor nicht in Betracht kommen.

Als anorganische Inhibitoren werden zum Schutz des Aluminiums vor allem Wasserglas und Chromat oder Bichromat angewandt. Im Drucktopfversuch haben diese Mittel, zu 0,5% dem destillierten Wasser zugesetzt, wohl innerhalb der Versuchsdauer von 8 Tagen die interkristalline Zerstörung von Reinstaluminium und dessen Legierung praktisch verhindert, es trat aber dabei ein merklicher Oberflächenangriff auf. In Abb. 19 ist diese Wirkung an weichgeglühten Blechronden aus Reinstaluminium zu erkennen. In Übertragung der Erfahrungen von J. E. Draley und W. E. Ruther (12) mit Hüttenaluminium 1100 konnte

auch unter den vorliegenden Bedingungen bei Erniedrigung des pH -Wertes auf 5,3 der alkalischen Wasserglaslösung durch Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure eine Erhöhung der Korrosionsschutzwirkung erreicht werden; die schlechteren Ergebnisse der genannten Verfasser sind wohl hauptsächlich mit den von ihnen angewandten niedrigeren Konzentrationen von Wasserglas und Bichromat zu erklären.

Demnach bewirken die anorganischen Inhibitoren bei den erhöhten Temperaturen einen gewissen Korrosionsschutz, der jedoch hinter der bei Raumtemperatur auftretenden Wirkung stark zurückbleibt.

Oberflächenschutzverfahren

Ebenso wie die natürliche Oxydschicht am Reinstaluminium gegen den Einfluß von Wasser bei Temperaturen ab 100°C keinen Schutz bietet, sind unter diesen Bedingungen auch die nach chemischen und elektrolytischen Verfahren erzeugten Schutzschichten praktisch wirkungslos.

Abb. 20 zeigt anodisch oxydierte (Schichtdicke $17\ \mu$) Flachzerreißstäbe, 1 mm dick, weichgeglüht, aus Reinstaluminium und aus dessen Legierung mit 0,5 % Mg nach verschieden langer Beanspruchung in destilliertem Wasser von 150°C . Gegenüber ungeschützten Proben findet nur in den ersten Tagen ein etwas langsamerer Angriff statt. Man kann annehmen, daß die natürliche wie auch die auf chemischem oder elektrolytischem Wege verdickte Oxydschicht dem heißen Wasser unter erhöhtem Druck keinen Widerstand entgegengesetzt. Zusätzlich könnten aber auch Risse von thermischen Spannungen in der Schicht zu ihrer Schwächung beitragen; solche Spannungsrisse sind unter anderem auch an anodischen Oxydschichten in geschmolzenem Phenol bei 140°C beobachtet worden.

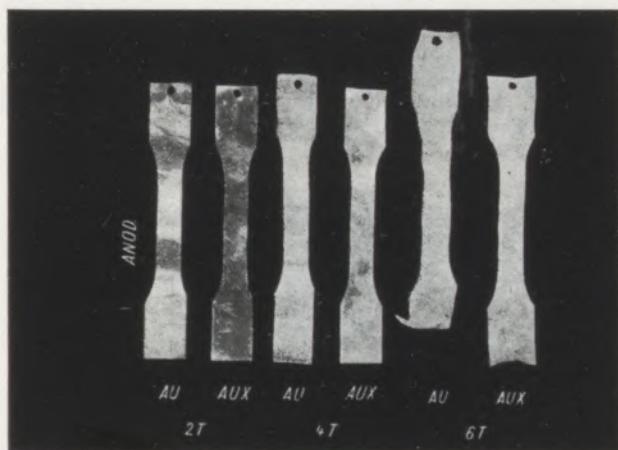


Abb. 20

Anodisch oxydierte, weichgeglühte, 1 mm dicke Flachzerreißstäbe aus Al 99,99R (AU) und AlRMg_{0,5} (AUX) nach 2-, 4- und 6tägiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 150°C ; der AU-Stab rechts war unten eingerollt und wurde entsprechend seiner Länge höher gesetzt

Elektrolytischer Schutz

Als solcher ist auch das schon genannte Verfahren der Zugabe von Nickelsalzen zum angreifenden Wasser zu bezeichnen, die am Aluminium Nickelablagerungen bilden und damit die Korrosion von den Korngrenzen auf die Oberfläche verlagern.

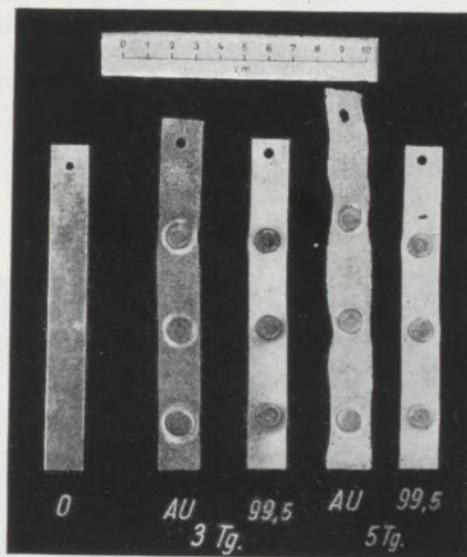


Abb. 21

Einfluß von Kupfernieten in Blechstreifen aus Al 99,99R (AU) und Al 99,5 unter Einwirkung von destilliertem Wasser bei 150°C nach 3 und 5 Tagen

Die Schutzwirkung durch fremde Elektroden unter Mitwirkung einer Stromquelle wurde schon von J. E. Draley und W. E. Ruther (12) beschrieben.

Wegen der niedrigen Leitfähigkeit des hier benutzten destillierten Wassers ist bei Berührung des Aluminiums mit einem anderen Fremdmetall einerseits die Fernwirkung dieses galvanischen Elementes sehr gering, andererseits der entstehende Korrosionsstrom so klein, daß es größtenteils nur zur Bildung eines schützenden Oxydüberzuges am Aluminium kommt. Abb. 21 zeigt den Einfluß von Kupfernieten in 1 mm dicken Blechstreifen aus Reinstaluminium und aus Hüttenaluminium Al 99,5 nach mehrtägiger Beanspruchung mit destilliertem Wasser bei 150°C im Drucktopf. Am Reinstaluminium verbleiben um den Kupferniet helle Höfe von wenigen Millimetern Breite, in denen das Metall durch den dort entwickelten verstärkten Oxydüberzug infolge der Fernwirkung des Kupfernietkopfes nicht interkristallin zerstört werden kann. Außerhalb dieser Zonen wächst das Blech in der gewohnten Art, so daß an den Streifen schließlich an den Nietennengen Verengungen verbleiben. An den genieteten Hüttenaluminiumstreifen ist äußerlich keine Veränderung bemerkbar.

Das mikroskopische Bild des Querschnittes dieser Blechstreifen mit Niet, und zwar übereinstimmend beim Reinstaluminium wie beim Reinaluminium, zeigt unter dem Nietkopf eine tiefergehende Schicht aus lockerem Aluminiumoxyd, gebildet durch Kontakt- und wahrscheinlich auch durch Spaltenkorrosion und außerhalb — nämlich im Bereich des hellen Hofes — einen dichten Oxydüberzug von ungefähr 8 μ Dicke, abnehmend nach außen, ähnlich einer anodisch erzeugten Schutzschicht. Selbstverständlich beschränkt sich diese Erscheinung auf den Einfluß praktisch neutralen Wassers. Beispielsweise ist in Salzlösungen die Fernschutzwirkung eines Kupferbleches auf die Verhinderung der interkristallinen Korrosion eines damit in elektrischer Verbindung stehenden Reinstaluminiumbleches wesentlich weitreichender und sie geht mit zunehmender Azidität immer mehr in anodische Auflösung des Aluminiums über.

Legierungszusätze

Das völlige Versagen der unter normalen Bedingungen gut schützenden Oxydüberzüge jeder Art bei der Einwirkung von Wasser ab 100 °C zwingt dazu, die Vermeidung der interkristallinen Korrosion durch Zusätze von Fremdmetallen zum Reinst- und Reinaluminium zu erreichen. Auf diese Möglichkeit weist schon die geringe Zerfallsneigung von nur wenig verunreinigtem Reinstaluminium, von Hüttenaluminium und von allen handelsüblichen Aluminium-Legierungen hin.

Es werden vor allem Zusätze edlerer und eine verhältnismäßig niedrige Wasserstoffüberspannung aufweisender Metalle die Bildung von Korrosions-elementen an der Oberfläche und den gefährlichen Angriff in den Korngrenzen des reinen Metalles zurückdrängen (12) (15) (16) (17). Als Ergebnis dieser Erfahrungen wird vom Argonne National Laboratorium der USAEG eine Legierung von Aluminium 1100 mit 0,5 bis 1,0 % Ni und rund 0,5 % Fe als Canning-Metall X-8001 empfohlen. Naturgemäß verschlechtern solche schwermetallischen Zusätze das allgemeine Korrosionsverhalten; sie werden im destillierten Wasser als noch tragbar bezeichnet, bilden aber auch da Korrosionsprodukte in Form eines schwermetallhaltigen Schlammes, der an anderen Stellen neue

Schäden hervorrufen und unter geänderten Bedingungen zu verstärkter Korrosion führen kann, und sie sind schließlich vom kernphysikalischen Standpunkt aus nicht erwünscht.

Eine andere Möglichkeit der Verhinderung des Kornzerfalles ist durch Zusatz von Fremdmetallen vorstellbar, die wegen ihres niedrigen Abscheidungs-potentials im Aluminium als nicht korrosionsfördernd angesehen werden und die durch den Einbau ihrer Oxyde in den Aluminiumoxydüberzug dessen Schutz-wirkung sogar erhöhen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Wirkung beider Arten von Metallen geprüft und dabei auch solche Metalle berücksichtigt, die wegen ihrer physikalischen Eigenschaften als Reaktor-Baustoffe bevorzugt werden. Einige Ergebnisse von Kurzversuchen mit so erzeugten 1 mm dicken Blechstreifen aus Reinstaluminium mit verschiedenen Zusätzen in destilliertem Wasser bei 150 °C zeigen die Abb. 22 und 23.

Praktisch keinen Einfluß auf die Zerfallsneigung des Aluminiums zeigt der Zusatz von Zink. Das gleiche gilt für Zinn, das mit zunehmendem Gehalt ab 0,1 % auch die allgemeine Korrosion för-

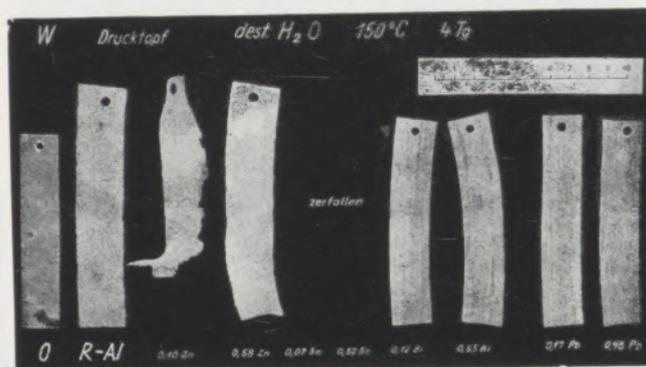


Abb. 22

Weichgeglühte Blechstreifen, 1 mm dick, aus Al 99,99R und binären Legierungen des Reinstaluminiums mit Zn, Sn, Bi und Pb nach 4 Tagen in destilliertem Wasser bei 150 °C

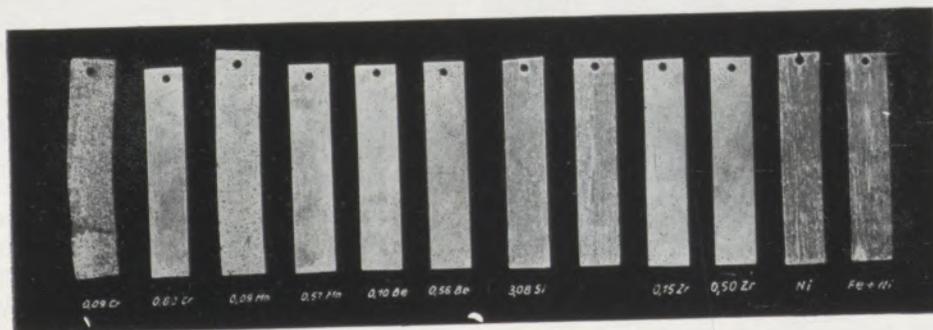


Abb. 23

Weichgeglühte Blechstreifen, 1 mm dick, aus Legierungen des Reinstaluminiums mit Cr, Mn, Be, Si, Ti, Zr, Ni und Fe + Ni nach 10 Tagen in destilliertem Wasser bei 150 °C

dert. Wismut wirkt auf die interkristalline Korrosion des Reinaluminiums nur wenig verlangsamend, indem beispielsweise der vollständige Zerfall des Reinaluminiums durch einen Zusatz von 0,3 % Bi von 6 Tagen auf 8 Tage hinausgeschoben wird. Eine ähnliche unzureichende Verlangsamung wird durch 0,5 % Blei erzielt.

Ein Zusatz von 0,3 % Eisen hemmt bei 150 °C den Zerfall des Reinaluminiums schon sehr stark. Er verstärkt jedoch die allgemeine Korrosion merklich, so daß dieser Legierungstyp nicht weiter untersucht worden ist.

Silizium wirkt erst in höheren Gehalten günstig; mit 3 % verhindert es den Kornzerfall bei 150 °C vollständig, wobei das allgemeine Korrosionsverhalten als gut beurteilt wurde. Eingehende Versuche darüber wurden mittlerweile von Draley und Ruther (12), Mishima (15) und Carlsen (17) beschrieben.

Mangan zeigt mit 0,1 % eine nur geringe Wirkung, es behindert aber den Kornzerfall bei Zugabe von über 0,5 % schon sehr stark, wobei das allgemeine Korrosionsverhalten günstig erscheint. Noch etwas besser erweist sich der Zusatz von Chrom, das mit 0,6 % im Reinaluminium bei sehr guter allgemeiner Beständigkeit den Kornzerfall vollständig verhindert. Ähnlich verhält sich Titan, das mit etwa 0,5 % die interkristalline Korrosion des Reinaluminiums sowohl bei 150 °C wie auch bei höherer Versuchstemperatur gänzlich beseitigt.

Vermutlich noch günstiger als Chrom und Titan wirkt ein Zusatz von Zirkonium, das in Mengen unter 0,1 % den Zerfall des Reinaluminiums weitgehend unterbindet, während über 0,5 % Zr dem Reinaluminium auch bei 200 °C und höher eine gute Beständigkeit verleiht.

Nickel sowie Nickel mit Eisen bewirkt auch unter den vorliegenden Versuchsbedingungen bei Zugabe von über 0,7 % praktisch die vollständige Beseitigung der Zerfallsneigung des Reinaluminiums; die merklich höhere Abtragung selbst in destilliertem Wasser beweist aber die Beeinträchtigung des allgemeinen Korrosionsverhaltens.

Vorzüglich erweist sich der Zusatz von Beryllium, das mit 0,1 % bei 150 °C auch bei mehrwöchiger Einwirkung von Wasser den Zerfall vollkommen unterbindet und eine sehr gute Oberflächenbeständigkeit gewährleistet. Für die Beanspruchung bei höheren Temperaturen dürfte die Steigerung des Zusatzes bis auf 0,4 % erforderlich sein.

Die Behinderung der interkristallinen Korrosion wurde auch mit Zusätzen von Molybdän und Wolfram bis 1 % festgestellt, doch ist mit diesen eine merkliche Verschlechterung der allgemeinen Korrosion verbunden, so daß auf diese Untersuchung nicht näher eingegangen werden soll.

Wie hier schon wiederholt beschrieben, fördert ein Gehalt von 0,5 % Mg in der handelsüblichen Reinaluminium-Legierung AlRMg 0,5 den Kornzerfall ganz merklich. Um festzustellen, ob dieses

auch für höhere Magnesium-Gehalte zutrifft, wurden unter gleichen Schmelz-, Gieß- und Verarbeitungsbedingungen 1 mm dicke Bleche aus den Legierungen des Reinaluminiums mit rund 0,5 ... 1 ... 3 und 5 % Mg hergestellt und im weichgeglühten Zustand im Drucktopf mit destilliertem Wasser bei verschiedenen hohen Temperaturen behandelt. Dabei zeigte es sich, daß Mg-Zusätze von mehr als 3 % die interkristalline Korrosion auch bei Temperaturen über 230 °C unterbinden, und zwar ist bei diesen höheren Gehalten auch das allgemeine Korrosionsverhalten verhältnismäßig gut. In Abb. 24 sind solche Proben nach einem Angriff von 4 Tagen in destilliertem Wasser von 150 °C gezeigt und ist deutlich der Rückgang der Zerfallsneigung mit dem Ansteigen des Magnesium-Gehaltes zu erkennen.

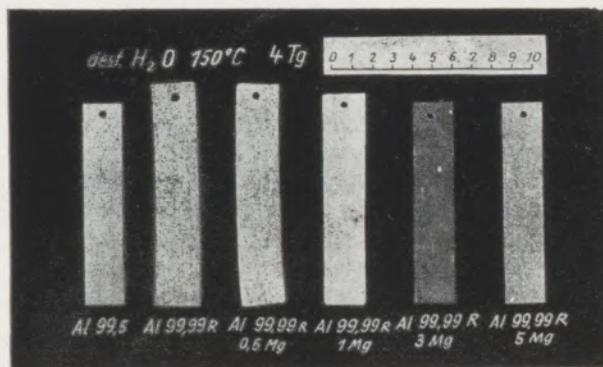


Abb. 24

Blechstreifen, 1 mm dick, weichgeglüht, aus Al 99,5, Al 99,99R und aus den Legierungen von Al 99,99R mit 0,5 ... 1 ... 3 und 5 % Mg nach 4 Tagen in destilliertem Wasser bei 150 °C

Der Einwirkung von Wasser auch mit erhöhten Verunreinigungen bei höherer Temperatur werden wohl die Aluminium-Werkstoffe mit den meisten der den interkristallinen Zerfall verhindernden Zusätze genügen, das heißt auch die Legierungen mit edleren Bestandteilen. Bei der dauernden Verwendung im Reaktor muß allerdings unter Umständen der korrosionsfördernde Einfluß aktiver Strahlen berücksichtigt werden (18) (19). In der chemischen Industrie wird aber vom Werkstoff häufig die Beständigkeit gegen Lösungen verschiedener Chemikalien bei erhöhter Temperatur verlangt. Zur Feststellung dieses allgemeinen chemischen Verhaltens wurden deshalb die schon im Drucktopf untersuchten Reinaluminium-Legierungen in Form weichgeglühter Blechstreifen im gläsernen Kochgerät mit Rückflußkühler rund 6 Monate lang in gesättigten und verdünnten Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumnitrat bei Kochtemperatur behandelt. Die dabei gemessenen Gewichtsveränderungen erlauben eine gewisse Reihung der Legierungszusätze nach

ihrer das Korrosionsverhalten beeinflussenden Wirkung etwa in die folgenden Gruppen:

- Gute Beständigkeit mit Be, Zr, Ti, Cr;
- mittlere Beständigkeit mit Si, Mg, Mn;
- geringe Beständigkeit mit Zn, Sn, Bi, Pb, Fe, Ni, Mo und W.

Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Verhinderung des Kornzerfalles erscheinen für die Verwendung bei erhöhter Temperatur und gleichzeitig unter verstärktem chemischem Einfluß die Legierungen des Reinstaluminiums mit Beryllium, Zirkonium, Titan und Chrom besonders geeignet; unter schwächerem chemischem Einfluß sind die Legierungen mit höheren Gehalten von Silizium, Magnesium und Mangan und ausschließlich in Wasser mit nicht zu hohen Verunreinigungen auch die Reinstaluminium-Legierungen mit den schwermetallischen Zusätzen Nickel, Eisen und gegebenenfalls Molybdän und Wolfram brauchbar.

Gefügestand

Neben der Art der Verunreinigungen und der Legierungsbestandteile übt im allgemeinen auch die Verteilung dieser im Grundmetall einen bedeutenden Einfluß auf das Korrosionsverhalten aus. Gerade die interkristalline Korrosion verschiedener Werkstoffe kann mit der charakteristischen Verteilung bestimmter Legierungsbestandteile in und an den Korngrenzen erklärt werden. Es wurde deshalb vor allem versucht, durch verschiedene Glühbehandlungen die geringen metallischen Verunreinigungen im Reinstaluminium fallweise in eine gleichmäßigere Verteilung zu bringen und damit irgendeinen Einfluß von Ansammlungen in den Korngrenzen auf die Neigung zum interkristallinen Kornzerfall festzustellen.

In Abb. 25 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit verschieden geblühten Blechstreifen aus Reinstaluminium in destilliertem Wasser bei 150 °C wiedergegeben. Deutlich zeigt die Längenänderung die Zunahme der interkristallinen Zerstörung mit

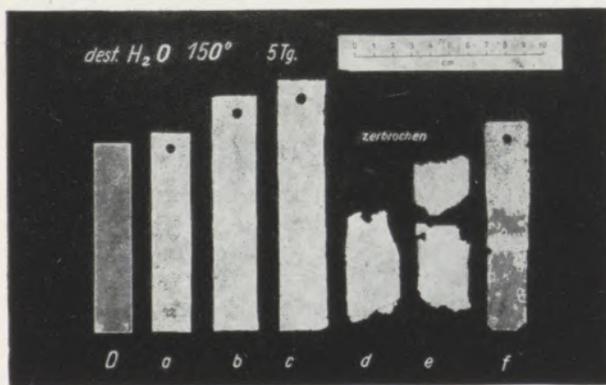


Abb. 25

1 mm dicke Blechstreifen aus Al 99,99R, hartgewalzt (a) sowie weichgeglüht bei 350 °C (b), bei 425 °C (c), kurzzeitig bei 500 °C (d), langfristig bei 500 °C (e) und bei 600 °C (f) nach 5 Tagen in destilliertem Wasser bei 150 °C

dem Ansteigen der Glüh Temperatur bis 500 °C bei 30 Minuten Glühdauer; erfahrungsgemäß nimmt dabei in gleichem Maße der Grad der Rekristallisation zu. Bei 500 °C und 3 Stunden Glühdauer und entsprechend rascher bei 600 °C tritt jedoch schon Kornwachstum auf, womit zumindest in den ersten Tagen des Kochprozesses ein geringeres Wachstum verbunden ist. Da auch das mikroskopische Schliffbild kaum eine merkliche Veränderung der Verteilung der Ausscheidung im Reinstaluminium erkennen läßt, dürften die hier beobachteten Erscheinungen zuerst durch die zunehmende Rekristallisation und dann ganz oder hauptsächlich durch die Zahl der für die interkristalline Korrosion zur Verfügung stehenden Korngrenzen bestimmt sein.

Ähnliche Untersuchungen wurden mit den Legierungen des Reinstaluminiums mit Mn, Cr und Be angestellt und es konnte auch bei diesen kein wesentlicher Unterschied zwischen den heterogen und homogen geblühten Zuständen gefunden werden.

Bei der Legierung mit 0,57 % Mn treten durch die Glühung unterschiedliche Gefügeverhältnisse auf, indem bei 450 °C etwa 0,3 % Mangan gelöst und der Rest als $MnAl_6$ ausgeschieden, bei 600 °C aber alles Mn gelöst (Löslichkeit 1,04 % Mn) wird. Allerdings scheidet sich bei 150 °C der größte Teil des gelösten Mn sehr bald als $AlMg_6$ aus, so daß bei der Behandlung durch Druckkochen die zwei Glühstufen nur einen gewissen Unterschied in der Verteilung der Ausscheidungen aufweisen dürften. Tatsächlich ist ein solcher Unterschied mikroskopisch nicht zu erkennen und waren auch die Ergebnisse des Druckkochens praktisch gleich.

Beryllium ist bei den genannten Temperaturen nur sehr wenig löslich (bei 450 °C etwa 0,007 % Be gelöst; bei 600 °C etwa 0,025 % Be gelöst), so daß in den zwei Glühstufen kein unterschiedlicher Einfluß auf das Ergebnis des Druckkochens zu erwarten war. Übereinstimmend ist aber durch das Glühen ein sehr grobes Korn entstanden, das wegen der damit verbundenen Zerbrechlichkeit zum Zersplittern der meisten Proben durch die Flüssigkeitsbewegung im Drucktopf führte.

Schlußfolgerungen

Die von einigen Forschern gegebenen Erklärungen für die erhöhte Empfindlichkeit des Reinstaluminiums gegen Wasser bei erhöhter Temperatur sind auf die hier beobachteten Erscheinungen nicht oder nur teilweise anwendbar.

Corion, Grall und Huré (10) stellen fest, daß Reinstaluminiumbleche zunehmend mit der Glüh Temperatur zwischen 240 und 390 °C bei einer Stunde Glühdauer im Drucktopf mit destilliertem Wasser wachsen. Sicher war dieses Blech im Ausgangszustand hartgewalzt, so daß erst mit zunehmender Temperatur die Verformungsspannungen abgebaut wurden und Rekristallisation eintrat, wodurch gemäß den Ergebnissen der Untersuchungen nach Abb. 10 der interkristalline Zerfall in gleichem Maße gefördert wird. Schließlich wird ohne überzeugende

Erklärung die Behauptung aufgestellt, es würde unter 100 °C die elektrochemische Korrosion und über 100 °C die chemische Korrosion vorherrschen, und darauf die erhöhte Empfindlichkeit des Reinaluminiums zurückgeführt.

Lelong und Hérenguel (20) (21) haben den Verlauf der interkristallinen Korrosion verfolgt und dabei 3 Stufen des Angriffes erkannt; zuerst verdickt sich die natürliche Oxydschicht, dann setzt der interkristalline Angriff ein und schließlich tritt punktförmiger Angriff hinzu. Hierzu ist zu bemerken, daß die genannte erste Phase, nämlich die Dickenzunahme der Oxydschicht, die bekannte Erscheinung der Böhmit-Bildung in heißem Wasser darstellt (22) (23), die in ganz ähnlichem Ausmaß bei allen Reinaluminiumqualitäten und Aluminium-Legierungen, die mit verringerter Geschwindigkeit oder überhaupt nicht zum interkristallinen Zerfall neigen, auftritt. Unter den hier geübten Versuchsbedingungen wird bei 150 °C in destilliertem Wasser sowohl bei Reinaluminium wie auch bei Al 99,5 eine Dicke der Oxydschicht von durchschnittlich 12 μ erreicht (Abb. 26), und bei Legierungen, zum Beispiel bei AlMgSi, wurden noch dickere Schichten gemessen; demnach ist das Schichtdickenwachstum für die interkristalline Zerstörung nicht charakteristisch. Die beschriebene dritte Phase, das Entstehen des punktförmigen Angriffes, dürfte lediglich die Auswirkung und Fortsetzung einer starken Korngrenzenkorrosion darstellen, indem zuerst aus besonders stark angegriffenen Korngrenzen die Korrosionsprodukte wallartig hervorquellen und dann der Angriff auf die Oberfläche übersetzt.

Die zweite Phase, nämlich das Entstehen des Kornzerfalls im allgemeinen und diese Erscheinung beim Reinaluminium im besonderen, stellen sich Draley und Ruther (12) in der Weise vor, daß sich an kathodischen Stellen der Aluminiumoberfläche Wasserstoff bildet, der noch in atomarem Zustand die Oxydschicht durchdringt, in die Korngrenzen des Metalles eindiffundiert, diese — erleichtert durch die Weichheit des Reinaluminiums — sprengt und damit dem korrodierenden Wasser den Eintritt in das Innere des Metalles ermöglicht. Diese Erklärung widerspricht aber allen bestehenden Erfahrungen. Vor allem ist das Eindiffundieren von Wasserstoff in Aluminium unter Sprengung der Korngrenzen nicht bekannt, obwohl Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche bei allen üblichen Korrosionsversuchen und bei der praktischen Verwendung unter vielfältigen Bedingungen auftritt; ebenso müßte der Zusatz von Nickel und Eisen im Reinaluminium oder Nickel-Ionen in der angreifenden Lösung, die bekanntlich der interkristallinen Zerstörung entgegenwirken, nach dieser Deutung eher diese „Wasserstoffkrankheit“ verursachen. Nicht berechtigt erscheint auch der Hinweis auf die geringe Festigkeit des interkristallin leicht zerstörbaren Werkstoffes, da zum Beispiel die wesentlich festere Legierung AlRMg 0,5 in dieser Hinsicht noch empfindlicher ist.

Die vielseitigen Erfahrungen aus den hier beschriebenen Untersuchungen führen zu der nachstehend

entwickelten Hypothese über die Entstehung des interkristallinen Zerfalles bevorzugt bei Reinaluminium, die alle dabei beobachteten Erscheinungen zu klären vermag. Die chemische Widerstandsfähigkeit des an sich stark elektronegativen Aluminiums ist bekanntlich in der Passivierung durch die sich stets nachbildende Oxydschicht begründet; diese Oxydschicht ist bei Reinaluminium besonders dicht ausgebildet, worauf dessen hervorragendes allgemeines chemisches Verhalten zurückzuführen ist. Nun bietet aber der Oxydüberzug dem kochenden Wasser oder dem Wasserdampf keinen ausreichenden Widerstand; dieses gilt nicht nur für die bei erhöhter Temperatur verdickte Böhmit-Schicht, sondern auch für die MBV-Schicht und selbst für den sonst so vorzüglich schützenden, anodisch erzeugten Oxydüberzug. Lokalelemente an der Aluminiumoberfläche, die von schwermetallischen Verunreinigungen, von bestimmten Legierungsbestandteilen oder auch von an der Oberfläche abgeschiedenen edleren Kationen (z. B. Ni) herrühren, vermögen die entstandenen Fehlstellen der Oxydschicht bei Einwirkung des schwach angreifenden Wassers unter ständiger Neubildung von Oxyd immer wieder selbst zu heilen. Bei Reinaluminium geht diese Selbstheilung aber zu langsam vor sich, so daß ein Oxydüberzug bei erhöhter Temperatur nicht mehr zur Wirkung kommt. In diesem hochreinen Metall treten die auf Unregelmäßigkeiten im Gitter an den Korngrenzen beruhenden erhöhten



Abb. 26

Bildung einer Böhmitschicht bei der Behandlung im Drucktopf mit destilliertem Wasser bei 150 °C auf Blechen aus Reinaluminium Al 99,5 nach 30 Tagen (oben) und aus Reinaluminium Al 99,99R nach 2 Tagen (unten); 50fach vergrößert

elektrolytischen Potentiale hervor, die auf der sonst elektrolytisch inaktiven Oberfläche des spannungsfrei geglühten Metalles allein zur Wirkung kommen und die Korngrenzenkorrosion einleiten. In den so entstandenen Vertiefungen wirken dann zusätzlich Spalten- und Belüftungskorrosion, die den Kornzerfall fördern und zur raschen Zerstörung im Innern des Metalles führen (Abb. 27). Das in den Korngrenzen entstandene Oxyd und wohl auch der gleichzeitig gebildete Wasserstoff bewirken dann die Volumenvergrößerung. In anderer Weise erfolgt die Zerstörung unter gleichen Bedingungen an einer dickeren Guß- oder Knetprobe (Dicke über 3 mm), indem der Kornzerfall stets nur eine dünne Oberflächenschicht erfaßt, deren Körner abgelöst werden und abfallen, worauf die Korngrenzenkorrosion in die nächste Schicht fortschreitet.

In einem einfachen Versuch konnte durch Wägen der beim Druckkochen stark oxydierten und gewachsenen Blechprobe samt den abgefallenen Korrosions-

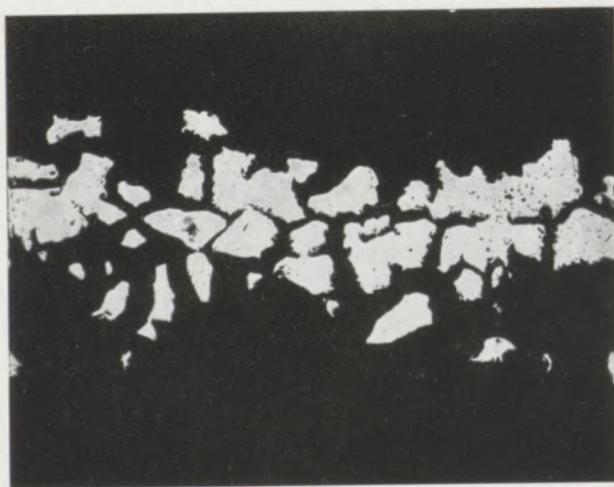
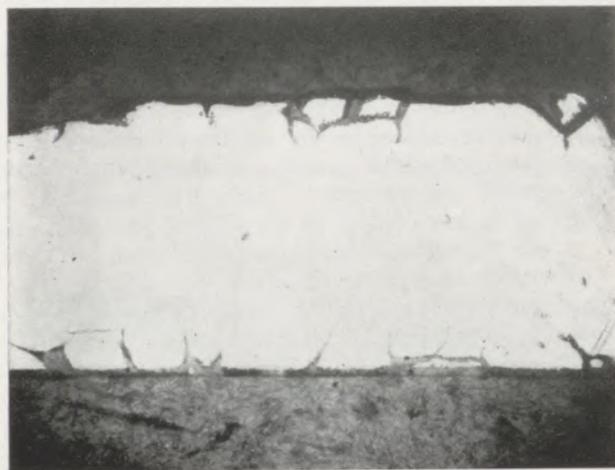


Abb. 27

Querschnitt eines Reinstaluminiumbleches von 1 mm Dicke, behandelt in destilliertem Wasser bei 150 °C; interkristalline Korrosion nach 2 Tagen beginnend an der Oberfläche (oben) und nach 5 Tagen das ganze Blech durchsetzend (unten)

produkten nach entsprechender Trocknung und durch analytische Bestimmung des dabei verbliebenen metallischen Aluminiums nur mit einem Fehler von knapp 2 % das entstandene Oxyd als $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Böhmit) festgestellt werden.

F. Regler (9) hat die interkristalline Zerstörung des Reinstaluminiums in Wasser bei erhöhter Temperatur röntgenographisch verfolgt und dabei weitere

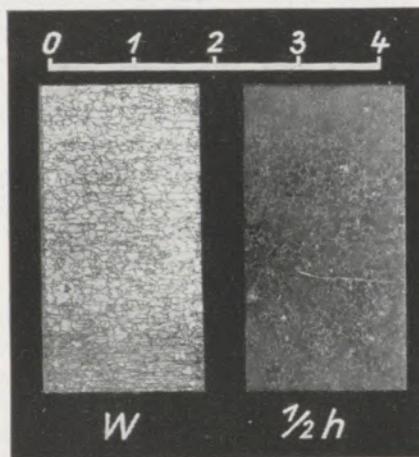


Abb. 28

Aussehen der Oberfläche von Reinstaluminiumblechen nach eintägiger Einwirkung von destilliertem Wasser bei 150 °C; links von einem weichgeglühten Blech mit noch metallblanken Kristallflächen und angegriffenen Korngrenzen, rechts von einem halbhartgewalzten Blech mit gleichmäßigem Flächenangriff

interessante Erscheinungen festgestellt. In umfangreichen Untersuchungen wird gezeigt, daß die Volumenzunahme durch das in den Korngrenzen entstandene Aluminiumhydroxyd ausreichend hohe innere Spannungen erzeugt, die die Kristalle ganz ähnlich wie bei der Kaltverformung ordnen und unter Umständen die Aufteilung in Subkörner bewirken.

Diese interkristalline Korrosion wird dann verhindert oder zurückgedrängt, wenn das an sich kleine elektrolytische Potential an den Korngrenzen durch stärkere Lokalelemente an der Metalloberfläche überlagert wird. Solche Lokalelemente werden, wie schon erwähnt, durch Verunreinigungen, Legierungszusätze, durch an der Oberfläche abgeschiedene Fremdmetalle, aber auch durch mechanische Spannungen als Folge einer Kaltverformung gebildet. Letzteres erklärt den Widerstand des kaltgewalzten Reinstaluminiumbleches gegen die interkristalline Zerstörung. Tatsächlich wurde wiederholt festgestellt, daß beim Druckkochversuch die Oberfläche von kalt verfestigtem Reinstaluminium durch erhöhte allgemeine Korrosionsempfindlichkeit rascher angegriffen und aufgeraut wird als das spannungsfrei geglühte und interkristallin korrodierende Reinstaluminium. Abb. 28 zeigt als Ergebnis einer 24stündigen Behandlung in destilliertem Wasser bei 150 °C die Oberfläche eines weichgeglühten Reinstaluminiumbleches, neben dessen

noch metallisch blanken Kristallflächen nur die angegriffenen Korngrenzen zu erkennen sind, während die Oberfläche des halbhartgewalzten Bleches gleicher Reinheit schon gleichmäßig matt grau korrodiert ist. Ebenso tritt die interkristalline Korrosion in stärker angreifenden sauren und alkalischen Lösungen zurück, da auch dabei die geringen Potentialunterschiede an den Korngrenzen durch den starken Flächenangriff überlagert werden. Diese Hypothese schließt auch die Erklärung dafür ein, daß sich die Erscheinung des interkristallinen Zerfalles auf die Einwirkung wenig aggressiver Mittel — in diesem Fall von Wasser und angenähert neutralen Flüssigkeiten bei erhöhter Temperatur — beschränkt, was in übertragenem Sinne für alle Metalle zutrifft.

Im Sinne dieser Erklärung und der allgemeinen Grundsätze der Korrosionskunde beeinflussen manche Metalle als Legierungszusätze die Neigung des Reinstaluminiums zur interkristallinen Korrosion in heißem Wasser nicht oder fördern diese sogar, während andere Metalle diese Empfindlichkeit oft schon in Mengen von wenigen Zehntel Prozent aufgeben.

