

# 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 1966

### INHALT

	Seite
Chemische Zusammensetzung und Gefügebau der Rennluppen eines technischen Rennofens in Abhängigkeit von der Ofenführung <i>Von H. Knüppel, Sulzbach, S. Gh. Khan Vardag, Maxhütte-Haidhof und K. L. Weiner, München . . . . .</i>	3
Koksverbrauch im Hochofen <i>Von B. Marincek, Zürich . . . . .</i>	24
Über den Einfluß oxydischer Verunreinigungen im Ferrochrom auf den Reinheitsgrad der Stähle <i>Von A. Schöberl und H. Straube, Kapfenberg . . . . .</i>	34
Einfluß der Gießtemperatur auf die Erstarrung von Rund- und Quadratquerschnitten <i>Von B. Tarmann und G. Forstner, Kapfenberg . . . . .</i>	51

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.

DK 669.181.2.011 : 669.141.12.017 : 669.181.8.017

# Chemische Zusammensetzung und Gefügebau der Rennluppen eines technischen Rennofens in Abhängigkeit von der Ofenführung\*) I.

Von H. Knüppel, Sulzbach, S. Gh. Khan Vardag, Maxhütte-Haidhof, K. L. Weiner, München

*(Rohstoffe der Eisenhütten, klassische und „direkte“ Reduktionsverfahren; Krupp-Rennverfahren, Verfahrensprinzip, Technologie und Metallurgie, Vorwärm-, Reduktions- und Luppzone, Rennluppen, Rennschlacke, historischer Rennfeuerbetrieb; Betriebsversuche bei verschiedener Luppzonen-temperatur; chemische Untersuchungen an Luppen, Magnetkonzentrat und Schlacken.)*

*(Raw materials of the iron works, classical and "direct" reduction processes; Krupp-Renn-Process, operating principle, technology and metallurgy, preheating-, reduction- and bloomery zone, puddled bars, direct-process slag, historical bloomery hearth operation; experimental operations at various temperatures of the bloomery zones, chemical investigations of puddled irons, magnetic concentrate and slags.)*

*(Matières premières des usines sidérurgiques, procédés de réduction classique ou „directe“; procédé Krupp-Renn, principe du procédé, technologie et métallurgie, zone de préchauffage, de réduction et de formation des loupes, loupes Renn, laitier Renn, historique de la marche du procédé Renn; essais industriels à différentes températures de la zone de formation des loupes; analyse chimique des loupes, du concentré magnétique et des laitiers.)*

## 1. Einleitung

Um den steigenden Eisen- und Stahlbedarf der rasch wachsenden Erdbevölkerung zu decken, werden heute — neben dem klassischen Hochofenprozeß — Verfahren der sogenannten „direkten“ Reduktion eingesetzt. Diese dürften in Zukunft — als Folge der Erschöpfung von Lagerstätten reicher stückiger Eisenerze und hochwertiger verkokbarer Kohle — erhöhte Bedeutung gewinnen.

Unter den zahlreichen bekannten Direktreduktionsprozessen besitzt das Krupp-Renn-Verfahren insofern eine Sonderstellung, als es einerseits imstande ist, arme oxydische Feinerze mit hohem Anteil an kieselsaurer Gangart ohne Aufbereitung zu verarbeiten, zum anderen, weil es eines der wenigen Verfahren darstellt, welches sich großtechnisch bereits durchsetzen konnte.

Trotz dieser relativ hohen technischen Reife ist über den metallurgischen Ablauf der Reduktionsvorgänge und des Luppvorganges beim Krupp-Renn-Verfahren erst wenig bekannt. Seine Erklärung findet dieser Umstand in den Schwierigkeiten der Probenahme aus großen technischen Drehrohröfen sowie in der Verzahnung metallkundlicher, mineralogischer und metallurgischer Fragen.

Das Ziel vorliegender Untersuchung war es, die chemische Zusammensetzung und den Gefügebau

von Rennluppen in Abhängigkeit von der Ofenführung eines technischen Rennofens zu untersuchen. Auf Grund dieser Unterlagen sollte sodann der Versuch unternommen werden, den metallurgischen Ablauf der Vorgänge in der Luppzone eines Rennofens zu beschreiben.

### 1.1. Einige Vorbemerkungen zur Rohstoffsituation der Eisenhüttenindustrie

Der Eisen- und Stahlbedarf der Welt weist eine hohe Wachstumsquote auf. Bereits 1956 hatte die Bundesrepublik Deutschland die Roheisenerzeugung der vergleichbaren Teile des ehemaligen deutschen Reiches um 20 % überschritten. Im gleichen Zeitraum hat sich jedoch die Welt-Roheisenerzeugung verdoppelt. Ein Teil des bisherigen raschen Wachstums ist ohne Zweifel auf den kriegsbedingten Nachholbedarf zurückzuführen, doch wird auch für die Zukunft mit einem schnellen Anwachsen der Roheisen- und Stahlerzeugung gerechnet. Nach den Berechnungen der hohen Behörde (vgl. F. Friedensburg (1)) dürften im Bereich der Montanunion 1975  $105 \times 10^6$  t (davon in der Bundesrepublik  $54,5 \times 10^6$  t) Stahl erzeugt werden. Doch ist nicht nur in den bereits hochindustrialisierten Gebieten, sondern auch in den sogenannten Entwicklungsländern Afrikas, Asiens und Südamerikas mit einem erheblichen Anwachsen des Stahlbedarfs zu rechnen. Abb. 1 zeigt für den Zeitraum von 1945 bis 1963 die Rohstahlerzeugung je Kopf der Bevölkerung für einige Industrieländer. Eine Angleichung des Stahlverbrauches der Weltbevölkerung auch nur an den europäischen Durchschnitt würde — selbst ohne Berücksichtigung der steten Bevölkerungszunahme — mindestens eine Verdoppelung der Weltstahlerzeugung bewirken.

Es existieren verschiedene Vorratsberechnungen (1), die aufzeigen, daß sichere und wahrscheinliche Weltvorräte an reichen Eisenerzen — soweit es sich um

\*) Der experimentelle Teil des Aufsatzes bildete den Inhalt einer Diplomarbeit, Bergakademie Clausthal (s. Gh. Khan Vardag), ausgeführt teils auf der Rennanlage Salzgitter-Watenstedt (Betriebsversuche) und der Rennanlage Rhein/Ruhr (Versuchsofen), teils an der metallurgischen Abteilung der Dortmund Hörder Hüttenunion (Laboruntersuchungen). Den Herren Prof. Oelsen und Schürmann danken wir für Anregung und Diskussion. Den Herren der Werksleitung beider Rennanlagen sei Dank für die Genehmigung zur Durchführung der Betriebsversuche. Frau Dr. E. Kudielka und Herrn Dr. D. Fastje danken wir für stete Hilfe und Anregung, der Werksleitung der DHHU für die freundliche Genehmigung zur Veröffentlichung der Ergebnisse.

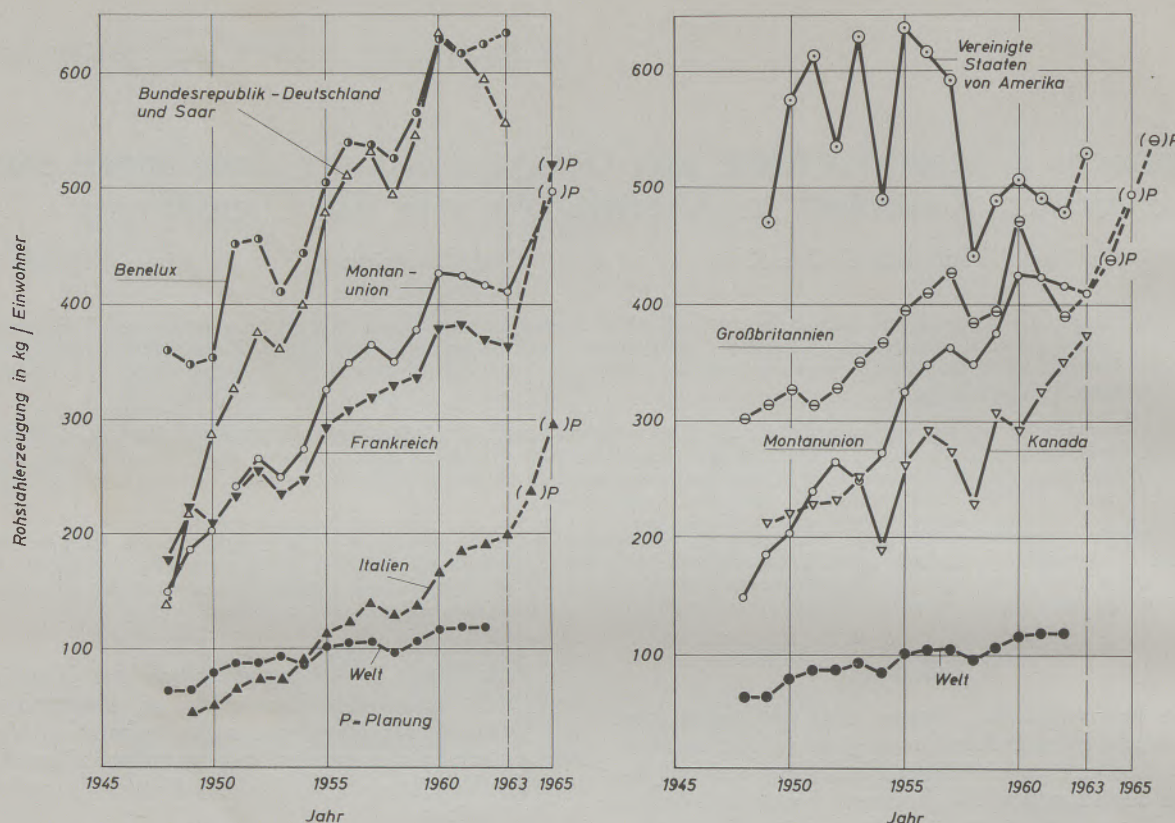


Abb. 1

Rohstahlerzeugung in kg/Einwohner für einige Industrieländer (nach H. Schenck, Stahl und Eisen 83, 1963, 1863)