Zn, Sn, Bi und Pb wirken in dieser Hinsicht eher verschlechternd, und Si, Mg und Mn hemmen den

Zerfall erst in höheren Gehalten. Edlere Zusätze wie Ni, Co, Fe, W und Mo beseitigen die Neigung zur interkristallinen Korrosion vollständig, sie beeinträchtigen aber das allgemeine Korrosionsverhalten merklich. Be, Zr, Ti und Cr verhindern gleichfalls schon in geringen Gehalten den interkristallinen Zerfall, ohne jedoch den sonstigen hohen Korrosionswiderstand des Reinstaluminiums zu verändern, so daß solche Legierungen auch wegen ihrer günstigen kernphysikalischen Eigenschaften für die Verwendung in der Atomtechnik interessant erscheinen. Geringfügige Auswirkungen des Gefügestandes dieser Legierungen auf das Korrosionsverhalten kommen meistens wegen des Einflusses des mit der Glühbehandlung verbundenen Kornwachstums nicht zur Geltung.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse erlauben die Feststellung, wie weit die reineren und hochreinen Aluminium-Werkstoffe für die Verwendung in der Atomtechnik und in der chemischen Industrie geeignet sind und welche Mittel zur Vermeidung der interkristallinen Zerstörung bei Einwirkung erhitzter wäßriger Flüssigkeiten zweckmäßig erscheinen.

Zusammenfassung

Der erst in den letzten Jahren beobachtete interkristalline Zerfall hochreiner Aluminium-Werkstoffe in der Atomtechnik und in der chemischen Industrie gab den Anlaß zu vielseitigen und umfangreichen Untersuchungen. Es werden hier die Bedingungen des

Entstehens und Maßnahmen zur Vermeidung dieser Erscheinung entwickelt. Außerdem wird versucht, eine für alle Erscheinungsarten der interkristallinen Korrosion des Reinstaluminiums gültige Erklärung zu geben.

Summary

Intercrystalline corrosion of purest aluminium materials in atomic energy plants and in the chemical industry — a process which has not been observed until the last years — was the cause of extensive research. The conditions of the origin and measures

for avoidance of this phenomenon are set forth. Furthermore an attempt was made, to give an explanation of the intercrystalline corrosion of purest aluminium which is valid for all types of this phenomenon.

Résumé

La désintégration intergranulaire des matériaux d'aluminium au plus haut degré de pureté dans la technique atomique et dans l'industrie chimique, que l'on a pu constater au cours des dernières années donnait lieu à des recherches nombreuses et étendues. L'auteur discute les conditions de la formation de ce

phénomène et les mesures à prendre pour l'éliminer. On essaie en outre de donner une explication valable pour tous les aspects des phénomènes de la corrosion intercrystalline de l'Aluminium a plus haut degré de pureté.

Literaturverzeichnis

1. Regler, F., Atomphysik; Aluminium Ranshofen, Mitteilungen, Sonderheft 4, 1956.
2. Lihl, F., Werkstoff-Fragen beim Bau von Anlagen zur Verwertung der Kernenergie; Elektrotechnik und Maschinenbau 75 (1958), Heft 11/12, S. 365—371 und 398—405.
3. Schmid, E., und K. Lintner, Metallkundliche Probleme beim Bau von Reaktoren; Metallkunde Nr. 5/1956, S. 267 E u. M, 1955, S. 334.
4. Carlsen, K., International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy; A/Conf. 8/P/880 Norway, 1955.
5. Draley, J. E., und W. E. Ruther, International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy; A/Conf. 8/P/535.
6. Lavigne, M. J., Metal Progress, Sept. 1953, S. 84—86.
7. Nachtigall, E., Zur chemischen Beständigkeit von Reinstaluminium; Aluminium Ranshofen Mitteilungen 4 (1956), Heft 2, S. 48—50.
8. Nachtigall, E., Über das Korrosionsverhalten von Reinstaluminium; Aluminium 33 (1957), Heft 2, S. 95—100.
9. Nachtigall, E., und F. Regler, Interkristallines Verhalten

- der Aluminium-Werkstoffe; Aluminium Ranshofen Mitteilungen, Sonderheft 6, 1959.
10. Corion, H., L. Grall und J. Huré, Corrosion de l'Aluminium et de certains alliages dans l'eau pure à haute température; *Revue de Metallurgie*, LIII, No. 10, 1956, S. 775-784.
 11. Huddle, R. A. V., und N. J. M. Wilkins, The corrosion of commercially available pure aluminium in water between 125 and 300 °C; HERE M/R 1669, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Engl.
 12. Draley, J. E., und W. E. Ruther, Aqueous Corrosion of Aluminium Behavior of 1100 Alloy; *Corrosion*, Sept. 1956, S. 441-448.
 13. Storm, P. O., L. M. Litz und N. H. Boyer, Reproducibility of 480 °F Static Aqueous Corrosion of Pure Aluminium; LRL-112, California Research and Development Co., March 1954.
 14. Goldowsky, N., Corrosion of Aluminium at High Temperatures; CT-3080, Metal Labor., Univ. of Chicago, 1945.
 15. Mishima Yoshitsugu, Corrosion resistance of 2 S aluminium in high temperature water as related to the ratio of its iron and silicon content; *Light Metals (Japan)* Nr. 25, July 1957, S. 51-57.
 16. Nakumura Yuzo, Satoshi Sugino und Motoi Nishizaka, Corrosion resistance of aluminium.
 17. Carlsen, Kurt M., Structural Features of Corrosion of Aluminium Alloys in Water at 300 °C; *Corrosion-National Association of Corrosion Engineers*, Vol. 14, January 1958, S. 53-56.
 18. Lintner, K., E. Nachtigall und E. Schmid, Korrosionsversuche unter gleichzeitiger Emanationseinwirkung; *Aluminium Ranshofen Mitteilungen* 4 (1956), Heft 2, S. 38-42.
 19. Lintner, K., E. Nachtigall und E. Schmid, Korrosionsversuche unter gleichzeitiger Emanationseinwirkung; *Metall* 11 (1957), Heft 1., S. 31-35.
 20. Lelong, P., und J. Hérenghuel, Observations micrographiques sur le mécanisme d'attaque de l'Aluminium par l'eau à haute température; *Revue de Metallurgie*, LIII, No 10, 1956, S. 784-790.
 21. Lelong, P., und J. Hérenghuel, Der Angriff des Wassers auf Aluminium bei höheren Temperaturen; *Metall* 12 (1958), Heft 3, S. 176-179.
 22. Altenpohl, D., Aluminium von innen betrachtet; *Aluminium-Verlag GmbH. Düsseldorf*, 1957.
 23. Altenpohl, D., Untersuchungen über die Reaktion zwischen Aluminium und Wasser; *Aluminium* 33 (1957), Nr. 2, S. 78-91.

Dünne Metallschichten

Herstellung, Eigenschaften und Anwendung

Von E. Ritter, Balzers, Liechtenstein

(Beschreibung der Herstellung dünner Metall-Schichten durch Vakuumverdampfung; Vakuumverhältnisse; Beschreibung einer technischen Aufdampfanlage; Materialfragen bei Verdampfungsquellen; nähere Beschreibung der Vorgänge, die für die Struktur der Schichten bestimmend sind; optische Eigenschaften; elektrisches Leitungsverhalten; magnetische Eigenschaften; chemische Eigenschaften; Anwendungen in Optik, Elektrotechnik, Metallisierung usw.)

(Description of the production of thin metal layers by vacuum evaporation; vacuum conditions; description of a technical coating plant; questions concerning the selection of material for the vapour sources; detailed description of the processes, which determine the structure of the layers; optical characteristics; electrical conductivity; magnetic properties; chemical properties; application in optics, electrical engineering, metallization etc.)

(Description de la fabrication de couches minces par métallisation sous vide; conditions du vide; description d'une installation technique de métallisation; question de matériaux des sources d'évaporation; description détaillée des opérations déterminant la structure des couches; propriétés optiques; comportement de conduite électrique; caractéristiques magnétiques; caractéristiques chimiques; application dans l'optique, l'électrotechnique, métallisation etc.)

Seit den Versuchen Faradays (1857) sind dünne Metallschichten ein reizvolles Objekt der Forschung gewesen. Denn der Aufbau eines makroskopischen metallischen Körpers aus seinen elementaren Bausteinen, den Atomen oder Molekülen, kann mittels der Methode der „Dünne Schichten“ in fast stetiger Weise verfolgt werden. Dabei können interessante Zwischenzustände auftreten, die auf andere Weise nicht experimentell erfassbar sind.

Die Beschreibung der Herstellungsverfahren dünner Metallschichten soll hier auf die Vakuumverdampfung beschränkt werden, da sie wohl die saubersten Schichten zu liefern vermag.

Es wird also ein Metall durch direkte oder indirekte elektrische Heizung oder in selteneren Fällen durch Elektronenbeschuss im Vakuum auf eine Temperatur gebracht, bei der sein Eigendampfdruck die Größe von etwa 10^{-2} Torr erreicht. Um die Zahl der Zusammenstöße der verdampfenden Atome mit dem Restgas im Gasraum klein zu halten, muß die mittlere freie Weglänge mindestens dem Abstand Verdampfungsquelle-Kondensationsfläche entsprechen. Diese Forderung erfüllt je nach den Apparaturabmessungen ein Vakuum von 10^{-4} — 10^{-5} Torr.

Vielfältigen experimentellen Erfahrungen zufolge genügt aber die Einhaltung des oben erwähnten Vakuums oft nicht, um eine unerwünschte Reaktion zwischen verdampftem Metall und Restgas hintanzuhalten. Denn das Restgas führt so zahlreiche Stöße auf die Kondensationsfläche aus, daß es in vielen Fällen, besonders bei langsamer Aufdampfgeschwindigkeit, zu einer merkbaren Reaktion kommt. Bei dünnsten Schichten, besonders solchen der überaus reaktionsfreudigen Alkalimetalle, muß die ganze Apparatur ausgeheizt und mittels Ultrahochvakuum-Technik auf 10^{-9} — 10^{-10} Torr gebracht werden. Solche Versuchsapparaturen sind meist für den speziellen Untersuchungszweck, optische oder elektrische Messungen, zugeschnitten.

Im folgenden wird kurz eine der kommerziellen Apparaturen für technische Schichtenherstellung beschrieben.

Abb. 1 zeigt das Schema einer Vakuumanlage. Der Kessel 1 wird durch die Ölrotationspumpe 2 und die Öldiffusionspumpe 4 evakuiert. Das wassergekühlte Baffle 5 verhindert ein Einströmen von Öldampf in den Kessel. 7, 9, 10 und 11 sind die benötigten Ventile zum Vorevakuiern, Evakuieren und Fluten des Kessels. Die Meßzellen 12, 13 und 14 dienen zur Druckkontrolle.

Abb. 2 zeigt eine Aufdampfanlage des Typs BA 500 von Balzers. Im Schrank sind das Pumpensystem und die elektrischen Anlagen untergebracht. Die Glocke des Kessels kann hydraulisch gehoben werden. Das auf der Glocke angebrachte Nadelventil gestattet den dosierten Einlaß von Gasen. Die Photozelle mit Vorverstärker auf der Glocke ist ein Bestandteil der optischen Meßeinrichtung, zur Kontrolle von Transmission und Reflexion der Schichten während der Aufdampfung.

Abb. 3 zeigt bei geöffneter Glocke die Innenanordnung des Aufdampfkessels. 1 drei getrennte Verdampfungsquellen (direkt geheizte Schiffchen), 2 diebare Haltevorrichtung für das zu bedampfende Gut, 3 drehbare Blende zur Abschirmung der Aufdampfquelle während der Entgasung des Aufdampfmaterials,

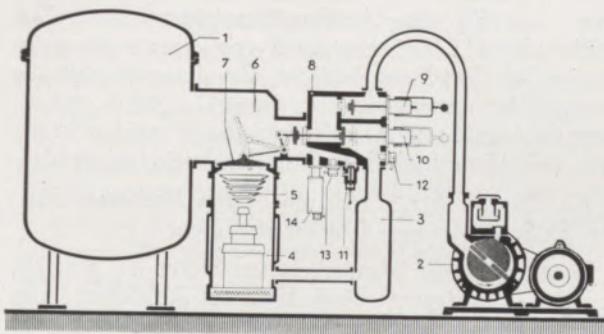


Abb. 1

Schema einer Vakuumanlage

4 Abglimmelektrode zur Erzielung einer Glimmentladung bei 10^{-1} — 10^{-2} Torr zur Reinigung der zu bedampfenden Unterlagen (Entfernung adsorbierter Wasserdampf-, Fett- und Gasschichten).

In der Praxis ist oft die Frage des Materials der Verdampfungsquelle von Bedeutung, da bei den nötigen Temperaturen häufig Legierungsbildung einsetzt.

Bei Aluminium, das ja viel verwendet wird, bewährt sich für kleine Mengen am besten Wolfram, z. B. in der Form paralleler Stäbe. Allerdings sind sie



Abb. 2

Aufdampfanlage des Typs BA 500 der Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten

meist nur für eine Aufdampfung verwendbar. Das geschmolzene Aluminium wird von einer zusammenhängenden Oxydhaut bedeckt. Zu deren Zerstörung ist eine Überhitzung auf über 1000°C nötig. Zur Aufdampfung größerer Aluminiummengen werden Schiffchen aus Titankarbid und Zirkonborid empfohlen.

Für Chrom eignen sich am besten Wolfram- bzw. für größere Mengen Graphitschiffchen.

Ebenfalls große Schwierigkeiten bieten Pt, Rh, Ni, Fe. Am günstigsten sind Wolfram-Schiffchen. Um reine Schichten hochschmelzender und schwierig zu verdampfender Stoffe zu erhalten, bedient man sich neuerdings gerne eines fokussierten Elektronenstrahles. Das Verfahren bewährt sich gut bei Fe, Ni, W, Ti, Zr und ist auch brauchbar bei Ta, Mo, Ag.

Nachdem wir uns mit der handwerklichen Seite der Schichtenherstellung etwas vertraut gemacht haben, wollen wir uns nochmals eingehender mit dem Kondensationsprozeß beschäftigen, da wir dadurch erst ein Verständnis für verschiedene, bei Dünnen Schichten auftretende Phänomene erhalten.

Für den Aufbau der Schicht sind die Geschwindigkeit und Energiebilanz folgender Vorgänge maßgebend:

1. Austausch mit der Gasphase.
2. Diffusion auf der Kondensationsfläche.
3. Kondensation und Einbau ins Gitter.

Zu 1.: Die Zahl der auftreffenden Teilchen ist von der Dichte des Atom- bzw. Molekularstrahles abhängig. Die Zahl der Teilchen, die die Oberfläche wieder verlassen, hängt im wesentlichen vom Energieaustausch und den Bindungskräften zwischen dem einfallenden Teilchen und den Oberflächenatomen des Trägers ab. Nur in den seltensten Fällen werden die Teilchen von der Oberfläche reflektiert. Im allgemeinen muß das Verlassen der Oberfläche als Wiederverdampfung bzw. Desorption aufgefaßt werden.

Eine Folge der geringen Bindungskräfte zwischen Metall-Atomen und Träger, sowie unzureichendem Energieaustausch und der damit verbundenen hohen Verdampfungsrate ist die Tatsache der sogenannten „kritischen Kondensationstemperatur“, von H. Mayer (2) treffender „Grenztemperatur für fortschreitende Kondensation“ genannt. Für fortschreitende Kondensation von z. B. Al, Ag, Cd, Cu, Mg, Pb und Zn auf Glas muß eine bestimmte, manchmal tief unter der Temperatur des Verdampfungsgleichgewichtes liegende Grenztemperatur unterschritten werden.

Zu 2.: Wenn die einem einfallenden Atom verbleibende Energie auch nicht zum Verlassen der Oberfläche ausreicht, so kann sie doch zu einem Platzwechsel auf der Oberfläche befähigen, zur Oberflächenwanderung. Begünstigt wird die Oberflächenwanderung durch die freiwerdende Kondensationswärme und die Tatsache, daß die entstehenden sehr kleinen und isolierten Atomhaufen andere Sublimationswärmen als das kompakte Material aufweisen, da die an Kanten und Ecken sitzenden Atome mit kleineren Bindungsenergien ins Gewicht fallen. Wenn nun ein Atom bei der Oberflächenwanderung auf ein zweites stößt, so kann es zur Zwillingsbildung kommen. Diese Zwillinge besitzen nun größere Stabilität und führen zur Bildung größerer Aggregate. Durch weitere Anlagerung von Atomen und Zusammenwachsen von Keimen können Haufen oder Inseln entstehen. Bei kleinerer Aufdampfgeschwindigkeit und großer Oberflächenbeweglichkeit können diese Haufen und Inseln zu Kristallen von 2000 bis 3000 Å Größe anwachsen.

Bei hoher Aufdampfgeschwindigkeit und kleiner Oberflächenbeweglichkeit, wie sie bei Atomen hochschmelzender Metalle vorliegt, kommt es zu Kristalliten von 10—30 Å.

Zu 3.: Bei hinreichend tiefer Trägertemperatur und damit großem Energiefluß vom Atom zum Träger

könnte man also erwarten, daß jedes Atom am Einfallsort haften bleibt und sich schließlich eine einatomare Schicht ausbildet. Doch allein durch die reine Statistik des Aufdampfvorganges wird dies nicht der Fall sein, sondern ein Teil der Oberflächenplätze wird überhaupt nicht besetzt sein, während andere Plätze mit 2 und mehr Atomen, Zwillingen, Drillingen usw. belegt sind. Es kann also nicht einmal im Idealfalle, daß eine fehlerlose Netzebene eigener Atome als Träger zur Verfügung steht, eine ideale Gitterordnung der Schicht erwartet werden.

Allerdings genügt meist schon die Kondensationswärme, um auch bei tiefen Trägertemperaturen gewisse Ordnungsvorgänge in der Schicht zu ermöglichen. Die theoretisch zu erwartende Oberflächenrauigkeit tritt daher nicht ein, sondern beträgt nur einige Atomlagen, abgesehen von Bedampfungen unter extrem schrägem Winkel, wie sie für elektronenmikroskopische Beschattungen verwendet werden.

Selbst bei den Temperaturen des flüssigen Heliums werden die ausgesprochenen Metalle wie Cu, Al, Pb, Tl, Hg, Zn, Sn kristallin erhalten. Dagegen beobachtet man bei diesen Temperaturen bei Ga und Bi flüssigkeitsamorphe Strukturen; bei Sb, Ge und Si sogar bei Zimmertemperatur.

Je nach der Art der Unterlage kann es zu einer Orientierung der Kristallite kommen. Bei amorphen Unterlagen liegt oft eine bestimmte Ebene auf der Oberfläche, um die Normale zur Unterlage regellos verteilt, d. h. Texturorientierung. In der Regel ist es jene Netzebene, in der dichteste Kugelpackung vorliegt, also die (111)-Fläche (Oktaederfläche) bei kubischen bzw. (0001) (Basisfläche) bei hexagonalen. Dies ist eine Folge davon, daß die Bindungskräfte zwischen Baustein und Träger kleiner sind als die der Bausteine untereinander.

Beim Aufwachsen auf Kristalleinflächen können stabile Schichten von Metallen des kubischflächenzentrierten Systems mit einheitlicher Dicke und planparallelen Oberflächen erzeugt werden. Schichten dieser Art konnten bisher auf keine mechanische oder chemische Weise erhalten werden.

Das eben aufgezeigte Zusammenwirken verschiedenster Faktoren beim Schichtaufbau macht es verständlich, daß je nach Versuchsbedingungen Schichten verschiedener Struktur des gleichen Materials entstehen können. Nur die Berücksichtigung möglichst aller Faktoren gibt reproduzierbare Ergebnisse und erlaubt eine Deutung der Eigenschaften, die von denen des makroskopischen Körpers abweichen. Dies sind einige optische, elektrische, magnetische wie auch chemische Eigenschaften. Mit diesen wollen wir uns im folgenden beschäftigen.

Von verschiedenen Autoren (1) (3) wurde bei Dünnen Schichten unter 100 Å Schichtdicke eine Anomalie der optischen Konstanten gefunden. Der Brechungsindex steigt an, während die Absorptionskonstante fällt.

Beobachtet wurde diese Anomalie an Gold, Silber, Platin und Kupfer sowie Palladium.

Bei den Alkalimetallen, sowie Gold, Ag und Cu kommt es zu Farberscheinungen. Eine Erklärung als Interferenzeffekt dürfte nicht haltbar sein.

Ein Erklärungsversuch dieser Erscheinungen muß vor allem die Struktur dieser Schichten berücksichtigen. Meist wurden sie bei Zimmertemperatur aufgedampft, weshalb bis zu einer gewissen Dicke keine zusammenhängenden Schichten vorliegen, sondern

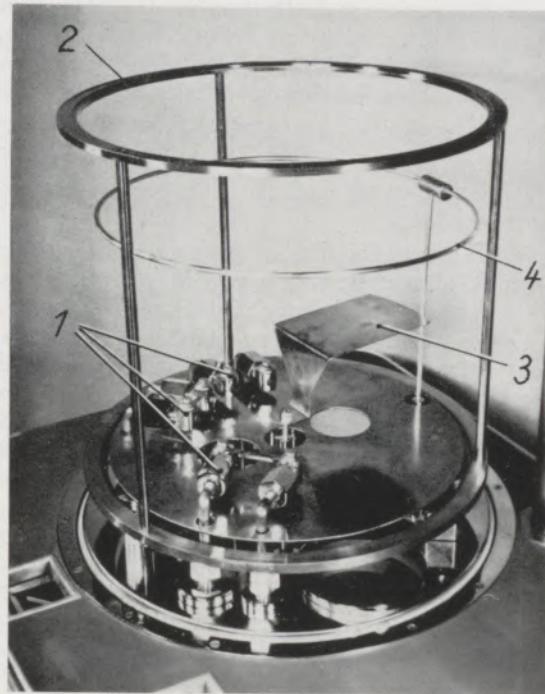


Abb. 3

Innenanordnung des Aufdampfkessels der BA 500

eine zweidimensionale Anordnung von Partikeln verschiedener Größe und Gestalt, je nach den Herstellungsbedingungen.

Auf dieser Tatsache fußt die Theorie von Maxwell-Garnier, die vor allem von Schopper ausgebaut wurde (Zusammenfassung bei (1) und (3)). Diese Autoren legen den Schichten eine kolloidale Struktur zugrunde. Es liegen also metallische Partikel eingebettet in ein Dielektrikum vor. Diese Partikel sollen nun dieselben optischen Konstanten wie das massive Metall besitzen und sich durch Rotationsellipsoide oder Kugeln annähern lassen. Entscheidend ist dann der Füllfaktor der Kolloide, das Verhältnis von eingelagertem Metall zu Dielektrikum. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Versuchsbedingungen läßt sich Übereinstimmung von Theorie und Experiment erzielen.

Die Annahme, daß die diskreten Partikel dieselben optischen Konstanten wie das massive Metall besitzen, dürfte wohl nur bei den dicksten Schichten mit großen Kristalliten zutreffen, wo die Abmessungen mit der mittleren freien Weglänge der Leitungs-

elektronen vergleichbar sind. Eine ausgebaute Theorie des Einflusses der Verminderung der mittleren freien Weglänge auf die optischen Eigenschaften liegt noch nicht vor.

Zumindest qualitativ lassen sich jedoch die optischen Anomalien dünner Metallschichten befriedigend erklären.

Von grundlegendem, physikalischem Interesse ist das elektrische Widerstandsverhalten Dünner Schichten, da hier der ganze Bereich vom Isolator bis zur Supraleitfähigkeit durchschritten wird. Daher liegen zahlreiche Leitfähigkeitsmessungen vor. Zu einer guten Beurteilung sollte nach Möglichkeit auch etwas über die Struktur der Schichten bekannt sein.

Die übersichtlichsten Verhältnisse liegen bei Metallschichten vor, die im Ultrahochvakuum bei tiefen Temperaturen, etwa der der flüssigen Luft, aufgedampft wurden.

Das Widerstandsverhalten so hergestellter Schichten der Alkalimetalle wurde von Mayer und Nossek (2) (4) beschrieben. Solange die Massendicke wesentlich kleiner ist als sie einer vollständigen einatomaren Schicht entspricht, liegt der Isolationswiderstand des Trägers vor. Erst bei Verkleinerung der Atomabstände setzt etwa bei einer Dicke, die einer einatomaren Schicht gleichkommt, Leitfähigkeit ein. Mit zunehmender Schichtdicke fällt der Widerstand weiter, doch ist bis zu einer Schichtdicke von etwa 20 Atomlagen die Oberflächenrauigkeit im Verhältnis zur Schichtdicke zu groß, um eine Anwendung der Theorie der Weglängeeffekte, die ebene, planparallele Schichten voraussetzt, zu erlauben. Von ungefähr 100 Å ab bis zu den Schichtdicken, da die Schicht die Widerstandswerte des massiven Metalles gleicher Struktur und Fehlordnung erreicht, kann der erhöhte Widerstand auch quantitativ durch eine Beschränkung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen durch die Schichtabmessungen beschrieben werden. Das heißt, die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen wird durch die Zusammenstöße mit der Grenzfläche des Metalls bestimmt oder zumindestens mitbestimmt. Thomson (Näheres bei (2)) hat als erster darauf hingewiesen, um das Widerstandsverhalten Dünner Schichten zu erklären. Auf diese Weise kann weiterhin die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen bestimmt werden und so ein vertiefter Einblick in das massive Metall gewonnen werden. Das Verhalten von Schichten dieser Art ist also im Einklang mit der Elektronentheorie der Metalle.

Wirkliche Anomalien im Widerstandsverhalten können dagegen bei Schichten auftreten, die bei höheren Temperaturen aufgedampft wurden und deshalb ausgeprägte Insel- und Haufenbildung aufweisen. Erst bei relativ großen Massendicken tritt durch Zusammenwachsen der Inseln Leitfähigkeit auf.

Diese Inselbildung, die auch beim Erwärmen von bei tiefen Temperaturen kondensierten Schichten einsetzt, kann eine Zerstörung ursprünglich vorhandener Leitfähigkeit durch Zerreißen der Schichten hervorrufen und so einen negativen Temperaturkoeffizienten vortäuschen.

Auch die Verfolgung irreversibler Widerstandsänderungen beim Erwärmen von dicken Schichten, die bei tiefen Temperaturen niedergeschlagen wurden, gibt Aufschlüsse über Ordnungsvorgänge in Metallen. Suhrmann und Mitarbeiter (Zusammenfassung bei (2)) haben diese Einschwingvorgänge, die zum Verschwinden von Fehlstellen und damit Leitfähigkeitserhöhung führen, untersucht und ihre Aktivierungsenergie bestimmt. Mit 200 bis 1000 cal/g-Atom sind diese sehr klein, ähnlich wie sie bei Ordnungsvorgängen nach Kaltbearbeitung von Metalldrähten oder Deuteronenbeschuß von Metallen gefunden werden.

Zu sehr interessanten Ergebnissen führten Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit an Dünnen Schichten. Supraleitfähigkeit tritt im allgemeinen ab einem Mehrfachen der Grenzdicke der normalen Leitfähigkeit auf. Auch bei tiefen Temperaturen kondensierte und daher stark fehlgeordnete Schichten zeigen Supraleitfähigkeit, allerdings mit Verschiebung der Sprungtemperaturen, meist nach oben. Überraschend ist das Verhalten von bei tiefer Temperatur kondensierten Bi-Schichten. Im Gegensatz zum nicht supraleitenden massiven Bi können bei 2° K schnell aufgedampfte dünne Schichten supraleitend sein mit einer Sprungtemperatur von 6° K. Auch bei Ga kann eine Modifikation erhalten werden, die eine Sprungtemperatur von 8.4° K besitzt, im Gegensatz zum normalen Gallium bei 1.07° K.

Besonders aktuell sind gegenwärtig Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften Dünner Schichten. König (Zusammenfassung bei (2)) stellte an Eisenschichten die kleinste mittlere Kristallitgröße fest, bei der eine eben meßbare Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, der Faradayeffekt, und damit Ferromagnetismus, einsetzt. Sie beträgt 10—12 Å. So groß ist demnach die kleinste Kantenlänge der Weiß-Heisenberg'schen Elementarbereiche. Dies entspricht 4 Elementarlängen: 64 Elementarzellen des Atomgitters.

Hervorzuhebende Eigenschaften dünner ferromagnetischer Schichten sind ihre rechteckigen Hysteresis-Schleifen und ihre kurze Ummagnetisierungszeit. Auch können die magnetischen Bereiche mittels Bitter'scher Streifentechnik oder magnetooptischem Kerr-Effekt ohne vorhergehende Präparation sichtbar gemacht werden.

Infolge ihrer großen Oberflächenausbildung zeichnen sich Dünne Schichten durch erhöhte Reaktionsfähigkeit aus, besonders wenn sie bei sehr gutem Vakuum hergestellt werden.

Sie weisen große innere Oberflächen auf und können daher sehr gut für Adsorptionsstudien verschiedenster Gase verwendet werden.

Neben der großen Bedeutung, die Dünne Schichten zur Lösung grundsätzlicher physikalischer Fragen erlangt haben, fanden sie auch zahlreiche praktische Anwendungen. Dabei werden allerdings in manchen Fällen Schichten verwendet, die so dick sind, daß sie nicht mehr die geschilderten Anomalien zeigen, sondern mehr oder weniger die Eigenschaften der massiven Metalle. Die Dünne Schichten sind in diesen

Fällen also mehr eine spezielle Herstellungs- als Zustandsform.

In der Optik werden dünne Metallschichten, vor allem Al und Ag, als Spiegel und Reflektoren verwendet. Weiter werden Lichtteiler, Graufilter und Strahlungsschutzbeläge hergestellt. Ebenso sind sie unentbehrliche Bestandteile der Fabry-Perot-Filter.

Elektrische Anwendungen sind Kondensatoren (Metall auf Papier aufgedampft), Kontakte (z. B. Gold auf Metall), Photozellen (vor allem Selen- und Alkaliphotozellen), Zählrohre (Gold als Kathode), Gleichrichter (Se), sowie sehr konstante Hochohmwiderstände und komplette aufgedampfte Schaltungen.

Interessant ist eine Verwendung der Supraleitfähigkeit. Schon kurz nach der Entdeckung der Supraleitfähigkeit wurde gefunden, daß äußere Magnetfelder die Sprungtemperatur nach tieferen Temperaturen verschieben, d. h. bei konstanter Temperatur die Supraleitfähigkeit vernichten. Diese Tatsache findet eine Anwendung als Schaltelement. Um den normalen Widerstand des Supraleiters möglichst hoch und damit die Schaltzeit möglichst kurz zu halten, werden dünne Aufdampfschichten z. B. von Sn oder Ta verwendet. Als Erzeuger des Magnetfeldes kann selbst ein Supraleiter (z. B. Pb in Kombination mit

Sn) verwendet werden. Das Schaltelement muß natürlich in flüssigem He gehalten werden.

Ferromagnetische Aufdampfschichten aus Fe, Ni oder Permalloy werden gegenwärtig intensiv auf ihre Eignung als Speicherelemente in elektronischen Apparaturen hin untersucht. Sie weisen folgende Vorzüge auf: Kleine Abmessungen, Möglichkeit der Massenerstellung, kurze Ummagnetisierungszeit und rechteckige Hysteresis-Schleifen.

Zur Messung kleiner Wärmekapazitäten können aufgedampfte Thermolemente dienen. Durch geeignete Aufdampfung können Metalle als sogenannter Metallruß erhalten werden, der einen schwarzen Körper für Radiometerblättchen abgeben kann.

In der Elektronenmikroskopie wird das Verfahren der Beschattung, einer Aufdampfung unter extrem schrägem Winkel, mit Pt-Ir und anderen Schwermetallen verwendet, um kontrastreiche Bilder zu erhalten.

Als Massenproduktion muß das Verfahren der Metallisierung von Kunststoffen genannt werden, das für Rundfunkgerätskalen, Autohupenknöpfe, Reflektoren, Weihnachtsschmuck usw. benützt wird.

Eine größere Zukunft dürften schließlich noch Verfahren haben, die dünne Metallschichten, z. B. Cd auf rostfreien Stahl, als Korrosionsschutz aufdampfen.

Zusammenfassung

Durch Verdampfung und nachfolgende Kondensation von Metallen im Hochvakuum lassen sich relativ reine Metallschichten herstellen.

Die Struktur der entstehenden Schichten wird durch das Zusammenspiel folgender Vorgänge bestimmt: Austausch mit der Gasphase, Diffusion auf der Kondensationsfläche und Kondensation bzw. Einbau ins Gitter.

Deshalb variieren auch die Eigenschaften der entstehenden Schichten mit den Herstellungsbedingungen. Es wird eine Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Schichtdicke festgestellt. Das elektrische

Widerstandsverhalten vermag nicht nur über die Struktur der Schichten Aufschluß zu geben, sondern ist auch von allgemeinem, physikalischem Interesse. Dasselbe gilt von den Eigenschaften ferromagnetischer Schichten, die auch von großem, technischem Interesse sind. Die Oberflächeneigenschaften machen dünne Metallschichten für Adsorptionsuntersuchungen besonders geeignet.

Infolge ihrer guten Herstellbarkeit und Eigenschaften haben dünne Metallschichten zahlreiche Anwendungen in Optik, Elektrotechnik usw. gefunden.

Summary

By vapourizing and subsequent condensation of metals in high vacuum relatively pure layers of metals can be produced. The structure of the layers is determined by the combination of the following processes: Exchange with the gas phase, diffusion on the condensating surface and condensation, or insertion in the lattice work respectively.

For this reason the characteristics of the layers also vary with the conditions of their making. A dependability of the optical constant upon the thickness of the layer could be stated. The variation of the electric

resistance cannot only give information on the structure of the layer, but is also of general physical interest. The same can be said of the characteristics of ferromagnetic layers, which are also of great technical interest. The characteristics of the surfaces render thin metal layers especially suited for adsorption investigations.

Due to their easy making and valuable properties these metal layers are of importance for numerous applications in optics, electrical engineering etc.

Résumé

Il est possible de faire des couches métalliques relativement pures par évaporation suivie d'une condensation des métaux sous vide élevé. La structure des couches est déterminée par l'ensemble des opérations suivantes: l'échange avec la phase de gaz, la diffusion sur la face de condensation et la condensation même et la pénétration dans le réseau.

C'est pourquoi que les propriétés des couches minces varient avec les conditions de préparation. On a constaté que la constante optique dépend de l'épaisseur de la couche. Le comportement de la résistance électrique donne des éclaircissements,

non seulement sur la structure des couches mais présente également un intérêt général physique. Les propriétés des couches ferro-magnétiques sont également importantes du point de vue technique. Les propriétés de surface des couches minces métalliques sont particulièrement appropriés pour les examens d'adsorption.

Vu la bonne et facile fabrication et des propriétés qu'elles possèdent les couches minces métalliques sont utilisées pour nombreuses applications dans l'optique, l'électrotechnique etc.

Literaturverzeichnis

Ausführliche Beschreibungen dünner Metallschichten:

1. Mayer, H., Physik dünner Schichten, Teil I, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart (1950).
2. Mayer, H., Physik dünner Schichten, Teil II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart (1955).
3. Heavens, O. S., Optical Properties of Thin Solid Films, Butterworths, London (1955).
4. Structure and Properties of Thin Films, Proceedings International Conference, Bolton Landing; John Wiley, New York; London (1959).

Mikrohärtmessungen an aushärtbaren Al-Legierungen bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur

Von K. L. Maurer

(Institut für Metallkunde, Montanistische Hochschule Leoben)

(Nach einer kurzen Übersicht über den heutigen Stand der Kenntnisse bei Aushärtungserscheinungen werden die Ergebnisse von Mikrohärtmessungen an aushärtbaren Al-Legierungen sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei erhöhten Temperaturen mitgeteilt; die Ergebnisse werden mit den bisher vorwiegend aus Makrohärtmessungen erhaltenen Härte-Zeit-Kurven verglichen und diskutiert.)

(A short review on the present knowledge of age hardening phenomena is given and results of new microhardness measurements on age hardening Al-alloys at room temperatures as well as at elevated temperatures are described; the results are compared with already known hardness-time-curves which in most cases refer to macrohardness.)

(Après un bref aperçu sur les connaissances actuelles des phénomènes du durcissement les résultats des mesures de micro-dureté des alliages légers sont communiqués; ces mesures ont été effectuées aussi bien à l'ambiante qu'aux températures élevées; les présents résultats sont comparés avec les courbes de dureté-en fonction du temps-qui jusqu'aujourd'hui ont été obtenues principalement par des essais de macro-dureté.)

Einleitung

Ein Mischkristall, dessen Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt, kann manchmal unter forcierten Abkühlungsbedingungen eine oder mehrere Legierungskomponenten im Ungleichgewicht in Lösung halten. Auf dem Wege zum thermodynamischen Gleichgewicht werden entsprechend der angewandten Temperatur und der Auslagerungszeit metastabile Zwischenzustände durchlaufen, die die Eigenschaft des Mischkristalls beeinflussen. Diese Entmischungs- und Ausscheidungsvorgänge aus übersättigten, festen Lösungen haben als Aushärtungserscheinungen große praktische Bedeutung erlangt und sind daher Ziel zahlreicher Untersuchungen, die, so weit man es heute beurteilen kann, folgendes Bild ergeben:

Unter Zugrundelegung der Änderung der freien Energie in Abhängigkeit von der Konzentration kommt U. Dehlinger (1) in seinen thermodynamischen Betrachtungen zum Schluß, daß unter einer Grenzkurve, der sogenannten „Spinodalen“, ein Entmischungsvorgang durch negative Diffusion möglich ist. A. Guinier und G. D. Preston (2) konnten durch Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen an Al-Cu-Legierungen bei Auslagerung des übersättigten Mischkristalls bei Raumtemperatur und leicht erhöhter Temperatur die Bildung einatomarer Cu-Schichten an den Würfelflächen des Wirtsgitters feststellen. Es sind dies die nach den Entdeckern benannten „Guinier-Preston-1-Zonen“.