Stückerz für den Hochofenbetrieb handelt — den steigenden Bedarf der Hütten nur noch etwa 75 Jahre befriedigen können, sofern keine neuen Großlagerstätten entdeckt werden. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist jedoch gering. In zahlreichen Ländern dürften die leicht gewinnbaren Vorräte schon vor diesem Zeitpunkt erschöpft sein. Dies gilt z. B. für die Lagerstätten am Lake Superior in den USA.

Der gegenwärtig jährlich zur Stahlherstellung erfaßte Schrott — etwa  $100 \cdot 10^6$  t (nach R. Durrer (2) 1954) — wird zu 90% direkt eingeschmolzen, etwa 10% nehmen heute noch den Umweg über den Hochofen. Die Erfahrung zeigt, daß nach Kriegen der Schrotteinsatz bei der Stahlherstellung stark ansteigt, um später wieder abzusinken.

Die bekannten Kohlenvorräte der Erde (3) belaufen sich auf etwa  $6 \cdot 10^{12}$  t, davon etwa  $5 \cdot 10^{12}$  t Steinkohle und  $1 \cdot 10^{12}$  t Braunkohle. In diesen Zahlen sind Vorräte bis 2000 m Tiefe enthalten, obschon die heutige Abbautechnik eine wirtschaftliche Gewinnung der Kohle lediglich bis zu einer Tiefe von 1200 m ermöglicht. Die sicheren Kohlenvorräte bis zu dieser Tiefe betragen aber nur  $1 \cdot 10^{12}$  t, davon knapp 25% kokbare Kohle. Die Weltkokserzeugung beträgt z. Z. etwa  $150 \cdot 10^6$  t im Jahr, was einem Verbrauch an Kokskohle von etwa  $200 \cdot 10^6$  t entspricht.

Angesichts der hier nur kurz skizzierten Rohstoffverhältnisse ist es naheliegend, auch nicht verkockbare Kohle, Erdgas, Erdöl und elektrische Energie

als Reduktionsmittel oder zur Deckung des Wärmebedarfs der Reduktion einzusetzen.

### 1.2. „Klassische Reduktionsverfahren“

In der Frühzeit der Eisenhüttentechnik wurden Eisen und Stahl durch Reduktion im teigigen Zustand (z. B. im Rennfeuer) erzeugt. Durch zunehmende Energiekonzentration gelang es erst spät, schmelzflüssiges Eisen zu erhalten und damit Ausbringen, Leistungsfähigkeit und Größe der Reduktionsaggregate zu erhöhen.

Gegenwärtig wird Roheisen wohl zu 90% in Hochofen hergestellt. Hinsichtlich des Reduktionskohlenstoffs und der zu verhüttenden Erze ist das Hochofenverfahren außerordentlich anspruchsvoll. Im allgemeinen können nur abriebfester, stückiger Steinkohlenkoks und grobstückige Erze eingesetzt werden. Der Zwang — nach Erschöpfung reicher Lagerstätten — auch arme Erze mit hohem Ganganteil im Hochofenbetrieb zu verhütten, zwingt zur Errichtung umfangreicher Aufbereitungs- und Erzvorbereitungsanlagen. Hierdurch steigt der an sich schon hohe Investitionsbedarf zur Errichtung neuer Hochofenanlagen weiter an. Zur Abhängigkeit des Hochofenbetriebes von der Qualität der Rohstoffe tritt der metallurgische Nachteil der Reduktion unerwünschter Begleitelemente des Eisens, die in — dem Hochofen nachgeschalteten — Frischaggregaten wieder entfernt werden müssen.