Ein Halten bei mäßig erhöhten Temperaturen (100—200 °C) führt je nach Cu-Gehalt und Haltezeit zur Ausbildung der Θ'' -Phase (auch G.-P.-2-Zone). Während die G.-P.-1-Zone noch im kohärenten Zusammenhang mit der Matrix steht, ist dies für die Θ'' -Phase nur mehr teilweise anzunehmen. Auch scheint deren mittlere Zusammensetzung, sowie die Verteilung der Cu-Atome uneinheitlich zu sein (3). Als Vorstufe zur stabilen Endphase Al_2Cu tritt bei Auslagerungstemperaturen über 200 °C die intermediäre Zwischenphase Θ' auf, in der die Struktur

dem Al-Mischkristallgitter eng verwandt ist. Bei längerem isothermen Halten oder noch höheren Temperaturen kommt schließlich die stöchiometrische Verbindung Al_2Cu zur Ausscheidung.

Diese im besonderen für Al-Cu-Legierungen günstigen Aushärtungszustände fanden auch neuerdings eine teilweise Bestätigung durch elektronenmikroskopische Aufnahmen (4).

Bei der Auslagerung von Al-Legierungen mit Elementen, deren Atomdurchmesser gleich oder größer als der des Al ist, treten anders aufgebaute Zonen auf, auch ist dann die Aushärtung nicht wie bei Al-Cu-Legierungen einer kohärenten Gitterspannung zuzuschreiben (5).

Nach den nicht immer übereinstimmenden Ergebnissen aus der Oxydabdruckmethode (die G.-P.-1-Zone liegt mit einigen Å Dicke und einem ϕ von 80—100 Å an der Grenze des Auflösungsvermögens der Elektronenmikroskope) konnten die plattenförmigen Zonen mit Hilfe der Dünnschliffdurchstrahlung sichtbar gemacht werden (6). Allerdings bilden sich, wie in allerletzter Zeit G. Thomas und H. J. Wehlan (7) zeigten, bei direkter Beobachtung des Aushärtungsvorganges bei erhöhten Temperaturen an der Oberfläche des Dünnschliffes Erscheinungsformen, die ein völlig falsches Bild geben können, wenn man daraus auf die Vorgänge im Kristallinnern schließen würde.

Wenn man die erstmals von F. Seitz (8) vertretene Theorie zu Grunde legt, daß Leerstellen, die bei Lösungsglühtemperaturen einem Gleichgewicht entsprechen und durch Abschrecken übersättigt in Lösung gehalten werden, für die Geschwindigkeitsänderung der Diffusion verantwortlich sind (bekanntlich ist die bei Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C bestimmte Diffusionskonstante auf Raumtemperatur extrapoliert um Zehnerpotenzen zu niedrig) lassen sich viele der bisher unerklärlichen Aushärtungserscheinungen deuten. Der Bildungsmechanismus einer Zone geht aber nicht unmittelbar daraus

hervor. G. Thomas und H. J. Wehlan (9) sind der Meinung, daß die eingefrorenen Leerstellen sich an Schraubenversetzungen ausscheiden, wobei diese aufsteigen und Versetzungsschleifen bilden. Es wäre möglich, daß sich Cu-Atome auf der Wanderung mit den Leerstellen an der Stufenkomponente der Schraubenversetzung bevorzugt ansammeln, um dort den Keim zur Ausscheidung zu geben.

Durchführung und Ergebnisse

Nach dem oben geschilderten Stand der Erkenntnisse schien es interessant, die Mikrohärt für die Verfolgung der Aushärtungskinetik heranzuziehen und einen Vergleich mit den entsprechenden Makrohärteänderungen durchzuführen. Abb. 4 und 5 lassen für die Mikrohärt prinzipielle Übereinstimmung mit den von J. M. Silcock, T. J. Heal und H. K. Hardy (10), Abb. 1, gefundenen Makrohärtekurven erkennen.

Der für diesen Zweck umgebaute Heiz- und Kühltisch nach R. Mitsche und F. Gabler (Optische Werke C. Reichert) Abb. 2, ermöglicht es, zeitliche Härteänderungen nicht nur bei Raumtemperatur, sondern

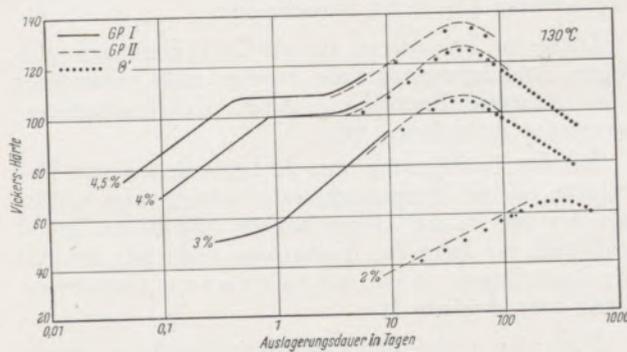


Abb. 1

Änderung der Makrohärte von bei 130 °C ausgelagerten Al-Legierungen mit verschiedenen Cu-Gehalten (nach J. M. Silcock, T. J. Heal und H. K. Hardy)

auch bei höheren Temperaturen an ein und derselben Probe zu verfolgen. Dadurch ist es möglich, einerseits die Härte bei der Auslagerungstemperatur als solche zu messen und außerdem alle Unterschiede, die durch verschiedene Abkühlung auf Raumtemperatur auftreten können, zu vermeiden. Als besonders günstig ist die gegenüber der Makrohärte wesentlich größere Ansprechempfindlichkeit der Mikrohärt auf Strukturänderungen anzusehen. Auch lassen sich Härteänderungen innerhalb sehr kleiner Bereiche (z. B. eines Kornes oder einer Korngrenze) nachweisen.

Demgegenüber muß als Nachteil die Belastungsabhängigkeit der Mikrohärt und hiermit die Unmöglichkeit eines direkten Vergleiches zur Makrohärte mittels Extrapolation angesehen werden (11). Schließlich ist im allgemeinen der Härtewert bei der Auslagerungstemperatur, gegenüber der bei Raumtemperatur gemessenen, etwas niedriger. Die Messungen an Al-Cu-Legierungen bei 150 °C ergaben durchschnittlich um 10—15 % niedrigere Härtewerte.

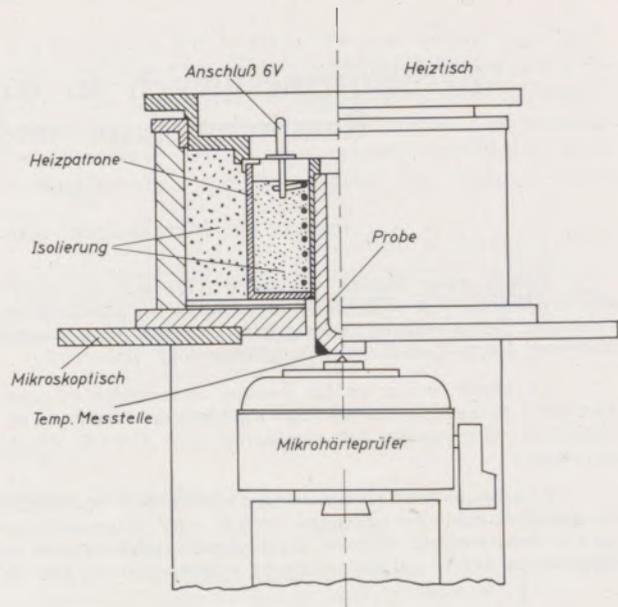


Abb. 2

Schema der Meßanordnung für die Bestimmung der Mikrohärt bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur

Die Proben wurden in dankenswerter Weise von den Vereinigten Metallwerken Ranshofen—Berndorf zur Verfügung gestellt und hatten folgende Zusammensetzung:

5,18 % Cu, 0,004 % Si, 0,006 % Fe, 0,001 % B.

Die zylindrischen Proben (4 cm lang, 1 cm ϕ) wurden bei 530 °C verschieden lang lösungsgeglüht. Dabei zeigte es sich, daß nach 20 Minuten Haltezeit und Auslagerung bei 150 °C in verschiedenen Körnern sehr verschiedene Härten vorliegen (Abb. 3). Selbst innerhalb der einzelnen Körner treten noch Streuungen auf.

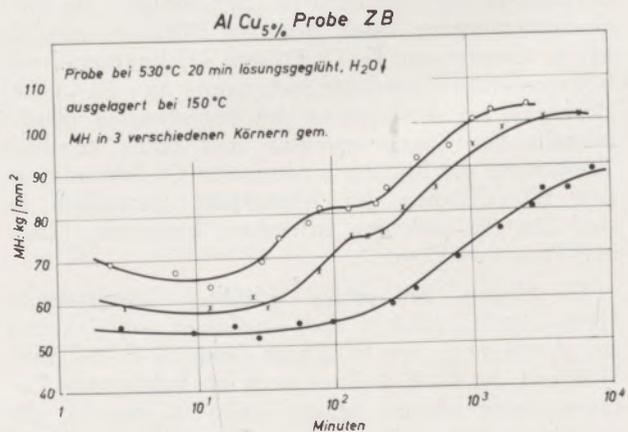


Abb. 3

Mikrohärte einer Probe, nach Lösungsglühen von 20 min bei 530 °C und Abschrecken im Wasser, direkt bei der Auslagerungstemperatur von 150 °C, in 3 verschiedenen Körnern gemessen

Erst nach Haltezeiten ab 24 Stunden bei 530 °C ist im abgeschreckten Zustand die Mikrohärte aller Körner praktisch gleich. Streuungen, die der Mikrohärtemessung selbst oder einer Kornorientierung zugeschrieben werden können, sind aber immer noch vorhanden.

Die Schliffvorbereitung wurde sowohl mechanisch als auch elektrolytisch vor der Lösungsglühbehandlung durchgeführt. Man erreichte dadurch einerseits, daß keine Kaltverfestigung die Messung beeinflusst und andererseits die Zeit nach dem Abschrecken bis zum Aufheizen auf Auslagerungstemperatur sehr kurz gehalten werden kann. Eingehende Messungen haben ergeben, daß selbst die durch 200 Stunden bei 540 °C

Oxydschicht kein Fehler entstehen kann. Die durch die einseitige Erhitzung ungünstige Wärmeverteilung (Abb. 2) in der Probe macht eine besonders genaue Temperaturregelung notwendig. Bei einer Temperaturmessung etwa 1/2 mm unter der Prüfoberfläche konnte eine Temperaturkonstanz von ± 1 °C erreicht werden. Der gemessene Temperaturabfall zur Prüffläche beträgt dann bei Temperaturen bis 200 °C nur mehr 2—3 °C.

Wenn auch heute die Sequenztheorie (z. B. ein nachfolgender Zustand setzt einen energetisch niedrigeren voraus) durch Feststellung und Beobachtung kinetisch selbständiger Zustände, die nebeneinander bestehen können, sowie durch Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Rückbildungsanalyse (13) in ihrer Gültigkeit in Frage gestellt ist, so weisen doch verschiedene Beobachtungen (14) auf vorbereitende Zwischenzustände hin.

Abb. 4 und 5 zeigen die Mikrohärteänderungen bei 150 bzw. 160 °C. Nach einem Lösungsglüh von 72 Stunden bei 530 °C wurde in Eiswasser abgeschreckt und darauf folgend mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf die Auslagerungstemperatur aufgeheizt.

Wie man aus beiden Abbildungen ersieht, wird durch langsames Aufheizen auf Auslagerungstemperatur die Aushärtung sowohl in der G.-P.-1-Stufe wie in der G.-P.-2-Stufe beschleunigt und vorverlegt. Der Zeitpunkt des Erreichens der Auslagerungstemperatur ist durch Pfeile bezeichnet.

Der deutliche Härteabfall zu Beginn der Auslagerung, der sein Minimum oft erst nach dem Erreichen der Auslagerungstemperatur hat, ist noch nicht ohne weiteres zu erklären. H. Bückle (15) fand einen ähnlichen Kurvenverlauf für den Exponenten „n“ der Mikrohärte über der Zeit und schrieb dies einem Abbau der Abschreckspannungen zu. Hingegen zeigen seine Mikrohärte-Zeit-Kurven selbst dieses Minimum nicht, was aber mit den anderen Versuchsbedingungen zusammenhängen kann, da Bückle bei Raumtemperatur und nicht, wie bei den eigenen Versuchen, bei Aushärtungstemperatur gemessen hat. Andererseits läßt sich dieser Abfall nach einer persönlich vermittelten Vermutung von O. Schaaber durch die Rückbildung einer schon während des Abschreckens entstandenen Kaltaushärtung erklären. Tatsächlich konnte R. Winkelmann (16) an dünnen Schichten einer Al-Cu-Legierung schon nach dem Abschrecken von Lösungsglühtemperaturen die Θ -Phase nachweisen. Auch R. Graf (17) fand an Al-Zn-Legierung Aushärtungserscheinungen sofort nach dem Abschrecken.

Die oben angeführte Theorie, daß durch Abschrecken eingefrorene Leerstellen Platzwechsellvorgänge begünstigen und daher eine Art Mikrodifffusion für die Aushärtungsbeschleunigung verantwortlich ist, findet in Abb. 6 eine Ergänzung. Al-Cu-Proben von 0,5, 5 und 15 mm Dicke, mit einem ϕ von 10 mm, wurden bei 530 °C zur besseren Homogenisierung ein zweites Mal 24 Stunden lösungsgeglüht. Nach dem Abschrecken in Eiswasser

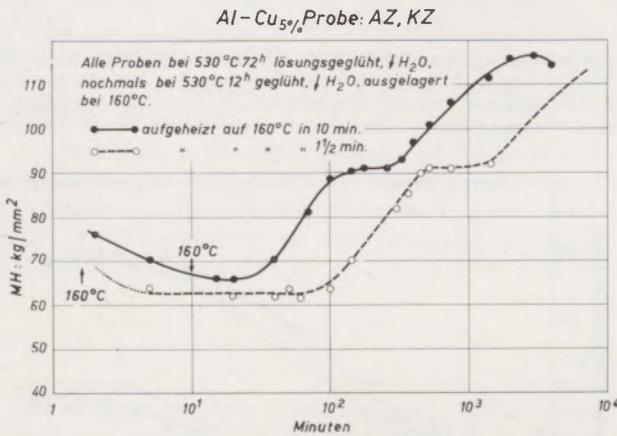


Abb. 4

Mikrohärteänderung zweier Proben der Legierung Al-Cu₅% mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten, direkt bei der Auslagerung von 160 °C gemessen

gebildete Oxydschicht keine Beeinflussung des Härtewertes zur Folge hat. Nach H. Bückle (12) wirkt sich zwar ein durch die Oxydhaut vergrößerter Randwulst aus, doch handelt es sich hier um eine Relativmessung (Härteänderung), so daß bei gleichbleibender

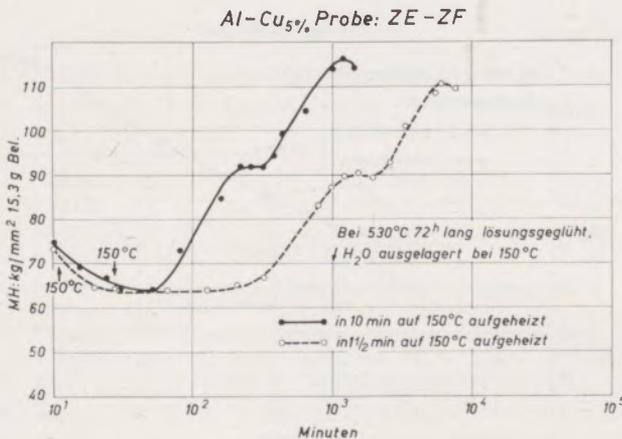


Abb. 5

Mikrohärteänderung zweier Proben der Legierung Al-Cu₅% mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten, direkt bei der Auslagerung von 150 °C gemessen

und der Verfolgung der Auslagerung bei Raumtemperatur durch Mikrohärtemessungen, ist bei den dünnen Proben eine wesentlich größere Aushärtungsgeschwindigkeit festzustellen.

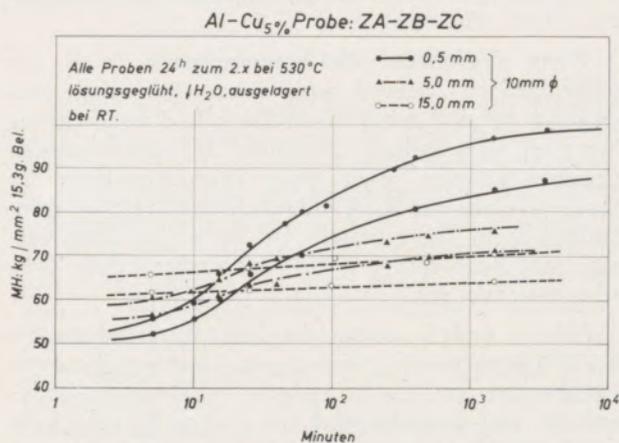


Abb. 6

Einfluß der Probendicke einer Al-Cu_{5,0%}-Legierung auf die Aushärtungsgeschwindigkeit bei Verfolgung der Auslagerung bei Raumtemperatur mittels Mikrohärtemessungen. (Der Streubereich wurde eingezeichnet.)

Da V. Prakash und K. M. Entwistle (18) nachweisen konnten, daß Abschreckspannungen bei den dicken Proben nicht für eine Verzögerung der Aushärtung verantwortlich sind, scheint, wie auch ihre Messungen zeigen (Abb. 8), die größere Abkühlungsgeschwindigkeit allein für eine größere Aushärtungsgeschwindigkeit verantwortlich zu sein. Nur liegen bei Prakash und Entwistle die Anfangswerte der Makrohärte teilweise bei den dünnen Proben höher. Wahrscheinlich erfaßt die Mikrohärte eher die Spannungen bei den dicken Proben mit.

Abb. 7 zeigt die Ergebnisse von Parallelversuchen zu Abb. 6. Das breite Streuband beweist, daß Lösungsglühzeiten von 20 Minuten selbst bei den dünnen Proben (0,5 mm) nicht ausreichen, um volle Homogenität über den Querschnitt zu erreichen. Es finden sich Bereiche, die fast überhaupt nicht aushärten.

Die Untersuchung des Dickeneinflusses bei einer technischen Al-Legierung, wovon ein Beispiel in Abb. 9 dargestellt ist, ergibt für die dünne Probe eine größere Aushärtungsgeschwindigkeit. Möglicherweise wird aber die in Lösung gehaltene Leerstellenkonzentration durch Legierungselemente und besonders durch die in technischen Legierungen üblichen Verunreinigungen erhöht und ist dadurch für die wesentlich größere Aushärtungsgeschwindigkeit verantwortlich. Die Härteunterschiede gleichen sich daher schon bei relativ kurzen Auslagerungszeiten aus.

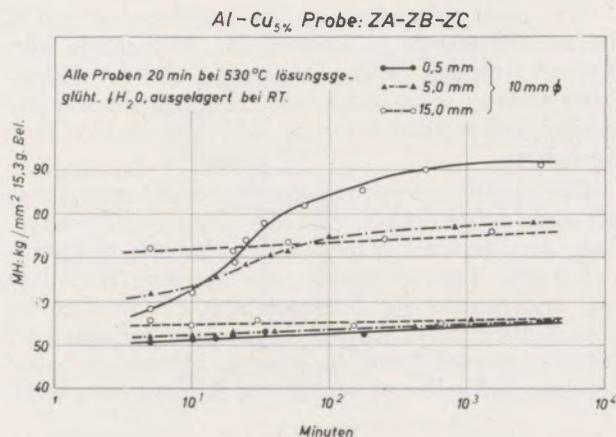


Abb. 7

Einfluß der Probendicke einer Al-Cu_{5,0%}-Legierung auf die Aushärtungsgeschwindigkeit bei Verfolgung der Auslagerung bei Raumtemperatur mittels Mikrohärtemessungen bei ungenügender Lösungsglühzeit. (Der Streubereich wurde eingezeichnet.)

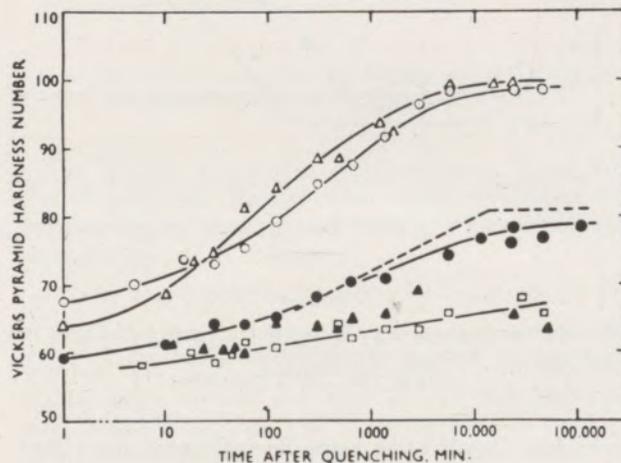


Abb. 8

Einfluß der Probendicke auf die Aushärtungsgeschwindigkeit bei Raumtemperaturauslagerung einer Al-Cu_{3,8%}-Legierung; Makrohärtemessungen (nach V. Prakash und K. M. Entwistle)

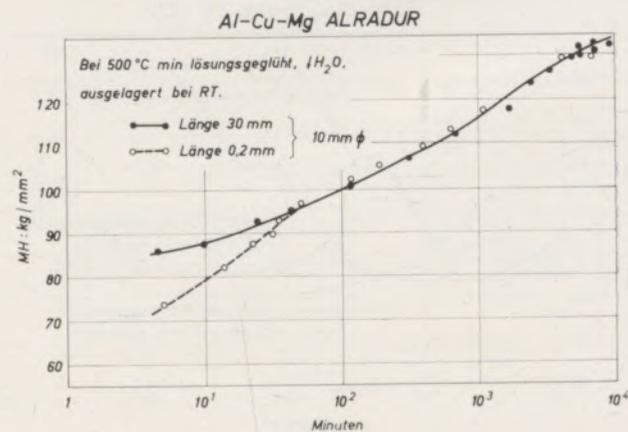


Abb. 9

Einfluß der Probendicke einer technischen Al-Cu-Mg-Legierung auf die Aushärtungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur; Mikrohärtemessungen

Zusammenfassung

Aus den vorliegenden Beispielen ersieht man, daß die Mikrohärtigkeit mindestens in derselben Weise wie die bisher meist durchgeführte Makrohärtigkeit geeignet ist, die Härteänderung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit festzustellen.

Darüber hinaus lassen sich jedoch einmal durch die wesentlich größere Ansprechempfindlichkeit der Mikrohärtigkeit geringe Härteänderungen nachweisen, was sich besonders zu Beginn der Auslagerung als günstig erweist, da hier frühe Strukturänderungen er-

faßt werden können. Zum Zweiten ermöglicht die Feststellung der Härte sehr kleiner Gefügebereiche und deren Veränderung mit der Zeit durch diese Mikrohärtigkeitsmeßmethode eine wesentlich vertiefte Einsicht in das Verhalten der Gefügehomoogenität.

Verschiedene, noch nicht geklärte Erscheinungen, wie z. B. das Minimum zu Beginn der Auslagerung, bedürfen noch einer gesonderten Überprüfung, wobei besonders die neuen elektronenmikroskopischen Verfahren erfolgversprechend erscheinen.

Summary

The present examples show that microhardness is at least just as efficient to assess the change of hardness during the ageing period as this can be done with the aid of macrohardness, the latter being used most frequently up to now.

Beyond that, very slight changes of hardness can be indicated by the essentially higher sensitivity of microhardness; this proves to be very useful especially at the beginning of age hardening, as early changes of structure can be traced by this method.

Secondly, the assessing of the hardness of minute structure areas and its change in course of time by measuring the microhardness renders a materially improved insight into the behaviour of structure-homogeneity.

Various, not yet interpreted phenomena, such as the minimum at the beginning of age hardening, need a separate examination, whereat the electron-microscopic methods might be successful.

Résumé

Les présents résultats montrent que la micro-dureté permet de constater au moins aussi bien la dureté en fonction du temps que la macro-dureté qui a été effectuée principalement jusqu'à maintenant.

En plus de cela, on peut démontrer de faibles différences de dureté à cause d'une sensibilité plus grande de la micro-dureté, ce qui est surtout favorable au début du durcissement, car cette sensibilité permet de constater les premiers changements de structure.

Aussi la constatation de la dureté des zones de structure extrêmement petites et des changements de

dureté en fonction du temps, mesurés par la micro-dureté, rend-elle possible d'obtenir des connaissances plus profondes sur le comportement de l'homogénéité des structures.

De différents phénomènes pas encore expliqués, comme par exemple le minimum de dureté au début du vieillissement, devraient être examinés séparément. Ce sont surtout le microscope électronique et les nouvelles méthodes de préparer les échantillons qui promettent encore des succès.

Literaturverzeichnis

1. Dehlinger, U., Zeitschrift für Metallkunde 1935, S. 209.
2. Guinier, A., G. D. Preston, Nature 142, 1938, S. 569/570.
3. Franz, H., Über die Aushärtung von Al-Cu-Legierungen, Al-Verlag 1957, S. 26.
4. Geisler u. Keller, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 1947, S. 192.
5. Nicholson, R. B., G. Thomas, J. Nutting, Journal of the Institute of Metals 1959, S. 429.
6. Nicholson, R. B., G. Thomas, J. Nutting, Journal of the Institute of Metals 1959, S. 429.
7. Thomas G., u. M. J. Whelan, Vortrag am elektronenmikroskopischen Kongreß, Delft, am 30. 8. 1960.
8. Seitz, F., L'état Solide R. Stoops Brussels 1952, S. 401.
9. Thomas, G., u. M. J. Whelan, Phil. Mag. 1959, S. 511.
10. Silcock, I. M., T. J. Heal, H. K. Hardy, Journal Inst. of Metals 1953, S. 259.
11. Onitsch-Modl, E. M., Schweizer Archiv f. angewandte Wissenschaft 1953, S. 330.
12. Bückle, H., Persönliche Mitteilung.
13. Durer, A., u. W. Köster, Zeitschrift für Metallkunde 1938, S. 311.
W. Hartnagel, Zeitschrift für Metallkunde 1938, S. 81.
H. Auer, Zeitschrift für Elektrochemie 1939, S. 608.
14. Auer, H., Zeitschrift für Naturforschung 1949, S. 533.
15. Bückle, H., "L'Essai de Microdureté et ses Applications". Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air 1960, S. 147.
16. Winkelmann, R., Zeitschrift für Metallkunde 1956, S. 621.
17. Graf, R., C. R. Acad. Scien. 1958, S. 1544.
18. Prakash, V., u. K. M. Entwistle, Journal Inst. of Metals 1959, S. 263.

Hochtemperaturmikroskopie in der Keramik

Von R. Mitsche, Leoben, und F. Trojer, Radenthein

(Kurzer Überblick über die Entwicklungsgeschichte der Hochtemperaturmikroskopie; Beschreibung einer Schnellheizkammer für die Hochtemperaturmikroskopie und in Anwendung zur Beobachtung von die Grobkeramik interessierenden Entmischungsvorgänge im binären System $MgO-MgFe_2O_4$.)

(A short review on the development of high-temperature-microscopy is given and a new apparatus especially designed for high heating and cooling rates is described; the application of the new heating chamber is demonstrated on the observation of segregation processes in the binary system $MgO-MgFe_2O_4$.)

(On décrit le développement de la microscopie à hautes températures et l'appareil qui a été construit pour le chauffage et le refroidissement rapides en particulier; on donne l'application de la chambre à chauffage rapide en l'employant pour l'observation des ségrégations dans le système binaire $MgO-MgFe_2O_4$.)

Die Erfahrungen mit der direkten Beobachtung von Oberflächen bei hoher Temperatur an metallischen Werkstoffen (1) legen es nahe, dieses Verfahren auch in der keramischen Forschung anzuwenden. Das Prinzip der direkten Beobachtung ist denkbar einfach. Es handelt sich ausschließlich darum, auf irgendeinem der üblichen Mikroskope, meist der gestürzten Bauart, ein Zusatzgerät anzubringen, welches im wesentlichen eine abgeschlossene Kammer mit einer Heizvorrichtung enthält.

Die praktische Durchführung direkter Beobachtungen von Anschliffen bei hohen Temperaturen wurde schon vor mehr als 50 Jahren erstmalig von P. Oberhoffer (2) versucht. Die apparativen Schwierigkeiten konnten aber erst in den letzten zwei Jahrzehnten soweit gemeistert werden, daß das Hochtemperaturmikroskop auch für die nichtspezialisierten Laboratorien zu einem brauchbaren Forschungsmittel geworden ist.

Die ersten brauchbaren Vorrichtungen für die Hochtemperaturmikroskopie gestatteten zunächst die prinzipielle Durchführung der direkten Beobachtung, wobei verschiedene wünschenswerte und notwendige willkürliche Einstellungen von Atmosphären, Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten usw. nicht oder nur in beschränktem Ausmaß möglich waren. Beim heutigen Stand der Hochtemperaturmikroskopie sind auch diese Fragen schon weitgehend gelöst (1).

Ein derartiges Gerät ist die Schnellregelheizkammer „VACUTHERM“ der C. Reichert Optische Werke A. G., die sich auf jedes Mikroskop gestürzter Bauart aufsetzen läßt. Zum Betrieb dieser Heizkammer bedarf es lediglich der Anschlüsse für Heizstrom, Kühlwasser und Schutzgas und, je nach der Natur der Probe, eventuell auch einer Hochvakuumpeleinrichtung. Außerdem sind Vorrichtungen für die thermoelektrische Temperaturmessung und ein Beobachtungsstutzen, der auch zu optischen Temperaturmessungen verwendet werden kann, vorgesehen. Im Folgenden sei diese Heizkammer beschrieben.

Das Gehäuse des Gerätes (vgl. Abb. 1) besteht aus einem Unterteil 1 und dem Oberteil 2 und ist als Ganzes mit dem Paßzylinder 3 in die zentrale Ausnehmung des Mikroskoptisches eingesetzt. Die Teile 1 und 2, die durch Klammern aufeinandergepreßt und mittels Gummiringes 4 abgedichtet sind, wurden

als Doppelmantelgefäße ausgeführt; in den so gebildeten Hohlräumen 5 zirkuliert Kühlwasser, das durch die Schlauchtüllen 5a zu- bzw. abgeleitet wird. Eine zentrale Öffnung im Unterteil 1 ist durch ein Beobachtungsfenster 6 aus Quarzglas abgeschlossen; die Abdichtung erfolgt durch Gummiring 7, der über eine Beilagscheibe 8 mittels Vorschraubringes 9 an 1 und 6 angepreßt wird. Ein Zentrieransatz im Boden des Unterteiles 1 nimmt eine Brücke 10 auf, in die, ebenfalls zentrisch, ein Ring 11 aus Quarzglas eingelegt ist, in dem die Probe 12 ruht. Am Unterteil 1 sind drei Rohrstützen 13, 14 und 15 angebracht; die beiden ersten dienen als Pumpstützen bzw. zum Ansetzen entweder eines Vakuummeßgerätes oder eines Schauglases, während durch 15 ein mit seiner Lötperle in eine Bohrung der Probe 12 eingesetztes Thermoelement 16 hochvakuumdicht hindurch und über eine Kompensationsleitung zu einem Meßinstrument geführt wird.

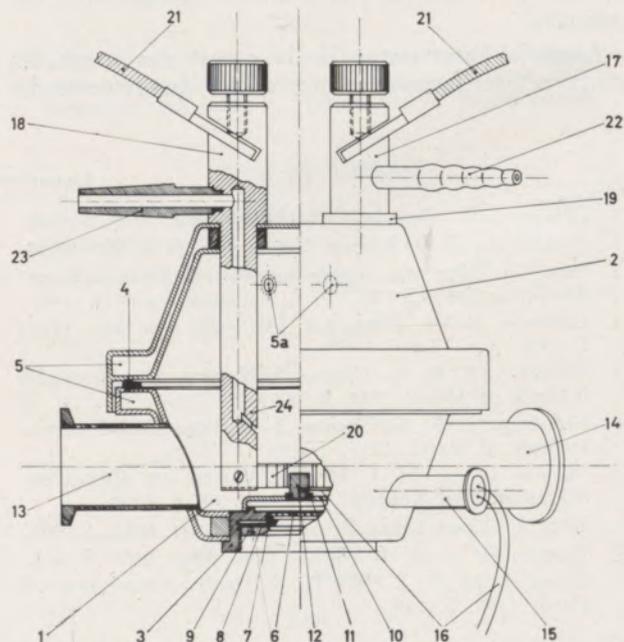
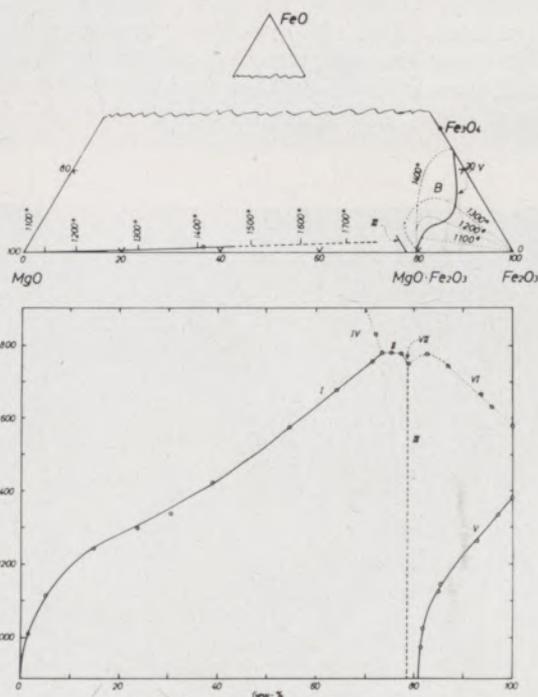


Abb. 1

In dem Oberteil 2 sind hochvakuumdicht die beiden Stäbe 17 und 18 eingesetzt, letzterer in metallischer Verbindung, ersterer unter Zwischenschaltung des Isolationsringes 19. Am unteren Ende der Stäbe 17 und 18 sind Heizbleche 20 aus Molybdän eingesetzt, durch die der Heizstrom fließt, der über die Kabel 21 zugeführt wird. Die Heizbleche 20 sind so angeordnet, daß sie einen schachtelförmigen beheizten Raum bilden, in den die Probe 12 eintaucht, wenn die Teile 1 und 2 zusammengesetzt werden. Das obere, durch 19 isolierte Ende des Stabes 17 besitzt, um Überhitzung zu vermeiden, eine über die Schlauchtüllen 22 gespeiste Wasserkühlung. Durch den Schliffansatz 23 des hohlen Stabes 18 kann über die Düse 24 Schutzgas in das Heizgerät und direkt auf die Probe geblasen werden. Eine zusätzliche Einrichtung, die von außen her mit einer hochvakuumdichten Drehdurchführung betätigt wird, erlaubt, Quarzglasscheiben zwischen Probe und Beobachtungsfenster 6 zu schieben, um ein Beschlagen und Undurchsichtigwerden des letzteren zu verhindern, wenn die Probe bei hohen Temperaturen merklich zu verdampfen beginnt.



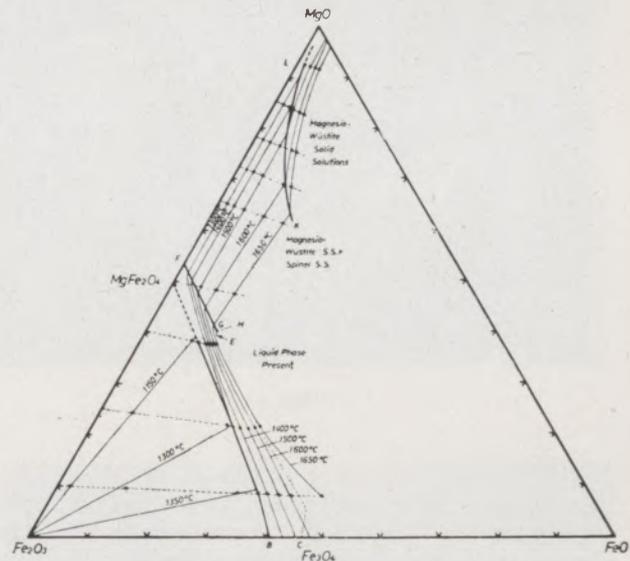
Das System MgO-FeO-Fe₂O₃ in Luft nach H. S. Roberts u. H. E. Merwin, Am. J. Sci., 5th Ser. 21, 150 (1931)

Abb. 2

Die wesentlichen Vorteile des Vacutherm-Aufsatzes, der zuerst für die Metallforschung entwickelt worden war (1), liegen in der sehr einfachen und schnellen Möglichkeit des Probenwechsels und in der in weiten Grenzen regulierbaren Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit. Während die letztgenannten Eigenschaften in der keramischen Forschung nicht immer jene große Bedeutung haben wie bei metallkundlichen Untersuchungen, so ist die Mög-

lichkeit des schnellen Probenwechsels und damit die Möglichkeit einer Anwendung des Gerätes nicht nur in der Forschung, sondern auch in der laufenden Betriebskontrolle der keramischen Industrie äußerst wertvoll. Die Untersuchungen an metallischen Werkstoffen, die bisher im Temperaturgebiet bis etwa 2000 °C durchgeführt worden sind, haben folgendes gezeigt:

Vorgänge, die ohne oder nur mit geringen Volumsänderungen verlaufen, gehen an der freien Oberfläche und im Probeninneren in prinzipiell gleicher Weise vor sich. Treten große Volumsänderungen auf, so können an der Oberfläche Vorgänge eintreten, welche im Probeninneren unter den gleichen Temperatur- und Zeitbedingungen anders oder überhaupt



Phasenverhältnisse im System MgO-FeO-Fe₂O₃ in Luft bis 1630 °C nach Woodhouse u. White Trans. Brit. Ceram. Soc. (1957) Vol. 56 569 580

Abb. 3

noch nicht verlaufen. Weiters wurde festgestellt, daß zwischen der Oberfläche und der Gasatmosphäre Reaktionen auftreten können, welche zu Veränderungen der stofflichen Zusammensetzung der untersuchten Oberflächen führen, z. B. Bildung von Oxydschichten, so daß die betrachteten Vorgänge als solche nicht mehr repräsentativ für die ursprüngliche Probe sind. In vielen Fällen ist es aber möglich, durch entsprechende Einstellung der Höhe des Vakuums, durch Anwendung von inerten Gasen oder geeignet gewählten Schutzgasen solche Oberflächenreaktionen auf ein praktisch nicht mehr störendes Maß zu verringern. In solchen Fällen, wo die Oberflächenenergie eine wesentliche Rolle spielt, wie etwa bei der Sammelkristallisation oder wenn an Korngrenzen eine erhöhte Reaktionsbereitschaft vorliegt bzw. dort selbst bevorzugte Verdampfungen auftreten, können zwischen den Vorgängen an der Oberfläche und dem Probeninneren erhebliche Unterschiede im Verhalten auftreten, die man aber durch Vergleich der Endgefüge der Probenoberfläche und des Probeninneren in

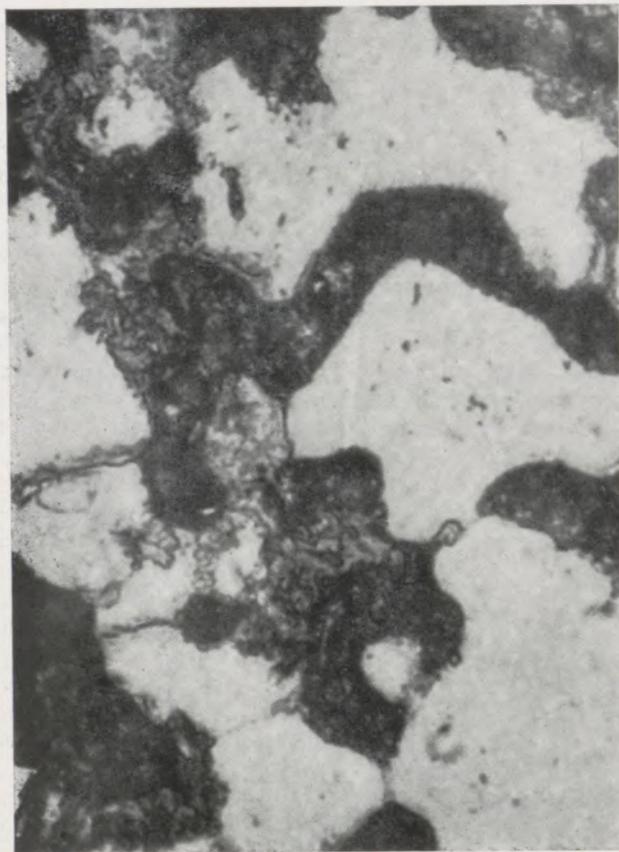


Abb. 4

den meisten Fällen nachweisen kann. Schließlich muß noch auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß bei gewissen metallischen Werkstoffen beim Arbeiten bei hoher Temperatur durch teilweise Verdampfung der Heizbänder eine Auflegierung der beobachteten Fläche eintreten kann. In solchen Fällen kann man sich durch Wahl geeigneter schwer verdampfbare Heizbänder z. B. Wolfram oder Tantal an Stelle des viel verwendeten Molybdäns helfen.

Da sich in den letzten Jahrzehnten in der Keramik die Oberflächenmikroskopie als ein sehr brauchbares und heute schon selbstverständliches Arbeitsverfahren eingeführt hat (3), ist es naheliegend, in Analogie zur Hochtemperaturmikroskopie der metallischen Werkstoffe auch an keramischen Produkten und feuerfesten Materialien die Vorgänge bei hohen Temperaturen in Anschliffen direkt zu untersuchen. Ebenso naheliegend ist es, auch die fraktographische Untersuchung von Metallen sowie von keramischen Produkten, die bisher nur bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, auf hohe Temperaturen auszudehnen.

Im Folgenden zeigen wir an einem technisch wichtigen Beispiel die Anwendungsmöglichkeit des oben beschriebenen Gerätes in der Feuerfestindustrie.

Der Sintervorgang der technischen Magnesite wird entscheidend von der Bildung fester Lösungen und Entmischungsvorgängen der beiden Komponenten Periklas und Magnesiumferrit bestimmt. Die dies-

bezüglichen Verhältnisse sind in den Abb. 2 und 3 zu sehen. Nach Abb. 2 scheidet sich aus einer festen Lösung von Magnesiumferrit in Periklas bei Konzentrationen bis etwa 70 Gew.-% Fe_2O_3 im Temperaturbereich zwischen 900—1700 °C bei abnehmender Temperatur Magnesiumferrit, MgFe_2O_4 , aus. Die Abb. 2 gilt unter der Voraussetzung, daß dieses MgFe_2O_4 nicht oder nur unbedeutend dissoziiert, was auf den Temperaturbereich bis etwa 1500 °C jedenfalls zutrifft. Über die Geschwindigkeit der Keimbildung und den weiteren Verlauf der Entmischungen liegen wohl schon Untersuchungen vor, ohne daß aber eine vollständige Klärung der Verhältnisse zur Zeit gegeben wäre.

Eine Probe entsprechend der Abb. 2 mit etwa 20 Gew.-% MgFe_2O_4 zeigt bei langsamer Abkühlung aus dem Gebiet der festen Lösungen (1500 °C bis Raumtemperatur 2 Tage) das in Abb. 4 wiedergegebene Gefüge, nämlich hellweiße Magnesiaferritausscheidungen in hellgrau erscheinenden Periklasen (unterschiedliche Reflexionshöhe). Rund um die Periklase sind große dunkle Poren als solche zu erkennen. Die Abb. 4 wurde bei Raumtemperatur im Vacutherm aufgenommen. Abb. 5 zeigt eine Aufnahme derselben Schliffstelle bei 1000 °C im Vacutherm bei 10^{-3} Torr aufgenommen. Beim Erhitzen des ursprünglichen Anschliffes trat in geringem Ausmaß ein thermisches Oberflächenrelief auf, welches eine gewisse Unschärfe bedingt. Die grundsätzliche Analogie der Gefüge,

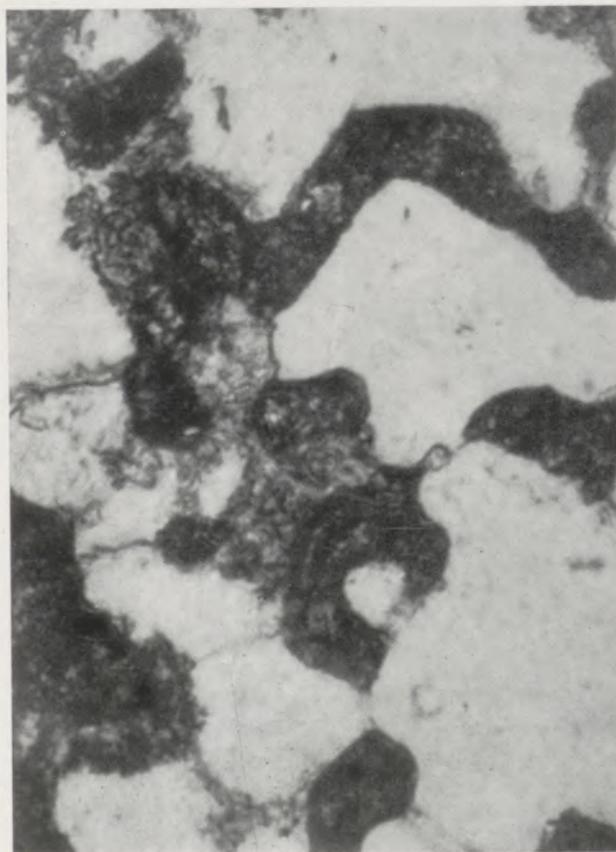


Abb. 5

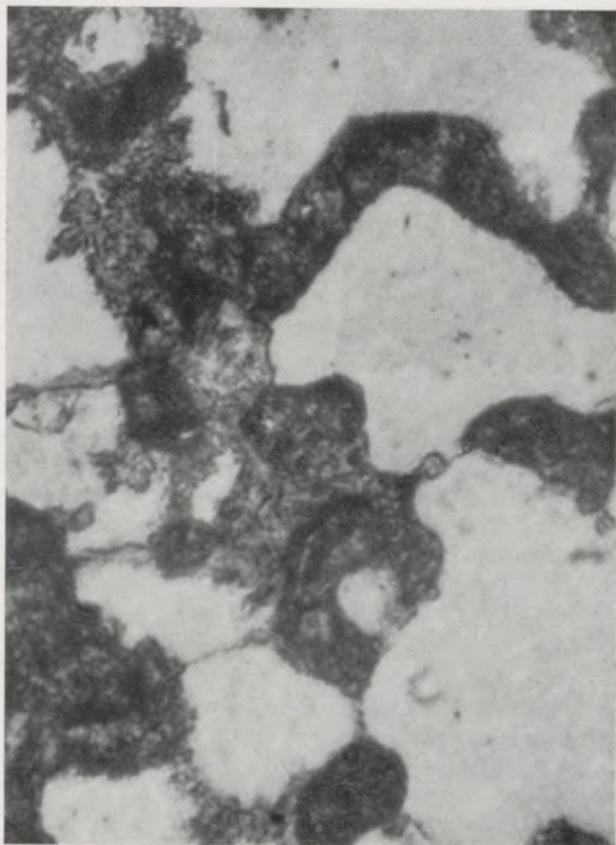


Abb. 6

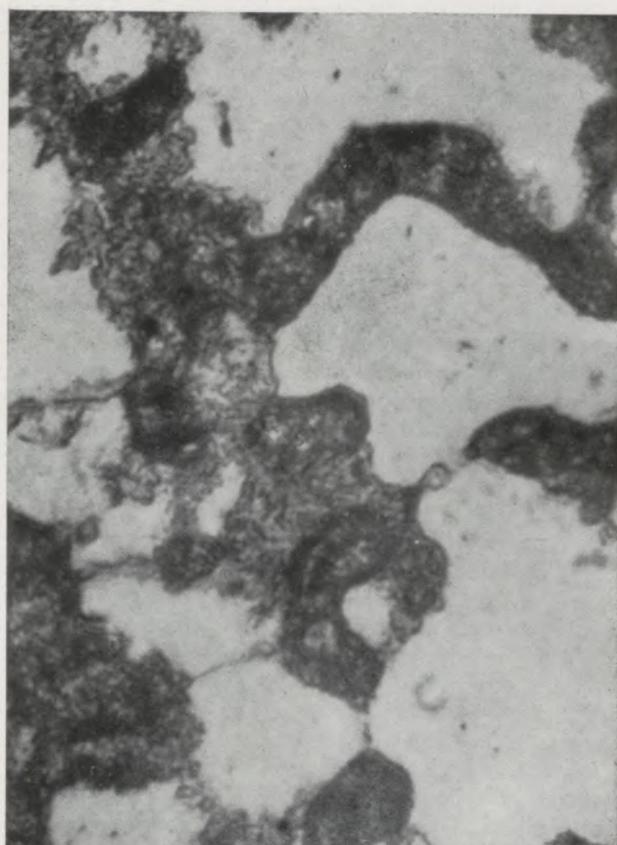


Abb. 7

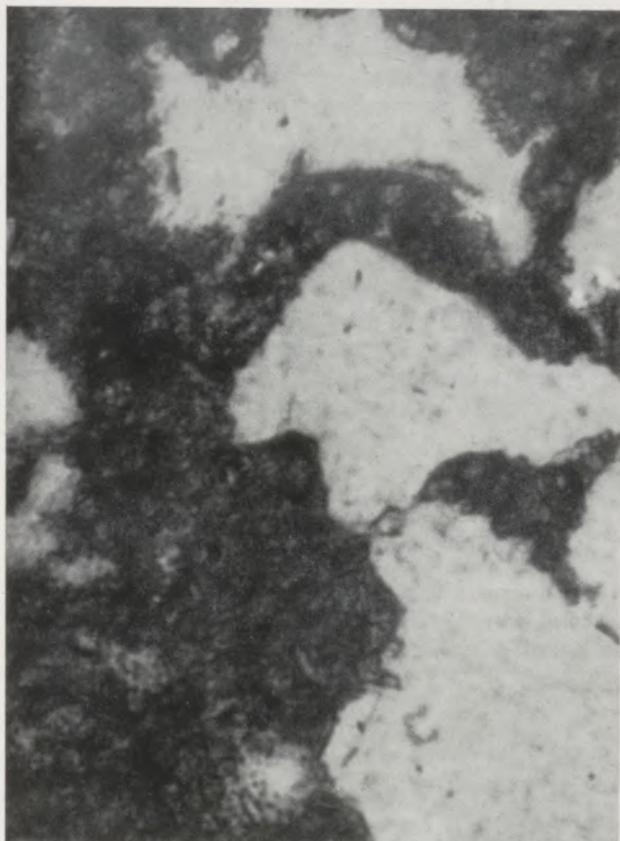


Abb. 8

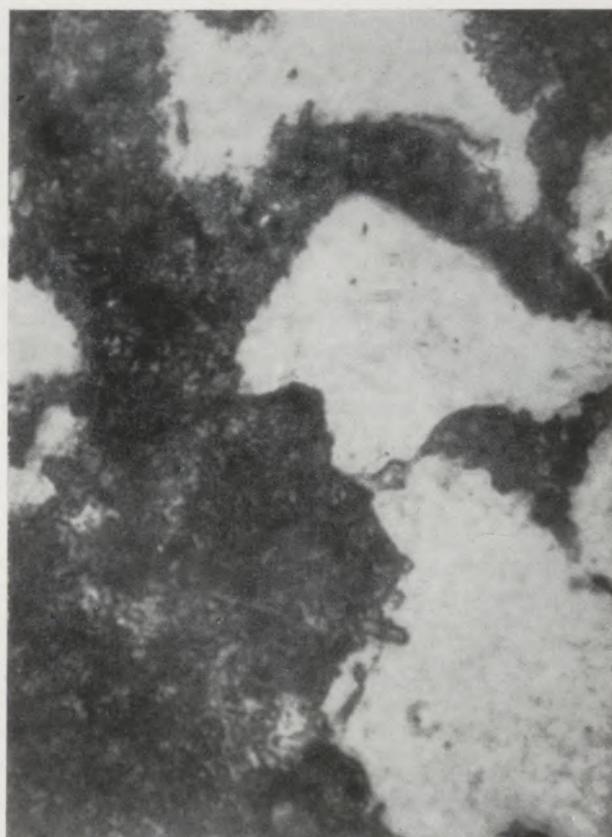


Abb. 9

nämlich hellweiß reflektierende Ferritausscheidungen in hellgrauem Periklas, ist aber eindeutig vorhanden, wenn auch entsprechend der höheren Temperatur (1000 °C) schon eine gewisse Auflösung einzelner Entmischungen gegeben ist.

Der weitere Verlauf der Auflösung und der Wiederausscheidung des Ferrites an derselben Probe ist in den Abb. 6 bis 9 dargestellt. Die Abb. 6 entspricht einer Temperatur um 1050 °C, die Abb. 7 und 8 Temperaturen von 1100 °C bzw. 1150 °C. Der Vergleich der Abb. 4 bis 8 zeigt deutlich die bei steigender Temperatur eintretende Auflösung des Ferrites. Bei 1150 °C ist nach Abb. 8 bereits völlige Auflösung der Entmischungen erreicht, das ist um 100° niedriger als nach den Angaben der Abb. 2 zu erwarten ist. Diesen Angaben muß man natürlich eine gewisse keramische Schwankungsbreite zubilligen, es ist aber auch möglich, daß die Daten des Systems mit neuen Methoden ergänzungsbedürftig sind. Deutlich konnte bei den Erhitzungsversuchen beobachtet werden, daß die Auflösung der Entmischungen eine gewisse Zeit benötigt, 15 Minuten sind bei 1150 °C mindestens erforderlich. Kühlt man die Probe aus dem Zustand gemäß Abb. 8 wieder ab, so zeigt sie bei 20 °C das in Abb. 9 wiedergegebene Gefüge. Man kann feststellen, daß sich kaum Entmischungen bildeten, und wenn überhaupt, dann an denselben Stellen, wo nach Abb. 4 die ursprünglichen Entmischungen gelegen waren. Dies ist verständlich,

weil nach kurzzeitigem Halten knapp oberhalb der Gleichgewichtslinie offenbar noch Stellen unvollständiger Auflösung als Keime wirksam geblieben sind. Infolge der relativ raschen Abkühlung der Probe konnten sich nur an diesen Keimen Entmischungen bilden. Es tritt also infolge der teilweisen Unterkühlung ein stark übersättigter Periklas-Mischkristall auf.

Eine Bestätigung des Keimeinflusses ergab ein Versuch, bei welchem eine Probe der gleichen Art wesentlich höher in das Gebiet der homogenen Lösung, und zwar auf etwa 1600 °C durch weitere 15 Minuten erhitzt worden war. Eine solche Probe ergibt beim Abkühlen unter den gleichen Bedingungen wie die Probe in Abb. 8 bis auf Raumtemperatur überhaupt keine Entmischungen mehr. Es zeigt sich hier ein ganz wesentlicher Einfluß des Homogenitätsgrades der festen Lösung hinsichtlich der Umwandlungs- bzw. Ausscheidungsvorgänge bei der nachfolgenden Abkühlung. Es sei in diesem Zusammenhang auf Untersuchungen von A. Legat (4) und (5) über den Einfluß des Homogenitätsgrades von Austenit in Stählen hingewiesen.

Schon dieses eine hier gezeigte Beispiel weist auf die Fülle der Möglichkeiten der Hochtemperaturmikroskopie auch auf dem Gebiet der Keramik und Feuerfestindustrie hin. Es wird im Laufe der nächsten Zeit über weitere Anwendungsbeispiele an dieser Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung

Die direkte mikroskopische Beobachtung von Gefügen und Gefügeumwandlungen bei hohen Temperaturen wurde auf dem Gebiet der metallischen Werkstoffe schon zu einem ziemlich hohen Grad von Genauigkeit und Einfachheit der Versuchsdurchführung entwickelt. Es wird ein hierfür geeignetes Ge-

rät, der „Vacutherm“ der Optischen Werke C. Reichert, Wien, beschrieben und die Anwendung der Hochtemperaturmikroskopie auf keramische Stoffe am Beispiel der Ausscheidung von Magnesiumferrit aus Periklas gezeigt.

Summary

The direct observation of structures and changes in structure at elevated temperatures in the microscope has been developed in the field of metallic bodies to a rather high degree of accuracy and ease in handling. An apparatus „Vacutherm“ of the Opti-

sche Werke C. Reichert, Vienna, which has been used is described in detail and the application of the high temperature direct microscopy in the field of ceramics is demonstrated on the segregation of magnesiumferrite from periclase crystals.

Résumé

L'observation microscopique directe des grains et des transformations de structures des métaux aux températures élevées a été développée jusqu'à un haut degré d'exactitude. L'emploi de l'appareil est assez facile.

On décrit l'appareillage — c'est l'appareil „Vacu-

therm“ des usines C. Reichert — et l'application de la microscopie à hautes températures aux produits céramiques. L'une de nombreuses applications par exemple est la ségrégation de ferrite de magnésie de la solution solide de périclase.

Literaturverzeichnis

1. Mitsche, R., F. Gabler u. W. Wurz, Berg- und Hüttenmänn. Mh. 10 (1958), S. 105.
Gabler, F., u. R. Mitsche, Metall 12 (1958), S. 362.

- Gabler, F., W. Wurz u. R. Mitsche, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 104 (1959), S. 152.
Gabler, F., u. W. Wurz, Metall 9 (1959), S. 819—823.

2. Oberhoffer, P., *Metallurgie* 6 (1909), S. 554.
3. Konopicky, K., u. F. Trojer, *Radex-Rundschau* (1947), S. 3—15.
Trojer, F., *Radex-Rundschau* (1954)), S. 213—224.
Trojer, F., *Radex-Rundschau* (1956), S. 189—196.
Trojer, F., *Revue Silicates Industries* (1957), S. 141—144.
4. Legat, A., *Berg- u. Hüttenmänn. Mh.* 6 (1958).
Legat, A., *Härtereitechnische Mitt.* 12 (1958), S. 3.
Mitsche, R., u. A. Legat, *Berg- u. Hüttenmänn. Mh.* 1 (1959), S. 8—11.
5. Rys u. Mitarbeiter, *Acta Technica* (1958), No. 2, S. 85—118.
Shepherd, B. F., *Trans. ASM*, Band 22 (1934), S. 979.
Rose, A., u. L. Rademacher, *Stahl u. Eisen* 77 (1957), S. 409—421

Beobachtung und Registrierung veränderlicher Vorgänge im Emissions-Elektronenmikroskop

Von H. D ü k e r, Stuttgart

(Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abt. Sondermetalle, Stuttgart, und Institut für experimentelle und angewandte Physik der Universität Tübingen)

(Abbildungsprinzip und Daten des Emissions-Mikroskops; Vakuumfilmkamera; Wirkung der Ionen auf das Objekt; Umwandlung von Stahl; Oxydbildung auf Eisen; Literatur.)

(Principle of image formation and data of the emission microscope; vacuum cinematographic camera; influence of the ions on the object; transformation of steel; formation of oxides on iron; literature.)

(Principe de représentation et données du microscope d'émission; appareil photographique à vide; l'effet des ions sur l'objet; transformation de l'acier; formation d'oxydes sur le fer; littérature.)

Einleitung

Das Emissions-Mikroskop, bei dem die Elektronen durch Gasentladungen aus der abzubildenden Oberfläche ausgelöst werden, eignet sich im besonderen Maße zur direkten hochvergrößerten Beobachtung von Prozessen, die durch Temperaturveränderungen zwischen 20 und 1100 °C oder durch Reaktion mit einem Gas an der Probenoberfläche hervorgerufen werden. Bei dieser Abbildungsmethode zeigen die einzelnen Phasen — in einigen Fällen sogar die einzelnen Körner — unterschiedlich starke Elektronenemission, die im Bild als unterschiedliche Helligkeit sichtbar ist. Dadurch wird die Erkennbarkeit der Veränderungen wesentlich erleichtert.

Im Gegensatz zu der Abdruckmethode des Durchstrahlungs-Elektronenmikroskops, die lediglich ein starres Bild der Oberfläche wiedergeben kann, sind die veränderlichen Vorgänge mit dem Emissions-Elektronenmikroskop in eindrucksvoller Weise unmittelbar zu beobachten. Für die Registrierung von

rasch ablaufenden Veränderungen ist die normale Aufnahmetechnik auf Photoplatten ungeeignet. In diesem Falle empfehlen sich kinematographische Aufnahmen, die eine genaue Betrachtung und eine mehrmalige Wiederholung des dynamischen Erscheinungsbildes ermöglichen.

Abbildungsprinzip

In Abb. 1 ist das Abbildungsprinzip (1) des Emissions-Mikroskops schematisch dargestellt. Das Objekt bildet die Kathode eines elektrostatischen Immersionsobjektives (2), welches sich aus Kathode, Steuerelektrode und Anode zusammensetzt. Auf die Objekt-oberfläche trifft ein Strahl positiver Ionen auf, die aus einer Gasentladung stammen. Durch den Ionenaufprall werden aus der Oberfläche Elektronen ausgelöst. Sie werden durch das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode beschleunigt und zu einem Bündel zusammengeführt. Durch geeignete Dimensionierung von Steuerelektrode und Anode erreicht man mit diesen Elektronen eine Abbildung der Objekt-oberfläche in die Zwischenbildebene. Durch eine Aperturblende werden die Abbildungseigenschaften des Immersionsobjektives verbessert (3). Die experimentelle Auflösungsgrenze mit dieser Anordnung beträgt 500 AE. Das Zwischenbild wird wie üblich durch Projektivlinsen nachvergrößert.

Emissions-Mikroskop

Nach Erforschung der notwendigen Grundlagen durch G. Möllenstedt und Mitarbeiter (4) wurde für die Anwendung in der Metallkunde in der Werkstatt des Institutes für experimentelle und angewandte Physik der Universität Tübingen ein betriebssicheres Emissions-Mikroskop gebaut (5), (6), das mit ionenausgelösten Elektronen arbeitet (Abb. 2). Dieses Gerät ist mit einem heizbaren Probenhalter ausgerüstet, mit dem Objekttemperaturen zwischen 20 und 1100 °C beliebig einstellbar und während des Betriebes mit einem Thermoelement meßbar sind. Das Entladungsrohr für die Ionenerzeugung kann mit beliebigen Gasen betrieben werden und ist so angebracht, daß der Ionenauffreffwinkel auf die Ob-

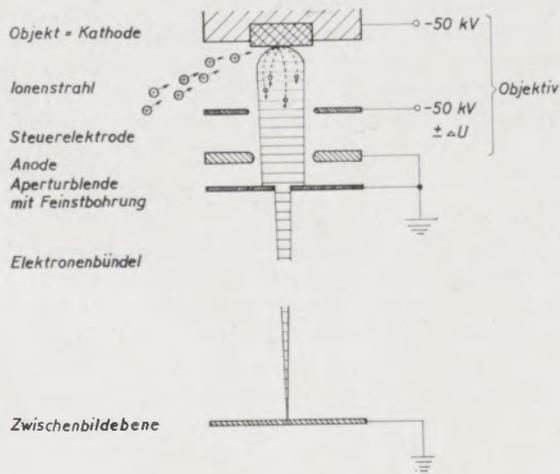


Abb. 1

Arbeitsprinzip der Emissions-Mikroskopie mit ionenausgelösten Elektronen

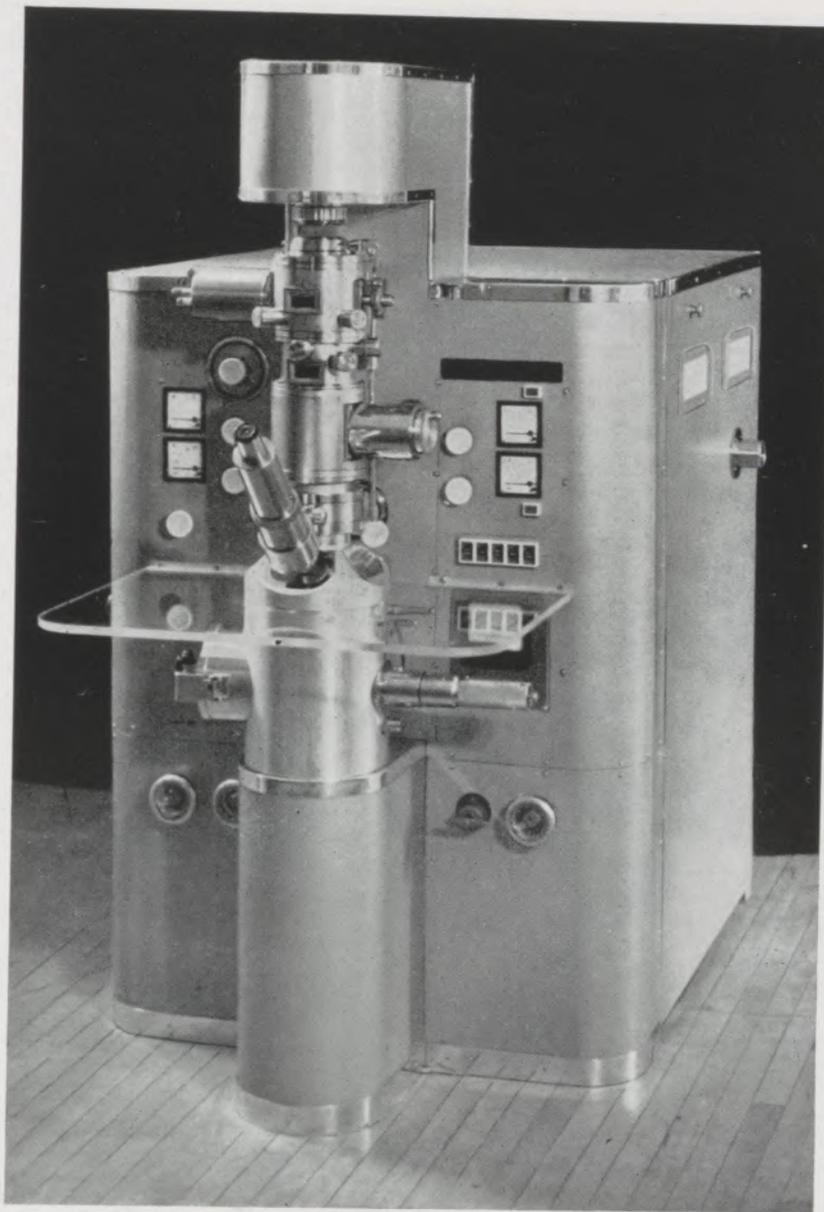


Abb. 2

Das neue Emissions-Elektronenmikroskop

jekttoberfläche zwischen 0 und 20^0 einstellbar ist. Das Objektiv und die Aperturblende mit Feinstbohrung (15 oder 25 μ) können bei eingeschaltetem Gerät justiert werden. Die Kamera für die Registrierung der Elektronenbilder faßt fünf Photoplatten (6,5x9 cm), sie ist mit einer Vakuumschleuse ausgerüstet.

Filmkamera

Zur photographischen Aufnahme rasch veränderlicher Vorgänge wurde eine Vakuum-Filmkamera konstruiert (7), bei der das Elektronenbild unmittelbar auf einen 16-mm-Schmalfilm belichtet werden kann. Diese Kamera wird an Stelle der Plattentrommel

in das Kameragehäuse des Mikroskops eingebaut und von außen durch einen stufenlos regelbaren Elektromotor angetrieben. Auf diese Weise gelingt es, im Emissions-Mikroskop veränderliche Vorgänge an Metalloberflächen mit maximal zehn Bildern pro Sekunde zu registrieren. Der betriebs sichere Ablauf des Filmstreifens im Vakuum bereitet anfangs Schwierigkeiten. Durch geeignete Filmführung konnte jedoch das Abreißen des versprödeten Filmes völlig unterbunden werden. Als Filmmaterial eignet sich nach unseren Erfahrungen Dokumentenfilm besonders gut, da er dünn-schichtig, feinkörnig und kontrastreich ist. Nach dem Einbringen des vorgetrockneten Filmvorrates von 8 m Länge in das Vakuum ist das Mikroskop in einer Stunde betriebsbereit.



Abb. 3

Schattenwirkung durch Ionen-Schrägbeleuchtung. Stahlprobe im Vakuum von 930 auf 460 °C abgekühlt. Beschuß mit Argon-Ionen. Vergr.: 2700X

Wirkung der Ionen

Bei dem oben beschriebenen Abbildungsverfahren treffen die Gasentladungsladungen mit Energien bis zu 30 keV auf die Objektobjektfläche auf. Bei unvorsichtiger Handhabung können dadurch Schädigungen des Präparates auftreten. Andererseits hat man durch die Wirkungen der Ionenstrahlen eine Fülle von Möglichkeiten in der Hand, um metallkundliche Probleme anzupacken.

Die wichtigste Wirkung der Ionenstrahlen ist die Emission von Elektronen. Da nur an den Objektstellen Elektronen austreten, die von den schräg einfallenden Ionen getroffen werden, wird eine Schattenwirkung erzielt, die die Emissionsbilder besonders plastisch erscheinen läßt. Abb. 3 zeigt als Beispiel hierfür eine Stahloberfläche, die im Vakuum von 930 auf 460°C abgekühlt wurde. Man sieht durch die Ionenschragbeleuchtung deutlich die Struktur der Oberfläche, die teilweise eine sehr feine Streifung aufweist.

Die Anzahl der emittierten Elektronen pro auftreffendes Ion hängt im wesentlichen von der Art des Entladungsgases und von der Art des Metalls ab. Die Tabelle 1 zeigt die Meßergebnisse von K. H. Gaukler (8), der in einem Emissions-Mikroskop bei konstant gehaltenem Entladungsstrom die emittierten Elektronen mit einem Faraday-Käfig gemessen hat. Die angegebenen Werte sind Vergleichszahlen. Ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt, wie unterschiedlich die Metalle Elektronen emittieren. Dies ist ein großer Vorteil des beschriebenen Emissions-Mikroskops. Dadurch wird es möglich, die einzelnen Metalle auf Grund ihrer unterschiedlichen Helligkeit im Bild zu unterscheiden. Dieses Unterscheidungsvermögen auf Grund der unterschiedlichen Elektronenemission erstreckt sich bei Legierungen auch auf die einzelnen Phasen, ja selbst die einzelnen Körner einer einheitlichen Phase erscheinen oft unterschiedlich hell. Als Beispiel für die Korn- und Phasenunterscheidung zeigen die Abb. 4 und 5 eine Oberfläche von γ -Eisen. Bei der

Aufnahme von Abb. 4 wurde die Eisenoberfläche bei 950°C mit Argon-Ionen beschossen. Man sieht sehr deutlich, wie sich die einzelnen Körner der γ -Phase infolge unterschiedlicher Emission verschieden hell abzeichnen. Bei Abb. 5 wurde als Entladungsgas Luft verwendet, wodurch sich Oxyde ausbildeten. Auf die Oxydation von γ -Eisen kommen wir später noch zurück. Hier soll lediglich demonstriert werden, daß die Oxydphase wesentlich heller erscheint als das Eisen. Wir haben also eine Phasenunterscheidung. Hierfür ließen sich noch viele Beispiele anführen, dies würde jedoch in diesem Rahmen zu weit führen.

Weiterhin tritt durch den Ionenaufprall eine Kathodenzerstäubung auf. Da auch diese materialabhängig ist, werden einzelne Phasen verschieden schnell abgetragen, wodurch das Gefüge von Legierungen sichtbar wird. Man bezeichnet den Vorgang deshalb als Ionenätzung. Die Ionenätzung mit Edelgasen ermöglicht einen Angriff der Oberfläche ohne jede chemische Reaktion. Abb. 6 zeigt ein U-Mo-Al-Gußgefüge, das im Emissions-Mikroskop mit Argon-Ionen angeätzt wurde. Die ursprünglich völlig glatte Oberfläche zeigte nach 20 Minuten Ätzdauer die dargestellte dendritische Struktur. In Abb. 7 ist die mit Argon-Ionen angeätzte Oberfläche eines gesinterten UO_2 -Präparates wiedergegeben. Innerhalb der beiden Körner ist eine streifige Struktur sichtbar. Man erkennt dadurch, daß sie mit verschiedener Orientierung zur Oberfläche liegen.

Will man im Emissions-Mikroskop die Ionenätzung weitgehend vermeiden, so muß man ein leichtatomiges Gas und geringe Ionenintensität wählen. Man kann dann mindestens 30 Minuten beobachten, ohne eine Ätzung festzustellen. Im Bereich der thermischen Ätzung wird die Ionenätzung wirkungslos, da sich keine Ätzgrübchen mehr ausbilden können.