Rohstoffe				Art des Verfahrens	Reduktions-Gefäß	Korngröße in mm $\phi$		T max (°C)	P max (Atm)	Analyse des Fertigprodukts	Erzeugung t/Tag <sup>1)</sup>	Entwicklungsstand	Anlagen in	Bemerkungen
Erz	Redukt.-Mitt.	Brennstoff	Zuschläge			Erz	Red.-M.							
Stückerze überwiegend oxydisch 50—70 % Fe	Steinkohlenkoks	Steinkohlenkoks	Kalk	Hochofenprozeß (basisch)	Schachtofen, kontinuierlicher Betrieb (K)	25—100	~ 100	1450	1,5	flüssiges Roheisen	bis 1000 t und darüber	hoch	weltweit verbreitet	liefert > 90 % des Weltroheisenbedarfs
ärmere Stückerze > 90 %	Steinkohlenkoks	Steinkohlenkoks	Kalk	Hochofenprozeß (saurer Schmelzen)	Schachtofen (K)	25—100	~ 100	1450	1,5	flüssiges Roheisen	bis 1000 t	hoch	z. B.: Hüttenwerke Salzgitter	
Stückerze bzw. Pellets oder Sinter z. T. Erzkohlebriketts	Braunkohlen-Schmelkoks geringer Festigkeit	Braunkohlen-Schmelkoks	Kalk	Niederschachtofen	Schachtofen (K)	25—50		1450	klein	flüssiges Roheisen	bis 100 t	kleinere Anlagen in Produktion, daneben Versuchsanlagen	z. B.: Hüttenwerke Calbe (DDR), Versuchsanlage Ougrée (Belgien)	die Ofenanlagen werden z. T. mit O <sub>2</sub> -angereicherterem Wind geblasen
Stückerze bzw. Pellets oder Sinter	Steinkohlenkoks, aber auch geringwertige Kohlenstoffträger	überwiegend elektrische Energie	Kalk	Elektronieder-Schachtofen	Schachtofen (K)	25—50	< 50	1600	klein	flüssiges Roheisen	bis 200 t	kleinere Anlagen	z. B.: Cia Siderurgica Mannesmann, Bello Horizonte (Brasilien)	
Stückerze > 62 % Fe bzw. Pellets oder Sinter	CO	Steinkohle, Holzkohle oder Koks elektr. Energie	Dolomit zur Entschwefelung des Reduktionsgases	Wiberg-Söderfors	Schachtofen (K)	20—80		950	klein	Eisenschwamm 80 % Fe ges. 70 % Fe met. 0,004 % S.	bis 100 t	mehrere kleinere Anlagen in Produktion, daneben Versuchsanlagen	in verschiedenen Orten Mittelschwedens	Herstellung, Regeneration und Vorheizen des Reduktionsgases in einem elektrisch beheizten Karburator
Stückerze (Venezuela) Hämatit, oder Pellets	30 % CO 70 % H <sub>2</sub>	Erdgas		Madaras	Schachtofen, diskontinuierlicher Betrieb (D)	75—100		1040	max. 3,8 pulsierend	Eisenschwamm 92,8 % Fe met. 5,4 % C 0,86 % Si 0,02 % Mn 0,044 % P 0,021 % S	ca. 25 t	Versuchsanlage (V)	Longview (Texas)	Herstellung des Reduktionsgases durch therm. Zerlegung von Erdgas und Wasserdampf, Vorheizen des Reduktionsgases in Wärmeaustauschern
Pihuamo-Erz Magnetit? 68 % Fe	95 % H <sub>2</sub> + CO	Erdgas		Monterrey (Hoyalata y Lamina)	Retorte (D)	7—38		ca. 1100	?	Eisenschwamm in stückiger Form Reduktionsgrad 92 %	35 t 230 t	V Betriebsanlage (B)	Monterrey (N. L. Mexiko) Monterrey (N. L. Mexiko)	Herstellung des Reduktionsgases durch Cracken von Erdgas (mit Dampf)
Magnetit-Konzentrate, gewaschene Kiesabbrände > 60 % Fe	CO (+ H <sub>2</sub> )	elektr. Energie		Stelling	3 hintereinander geschaltete Wirbelschichtreaktoren (K)	< 1		900 750 600	klein	30 % FeO 50 % Fe <sub>2</sub> C Reduktionsgrad 87 %	0,1 t	V	Königliche Technische Hochschule Stockholm	1. Stufe: Aufheizen, Oxydation des Magnetits zu Hämatit 2. Stufe: Vorreduktion 3. Stufe: Endreduktion und Kählung Herstellung des Reduktionsgases vgl. Wiberg-Söderfors-Verfahren
Venezuela-Hämatit (Cerro Bolivar) 64,5 % Fe	41 % H <sub>2</sub> 20,5 % CO 38,5 % N <sub>2</sub>	Erdgas		A. D. Little (Esso Research)	2-stufiger Wirbelschichtreaktor (K)	0,2		700—800	0—2	Eisenschwamm Reduktionsgrad bis 95 %	1 t	V	Cambridge (Mass. USA)	Herstellung des Reduktionsgases durch Cracken von Erdgas
Feinerz (Venezuela) Hämatit?	75 % H <sub>2</sub> 14 % CO 10 % N <sub>2</sub>	Erdgas		Shipley (US-Steel)	2-stufiger Wirbelschichtreaktor (K)	fein		600—700	0—4	Eisenschwamm Reduktionsgrad bis 95 %	5 t	V	Chikago (Ill. USA)	Herstellung des Reduktionsgases durch Cracken von Erdgas
Jacutinga (Brasilien) 69 % Fe, Algerische Rötterze 60 % Fe	~ 40 % H <sub>2</sub> ~ 40 % CO	Erdgas		Novalfer (ONIA)	Wirbelschichtreaktor (K)	0,3—1,2		650—700	?	Eisenschwamm Reduktionsgrad 90—92 %	0,5 t	V	Toulouse	Herstellung des Reduktionsgases durch Cracken von Erdgas
Verschiedene Magnetit- und Hämatit-Konzentrate von 60—75 % Fe	90 % H <sub>2</sub> < 0,1 % CO	Erdgas		H-Iron	mehrstufiger Wirbelschichtreaktor (K)	0,8—0,4		480	18	Eisenschwamm Reduktionsgrad 95 %	10 t	V	Trenton (N. J. USA)	Herstellung des Reduktionsgases durch Cracken von Erdgas
Magnetit- u. Hämatit-Konzentrate	Erdgas	Erdgas Verbrennung mit O <sub>2</sub>		Jet Smelting	Zyklon (D)	fein		1600?	1	flüssig. Endprod., roheisenähnlich	0,5 t?	V	Toronto (Ontario, Kanada)	Aufkühlung der gebildeten Schmelze durch Graphitpulver, Endreduktion über den Badkohlenstoff
Verschiedene Feinerze	feste Kohlenstoffträger Verbrennung mit O <sub>2</sub>			Cyklosteel	Zyklon (K?)	fein	fein	1600 in der Schmelzzone	klein	flüssig. Endprod., stahlähnlich	?	V	B. J. S. R. A. Normanby (Middlesbrough)	
Jtabira-Hämatit (69 % Fe, 1—1,5 % SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,008 % P) Erze < 65 % Fe sind ungeeignet	Holzkohle, Graphit, aschearmes Anthrazit	(Induktionsofen) elektr. Energie	Kalk	A. de Sy (ILCO)	Zweiwannen-Induktions-Schmelzofen (K)	10—25	keine Angaben	1500—1550	1	flüssig. Endprod., stahlähnlich 0,85 % C 0,23 % Si 0,42 % Mn 0,065 % P 0,012 % S	1 t	V	Metall. Laboratorium der techn. Universität Gent (Belgien)	Verfahren arbeitet nach dem Prinzip der Schmelzspiegelreduktion
Magnetit-(Super)-Konzentrat	70 % CO 26 % H <sub>2</sub> 2 % N <sub>2</sub> 2 % CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Abgas der Reduktion		Ontario-Research-Foundation (O. R. F.)	Wanderrost (K)	fein		980—1200	1	Eisenschwamm	?	V	Toronto (Ontario, Kanada)	
Magnetit-Konzentrate > 70 % Fe	Koksgrus	Kohle Öl Heizgas	Kalk 190 kg/t	Höganäs	Ring- oder Tunnelofen Erzkohlegemisch in keram. oder met. Formen (K)	25	fein	1150—1200	1	Eisenschwamm Fe = 96—97 % Fe <sub>met</sub> = 0,93 % Si = 0,015 % Mn = 0,015 % S = 0,015 % C = 0,1—0,3 %	bis 100 t	B	Höganäs (Südschweden) Monterrey (Mexiko) Grongesberg (Schweden) Riverton (N. J. USA)	wichtigstes Verfahren zur Herstellung von Fe-Pulver für Pulvermetallurgie
Kiesabbrände (Miegen) Pb, Zn und S-haltig, 67 % Fe Rotschlamm	Koks Anthrazit Braunkohlenkoks Ölkoks	Kohlenstaub	Kalk zur Entschwefelung	Stürzelberg	Drehflammenofen (Trommelofen) (D)	fein	kleinstückig	1300—1400	1	flüssiges Roheisen C = 4,4—4,8 % Si = 0,015 % Mn = 0,2—0,4 % P = 0,01—0,03 % S < 0,01 %	30—45 t	B	Stürzelberg	es kann mit CaO = 2,2—1,2 SiO <sub>2</sub> gearbeitet werden