Ein besonderer Vorteil des Emissions-Mikroskops ist in der chemischen Wirkung der Ionen auf die Objektobjektfläche zu sehen. Durch Verwendung chemisch aktiver Entladungsgase können an der Probenoberfläche absichtlich Reaktionen herbeige-

Tabelle 1
Elektronenemission verschiedener Metalle bei
Verwendung verschiedener Entladungsgase

	Mg	Be	Al	Zr	Fe	Zn	C	Ti	Ta	Pt	Mo	Co	μ	W	Ag	Ni	Au	Cu
Luft	170	125	90	54	29	26	24,5	20	18	18	17	16	17	15	13	17	10,5	10,5
H ₂	310	200	160	100	35	62	40	38	28	46	31	28	31	24	31	25	25	24
C ₂ H ₂	230	145	155	90	50	35	52	46	38	54	49	55	50	55	35	50	29	37,5
Ar	170	110	57	66	17	16	28	23	17	16	15	12	12	13	10,5	11,5	7	11
N ₂	170	125	90	52	28	24	23	17,5	17	17	16	15	14	14	13	12	10,5	10,5
O ₂	170	125	105	60	28	30	22	28	19	10	17	18	41	14	13	50	11	11

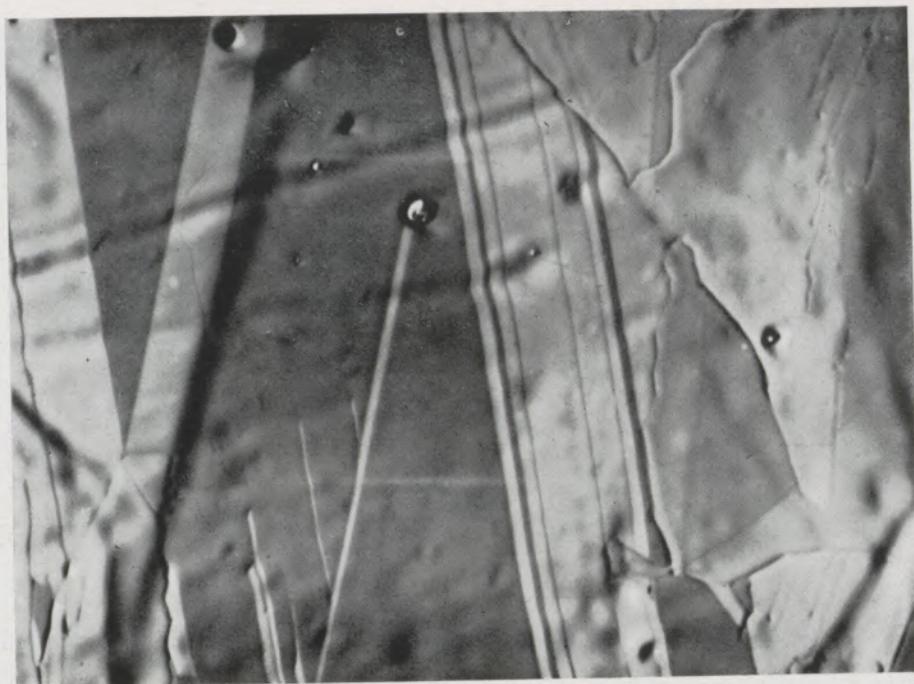


Abb. 4

Kornunterscheidung durch unterschiedliche Elektronenemission.
 γ -Eisen (950 °C) unter Argon-Ionenbeschuß. Vergr.: 1000x



Abb. 5

Phasenunterscheidung durch unterschiedliche Elektronenemission.
Oxydbildung auf γ -Eisen (940 °C) durch Luft-Ionenbeschuß.
(Gleicher Bildausschnitt wie Abb. 4). Vergr.: 1000x



Abb. 6

Sichtbarmachung des Gefüges durch Ionenätzung mit Argon (20 Min. Ätzdauer). Uran-8 % Mo-2 % Al-Gußgefüge (150 °C).
Vergr.: 2050x

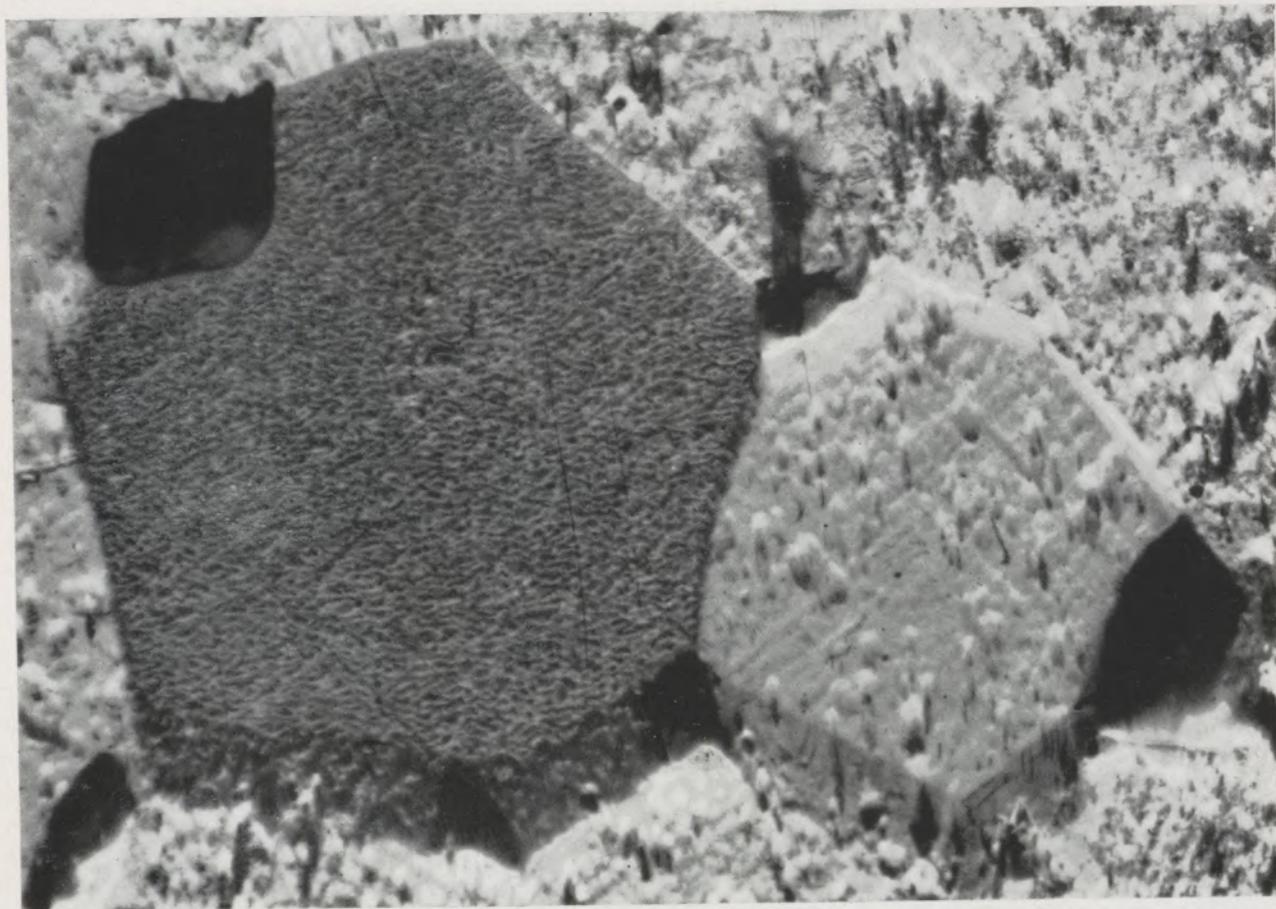


Abb. 7

Ionenätzung mit Argon an UO_2 (700 °C). Vergr.: 2250x

führt und diese bei hohen Vergrößerungen und einstellbaren Temperaturen beobachtet werden. Bei den Abb. 8 und 9 wurden beispielsweise Nickeloberflächen mit Sauerstoff-Ionen beschossen, wodurch eine Oxydation erreicht wurde. Bei niederen Temperaturen (Abb. 8 bei 365 °C) ist die Verteilung der Oxyde wesentlich feiner als bei höheren (Abb. 9 bei 800 °C). Die Oxyde heben sich infolge der Phasentrennung hell vom Nickeluntergrund ab. Das Oxydwachstum ist auf den einzelnen Körnern offenbar abhängig von der Orientierung. Ein chemisch besonders aktiver Angriff von CO_2 -Ionen auf eine Magnesium-Oberfläche bei 470 °C ist in Abb. 10a bis 10c dargestellt. Zunächst wurde die Oberfläche mit Argon-Ionen beschossen (Abb. 10a), wobei außer der Ionenätzung nichts zu beobachten ist. Bereits eine Minute nach Wechsel des Entladungsgases von Argon auf CO_2 haben sich Löcher gebildet (Abb. 10b), die sich im weiteren Verlauf rasch vergrößern (Abb. 10c). Die Löcher entstehen vorzugsweise an Unreinheiten im Magnesium, dies kann man durch Vergleich der Abb. 10a mit Abb. 10b ersehen.

Diese Beispiele mögen genügen, um die wichtigsten Wirkungen der Ionen auf die Objektoberfläche

anzudeuten. Die Vielseitigkeit dieser Wirkungen macht das Emissions-Mikroskop zu einem universellen Gerät, das in der Metallforschung nützliche Dienste leisten kann. Aus der Anwendung sind anschließend zwei Beispiele beschrieben.

Umwandlung von Stahl

Durch die Phasendifferenzierung sind Umwandlungen im Emissions-Mikroskop leicht zu verfolgen. Für deren Registrierung ist die Vakuum-Filmkamera besonders nützlich. Abb. 11 zeigt zwanzig Einzelbilder aus einem Filmstreifen, auf dem eine Umwandlung von Eisen mit 0,45 % C vom ($\alpha + \gamma$)- in den homogenen γ -Zustand bei Beschuss mit Luft-Ionen aufgenommen wurde. Der Umwandlungsbereich liegt zwischen 750 und 800 °C. Bei dem ersten Teilbild war die Umwandlung bereits in Gang. Aus den weiteren Bildern ist ersichtlich, wie sich die Umwandlungsfront von rechts unten her in das Bildfeld schiebt. In der rechten unteren Ecke bildet sich ein Korn mit Zwillingslamelle, diese wird durch die Kornunterscheidung (Abhängigkeit der Elektronen-Emission von der Orientierung) sichtbar.

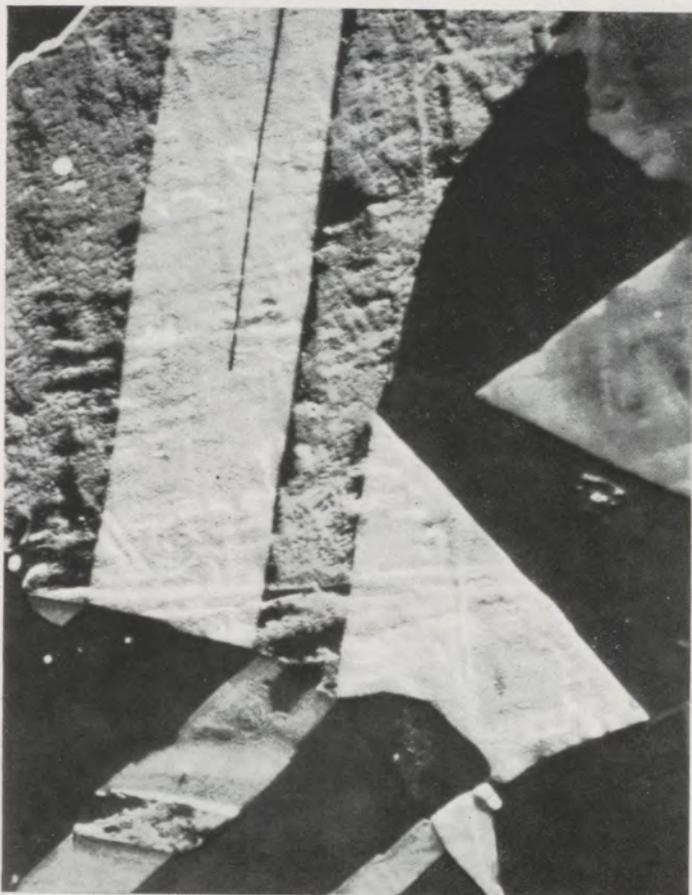


Abb. 8
Oxydation einer Nickel-Probe bei 365 °C.
Vergr.: 1000x

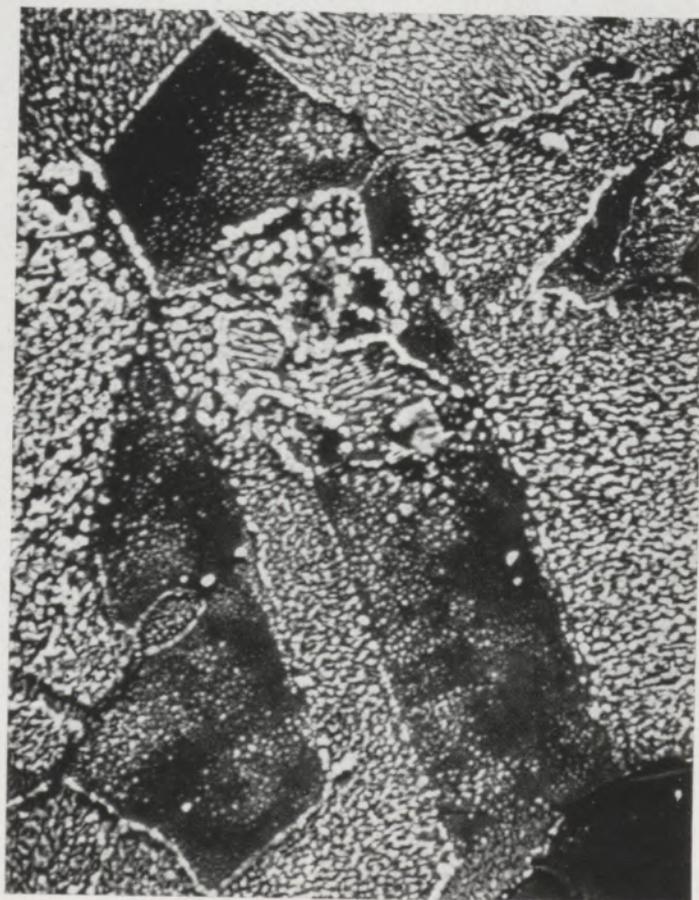


Abb. 9
Oxydation einer Nickel-Probe bei 800 °C.
Vergr.: 1000x

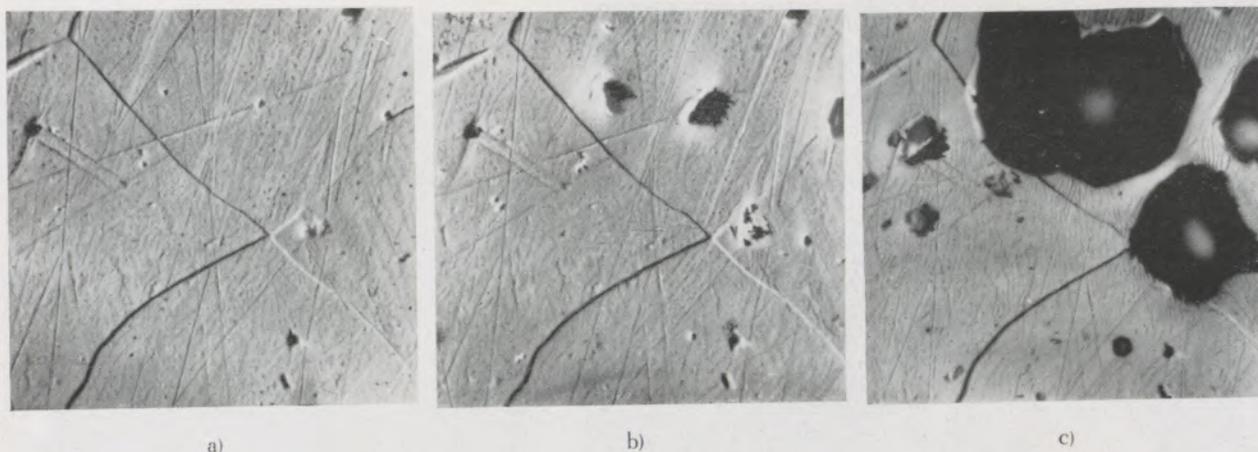


Abb. 10

Chemischer Angriff von CO_2 auf Magnesium bei 470°C .
 Vergr.: 550x. — a) Beschuß mit Argon-Ionen. Kein chemischer
 Angriff. b) 1 min Beschuß mit CO_2 -Ionen. c) 5 min Beschuß
 mit CO_2 -Ionen

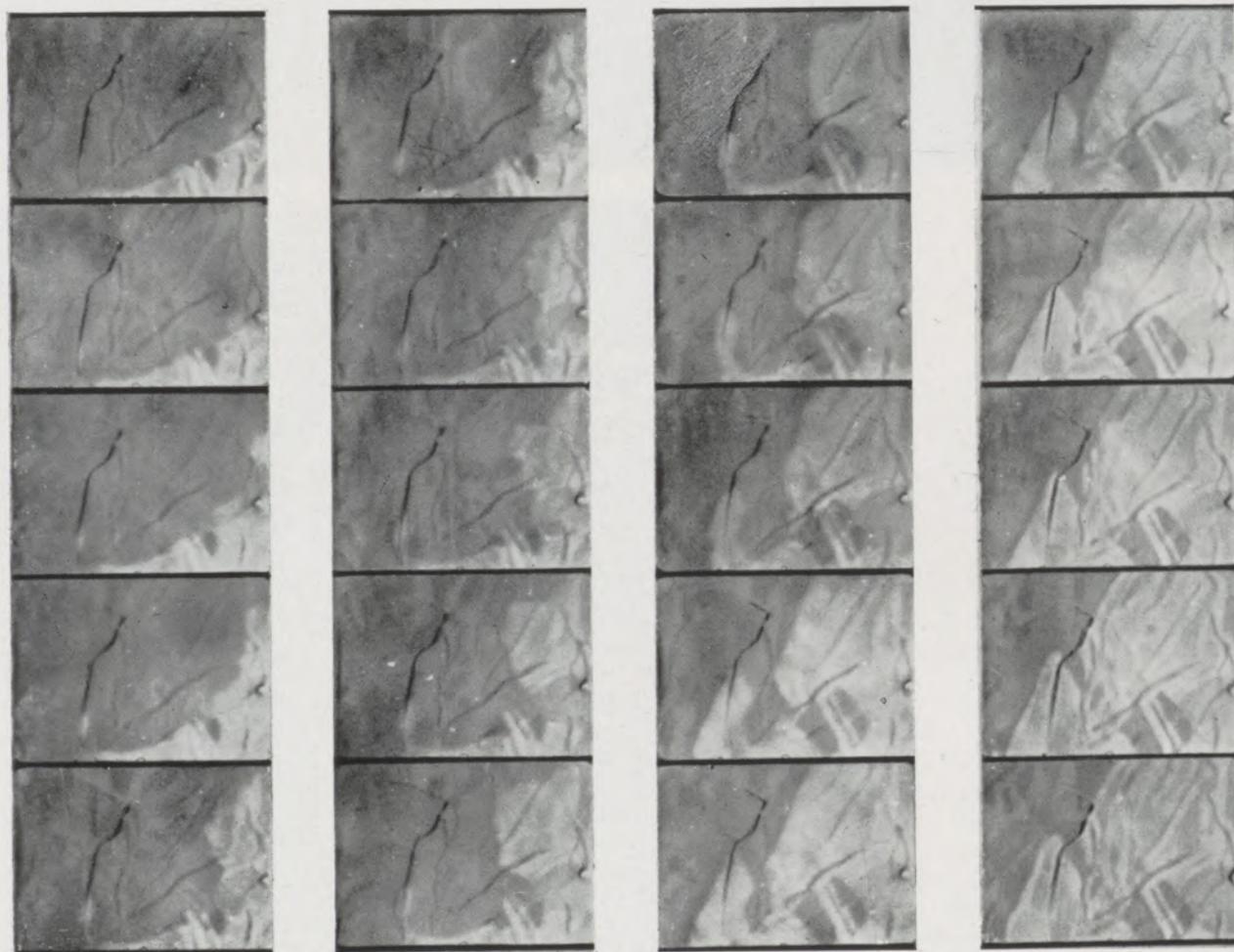


Abb. 11

$(\alpha + \gamma) \rightarrow \gamma$ -Umwandlung von Eisen mit 0,45 % C. Abstand der
 Filmbilder etwa je 1 sec. Vergr.: 980 x

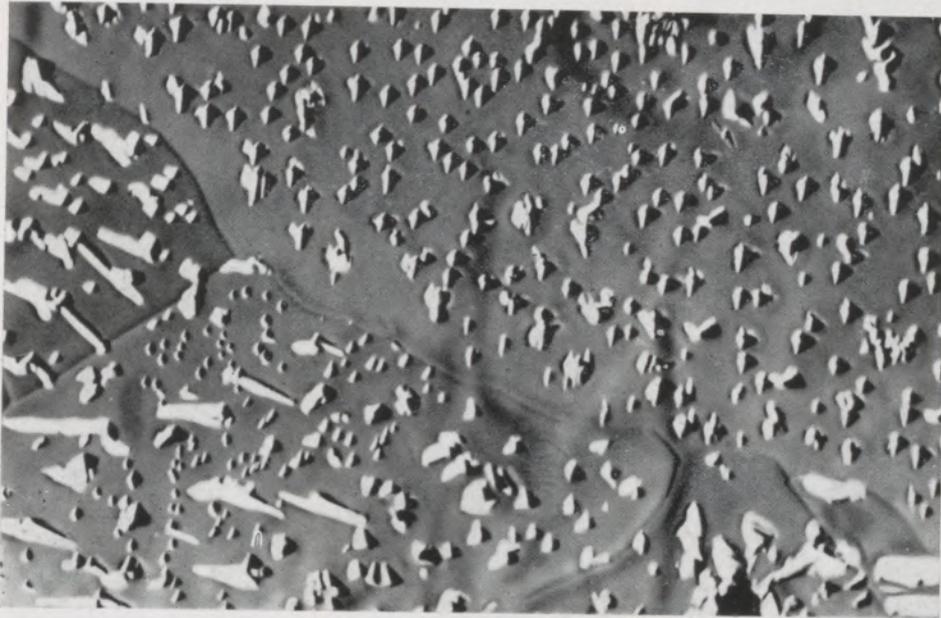


Abb. 12
Oxydbildung auf γ -Eisen
(1000 °C). Beschuß mit
(Ar + 10 % O₂)-Ionen.
Vergr.: 1000x

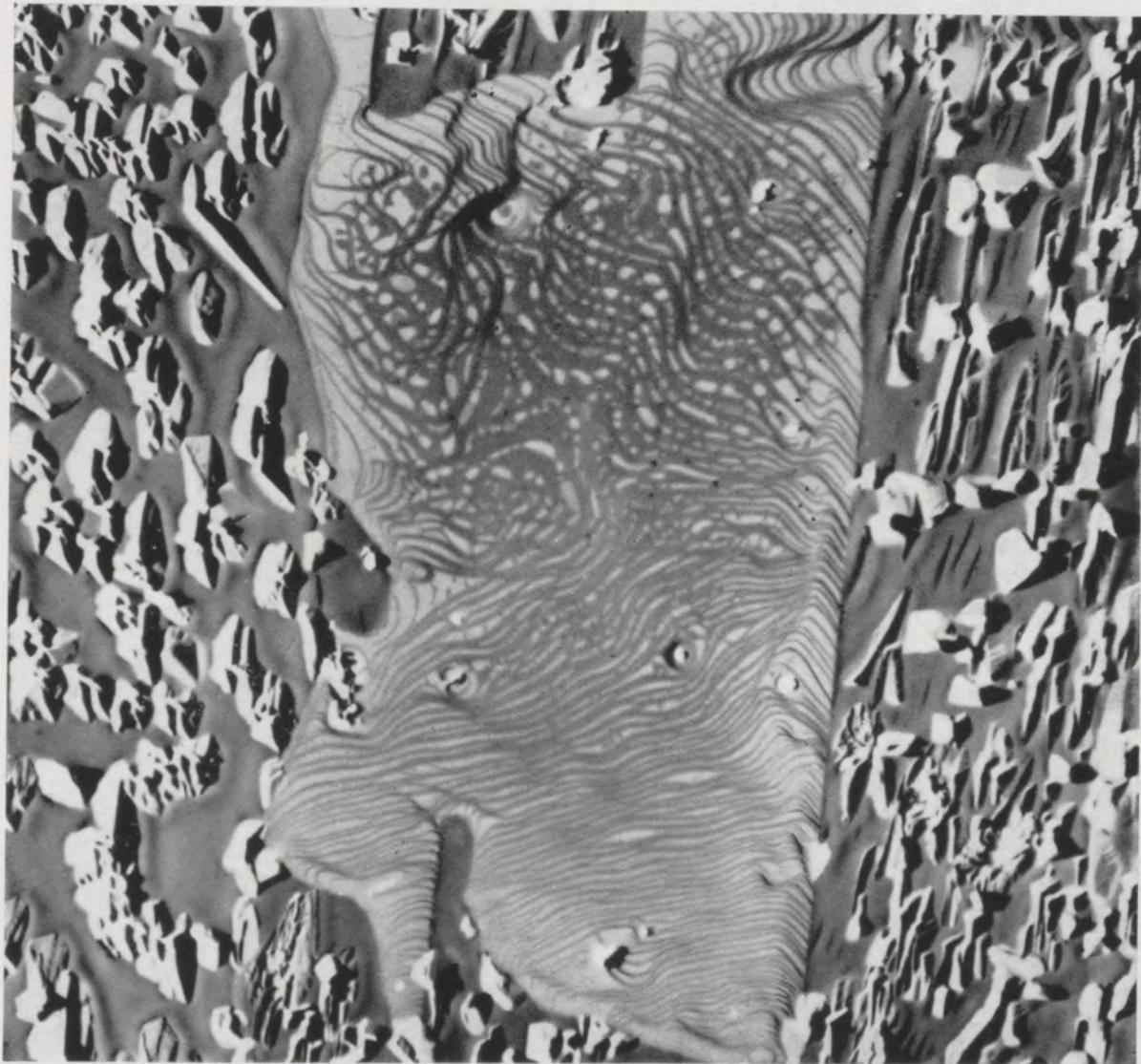


Abb. 13
Oxydbildung auf γ -Eisen (940 °C). Beschuß mit Luft-Ionen. Vergr.: 1800x

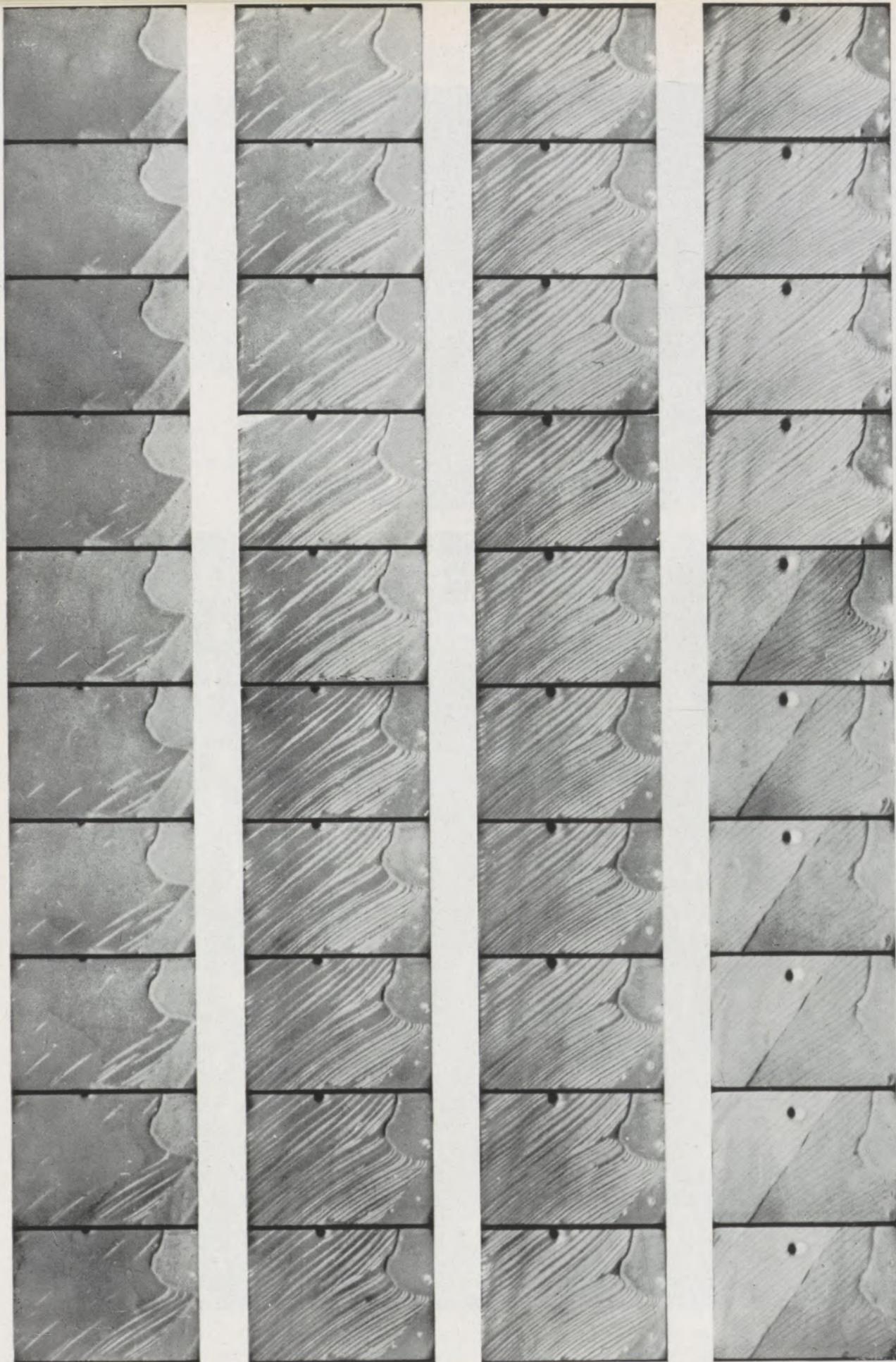


Abb. 14

Oxydbildung auf γ -Eisen und (rechte Reihe) Verschwinden der Oxyde durch $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung. Beschuß mit Luft-Ionen.
Vergr.: 980x

Oxydbildung auf Eisen

Bei Beschuß einer Eisenoberfläche mit Argon-Ionen ist außer der bekannten Umwandlung vom α - in das γ -Gebiet oder umgekehrt nichts weiteres zu beobachten. Gibt man jedoch zum Entladungsgas Sauerstoff hinzu, so bilden sich gleichzeitig mit der Umwandlung in die γ -Phase unter den gegebenen Bedingungen Oxydbestandteile. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxyde steigt mit der Sauerstoffkonzentration im Entladungsgas.

Die Abb. 5, 12 und 13 sind Beispiele für das Oxydwachstum auf γ -Eisen. Bei geringer Sauerstoffzugabe (5–10 %) bilden sich viele kleinere Oxyde (Abb. 12), die meist pyramidenförmig aus der Oberfläche herauswachsen. Bei Beschuß mit Luft-Ionen (21 % Sauerstoff) bilden sich größere, schuppenförmige oxydische Bestandteile aus (Abb. 5 und 13). Allen gemeinsam ist das orientierte Wachstum innerhalb eines Kornes. Liegen in einem Korn die für das Wachstum energetisch günstigen Gitterebenen nahezu parallel zur Probenoberfläche, so wird das ganze Korn stufenförmig mit Oxyd bedeckt (Abb. 5 und 13). Bei Beschuß mit reinem Sauerstoff werden auch auf α -Eisen Oxyde beobachtet.

Für die Oxydbildung auf γ -Eisen ist die unterschiedliche Löslichkeit für Sauerstoff im α - und γ -Gebiet verantwortlich. Aus früheren Arbeiten (9) ist bekannt, daß α -Eisen mehr Sauerstoff lösen kann als γ -Eisen. Im Emissions-Mikroskop wird bei Beschuß der Eisenoberfläche mit Luft-Ionen im α -Gebiet der angebotene Sauerstoff völlig gelöst, es treten daher keine Oxyde auf. Im γ -Gebiet jedoch wird die Löslichkeitsgrenze überschritten und es tritt Oxydbildung ein. Der Unterschied in der Löslichkeit zeigt sich daher am deutlichsten, wenn man im Mikroskop Eisen unter Luft-Ionenbeschuß durch Temperatursteigerung von der α - in die γ -Phase umwandelt oder umgekehrt. Im ersten Falle bilden sich die Oxyde, im zweiten Falle verschwinden sie. Diese Vorgänge sind beliebig oft wiederholbar. Es ist auch möglich, im γ -Gebiet die Oxyde durch Reduktion zum Verschwinden zu bringen. Dies erreicht man durch Verwendung eines geringen Wasserstoffzusatzes zu einem Edelgas. Bei unseren Versuchen verwendeten wir Argon mit Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) als Reduktionsmittel. Die Versuchsbedingungen, die im vorliegenden Fall zur Entstehung oder Rückbildung der Oxyde führen, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

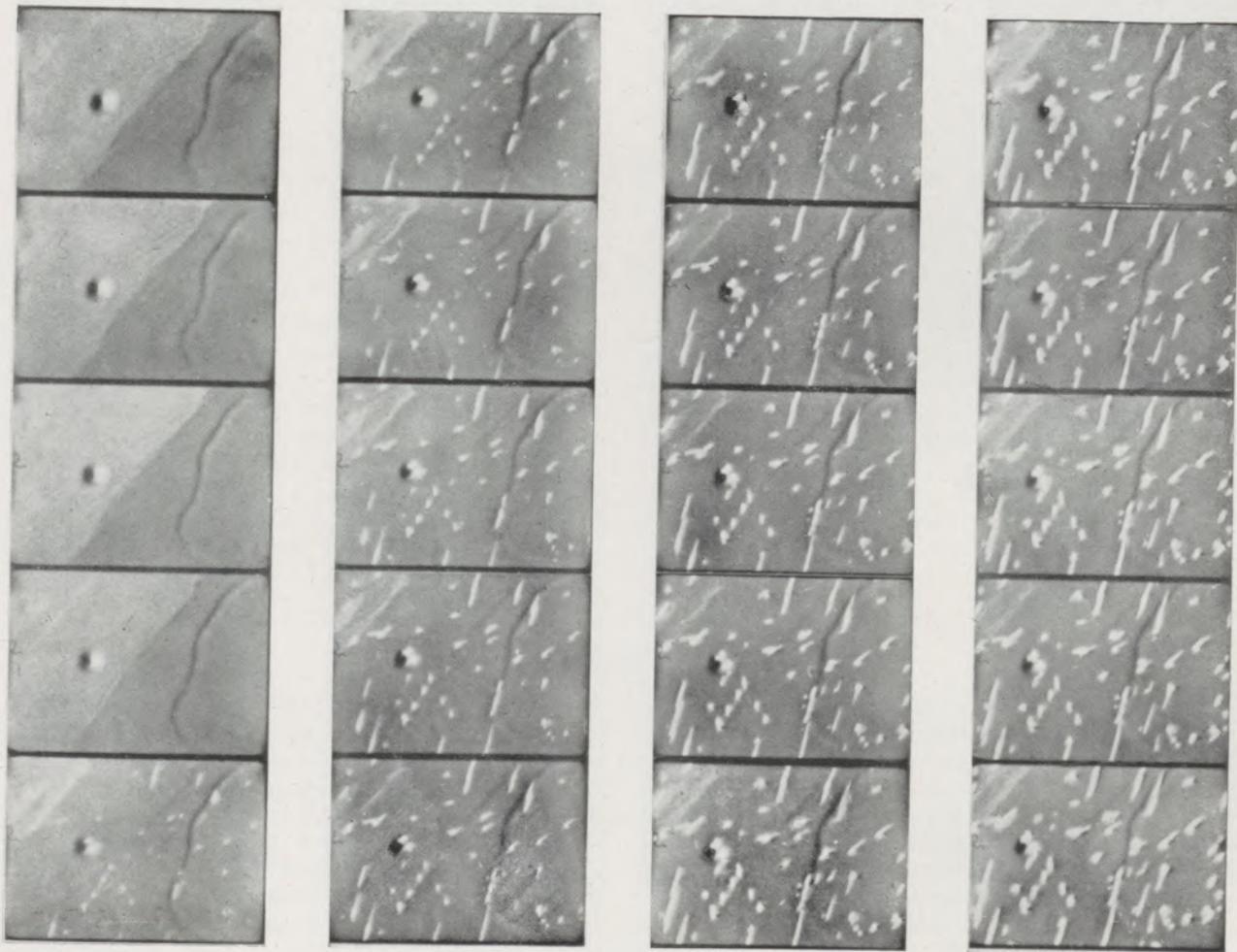


Abb. 15

Oxydbildung auf γ -Eisen bei der $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung unter Luft-Ionenbeschuß. Vergr.: 980x

Tabelle 2

Schema zur Entstehung und Rückbildung von Oxyden auf Eisen im Emissions-Mikroskop

A. Entstehung		B. Rückbildung	
Vorgang	Ionenart	Vorgang	Ionenart
1. Oxydation in α - und γ -Phase	α : O_2 γ : Luft	1. Reduktion in α - und γ -Phase	in α und γ ($Ar + C_xH_y$)
2. Umwandlung $\alpha \rightarrow \gamma$	Luft	2. Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$	Luft

Alle diese Vorgänge konnten im Emissions-Mikroskop mit der Vakuum-Filmkamera aufgenommen

werden. Abb. 14 zeigt in Bildabständen von je 1 Sekunde das Stufenwachstum des Oxyds auf einem Korn im γ -Eisen bei Luft-Ionenbeschuß. Im zweiten Teilbild sieht man unten in der Mitte den ersten Beginn der Oxydation, die sich, wie aus den folgenden Bildern ersichtlich, rasch über das ganze Korn ausbreitet. Es ist auch deutlich zu beobachten, daß das Oxydwachstum bevorzugt im Innern des Kornes und nicht an der Korngrenze beginnt. Die letzten Teilbilder zeigen die Umwandlung in die α -Phase, ebenfalls unter Luft-Ionenbeschuß, und das damit sehr rasche Verschwinden der Oxyde. Die α -Phase ist an der Bildung der neuen Korngrenze, die sich schräg durch die Bildmitte zieht, zu erkennen. Die Kontur der γ -Korngrenze rechts im Bild bleibt noch einige Zeit erhalten.