Kiesabbrände (67 % Fe, 2 % Si und 2 % S)	Koks	Heizöl	Kalkstein	Basset	Drehrohrföfen (K)	fein	kleinstückig	1290	1	flüssiges Roheisen C = 4,2—4,6 % Si < 0,1 % Mn = 0,8—4,5 % P = 0,1—0,2 % S < 0,01 %	100 t	B	Aalborg (Dänemark)	gleichzeitige Erzeugung von flüssigem Roheisen und Portlandzement
Gichtstäube 38—55 % Fe 10—15 % SiO <sub>2</sub> 2—6 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5—10 % CaO	Koks	Kohlenstaub Koks gas Heizöl		Azincourt	Drehrohrföfen (K)	0—2	0,2—15	1400—1500	1	flüssiges Roheisen C = 1—3 % Si = 0—3 % Mn = 0—0,7 % S = 0,15—0,7 %	5—15 t	V	Kokerei Azincourt in Moncheourt	
Schwedische Erzkonzentrate (60—65 % Fe)	Koks Holzkohle	elektr. Energie (Widerstandsheizung)		Kalling (Avesta)	Drehrohrföfen (K)	fein	kleinstückig	?	1	Eisenschwamm Fe = 94,5 % Fe <sub>met</sub> = 88 % S = 0,01 % Reduktionsgrad 93 %	5—6 t	V	Avesta (Schweden)	Versuchsbetrieb seit einigen Jahren eingestellt
Stirberg-Hämatit 55,4 % Fe 18 % SiO <sub>2</sub> 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Koksgrus (80 % C) Verbrennung mit Luft			Kalling (Domnarvet)	Drehrohrföfen (K)	12	2	1075—1150	1	Eisenschwamm nach magnetischer Aufbereitung*: Fe = 91,8 % Fe <sub>met</sub> = 83,0 % S = 0,23 % C = 0,35 % Reduktionsgrad 90,3 %	3 t	V	Domnarvet (Schweden)	* der rohe Eisenschwamm enthält 57 % Fe <sub>met</sub> und 23,1 % SiO <sub>2</sub>
Feinerze	feste Kohlenstoffträger Verbrennung mit Luft		Kalk	Strategic Udy	Drehrohrföfen (K)	fein	fein	1000—1250	1	Eisenschwamm	?	V	Niagara Falls (Ontario, Kanada)	Vorreduktion für einen Elektroreduktionsofen
Feinerze oder Pellets 32—60 % Fe 8—47 % SiO <sub>2</sub> 0,01—0,024 % P 0,11—0,26 % S	Koksfeinkohle Steinkohle	Erdgas Verbrennung mit Luft	(Kalk)	R.-N.	Drehrohrföfen (K)	25	3	950—1050	1	Eisenschwamm nach magnetischer Anreicherung*: Fe = 92,59 % Fe <sub>met</sub> = 86,38 % S = 0,042 % P = 0,09 % SiO <sub>2</sub> = 2,04 % Reduktionsgrad 98 %	50—75 t	V (halbtechn. Maßst.)	Birmingham (Alabama, USA)	* es werden 2 Typen von Eisenschw. hergestellt: 1. mit > 90 % Fe Einsatz im SM-Ofen und < 1 % SiO <sub>2</sub> 2. mit 75—90 % Fe und 2—8 % SiO <sub>2</sub> Hochofen
Feinerze 36—57,5 % Fe 3,3—43,3 % SiO <sub>2</sub> 0,02—0,22 % S 0,03—0,82 % P 1,44—13 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,7—10,3 % CaO	Koksgrus Braunkohle Schmelkoks Petrolkoks Anthrazit	Koks gas Verbrennung mit Luft		Krupp-Eisenschwamm	Drehrohrföfen (K)	< 3	keine Angaben	1050—1100	1	Reduktionsgrad max 66—95 % je nach Erztyp	6 t	V	Rheinhausen	Weiterverarbeitung: 1. Abkühlung und Magnet-scheidung 2. Flüssigtrennung
1. arme Feinerze mit hohem Kieselsäuregehalt (30—50 % Fe) 2. Ni-haltige Feinerze 0,6—2 % Ni 38—38 % Fe 3. Ti-haltige Eisenände 5,75—22 % TiO <sub>2</sub> 31—51 % Fe	Anthrazit Koksgrus Rohbraunkohle Braunkohlen-Schmelkoks	Kohlenstaub Öl Verbrennung mit Luft		Krupp-Renn-Verfahren	Drehrohrföfen (K)	< 10	< 3	1240—1260	1	Luppen Fe = 96,57 % S = 0,49 % P = 1,34 % C = 0,74 % Reduktionsgrad ca. 99 %	bis 300 t	B (zahlreiche)	Essen-Borbeck Salzgitter-Watenstedt Max-Hütte Untervellenborn (DDR) Frankestein (Schlesien) Königshof (CSR) Anzan (Mandschurei) Seiskin (Korea) Kuji (Japan) Nikon Yakin (Japan) Avilés (Spanien) Larymna (Griechenland)	