Als nächster Vorgang ist die Rückumwandlung in das γ -Gebiet gezeigt (Abb. 15), und zwar an derselben Objektstelle. Da ebenfalls Luft-Ionen eingeschossen wurden, treten sofort nach der $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung, die im vierten Teilbild sichtbar ist,

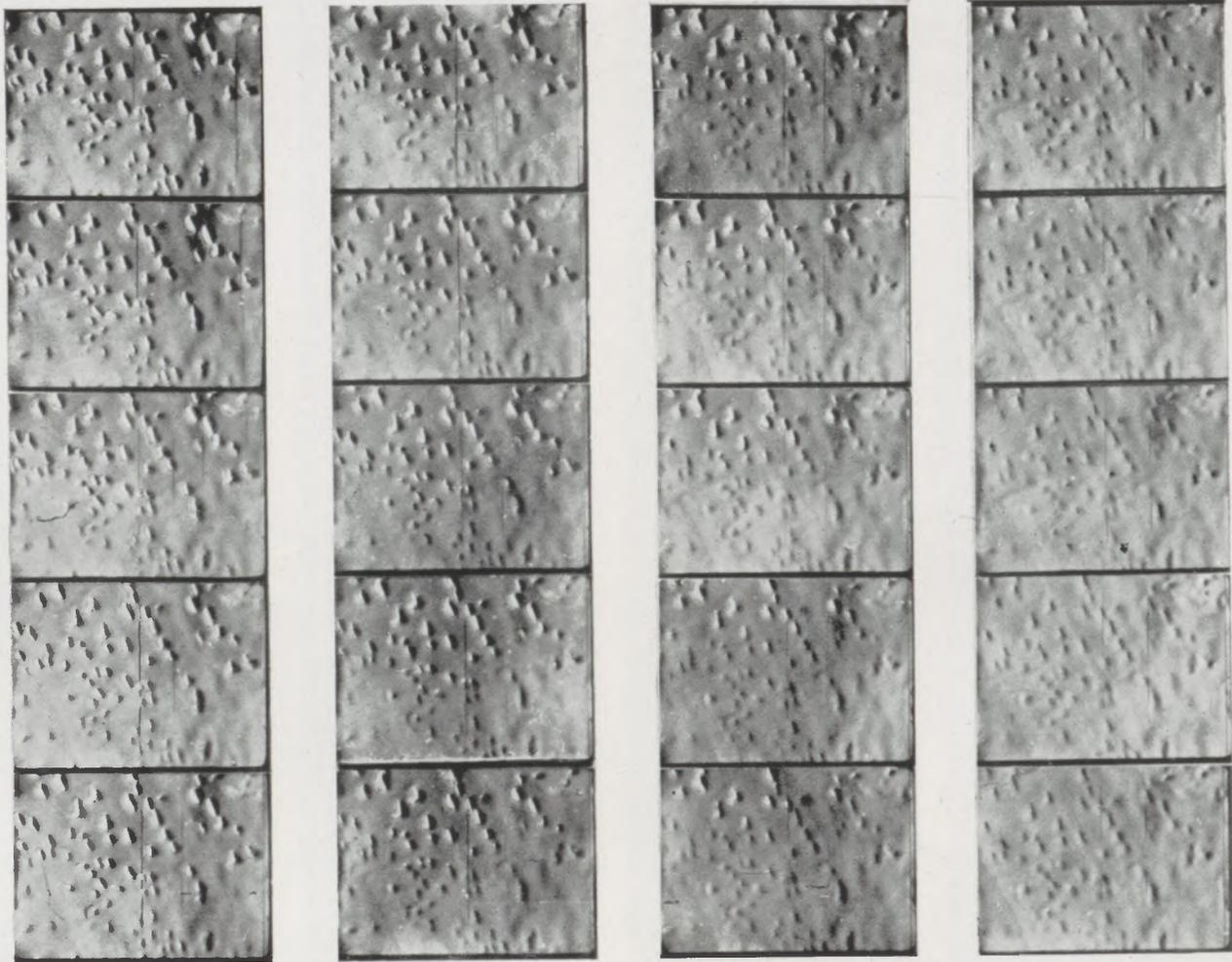


Abb. 16

Reduktion der Oxyde auf γ -Eisen durch Beschuß mit ($Ar + C_xH_y$)-Ionen. Vergr.: 980x

wieder die hellen Oxyde auf. Sie wachsen in diesem Beispiel schuppen- und pyramidenförmig aus der Eisenoberfläche heraus. Die Kornverteilung ist nach der zweimaligen Umwandlung des Eisens natürlich eine andere als in Abb. 14, daher ist auch die Erscheinungsform der Oxyde andersartig.

Die Reduktion der Oxyde in der γ -Phase zeigen die Teilbilder (Abstand von Bild zu Bild 2 Sekunden) der Abbildung 16. Als Reduktionsmittel dienten ($\text{Ar} + \text{C}_x\text{H}_y$)-Ionen. Der Ionenstrahl wurde so auf das Objekt gerichtet, daß die Oxyde von unten her

reduziert wurden. Die Probertemperatur betrug etwa 950°C . An Stelle der Oxyde bleiben auf der Objekt-oberfläche kleine Erhebungen zurück. Diese bestehen aus den Eisenpartikeln, die für den Aufbau der Oxyde aus dem Grundmaterial herausdiffundiert sind, sie verschwinden im Verlauf einiger Minuten.

Diese Ausschnitte aus Filmstreifen vermitteln in eindrucksvoller Weise das lebendige Erscheinungsbild von Metalloberflächen bei hohen Temperaturen und gestatten, die Vorgänge im einzelnen zu analysieren und deren Geschwindigkeit zu bestimmen.

Zusammenfassung

Für die direkte Beobachtung von Metalloberflächen eignet sich die Elektronenauslösung durch Ionenbeschuß besonders wegen der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten. Durch die unterschiedliche Elektronenemission der einzelnen Phasen und Körner ist die Beobachtung von Umwandlungen und Ausscheidungen wesentlich erleichtert. Die Ionenätzung ermöglicht die Sichtbarmachung des Gefüges, falls die Phasenunterscheidung nicht ausreicht. Schließlich kann man durch Wahl des Entladungsgases die Probenoberfläche zur chemischen Reaktion bringen. Die Wirkungen der Ionen auf das Objekt sind dabei in weiten Grenzen variierbar.

Zur Registrierung von veränderlichen Vorgängen wurde eine Vakuum-Filmkamera für das Emissions-Mikroskop gebaut, bei der das Elektronenbild unmittelbar auf einen 16-mm-Schmalfilm belichtet wird.

Als Anwendungsbeispiel wird die bekannte $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung von Stahl (0,45 % C) gezeigt. An Hand der Filmbilder kann man den Verlauf der Umwandlung verfolgen. Zur Demonstration der Wirkung des Entladungsgases auf die Objekt-oberfläche dient die Oxydbildung auf γ -Eisen. Am Umwandlungspunkt (906°C) ist ein deutlicher Sprung in der Löslichkeit des Sauerstoffs im Eisen zu beobachten.

Summary

For direct observation of metallic surfaces the electronic emission by bombardment with ions is particularly suitable on account of the all around possibility of application. Due to the different emission of electrons, observation of transformations and segregations of the individual phases and grains is considerably facilitated. Etching by ions makes possible showing of the structure, should the distinction of phases not be sufficient. Finally it is possible to make the surface of the test piece enter in a chemical reaction by the proper selection of the discharge gas. The effect of the ions on the object can be varied within wide limits.

A vacuum cinematographic camera for the emission microscope was constructed for registering changeable processes; the electron picture is recorded directly on a 16 mm narrow film. The well known $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation of steel (0,45 % C) is demonstrated as a sample of application. By means of these film photographs the course of the transformation can be followed up. The formation of oxides on γ -iron serves for demonstrating the effect of the discharge gas on the surface of the object. At the transformation point (906°C) a distinct sudden transition in the solubility of oxygen in iron can be observed.

Résumé

L'émission des électrons par le bombardement d'ions convient particulièrement pour l'observation directe des surfaces métalliques surtout à cause de nombreux champs d'application. L'observation des transformations et des séparations est sensiblement facilitée par l'émission d'électrons différente des phases et grains individuels. La corrosion par des ions rend visible la structure lorsque la destruction des phases ne suffit pas. Finalement on peut faire réagir chimiquement la surface des échantillons par le choix du gaz d'émission. L'effet des ions sur l'objet est alors variable dans des larges limites.

Afin d'enregistrer les processus variable on a construit un appareil photographique à vide pour le microscope d'émission où la représentation électronique est directement exposée sur un film de 16 mm. La transformation connue $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'acier est montrée comme exemple. A l'aide des films on peut poursuivre le cours de la transformation. La formation d'oxydes sur le fer γ démontre l'effet du gaz d'émission sur la surface de l'objet. Au point de transformation (à 906°C) s'observe une discontinuité distincte dans le solubilité de l'oxygène dans le fer.

Literaturverzeichnis

1. Möllenstedt, G., und H. Düker, *Optik* 10 (1953), S. 79.
2. Brüche, E., und H. Johannson, *Naturwiss.* 20 (1932), S. 49 und 353.
3. Boersch, H., *Zs. f. Techn. Physik* 23 (1942), S. 129.
4. Möllenstedt, G., und Mitarbeiter, *Optik* 10 (1953), S. 79. III. Intern. Conf. Elect. Micr. London 1954, S. 390. *Optik* 13 (1956), S. 380. *Radex-Rundschau*, H. 4/5 (1956), S. 153. *Rev. Univ. Mines*, 9e Ser. 12 (1956), S. 415. IV. Intern. Kongr. Elekt. Mikr. Berlin 1958, Springer-Verlag 1960, S. 208.
5. Möllenstedt, G., und H. Düker, IV. Intern. Kongr. Elekt. Mikr. Berlin 1958, Springer-Verlag 1960, S. 212.
6. Düker, H., *Schweizer Arch.* 26 (1960), S. 199, *Zs. f. Metallk.* 51 (1960), S. 314.
7. Düker, H., *Zs. f. Metallk.* 51 (1960), S. 377.
8. Gaukler, K. H., *Zs. f. Metallk.* 51 (1960), S. 463.
9. Hansen, M., *Constitution of binary Alloys* (1958), S. 685.

Neues von der elektronenmikroskopischen Bildmessung

Von K. H u b e n y, Graz

(Bemerkungen über die physikalischen Grundlagen der Stereobildmessung mit dem Lichtmikroskop, die geometrischen Grundlagen der Auswertung von Stereogrammen des Elektronenmikroskops, das Orientierungsproblem der elektronenmikroskopischen Stereobildmessung.)

(Comments regarding the fundamental physical principles of stereometry with a light microscope; geometrical principles of the evaluation of stereoscopic pictures of the electron-microscope; the problem of orientation of the stereometry of pictures taken with the electron-microscope.)

(Remarques sur les bases physiques de la stéréophotogrammétrie à l'aide du microscope ordinaire; les bases géométriques de l'interprétation des stéréogrammes du microscope électronique; le problème de l'orientation du mesurage stéréoscopique par microscope électronique.)

Im Vorjahre hatte ich Gelegenheit, im Rahmen des Metallkundekolloquiums über die Probleme der Stereobildmessung mit dem Licht- und dem Elektronenmikroskop zu sprechen. Ich habe damals gezeigt, daß für das Entstehen eines Raumeindrucks bei der Betrachtung und natürlich auch bei einer allfälligen Ausmessung von Mikrostereogrammen Grenzen gezogen sind, die ähnlich dem linearen Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge der abbildenden Strahlen bestimmt werden. Beim Lichtmikroskop darf man sich keinen allzu großen Erwartungen hingeben. Wie sich leicht zeigen läßt, ist die stereoskopische Ausmessung nur bis zu Vergrößerungen um 10^2 möglich. Darüber hinaus nähert sich der Bereich der brauchbaren Scharfabbildung sehr rasch dem gerade noch räumlich erkennbaren Entfernungsunterschied in Richtung der Aufnahmeachse, so daß beim Ansteigen der Vergrößerung der Raumeindruck immer mehr nachläßt und schließlich ganz verschwindet. Beim Elektronenmikroskop liegen die Verhältnisse insoweit wesentlich günstiger, als Wellenlängen in Erscheinung treten, die um etliche Zehnerpotenzen kleiner sind als die des sichtbaren Lichtes; stereoskopischen Aufnahmen ist dadurch praktisch überhaupt keine Grenze gezogen. Im Folgenden möchte ich nun zunächst noch etwas auf meine Ausführungen vom Vorjahre zurückgreifen — im Interesse einer abgerundeten Darstellung scheint dies wünschenswert — um in weiterer Folge über die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen über die Möglichkeiten der stereoskopischen Ausmessung von elektronenmikroskopischen Stereogrammen zu berichten.

Ihrer geometrischen Natur nach ist die elektronenmikroskopische Abbildung in weitgehender Annäherung eine Parallelprojektion. Man kann sich leicht davon überzeugen. Die parallelen Kanten würfelförmiger Kristalle, zum Beispiel von Magnesiumoxyd, erscheinen in der Abbildung wieder als parallele Gerade, oder korrekter ausgedrückt, eine allfällige Abweichung von der Parallelität liegt unter der spezifischen Meßgenauigkeit. Stereoskopische Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop können daher nicht, wie es etwa bei der gewöhnlichen Stereoaufnahme oder beim sogenannten Normalfall der Bildmessung der Fall ist, mit parallelen Aufnahmerichtungen von zwei räumlich verschiedenen Standpunkten aus gewonnen werden, da zwei Parallelprojektionen eines Objektes mit

parallelen Projektionsrichtungen und Bildebenen identische Abbildungen ergeben, also keinen Raumeindruck vermitteln können. Man greift daher auf Aufnahmen mit konvergierenden Aufnahmerichtungen zurück (etwa dem Konvergenzfall der Luftbildmessung entsprechend) und erhält so zwei verschiedene Parallelprojektionen, deren stereoskopische Betrachtung einen — allerdings verzerrten — räumlichen Eindruck vermittelt; die eben erwähnten Gegebenheiten sind in den nebenstehenden Abbildungen skizziert. Die Abb. 1 stellt schematisch den Aufnahmevorgang unter Weglassung der Vergrößerung dar, wobei die tatsächlichen Verhältnisse beim Elektronenmikroskop allerdings so liegen, daß Projektionsrichtung und Bildebene fest bleiben, das Objekt hingegen zwischen den Aufnahmen um den Winkel γ gekippt wird. Zur geometrischen Betrachtung denkt man sich — diese Vorstellung liegt der Abbildung zugrunde — bei ruhendem Objekt die Projektionsrichtung und mit ihr die Bildebene zwischen den beiden Teilaufnahmen um den Winkel γ gekippt. Werden von den beiden Negativen Diapositive hergestellt, diese in eine Ebene ausgebreitet und unter dem Stereoskop betrachtet, so entsteht, wie es in der Abb. 2 angedeutet ist, ein räumlicher Eindruck, der wohl die Tiefenfolge richtig wiedergibt, jedoch zufolge der Betrachtung in divergierenden Strahlenbündeln einen verzerrten Raumeindruck vermittelt.

Aus zwei verschiedenen Parallelprojektionen eines Objektes kann dieses immer rekonstruiert werden. Nimmt man in den beiden Bildebenen einer elektro-

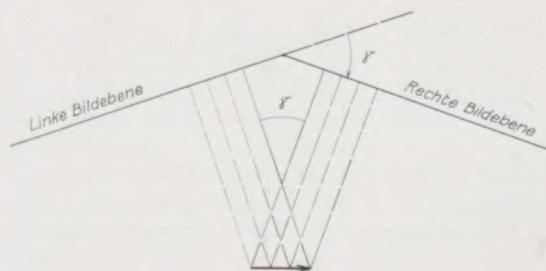


Abb. 1

Schema einer elektronenmikroskopischen Stereoaufnahme

nenmikroskopischen Stereoaufnahme nach den Abb. 3a und 3b die Bildkoordinatensysteme x_L, z_L und x_R, z_R an und weiter ein Raumkoordinatensystem x, y, z , dessen Orientierung ebenfalls den Abb. 3a, 3b zu entnehmen ist, so ergeben sich zwischen den Bild- und Raumkoordinaten eines Punktes P die leicht ableitbaren Zusammenhänge

$$x = \frac{1}{2 \cos \frac{\gamma}{2}} (x_R - x_L), \quad y = \frac{1}{2 \sin \frac{\gamma}{2}} (x_R + x_L),$$

$$z = z_L = z_R. \quad [1]$$

Aus diesen Formeln geht hervor, daß Punkte, für die die Differenz der Bildabszissen $x_R - x_L$ constant

beziehen; wünscht man tatsächliche Dimensionen des Objektes zu ermitteln, so sind die aus [1] hervorgehenden Raumkoordinaten x, y, z mit n^{-1} zu multiplizieren.

Aus den Formeln [1] entnimmt man ferner, daß ein gleichbleibender Zuschlag zu z_L, z_R , ebenso auch ein Zuschlag zu x_L, x_R wohl das Objekt in den Richtungen x, y, z verschiebt, nicht aber seine geometrische Form beeinflusst. Da die Lage des aufgenommenen Objektes in Bezug auf das Koordinatensystem x, y, z nie von Interesse ist, sondern die Aufgabe der Rekonstruktion desselben aus den Bildern immer vollständig gelöst ist, wenn allein seine geometrische Form angegeben werden kann, dürfen die Bildkoordinatensysteme x_L, z_L und x_R, z_R in den Bildebenen parallel zur x -Richtung jedes für sich und in der z -Richtung gemeinsam um beliebige Beträge

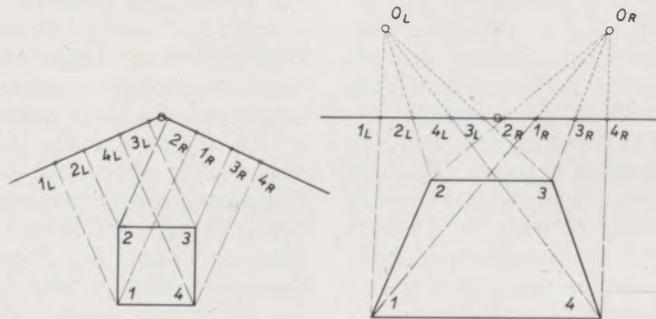


Abb. 2

Die bei der Betrachtung eines elektronenmikroskopischen Stereobildpaares entstehende Verzerrung

ist, in Ebenen $x = \text{constant}$ liegen; ebenso folgt daraus, daß alle Punkte, für die die Summe $x_R + x_L$ gleich bleibt, in Ebenen $y = \text{constant}$ liegen. Diese auch aus den Abb. 3 direkt abzulesenden Beziehungen sind für die Konstruktion von Auswertegeräten wichtig, da sie Schnitte des Objektes parallel zur yz - und xz -Ebene definieren. In den Formeln [1] ist, wie auch in den vorangegangenen Abbildungen, der Vergrößerungsvorgang selbst weggelassen worden, so daß sich die Formeln [1] auf das n -fach vergrößerte Ob-

verschoben werden. Diesen Umstand kann man sich zunutze machen, indem man beide Bilder in eine gemeinsame Ebene legt und in dieser ein einziges (gemeinsames) Koordinatensystem annimmt. Bezeichnet man nach Abb. 4 die auf die Abbildung eines Punktes in der linken Bildebene bezogenen Koordinaten mit x_L, z_L , die auf die Abbildung in der rechten Bildebene bezogenen Koordinaten mit x_R, z_R ($z_R = z_L$), so gehen, da nunmehr der Zählssinn der linken Bild-

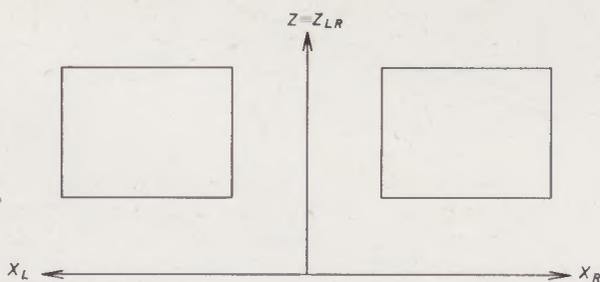


Abb. 3a

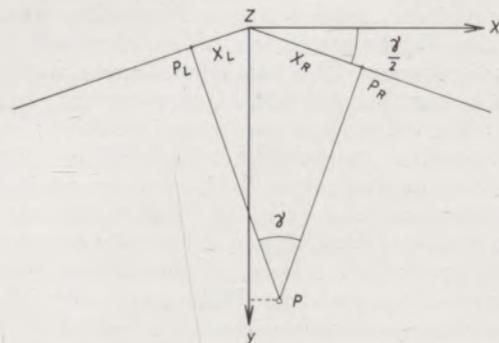


Abb. 3b

abszisse umgekehrt wird, die Formeln [1] über in die Ausdrücke

$$x = \frac{1}{2 \cos \frac{\gamma}{2}} (x_R - x_L), \quad y = \frac{1}{2 \sin \frac{\gamma}{2}} (x_R + x_L),$$

$$z = z_L = z_R, \quad [2]$$

mit denen allerdings eine — wie früher gezeigt wurde, bedeutungslose — Verschiebung des Objektes eintritt.

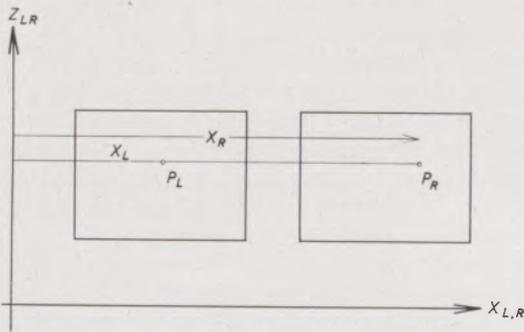


Abb. 4

Die in den Formelsystemen [1] und [2] vorkommenden Bildkoordinaten kann man in einfachster Weise den beiden Teilbildern durch direkte Messung (siehe z. B. Abb. 4) entnehmen; eine wesentliche Verfeinerung der Messung tritt ein, wenn man sich hierbei des stereoskopischen Meßprinzips bedient. Man betrachtet dabei die beiden in einer Ebene ausgebreiteten Teilbilder durch ein Stereoskop und ordnet knapp über jedem Bild je eine materielle Marke an (Punkt oder Kreisring auf der Unterseite eines Glasplättchens), wobei in der x-Richtung jede der beiden Marken für sich allein, in der z-Richtung beide Marken gemeinsam verschoben werden können. Stellt man nun die linke Marke auf den linken Bildpunkt P_L eines Raumpunktes P , die rechte Marke auf dessen rechten Bildpunkt P_R , so verschmelzen bei der stereoskopischen Betrachtung beide Marken zu einer einzigen, räumlich gesehenen Marke, die auf den gleichfalls im Raume wahrgenommenen Punkt P aufzusitzen scheint. Durch entsprechende Verschiebungen der beiden Marken kann man dieser im Raum schwebend wahrgenommenen Marke („wandernde Marke“) jede beliebige räumliche Lage erteilen und so jeden Punkt des unter dem Stereoskop räumlich wahrgenommenen Objektes einstellen; die hierzu in der x- und z-Richtung notwendigen Bewegungen der beiden Marken ergeben, von einem beliebig wählbaren Ursprung gezählt, die zum Beispiel in den Formeln [2] einzuführenden Bildkoordinaten. Die früher erwähnte, bei der stereoskopischen Betrachtung notwendigerweise eintretende und subjektiv wahrnehmbare räumliche Verzerrung ist hierbei ohne Belang, da durch den er-

wähnten Vorgang nicht das subjektiv wahrgenommene Raumgebilde ausgemessen wird, sondern die stereoskopische Betrachtung nur ein Hilfsmittel zur Messung der Bildkoordinaten darstellt.

Man wird sich die Frage vorlegen, warum man den Umweg über die stereoskopische Betrachtung und Ausmessung wählt und die Bildkoordinaten nicht direkt den nebeneinander gelegten Teilbildern entnimmt. Sieht man von der großen Bedeutung des räumlichen Überblickes über das Objekt durch die stereoskopische Betrachtung ab, so gibt es hierfür noch zwei wesentliche Gründe. Die räumliche Ausmessung führt nämlich zwangsläufig dazu, daß nur konjugierte Bildpunkte P_{IL} und P_{IR} eines Raumpunktes P_i eingestellt werden können, das heißt es wird die bei der einäugigen Ausmessung notwendige Punktidentifizierung (Aufsuchen des konjugierten Bildpunktes im zweiten Teilbild zu einem im ersten Teilbild gegebenen Bildpunkt) gleichsam automatisch vollzogen, wodurch Fehlmessungen bei Irrtümern in der Punktidentifizierung sicher vermieden werden. Der zweite Grund ist die höhere Meßgenauigkeit, die der binokularen Messung gegenüber der monokularen Messung charakteristisch ist.

Mit den bisherigen Ausführungen liegen die grundlegenden theoretischen Gegebenheiten der stereoskopischen Ausmessung elektronenmikroskopischer Raumbilder fest und es bietet auch keinerlei Schwierigkeiten, einfache Meßgeräte zur punktweisen räumlichen Ausmessung, ja sogar zur Gewinnung von Schnitten des Objektes zu konstruieren. Soweit habe ich im Vorjahr über die Möglichkeiten der Ausmessung elektronenmikroskopischer Stereobildpaare referiert.

Jeder theoretischen Erkenntnis — und ist diese noch so überzeugend — soll und muß die praktische Überprüfung folgen. Ich habe diese, unterstützt von meinem wissenschaftlichen Mitarbeiter Dipl.-Ing. Ettl, natürlich vorgenommen, und zwar so, daß ein seiner geometrischen Form nach bekanntes Objekt, es handelte sich um die streng würfelförmigen Kristalle von Magnesiumoxyd, der Ausmessung unterzogen wurde. Der Vorschlag zur Überprüfung mit bekannten Strukturen stammt vom Leiter des Institutes für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz, Dr. Grasenick: er wurde von mir selbstverständlich gerne aufgegriffen — und er führte zu einem deprimierenden Ergebnis: Die rechten Winkel innerhalb der Würfelflächen ergaben sich in etwa halber bzw. einhalbmaliger Größe!

Ich muß dazu erwähnen, daß die beiden Teilbilder zur Entnahme der Bildkoordinaten nach der elektronenmikroskopischen Abbildung orientiert wurden und ebenso wurde auch der Konvergenzwinkel der Angabe des Mikroskopes gemäß übernommen. Das erwähnte Fehlergebnis — anderen Stellen soll es ähnlich ergangen sein — war der Anlaß, den Vorgang der Auswertung theoretisch gründlich zu untersuchen. In aller Kürze sei nunmehr darüber berichtet.

Die Abb. 1, die Grundlage der Formelentwicklungen, stellt ein nur unzureichendes Modell der elektronenmikroskopischen Abbildung dar. Läßt man auch

weiterhin den Vergrößerungsvorgang weg, so muß man sich, um zu einer treffenderen Vorstellung zu gelangen, die abbildenden Strahlen als Schraubenlinien um eine Zentrallinie denken. Dadurch entsteht ein Bild, welches der ursprünglich angenommenen Parallelprojektion wohl kongruent, aber gegen diese verdreht ist. Die Herstellung von Stereoaufnahmen erfordert überdies vielfach Korrekturen der Scharfeinstellung, mit welcher offenbar auch eine geringfügige Änderung der Vergrößerung und damit auch der Verdrehung verbunden ist. Da das Ausmaß der entstehenden Verdrehungen wohl nicht hinreichend streng bekannt ist, hat man in einem elektronenmikroskopischen Stereobildpaar in der Regel zwei Parallelprojektionen mit etwas unterschiedlichem Maßstab vor sich, deren Orientierung etwa in der gemeinsamen Ebene der Abb. 4 nur genähert bekannt ist.

Sind nun die beiden Parallelprojektionen in der gemeinsamen Koordinatenebene richtig orientiert und weisen sie keinerlei Maßstabdifferenz auf, so muß für alle Paare von Bildpunkten die Bedingung

$$z_{iL} = z_{iR} \quad [3]$$

gelten, das heißt die in der z-Richtung möglichen Parallaxen (Vertikalparallaxen) $p_{iz} = z_{iL} - z_{iR}$ müssen verschwinden. Ist diese Voraussetzung erfüllt und erteilt man den beiden Bildebenen den Konvergenzwinkel der Aufnahme als Schnittwinkel, so schneiden sich die in konjugierten Bildpunkten P_{iL} und P_{iR} errichteten Senkrechten jeweils in einem Raumpunkt P_i ; die Gesamtheit dieser Schnittpunkte bildet eine Fläche, die der Oberfläche des n-fach vergrößerten Objektes entspricht (Modell des Objektes).

Um die Bedingung [3] zu erfüllen, können die beiden Punktgruppen P_{iL} und P_{iR} des linken und des rechten Bildes in ihren Ebenen verschoben (Verschiebungen dx_L, dz_L, dx_R, dz_R), verdreht (Verdrehungen α_L und α_R) und gestreckt beziehungsweise gestaucht werden (Maßstabsänderungen m_L und m_R). Von diesen insgesamt 8 Unbekannten können von vorneherein die beiden Verschiebungen dx_L und dx_R sowie eine der Verschiebungen dz_L oder dz_R ausgeschieden werden, da diese nur Verschiebungen des Modells im Raum, jedoch keine Änderung von dessen Form und Größe hervorrufen. Ebenso kann eine der beiden Maßstabsänderungen m_L, m_R gleich eins gesetzt werden, wodurch bewirkt wird, daß dem Modell der Maßstab des unveränderten Teilbildes erteilt wird; es verbleiben also vier Unbekannte, die man etwa in der Zusammensetzung α_L, dz_R, m_R und α_R auswählen kann. Da die in einem Punktpaar beobachtete Vertikalparallaxe nach

$$p_{iz} = p_i(\alpha_L, dz_R, m_R, \alpha_R) \quad [4]$$

eine Funktion der vier Orientierungsunbekannten ist, muß die Gleichung [4] — ihre Form läßt sich mit elementaren Mitteln angeben — viermal, das heißt für vier Punkte, in denen die Vertikalparallaxen verschwinden müssen, aufgestellt werden, woraus sich ein System von vier Gleichungen zur Bestimmung der

vier Unbekannten ergibt. Wie sich leicht zeigen läßt, kann dabei die Unbekannte dz_R von vorneherein eliminiert werden; die weitere Auflösung erfolgt in zwei Schritten (Bestimmung von α_L und α_R und hernach von m_R). Zur Verfeinerung der Orientierung können überschüssige Bestimmungsstücke, das heißt für weitere Punkte angesetzte Gleichungen [4] herangezogen werden. Nach der Bestimmung der Unbekannten kann die Orientierung der Teilbilder in einer gemeinsamen Ebene erfolgen, wobei die durch den Faktor m_R gegebene Maßstabskorrektur optisch herbeigeführt werden muß (9) (10) (11).

Die bis hierher geführte Orientierung läßt die räumliche Ausmessung nach den Formeln [1] und [2] zu, wenn der Konvergenzwinkel γ bekannt ist, wobei man richtiger allerdings sagen müßte, wenn dieser hinreichend genau bekannt ist. Aus den eben erwähnten Formeln ergibt sich nämlich, daß eine nur kleine Abweichung des Konvergenzwinkels von seinem Sollwert bei den in der Größenordnung von einigen Graden liegenden Beträgen desselben beträchtliche Deformationen des Modells in der y-Richtung und in einem geringen Ausmaß auch in der x-Richtung hervorruft (affine Verzerrung des Modells). Hier scheint nun eine grundlegende Schwierigkeit der elektronenmikroskopischen Stereobildmessung zu liegen. Der Konvergenzwinkel dürfte nicht hinreichend genau meßbar sein, so daß nur Näherungswerte desselben zur Verfügung stehen, durch deren Schwankungen bei einer Wiederholung des Aufnahme- und Auswertevorganges für ein und dasselbe Objekt erhebliche Abweichungen zwischen den Ergebnissen entstehen.

Nach dem leicht zu vollziehenden ersten Schritt der Orientierung der Teilbilder bleibt also ein zweiter Schritt zu tun, der zur Kenntnis eines hinreichend strengen Wertes für den Konvergenzwinkel führen soll. Es muß nun festgehalten werden, daß die Orientierung der beiden Teilbilder in den Bildebenen vom Konvergenzwinkel völlig unabhängig ist. Hat man die Orientierung der Teilbilder vollzogen, so ist wohl für jedes Paar von konjugierten Bildpunkten die notwendige Bedingung $z_{iL} = z_{iR}$ erfüllt und auch eine störungsfreie stereoskopische Betrachtung mit einem optimalen Raumeindruck möglich; für beliebig angenommene Konvergenzwinkel γ schneiden sich konjugierte Strahlen jedoch immer und es entsteht daher für eine Folge von Konvergenzwinkeln eine Folge von Modellen, die untereinander und mit der tatsächlichen Form des Objektes in affiner Beziehung stehen.

Wie erwähnt, scheint hier eine der grundsätzlichen Schwierigkeiten der elektronenmikroskopischen Bildmessung zu liegen und dürften verschiedene Fehlergebnisse wohl darauf zurückzuführen sein. Erst dann, wenn man den Konvergenzwinkel hinreichend scharf ermitteln und nach vollzogener Orientierung in die Rechnung einführen kann, ist die Auswertung nach den Formeln [1] und [2] möglich.

Es gibt nun einen Weg, der unabhängig von der Angabe des Mikroskops zur Kenntnis eines hinreichend scharfen Wertes für den Konvergenzwinkel

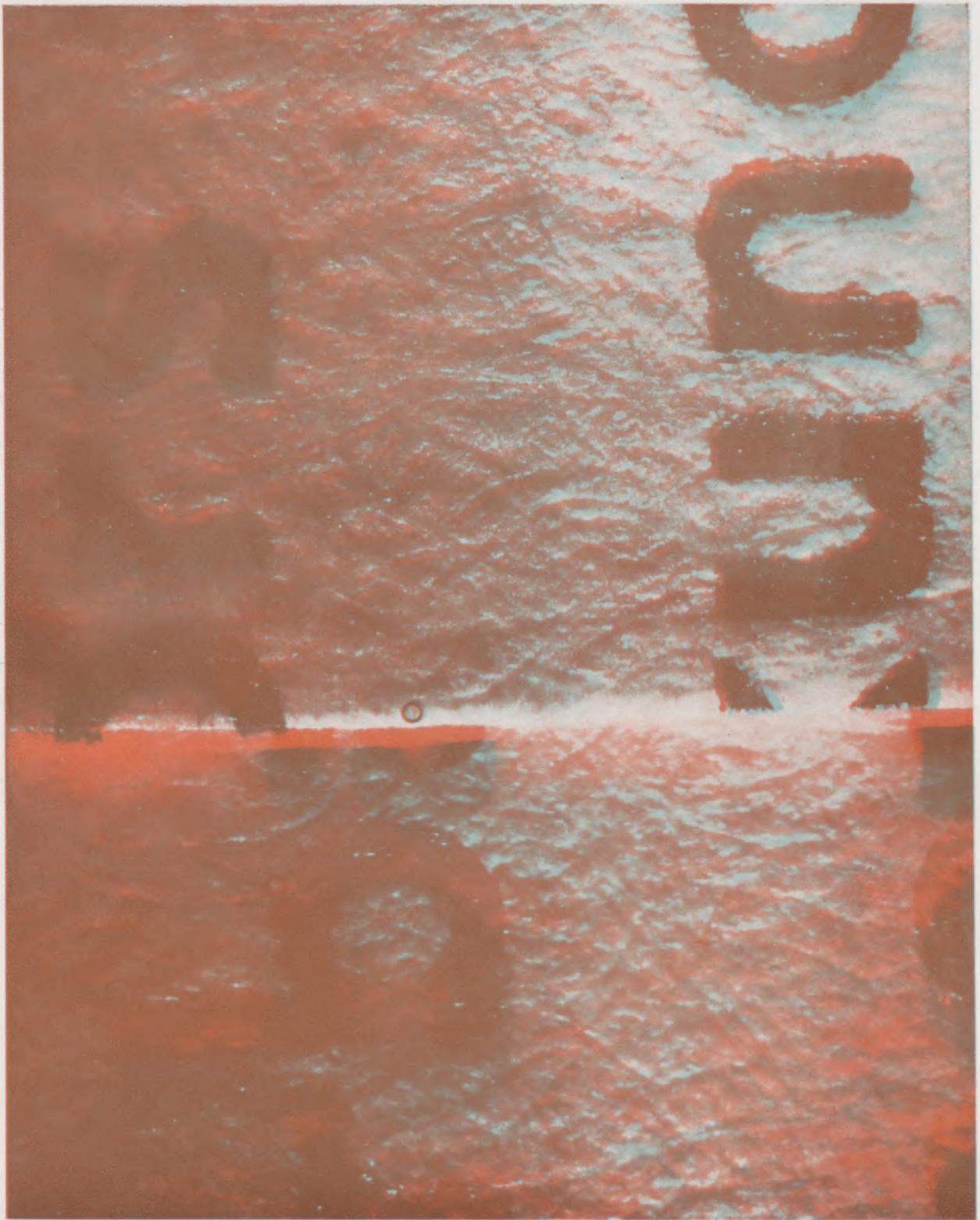


Abb. 5 (seitlich betrachten)

Lichtmikroskopische Stereoaufnahme der Oberflächen zweier aufeinander liegender Papiere; der räumliche Abstand zwischen den Kreisen entspricht der Papierdicke (Aufnahme aus dem I. Geodät. Institut der Technischen Hochschule Graz)

führen kann. Bildet man nämlich eine in ihren Streckenverhältnissen bekannte Struktur mit ab — bei den Versuchen in meinem Institut wurden Kristalle von Magnesiumoxyd benützt — so kann man

bekannte Streckenverhältnisse als Funktionen des Konvergenzwinkels ausdrücken und den letzteren hieraus berechnen; dies ist wohl der einzige zum Ziel führende Vorgang, solange man den Konvergenzwinkel



Abb. 6

Elektronenmikroskopische Stereoaufnahme von Magnesiumoxyd vor der durchgeführten Orientierung; man beachte die besonders rechts oben auftretenden Vertikalparallaxen, die die stereoskopische Betrachtung erheblich stören (Aufnahme aus dem Institut für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule in Graz)

kel instrumentell nicht hinreichend scharf ermitteln kann.

Der eine der beiden beigefügten Anaglyphendrucke (Abb. 6) möge die vorangegangenen Ausführungen belegen. Die beiden Teilbilder — ein Stereobildpaar von Kristallen von Magnesiumoxyd — wurden zunächst in der durch das Mikroskop gegebenen Orientierung ausgemessen, hernach wurde aus dem größeren Würfel der Konvergenzwinkel ermittelt, mit dem anschließend die Winkel in dem oberen, kleineren Würfel berechnet wurden. Gegenüber den Sollwerten, also den rechten Winkeln, ergaben sich hiebei beträchtliche Abweichungen im Ausmaß von etlichen Graden. Wird dieses Bildpaar nach dem angedeuteten Verfahren orientiert — es ergeben sich dabei ziemlich starke Verdrehungen der beiden Bilder, und zwar ungefähr je 26° — so erhält man Abweichungen vom rechten Winkel im Ausmaß von 2 bis 3° , also wesentlich bessere Ergebnisse.

Es muß nun betont werden, daß das angeführte Beispiel eigentlich recht ungünstige Voraussetzungen für eine Auswertung bietet, da das Bildpaar mit einem relativ kleinen Konvergenzwinkel (etwa 3°) aufgenommen wurde. Größere Konvergenzwinkel liefern wesentlich bessere Ergebnisse; mit einfachen Mitteln konnte die Auswertung so geführt werden, daß ein Raumwinkel mit einer Unsicherheit von $\pm 1^\circ$ erhalten wurde.

Das zweite der beigefügten Anaglyphenbilder (Abb. 5) gibt eine lichtmikroskopische Stereoaufnahme wieder, für die als räumliche Dimension die Papierdicke gewählt wurde; die Vergrößerung im Original wurde mit $n = 25$ gewählt. Man beachte den großen Tiefenunterschied zwischen den eingezeichneten Kreisringen, der durch die Dicke des Papiers ($d = 0,09$ mm) hervorgerufen wird. Die Aufnahme entstand mit einem eigens für diesen Zweck an der Technischen Hochschule Graz entwickelten Aufnahmegerät.

Zusammenfassung

Die Grundsätze der Raumbildmessung lassen sich auch auf Stereoaufnahmen mit dem Licht- und Elektronenmikroskop übertragen. Es gibt bei stereoskopischen Aufnahmen für Meßzwecke eine von der Wellenlänge abhängige Grenze der Vergrößerung, die bei lichtmikroskopischen Aufnahmen relativ niedrig ($n = 50 - 100$), bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen jedoch in der Größenordnung der damit möglichen Vergrößerungen liegt.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme ist in weitgehender Annäherung als Parallelprojektion zu

betrachten; Stereoaufnahmen sind mit gegeneinander geneigten Aufnahmerichtungen möglich.

Die Formeln für die räumliche Rekonstruktion eines Objektes aus einem elektronenmikroskopischen Stereobildpaar werden mitgeteilt; ferner wird das hierbei auftretende Orientierungsproblem formuliert, seine Lösung angedeutet und weiter wird auf die Bestimmung des Konvergenzwinkels der beiden Aufnahmen eingegangen.

Summary

The principles of stereometry can also be applied to pictures, taken with the light and electron-microscope. There is a limit for the enlargement of stereoscopic pictures for measuring purposes, depending upon the wave length, which is comparatively low for pictures with the light microscope ($n = 50 - 100$), which however in the case of pictures with the electron-microscope ranges in the category of the enlargement possible with same.

The picture taken with the electron-microscope may be considered with close approximation as a parallel projection; stereophotographs are possible by taking two shots in directions inclined towards each other. Formula for the special reconstruction of an object from a couple of stereophotographs are given; furthermore, the problem of orientation met in this connection is enunciated, its solution alluded to, and moreover the determination of the angle of convergence of the two photos is treated.

Résumé

Les bases de mesurage des images stéréoscopique se transmettent également sur des stéréographies à l'aide des microscopes ordinaires et électroniques. Dans les photos stéréoscopiques pour le but de mesurage il y a une limite du grossissement qui dépend de la longueur d'onde et qui est relativement basse ($n = 50-100$) en ce qui concerne les photos prises par le microscope ordinaire, mais qui se situe pour les photos prises par le microscope électronique dans l'ordre des grossissement possibles.

Les photos du microscope électronique doivent être considérées en approximation profonde comme projection parallèle; les stéréophotos peuvent être faites avec des directions de pose inclinées réciproquement. Les formules pour la reconstruction stéréoscopique d'un objet d'une paire d'image stéréoscopique faite par le microscope électronique sont indiquées; en outre on formule le problème d'orientation qui se pose à cette occasion et on discute la détermination de l'angle de convergence des deux photos.

Literaturverzeichnis

1. Hubeny, K., Beiträge zur Nah- und Mikrobildmessung, Photographische Korrespondenz, 85. Band, Nr. 7/8, S. 51—57, 1949.
2. Hubeny, K., Probleme und Leistungsfähigkeit der Nah- und Mikrobildmessung, Photographische Korrespondenz, 91. Band, Nr. 10, S. 161—164, 1955.
3. Hubeny, K., Photogrammetrische Aufnahmen mit geteilter Eintrittspupille, Photogrammetria, 1942, S. 117—121.
4. Hubeny, K., Einige nicht-topographische Anwendungen der Photogrammetrie und deren Problematik, Österreichische Zeitschrift für Vermessungswesen, Sonderheft 19, S. 115 ff.
5. Gotthardt, E., Zur räumlichen Ausmessung von Objekten mit dem Elektronenmikroskop, Z. Phys., S. 714—717, 1942.
6. Helmcke, J. G., Theorie und Praxis der elektronenmikroskopischen Stereoaufnahmen, Teil I bis III, Optik, 11, S. 201—225, 1954 u. f.
7. Burkhardt, R., Der Elmigraph I, ein neues Gerät zur räumlichen Ausmessung und Kartierung von elektronenmikroskopischen Bildpaaren. Teil 4, Optik, 12, S. 417—429, 1955.
8. Hubeny, K., Über die Ausmessung von elektronenmikroskopischen Stereobildpaaren, Photographische Korrespondenz, 95. Band, Nr. 5, S. 72—77, 1959.
9. Hubeny, K., Probleme der Stereophotogrammetrie in der Mikroskopie und Elektronenmikroskopie, Photogrammetria XVI, 1959—1960, 2, Special congress-number A, S. 118—130.
10. Hubeny, K., Die Orientierung elektronenmikroskopischer Stereobildpaare im Raumbild, Photographische Korrespondenz, 96. Band, Nr. 4, S. 51—55, 1960.
11. Hubeny, K., Das Orientierungsproblem der elektronenmikroskopischen Raumbildmessung, Bildmessung und Luftbildwesen, 1960, Heft 3, S. 182—194.

Mikroskopische Untersuchungen an Kugelgraphit nach neuen Methoden

Von J. Blaha, F. Grasenick, H. Horn und E. Jakopic, Graz

Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der steirischen Hochschulen

(Besondere Präparationsmethoden der Elektronenmikroskopie und ihre Anwendung zur Strukturaufklärung des Kugelgraphits; Übersicht über die bisher verwendeten Methoden und deren Nachteile; neues aussichtsreiches Verfahren zur Aufklärung der Feinstruktur des Kugelgraphits; vergleichende Röntgen - Stereountersuchungen.)

(Special preparation methods of the electronic microscopy and its application for the determination of the structure of spherical graphite; review of the methods hitherto applied and their disadvantages; new promising process for the determination of the fine structure of spherical graphite; comparative X-ray stereo-examinations.)

(Les méthodes particulières de préparations de la microscopie électronique et leur application pour déterminer la structure du graphite sphérique, résumé des méthodes utilisées jusqu'à présent et leurs désavantages; nouveau procédé qui donne beaucoup d'espoirs pour déterminer la structure fine du graphite sphérique; recherches comparatives par rayons X - stéréoscopique.)

Anlässlich des letzten Metallkundekolloquiums am Arlberg im April 1959 wurde über neue Methoden berichtet, mit denen es gelingt, temperaturempfindliche Substanzen zu untersuchen, die aber auch allgemeines Interesse für die Metallographie besitzen, da dadurch die bisher üblichen Methoden umfassender und exakter durchführbar sind. Diesmal soll eine Methode herausgestellt werden, die speziell für organische Substanzen entwickelt wurde, sich aber auch für die Erforschung der Feinstruktur des Kugelgraphits als nützlich erweist.

Schon vor Jahren hat uns Prof. R. Mitsche mit der Problematik der Kugelgraphitausscheidungen vertraut gemacht. Mit den damals zur Verfügung stehenden Methoden erschien jedoch eine elektronenmikroskopische Aufklärung nicht aussichtsreich. Versuche bestätigten diese Auffassung: Die ersten Bilder (Abb. 1, 2, 2a, 3, 4, und 4a) zeigen Abdrücke von geätzten Anschliffen von Metallproben mit Kugelgraphiteinschlüssen. Ausgezeichnet heben sich die Kugelgraphitteilchen aus der metallischen Grundmasse ab, lassen jedoch erwartungsgemäß keine Feinstruktur erkennen. Durch den Schleif- und Poliervorgang wird die innere Struktur des Graphits verdeckt. Es wurde nun versucht, mit einer sauerstoffreichen Flamme die oberste Schicht des Schliffes abzubrennen. Tatsächlich wird hierbei eine gewisse Struktur freigelegt. Weitaus erfolgreicher läßt sich jedoch die Freilegung der inneren Struktur durch Verwendung einer weiter unten beschriebenen Methode bewerkstelligen. Mit dieser Methode können organische Substanzen mittels aktiviertem Sauerstoff schichtweise abgebaut werden.

Die Abb. 7, 7a, 8 und 8a zeigen elektronenmikroskopische Abdrücke von Kugelgraphitstrukturen, die auf diese Weise freigelegt werden. Das Metall wurde in diesem Fall durch Säuren nicht angeätzt; im Abdruck erscheint daher die glatte Oberfläche.

Die Abb. 5, 6 und 6a zeigen vergleichsweise Aufnahmen von Stäbchengraphit.

Weitere Methoden zur Untersuchung des Kugelgraphits

1. Isolierung des Kugelgraphits durch Auflösen des Grundmetalls. Das verbleibende Kugelgraphitpulver kann nun umhüllt, Form, Größe und Oberflächenbeschaffenheit nach Herausbrennen des Graphites elektronenmikroskopisch studiert werden.

Um innere Bereiche zu untersuchen, können die Kügelchen bis zu gewünschten Durchmesser mittels aktiviertem Sauerstoff abgebaut und dann umhüllt werden.

Mit der angeführten Methode kann bis zu jeder bestimmten Schichtdicke sehr genau abgetragen werden. Da der Abbau nur an der Oberfläche erfolgt, bleibt der innere Aufbau des Objektes unverändert.

2. Die isolierten Graphitteilchen können durch die heute sehr gut beherrschte Dünnschnitttechnik in Scheiben von einigen Hundert Angström zerlegt werden. Die Problematik liegt jedoch hier wieder in Deformationen an den Schnittflächen. Es ist daher folgende Arbeitsweise zweckmäßig: Zuerst werden etwas stärkere Dünnschnitte, als zur Durchstrahlung notwendig, hergestellt, hierauf beide Schnittflächen mit aktiviertem Sauerstoff behandelt. Etwa 500 bis 1000 Å starke Schnitte können so zu leicht durchstrahlbaren Präparaten von 200—300 Å gebracht werden. Wie später noch hervorgehoben wird, erfolgt der Abbau sehr gleichmäßig. Aufgedampfte Kohleschichten werden homogen bis zur Durchstrahlbarkeit in ihrer Dicke vermindert. Die zurückbleibenden Filme zeigen gleichmäßige Schichtdicke.

Eine Methode zum Anätzen, schichtweisen Abbau und Verbrennen organischer Substanzen mittels aktiviertem Sauerstoff

Organische Substanzen werden durch Einwirkung von aktivem Sauerstoff aus der Gasphase abgebaut. Die Aktivierung des Sauerstoffs ist in verschiedener Weise möglich, z. B. durch thermische oder elektrische Prozesse; im vorliegenden Fall kommt eine Appara-



Abb. 1

Kugelgraphit-Anschliff, poliert; metallisches Grundgefüge mit Alkohol-Salpetersäure geätzt, Triafolabdruck, Kohlenstoffhülle.
Vergrößerung: 3000:1

tur zur Verwendung, die zur Aktivierung des Sauerstoffs eine elektrodenlose Hochfrequenzladung benutzt.

Die Methode erlaubt einen gleichmäßigen, schichtweisen Abbau bei beliebiger Temperatur (also auch bei extrem tiefer Temperatur, „kalte Verbrennung“). Daraus ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1. Teilweise oder vollkommene Verbrennen organischer Substanzen in anorganischen Hüllen oder von organischen Stoffen, die an Abdrücken

haften. Die Hüllen bzw. Abdrücke werden damit durchstrahlbar gemacht (Abb. 9).

2. Freilegen innerer Bereiche von technologischen und biologischen Objekten durch Abtragen einer Schicht passender Dicke (z. B. lagerichtige Isolierung von Füllstoffen in Kautschuk, Kunstfasern usw.) (Abb. 10 und 10a).

Substanzdifferenzierung durch unterschiedliche Reaktionsfähigkeit und Dichte des abgebauten Stoffes.



Abb. 2

Kugelgraphit-Anschliff, Ausschnitt aus Abb. 1. Vergrößerung: 20.000:1

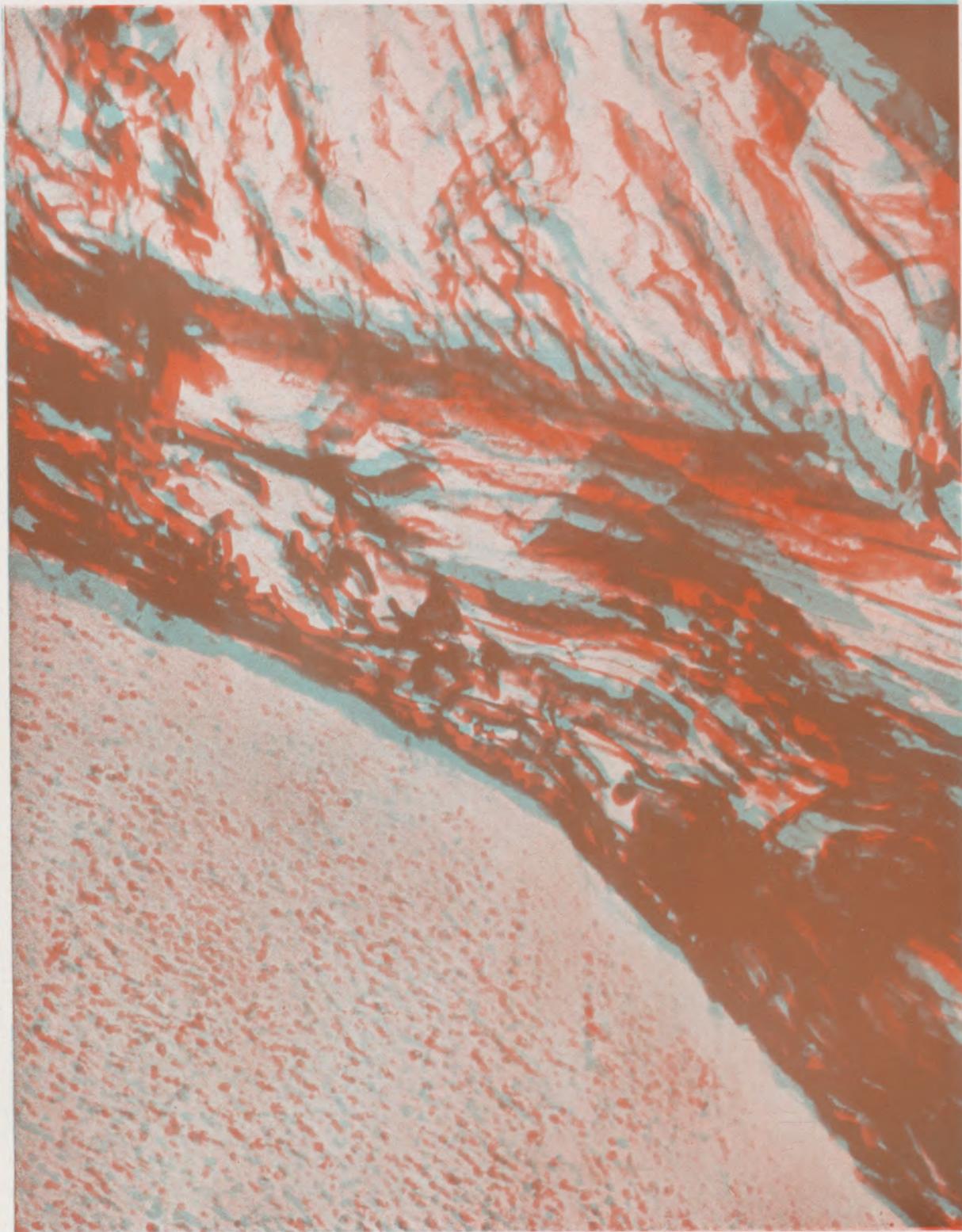


Abb. 2a (seitlich betrachten)
Stereobild von Abb. 2. Vergrößerung: 20.000:1

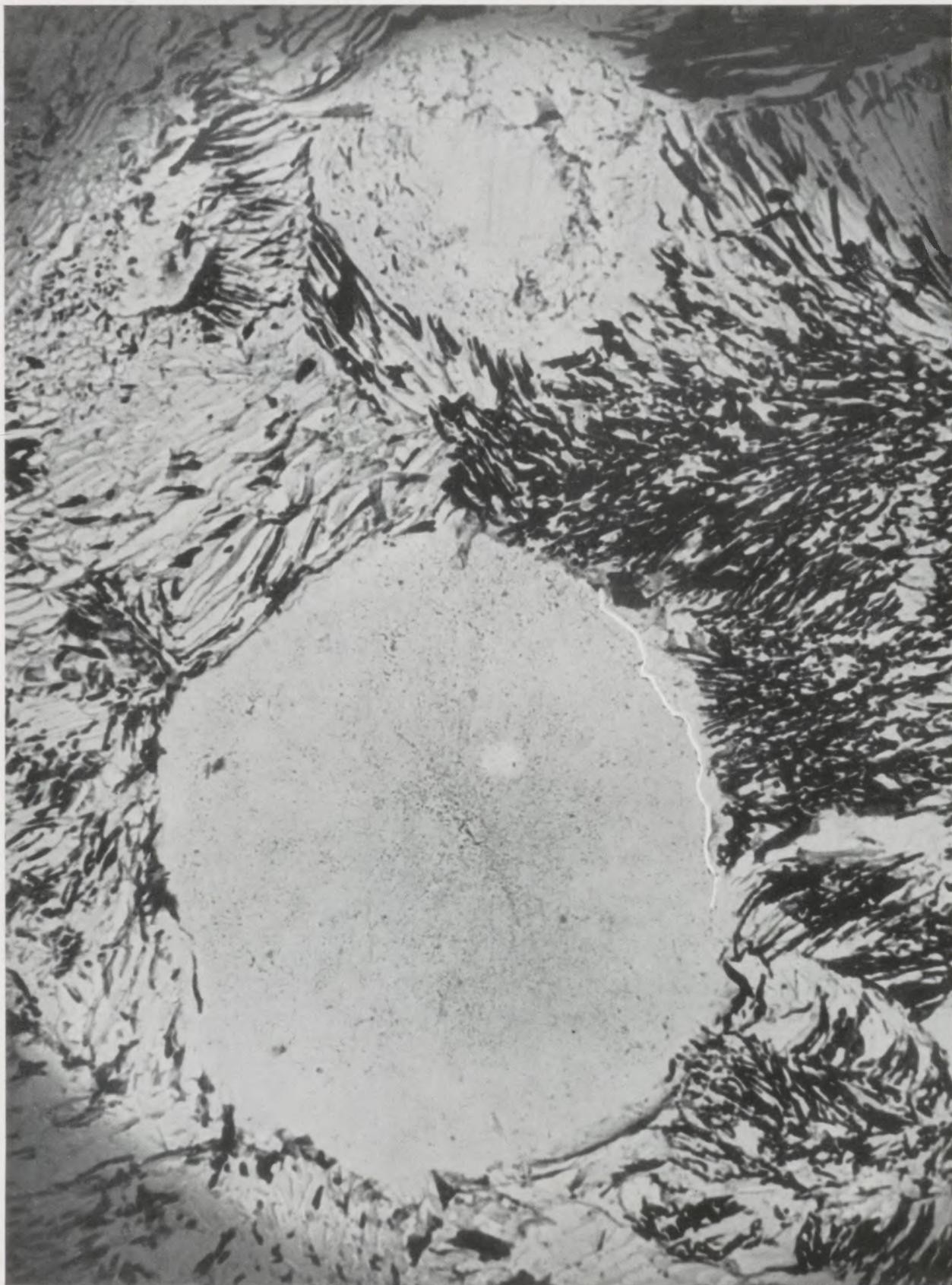


Abb. 3

Kugelgraphit-Anschliff, präpariert wie bei Abb. 1. Vergrößerung: 4300·1

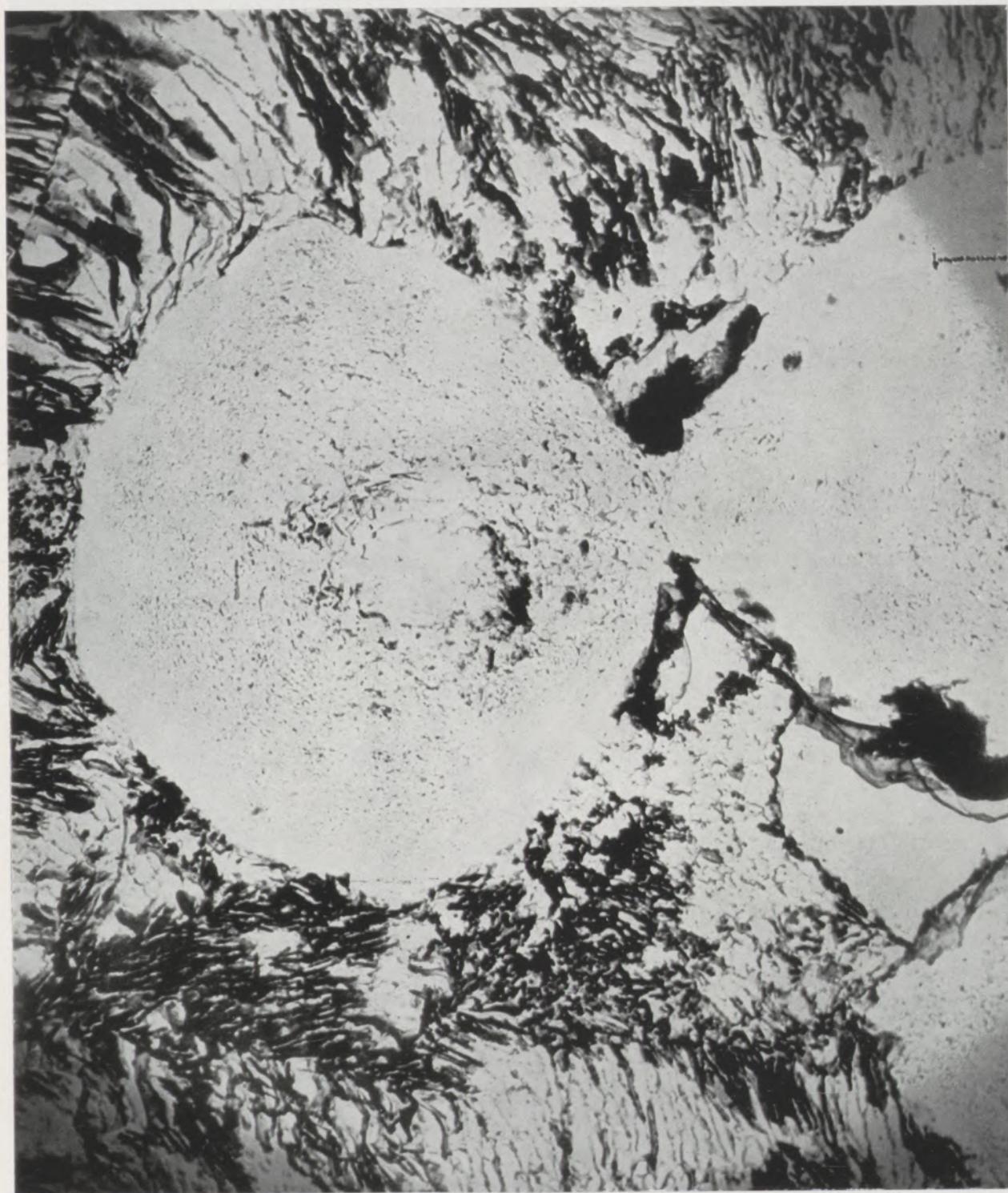


Abb. 4

Kugelgraphit-Anschliff, präpariert wie bei Abb. 1. Vergrößerung: 4000:1

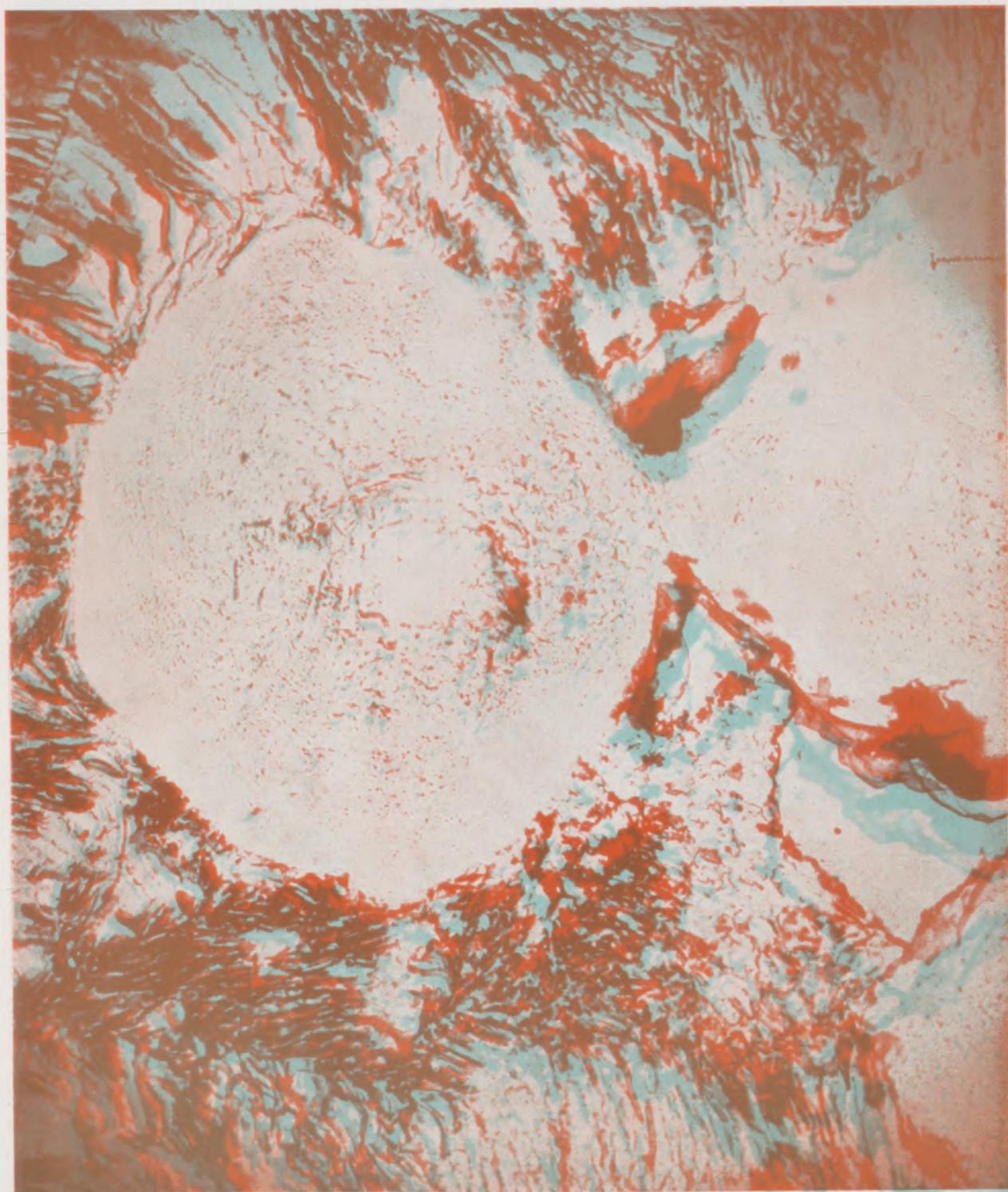


Abb. 4a (seitlich betrachten)
Stereobild von Abb. 4. Vergrößerung 4000:1

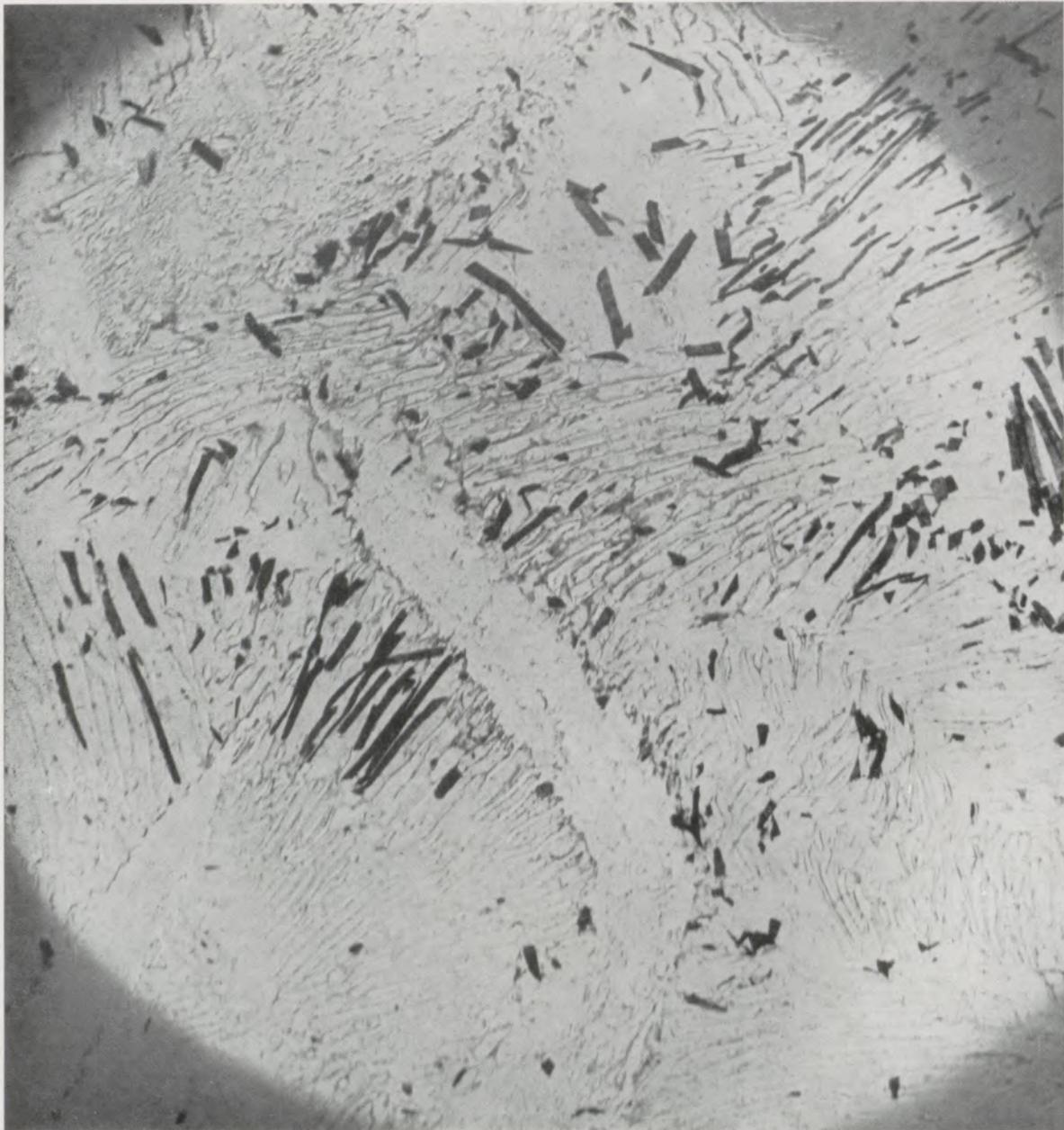


Abb. 5

Stäbchengraphit-Anschliff präpariert wie bei Abb. 1. Vergrößerung: 3500:1

3. Herstellung von durchstrahlbaren Schichten organischer Stoffe. Als Beispiel sei die Abtragung einer etwa 0,05 mm starken Kunststoffolie bis zur Durchstrahlbarkeit im Elektronenmikroskop erwähnt.

Das benutzte Verfahren bietet gegenüber anderen für die genannte Aufgabenstellung vor allem folgende Vorteile:

Die Stoffe werden langsam und — soweit sie homogen sind — auch gleichmäßig abgebaut.

Der Vorgang verläuft bei nicht oder nur wenig erhöhter Temperatur, abhängig von der zugeführten Hochfrequenzenergie, vom eingestellten Gasdruck

und von der vorhandenen Kühlmöglichkeit [Messungen mit einem im Präparat (Paraffin) eingebetteten Thermolement ergaben bei einer Ausgangstemperatur von 13 °C (Wasserkühlung) eine Temperaturzunahme um 16 °C].