<sup>1)</sup> je Einzel-Aggregat

„Klassische“ Reduktionsverfahren (zum Vergleich)  
 Schachtofen-Verfahren  
 Wirbelschicht-Verfahren  
 Zyklon-Verfahren  
 Schmelzspiegelreduktions-Verfahren  
 Reduktions-Verfahren in Ring- oder Tunnelöfen  
 Drehrohrföfen-Verfahren  
 Verfahren der „direkten“ Reduktion

Während für die hochindustrialisierten Länder z. B. Westeuropas der Hochofenbetrieb derzeit sicher die günstigste technische Lösung des Problems der Erzreduktion darstellt, gilt dies für einen Teil der sogenannten Entwicklungsländer nur mit Einschränkungen. Als Folge — historisch bedingter — Autarkiebestrebungen in diesen Ländern, wird dort versucht, den Roheisenbedarf soweit als möglich selbst zu decken, ohne daß in allen Fällen die nötigen Kapitalien zur Einrichtung großer Hüttenwerke und zum Hochofenbetrieb geeignete Rohstoffe vorhanden sind.

In derartigen Fällen scheint die Anwendung von Verfahren der „direkten“ Erzreduktion — unter Umgehung des Hochofens — angebracht. Da bereits eine größere Anzahl von Verfahrensvorschlägen zur Direktreduktion, darunter einige technisch bereits erprobte Verfahren, existieren, sollen im folgenden Abschnitt — ohne Anspruch auf Vollständigkeit — einige dieser Verfahren verglichen werden. Sämtliche Direktreduktionsverfahren sind rohstoffbedingt und rohstoffabhängig, eignen sich also — im Gegensatz zum Schachtofenbetrieb — nur für bestimmte Erztypen und Reduktionsmittel.

### 1.3. Die Verfahren der „direkten“ Reduktion

Infolge seiner hohen Affinität zum Sauerstoff liegt das Eisen in der Natur überwiegend in Form seiner Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , daneben als Karbonat oder Hydroxid vor. Aufgabe der Eisenhüttentechnik ist, diese Verbindungen auf wirtschaftliche Weise zu technisch verwendbarem Eisen zu reduzieren. Bereits die Hüttentechnik der Primitiven kennt die Reduktion der Oxide des Eisens in festem Zustand durch Erhitzen von Kohlenstoff-Erz-Gemischen z. B. im Rennfeuer. Infolge der größeren Affinität des Erzsauerstoffes zu Kohlenstoff reagieren beide unter Bildung von CO und  $\text{CO}_2$ . Metallurgisch wird diese Reaktion als direkte Reduktion bezeichnet, im Gegensatz zur indirekten Reduktion durch CO. Bei den verschiedenen Reduktionsverfahren für Eisenerze, die mit festem Kohlenstoff als Reduktionsmittel arbeiten, laufen beide Reaktionen nebeneinander ab.

Demgegenüber ist es im technischen Sprachgebrauch üblich, von direkten Reduktionsverfahren immer dann zu sprechen, wenn Eisenerze außerhalb des klassischen Hochofenverfahrens reduziert werden.

Verfolgt man — an Hand der zahlreichen z. T. recht ausführlichen Literaturübersichten, vgl. hierzu (2) bis (9) — die Entwicklung auf dem Gebiet der Direktreduktionsverfahren, so fällt zunächst auf, daß sich sämtliche Verfahren auf wenige Verfahrensschritte zurückführen lassen.

Diese sind:

1. Die Reduktion von Erz-Kohlegemischen:
  - a) in Retorten,
  - b) in Schachtofen,
  - c) in Drehrohröfen.
2. Die Reduktion von Feinerzen durch Gase:
  - a) in Schachtofen n. d. Gegenstromprinzip,
  - b) in der Wirbelschicht,
  - c) in Brennkammern (Zyklonen).

3. Die Reduktion von Feinerzen an der Oberfläche — mit Kohlenstoff angereicherter — Eisenschmelzen.

Innerhalb der genannten Gruppen bestehen Unterschiede hinsichtlich des Reduktionsmittels — etwa CO oder  $\text{H}_2$  bei 2a und 2b — oder der Art, wie die Wärmeverluste bei den einzelnen Verfahren gedeckt werden — etwa elektrische Energie oder Verbrennung von Öl, Erdgas oder eines Teils des festen Reduktionskohlenstoffs.

Die meisten Verfahren benutzen mehrere dieser Verfahrensschritte nebeneinander, z. B. enthält der klassische Hochofenprozeß die Schritte 1b, 2a und 3.

Durch derartige Kombinationen gelangt man zu der Vielzahl der vorgeschlagenen und z. T. praktisch erprobten Direktreduktionsverfahren für Eisenerze.

Sämtliche Direktreduktionsverfahren sind rohstoffabhängig und optimal nur für bestimmte Erztypen und Reduktionsmittel geeignet. Ein weitgehend universelles Direktreduktionsverfahren — im Sinne des Hochofenprozesses für die verschiedensten Stückerze und für Hüttenkoks — gibt es für Feinerze nicht. Die Auswahl eines Verfahrens zur direkten Reduktion von Feinerzen muß immer von den örtlich vorhandenen Rohstoffen — Erztyp (Fe-Gehalt, Körnung, Gangart), Reduktionsmittel (fest oder gasförmig), Brennstoff, metallurgisch störende Begleitelemente (S, As, P, Ni, Cr, Ti) — ausgehen.

In Tabelle 1 sei deshalb — ohne den Anspruch auf Vollständigkeit — versucht, einige Verfahren der direkten Reduktion nach der Art der von ihnen bevorzugten Rohstoffe aufzugliedern. Aufgenommen wurden lediglich solche Verfahren, nach denen Versuchs- oder Produktionsanlagen betrieben werden, während Angaben über frühere — wieder eingestellte — Entwicklungen und reine Laboratoriumsversuche sowie die umfangreiche Patentliteratur unberücksichtigt blieben. Unberücksichtigt blieben auch die z. T. stark widersprechenden Angaben über den Brennstoffverbrauch für Heiz- und Reduktionszwecke sowie die wirtschaftlichen Aussichten der einzelnen Verfahren.