Beschreibung der Apparatur (Schemazeichnung Abbildung 11):

Das zylindrische Gefäß G mit einem Innendurchmesser von etwa 100 mm besitzt einen Kühltisch, der vom Kühlmittel KM durchflossen wird. Außen herum befindet sich die Hochfrequenzspule, die vom Hochfrequenzgenerator HF gespeist wird. Das Präparat P liegt auf dem Teller T aus Aluminium, wel-

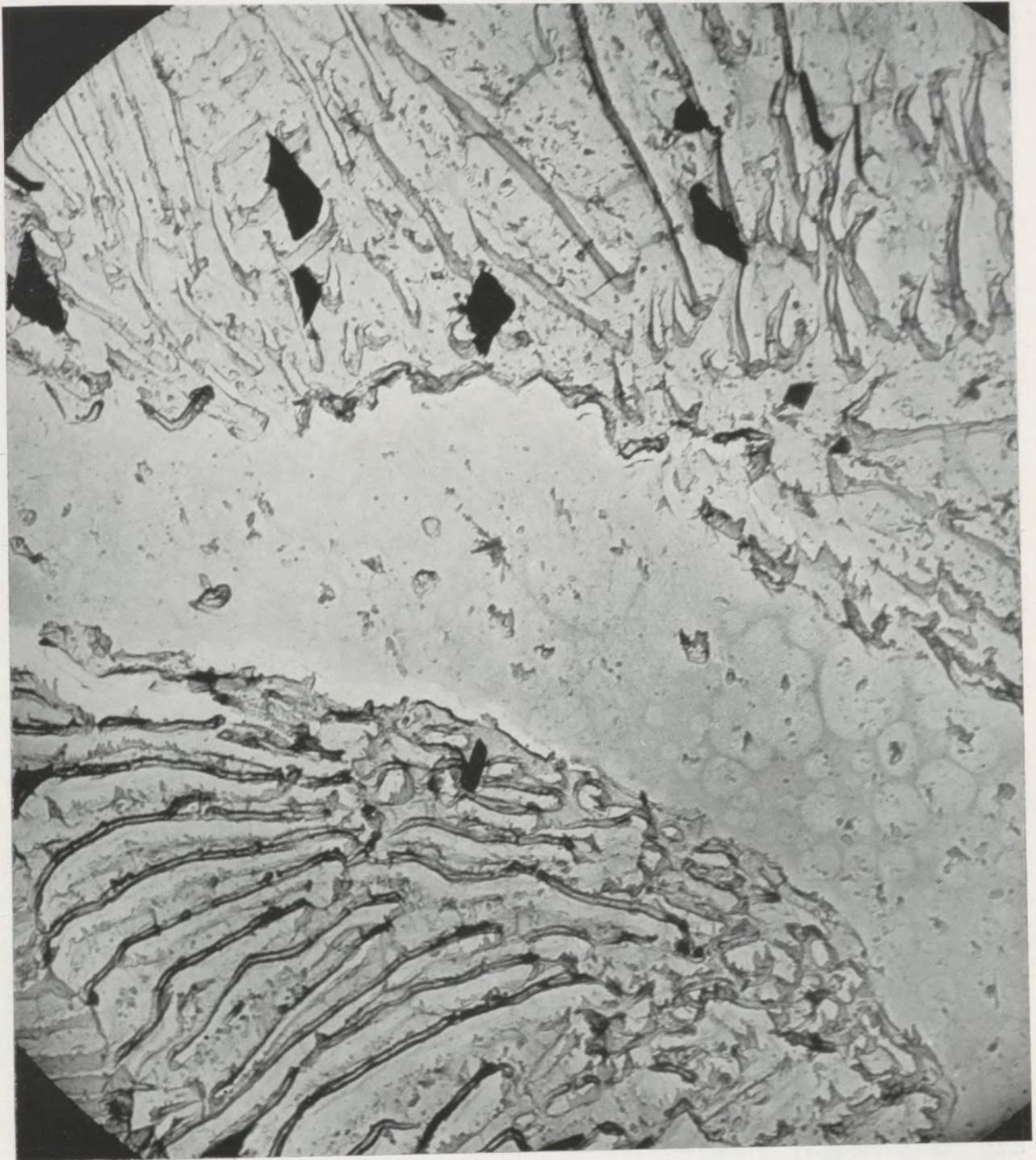


Abb. 6

Stäbchengraphit-Anschliff präpariert wie bei Abb. 1. Vergrößerung: 11.000:1

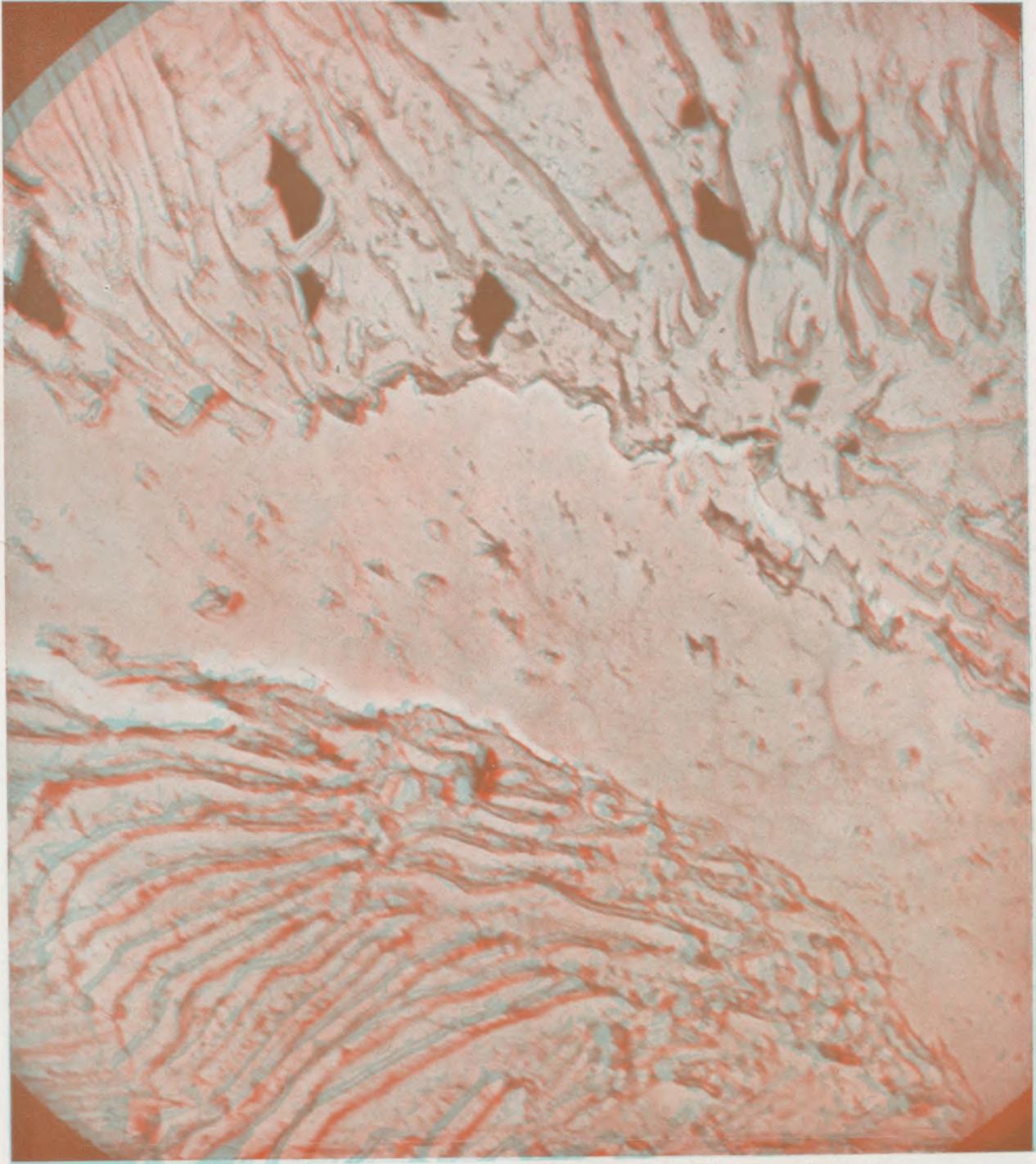


Abb. 6a

Stereobild von Abb. 6. Vergrößerung: 11.000:1

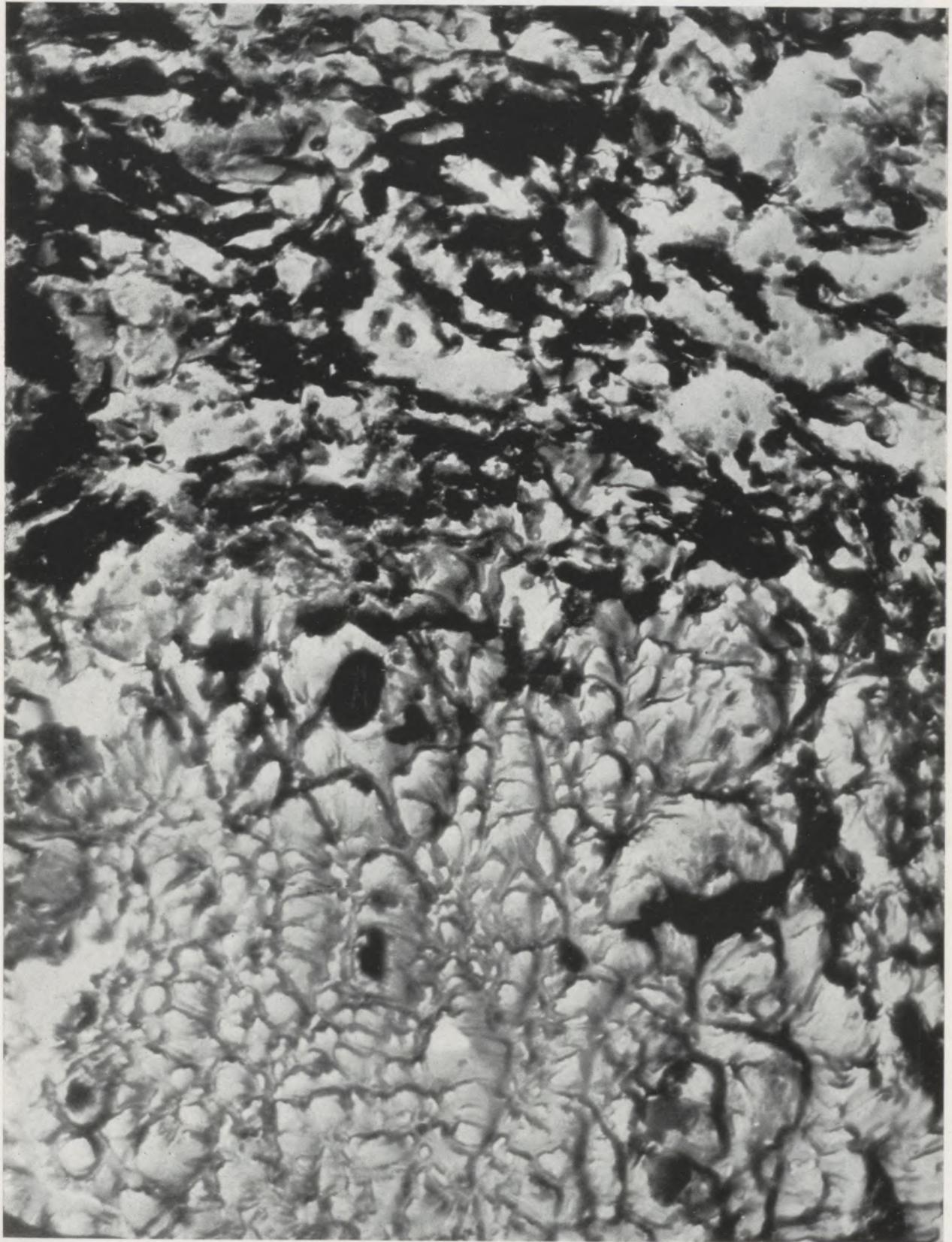


Abb. 7

Kugelgraphit-Anschliff, Anätzung des Graphits mit aktiviertem Sauerstoff, Siliziumoxydhülle. Vergrößerung: 21.000:1

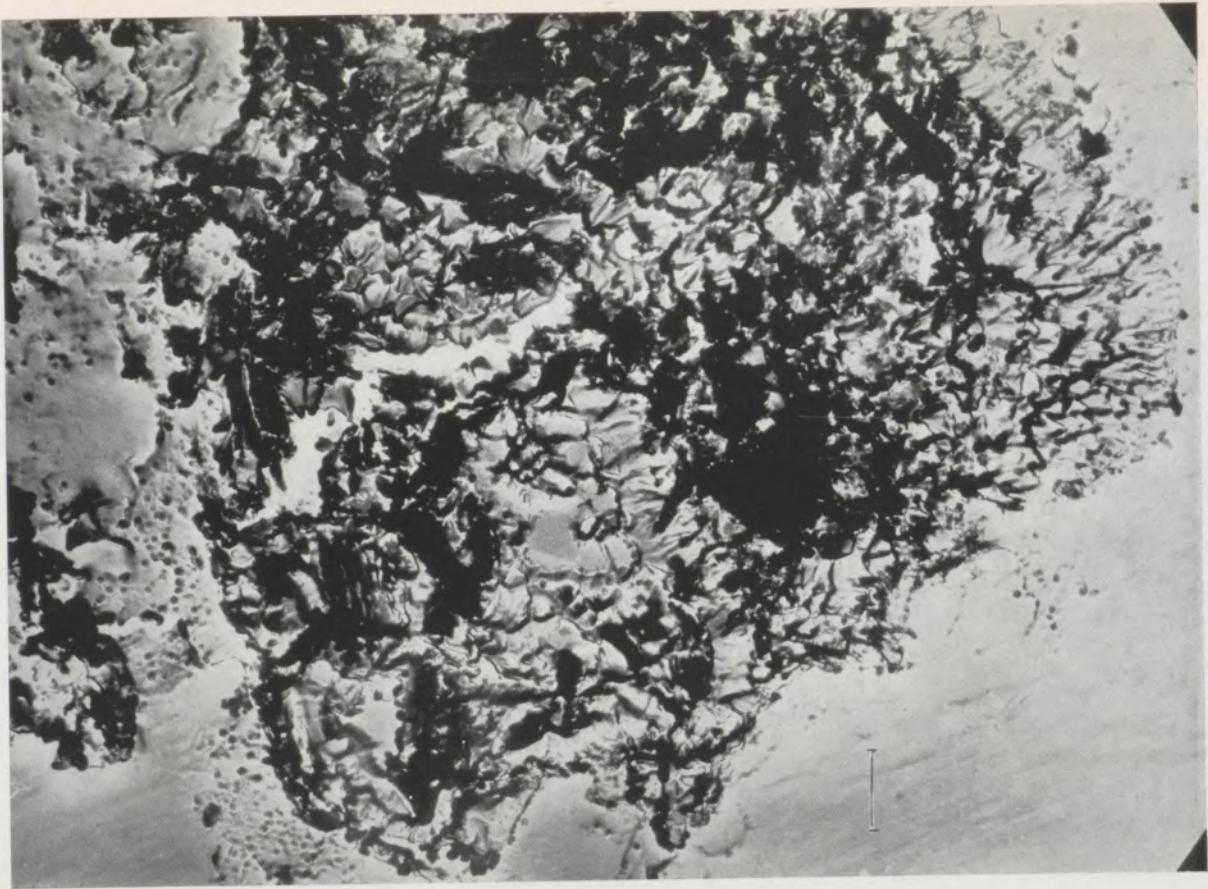


Abb. 8

Kugelgraphit-Anschliff, Anätzung des Graphits mit aktiviertem Sauerstoff, Grundmetall nicht angeätzt, Siliziumoxydhülle.
Vergrößerung: 11.000:1

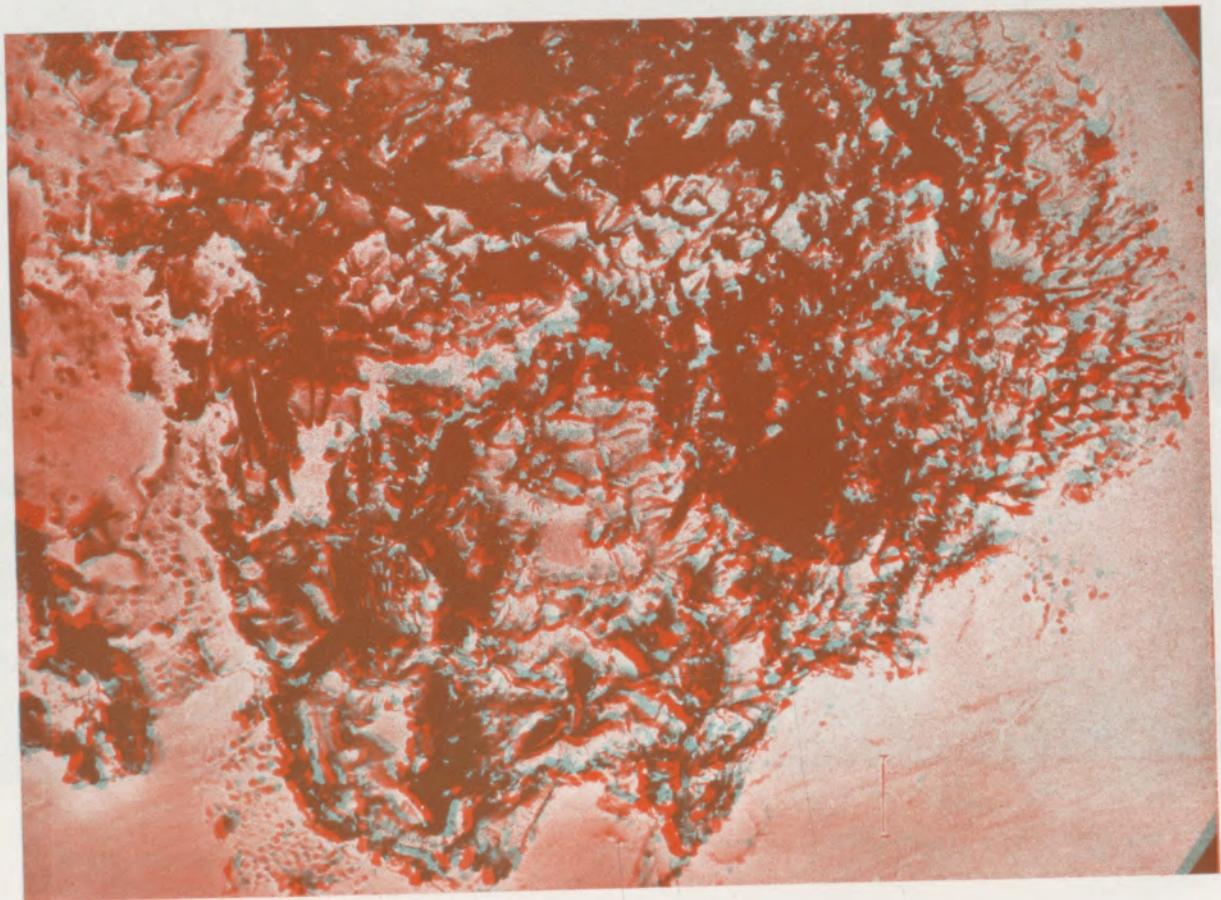


Abb. 8a (seitlich betrachten)

Stereobild von Abb. 8. Vergrößerung: 11.000:1

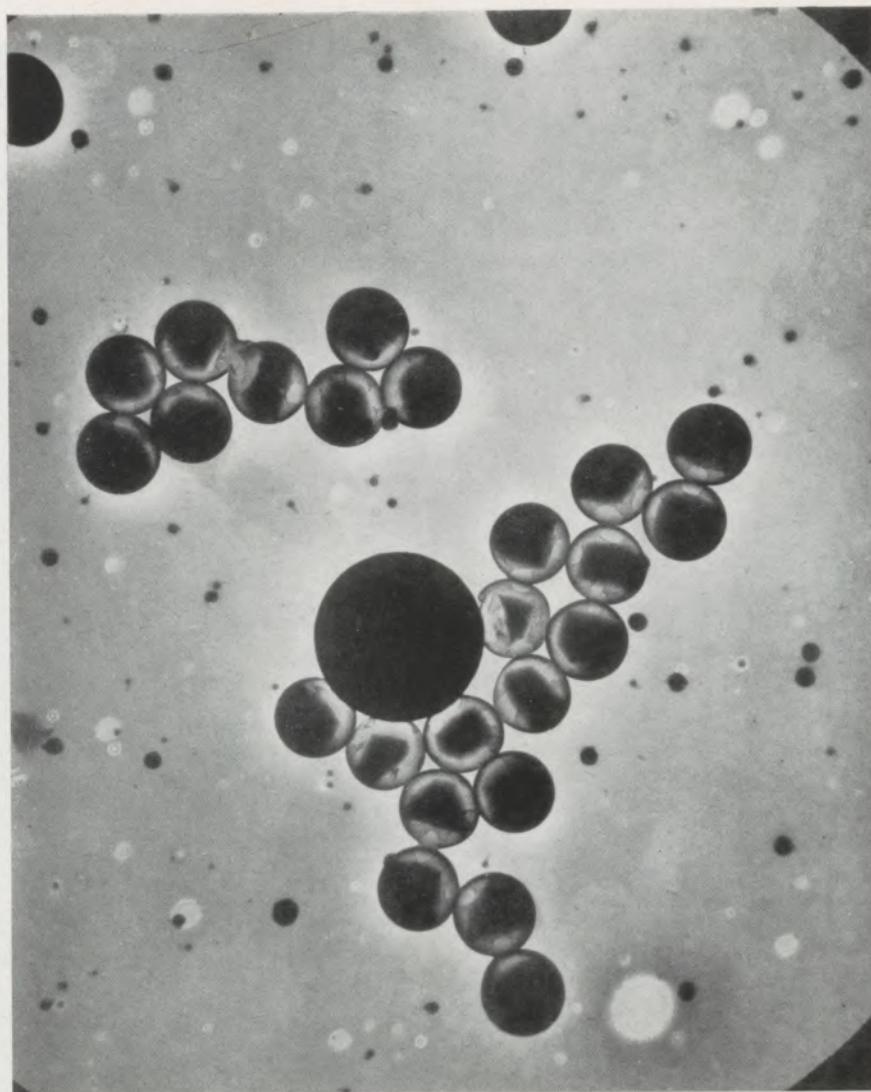


Abb. 9

Polystyrol-Latices mit Siliziumoxyd umhüllt und mit aktiviertem Sauerstoff teilweise herausgebrannt.

Vergrößerung: 11 000:1

cher mit dem Kühltisch innigen Wärmekontakt hat. (Das Gefäß G, einschließlich Deckel und Kühltisch, ist aus Glas gefertigt.) Von den Behältern B strömt über eine Kapillare K das Gas in den Entladungsraum. Der Gasdruck im Gefäß G beträgt bei unseren Versuchen meist einige 10^{-2} Torr, kann aber auch geringer eingestellt werden, da die Hochfrequenzentladung bis zu etwa 10^{-4} Torr herab brennt. Die der Spule zugeführte Hochfrequenzenergie ist in gewissen Grenzen mittels eines Variometers, das im Generator angeordnet ist, einstellbar. Dieser — ein Hartley-Generator — liefert bei einer Frequenz von etwa 4–6 MHz eine Leistung von etwa 40–50 Watt max. Die Zündspannung an der Spule beträgt einige Tausend Volt (Teslatransformator). Wahlweise kann die Entladung auch mit Gleichspannung durchgeführt werden, die dann an die Elektroden E (die untere die-

ser Elektroden ist mit dem Netz N_1 verbunden) gelegt wird. Die Entladung brennt zwischen der oberen Elektrode E und dem Netz N_1 , die Ionen diffundieren durch die Maschen des Netzes zum Präparat. Das Netz wird in dieser oder in anderen Ausführungen (N_2 , N_3) auch für die HF-Entladungen verwendet, um das Präparat weitgehend vom Einfluß des Hochfrequenzfeldes abzuschirmen. Auch kann gleichzeitig Hochfrequenz und Gleichspannung angelegt werden, um durch letztere die Ionen zu beschleunigen oder abzubremesen, falls dies notwendig ist. Als weiterer Punkt sei noch die Möglichkeit erwähnt, an den Präparaten Temperaturmessungen während des Abbauvorganges durchzuführen, indem man durch einen Glasschliff unten im Gefäß G ein Thermolement in den Entladungsraum einführt und dieses in oder neben dem Präparat anordnet. Das Präparat soll möglichst



Abb. 10

Mylarfolie (Polyäthylenfolie der Fa. Du Pont), angeätzt mit aktiviertem Sauerstoff, Kohlenstoffhülle, Vergrößerung: 17.500:1

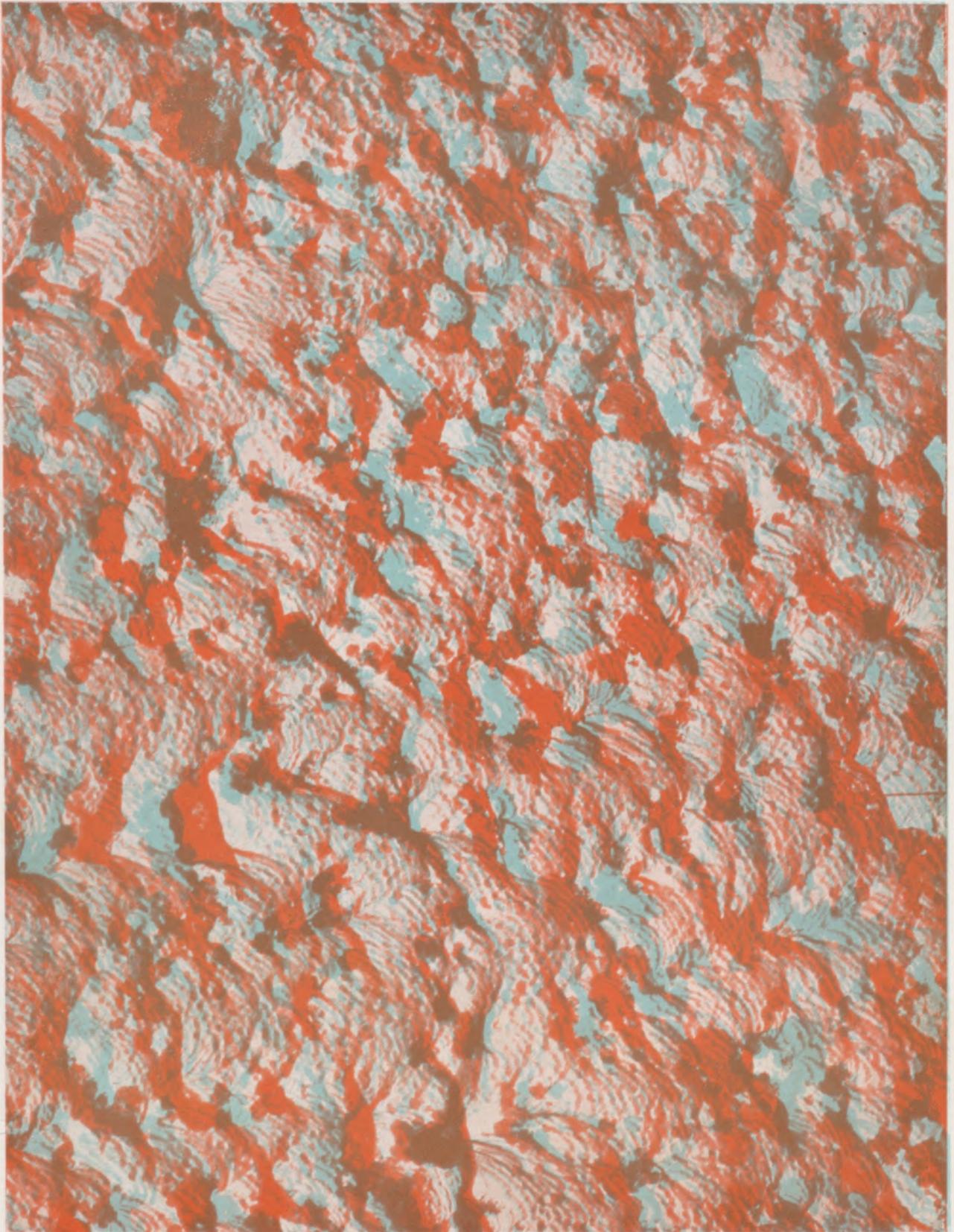


Abb. 10a

Stereobild von Abb. 10. Vergrößerung: 17.500

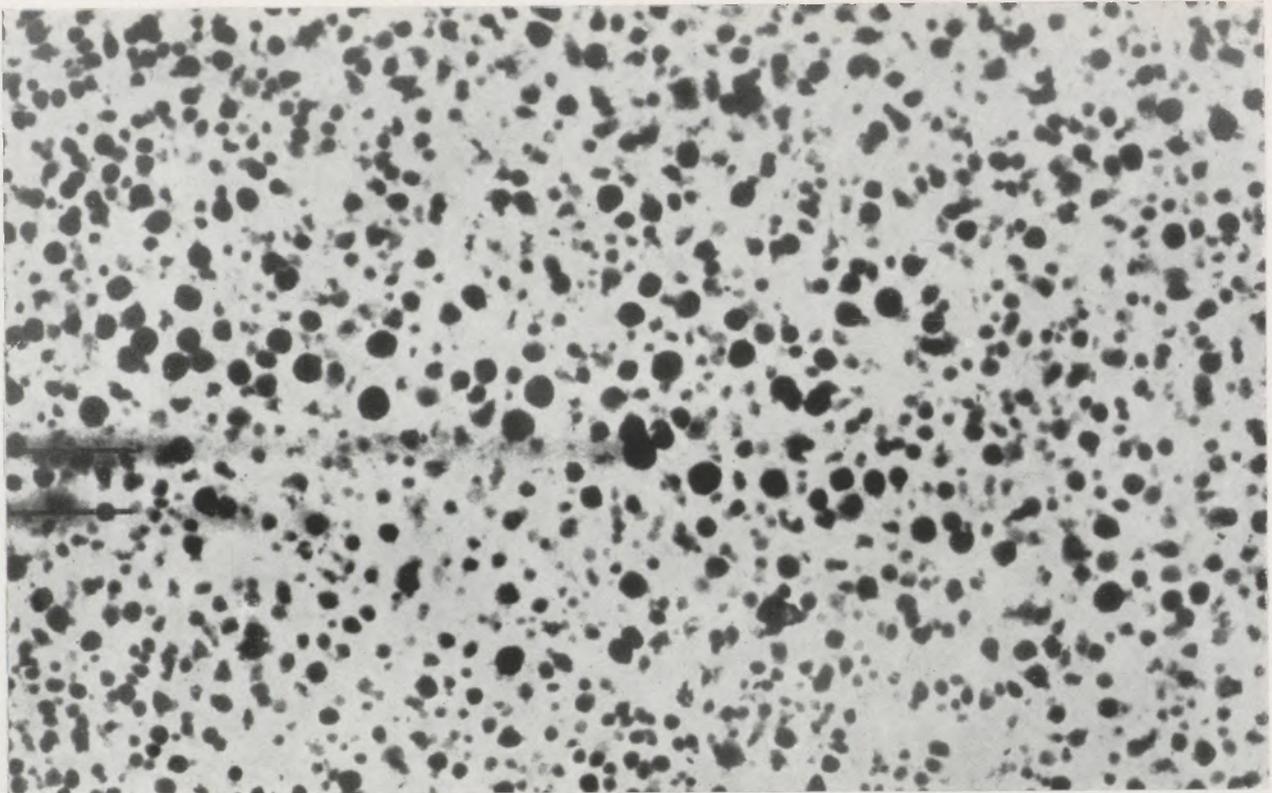


Abb. 12

Röntgen-Stereomikrographie von Kugelgraphit, FeK α -Strahlung,
30 kV, 7 mA, Vergrößerung: 50:1

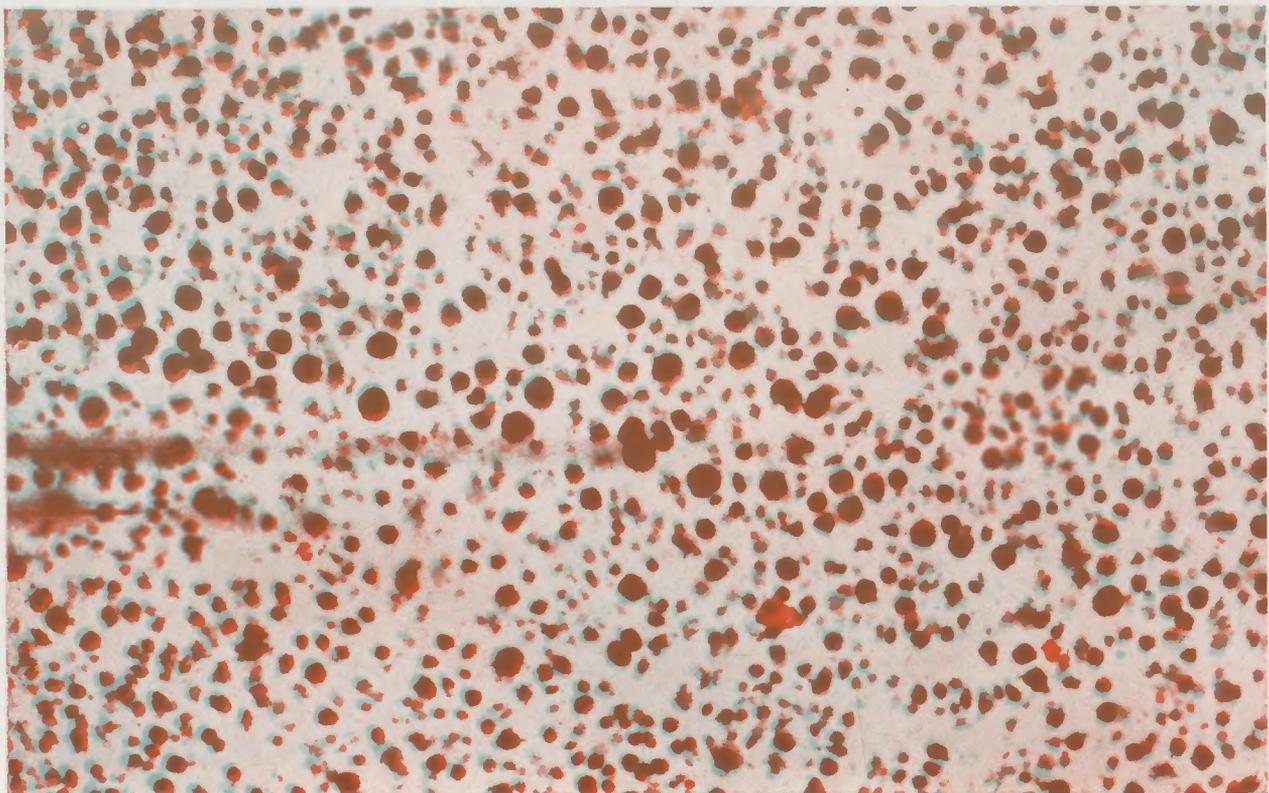


Abb. 12a (seitlich betrachten)

Stereobild von Abb. 12, Vergrößerung: 50:1

guten Wärmekontakt mit dem Teller T haben, um einen unzulässigen Temperaturanstieg zu verhindern.

Die Gleichmäßigkeit des Abbauvorganges wurde verschiedentlich geprüft, u. a. an Kohlenstoff-Aufdampfschichten von etwa 1μ Dicke, welche bis zur Durchstrahlbarkeit im Elektronenmikroskop abgebaut wurden. Es ergaben sich „strukturlose“ Schichten von konstanter Dicke.

Verteilung und Gestalt der Graphitpartikel innerhalb der Probe, im vorliegenden Fall eines Dünnschliffes* mit einer Dicke von $0,08 \text{ mm}$. Der Stereokippwinkel ergibt sich aus der beiderseits am Schliff angebrachten Markierung zu 17° . Die kugelförmige Gestalt der Graphitausscheidungen ist gut zu erkennen, ihr mittlerer Durchmesser beträgt hier etwa $0,03 \text{ mm}$. Obwohl die kleinen Kügelchen zahlenmäßig überwiegen,

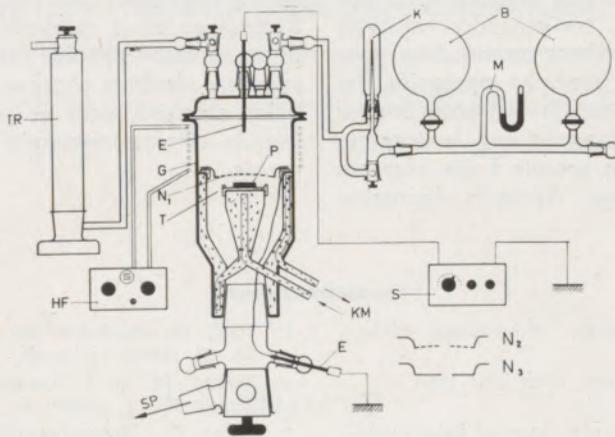


Abb. 11

Schema der Hochfrequenzapparat

Abschließend sei noch erwähnt, daß schon H. Mahl angeregten Sauerstoff systematisch zu elektronenmikroskopischen Präparationsversuchen herangezogen hat, nämlich zur Erzeugung von Oxydfilmen durch Oberflächenoxydation in einer Sauerstoffgasentladung bei vermindertem Druck. Im Grazer Institut wurden Versuche mit Sauerstoff unter vermindertem Druck und Aktivierung durch Gleichspannung bzw. Hochfrequenz von O. Reiter und R. Ziegelbecker durchgeführt.

Röntgen-Stereomikrographie

Die bekannte Methode der Röntgen-Stereomikrographie liefert über ein vergleichsweise großes Feld

kommen doch Teilchen bis zu mehr als $0,1 \text{ mm}$ Durchmesser vor (Abb. 12 und 12a). Auf Grund des beschränkten Auflösungsvermögens der Röntgenmethode (endliche Ausdehnung des Brennflecks der Röntgenröhre, Körnigkeit der Photoemulsionen), ist derzeit von dieser Seite eine Aufklärung des Kugelgraphitaufbaues nicht zu erwarten, doch sind verschiedentlich erfolgversprechende Arbeiten im Gange, mittels hochauflösender Photoschichten in Verbindung mit Feinfokusröhren dieses Problem einer Lösung zuzuführen.

*) Der verwendete Dünnschliff wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Ing. F. K. Riedl zur Verfügung gestellt.

Zusammenfassung

Bei der Untersuchung von Kohlenstoffausscheidungen (z. B. Kugelgraphit) in Eisen versagen die üblichen Verfahren zur Herstellung geeigneter Präparate für das Elektronenmikroskop. Mit einer in Graz entwickelten Methode zur Untersuchung organischer Substanzen erscheint auch der Kugelgraphit einer elektronenmikroskopischen Untersuchung zugänglich.

Nach einer Diskussion der Isolierungsmethode, Dünnschnittmethode, Umhüllungs- und Abdruckmethode wird die Bedeutung dieses neuen Verfahrens erläutert. Erste Ergebnisse werden mitgeteilt. Zur Erfassung der räumlichen Verteilung und Größe des Kugelgraphits wird mit Vorteil die Röntgenstereomikrographie herangezogen.

Summary

In examining carbon depositions (for instance spherical graphite) in iron, the customary processes

for making suitable preparations for the electronic microscope have failed. On account of a method

developed in Graz for the examination of organic substances, it seems possible to apply the electronic microscopical examination also to spherical graphite. A discussion of the methods of isolation, thin sections, sheathing and printing is followed by the authors reference to the importance of this new

process. Information is given on the first results obtained herewith. For the determination of the distribution in space and size of the spherical graphite, the X-ray stereo micrography is used to advantage.

Résumé

En examinant les séparations de carbone (p.e. graphite sphérique) dans le fer, les procédés habituels pour mettre au point des produits convenables pour le microscope électronique ne sont pas appropriés. Par une méthode développée à Graz (Styrie) pour étudier des substances organiques, il paraît que le graphite nodulaire peut être également soumis à des examens par le microscope électronique. Après la discussion

sur les méthodes d'isolation de pellicules minces, d'enrobage et la méthode d'empreinte, l'importance de ce nouveau procédé est expliquée. On indique les premiers résultats obtenus. Pour déterminer la répartition stéréoscopique et grosseur du graphite sphérique, la stéréomicroscopie à rayon X s'utilise avec succès.

Literaturverzeichnis

1. Dedic, G., Koch u. O. G. Koch, „Mikroskopie“ (Wien), 1957/58, S. 217—227.
2. Grasenick, F., „Radex-Rundschau“, Heft 4/5, 1956, Heft 5/6, 1957.
3. Grasenick, F., Annual Report 1958—1960 of Balai Penelitian dan Pemakaian Karet (Institute for Rubber Research & Development), Bogor-Indonesia.
4. Jakopić, E., European Regional Conference on Electron-Microscopy, Delft 1960.
5. Mahl, H., Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 21 (1945), S. 262ff.
6. Nacken, M., u. E. Piwowarsky, Gießerei-Technik W. Beiheft Nr. 4 (1950), S. 187.
7. Reiter, O., Unveröffentlichte Versuche über Gleichspannungsentladungen (1954).
8. Spit, B. J., European Regional Conference on Electron Microscopy, Delft Sept. 1960.
9. Ziegelbecker, R., Unveröffentlichte Versuche über Hochfrequenzentladungen (1958).