Unter diesen Direktreduktionsverfahren stellen diejenigen, welche den Drehrohröfen benutzen, nur geringe Anforderungen an Gehalt und Reinheit der verhütteten Erze und der Kohlenstoffträger. Unter den Drehrohröfen-Prozessen nimmt wiederum das Krupp-Rennverfahren eine Sonderstellung ein. Es ist dies praktisch das einzige Verfahren, mit dem Erze mit  $< 58\%$   $\text{SiO}_2$ - und  $> 19\%$  Fe-Gehalt ohne Aufbereitung verhüttet werden können und nähert sich in den bisher erstellten Anlagen den Dimensionen und dem Durchsatz nach dem klassischen Schachtofenverfahren.

## 2. Das Krupp-Rennverfahren

### 2.1. Das Verfahrensprinzip des Krupp-Rennverfahrens

Von den zahlreichen Reduktionsverfahren für Feinerze im Drehrohröfen unterscheidet sich das Krupp-Rennverfahren dadurch, daß das reduzierte Eisen weder in flüssiger (als Roheisen, wie etwa beim Stürzelberg- oder beim Basset-Verfahren), noch in

fester (als Schwammeisen), sondern in teigiger Form (als Luppeneisen) anfällt. Dies wird erreicht durch:

1. Einstellen einer Temperatur am Austragsende des Drehrohrofens, die höher ist als die Schlackenschmelztemperatur, jedoch unter der Schmelztemperatur der erzeugten Fe-Legierung mit etwa 1 % C — also innerhalb des Schweißtemperaturbereichs des Eisens — liegt.
2. Vergrößerung von Badtiefe und Verweilzeit der Beschickung innerhalb dieser Zone erhöhter Temperatur durch einen Stauring am Austragsende des Drehrohrofens.

Hierdurch werden Bedingungen erzeugt, unter denen das — in der flüssigen Schlacke fein verteilte — reduzierte Eisen zu größeren Aggregaten, den sogenannten Renn-, „Luppen“, verschweißt.

Das Krupp-Rennverfahren wurde in den Jahren 1931 bis 1939 in den Krupp'schen Versuchsanstalten Magdeburg und Borbeck durch F. J o h a n n s e n (10) entwickelt.

## 2.2. Zur Technologie des Krupp-Rennverfahrens

Eine betriebsfähige Reduktionsanlage nach dem Krupp-Rennverfahren besteht — in Abb. 2 schematisch dargestellt — aus drei Anlageteilen:

1. der Rohstoffvorbereitung,
2. dem Reduktionsofen,
3. der Luppenaufbereitung.

### 2.2.1. Die Rohstoffvorbereitung

Brennstoff, Roherz und ein magnetisches Zwischenprodukt der Luppenaufbereitung werden auf geeignete Korngröße vermahlen (Kohle: staubfein, Erz: < 5, besser < 1 mm), gespeichert und dem Ofen in fest-

stehendem Verhältnis (über Bunkermeßwagen oder Tellerspeiser, kombiniert mit Bandwaagen) mittels kontinuierlich arbeitender Aufgabevorrichtung zugeführt.

Über die Zusammensetzung der bisher in Rennöfen verhütteten Erze und die benutzten Kohlenstoffträger gibt Tabelle 2 Aufschluß. Der Möller wird so zusammengestellt, daß die Schlackenziffer  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$  Werte zwischen 0,1 bis 0,4 erreicht.

### 2.2.2. Der Reduktionsofen.

Der Rennofen — eine genietete oder geschweißte Stahlkonstruktion mit geeignet aufgetragenen Versteifungsringen — ist mit einer sintergebrannten Spezienschamotte (75–76 %  $\text{SiO}_2$ , 20–21 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) hoher Druckfestigkeit und Beständigkeit gegen Rennschlacke in einer Wandstärke von etwa 30 cm zugestellt.

In Tabelle 3 wurden einige erprobte (bzw. mögliche) Ofenabmessungen und Ofenleistungen aufgenommen. Die Neigung der Rennöfen beträgt i. A. 2°. Ofenneigung, Drehgeschwindigkeit (1 U/min) und die Höhe des Staurings bestimmten die Verweilzeit der Beschickung im Ofen. Sie beträgt bei einem Ofen üblicher Konstruktion der Gruppe 4 (4,20 x 110 m) etwa 8 h.

Dem Wandern der Ofentrommel in der Längsrichtung wird durch diskontinuierliche Schmiermittelzugabe auf die Laufrollen entgegengewirkt. Geringe Verschiebungen gleicht man durch Dichtungskompensatoren auf der Zugabeseite aus.

Das Anheizen des Ofens sowie die thermische Steuerung der Reduktionsvorgänge erfolgen durch Kohlenstaub — Luft — Brenner von der

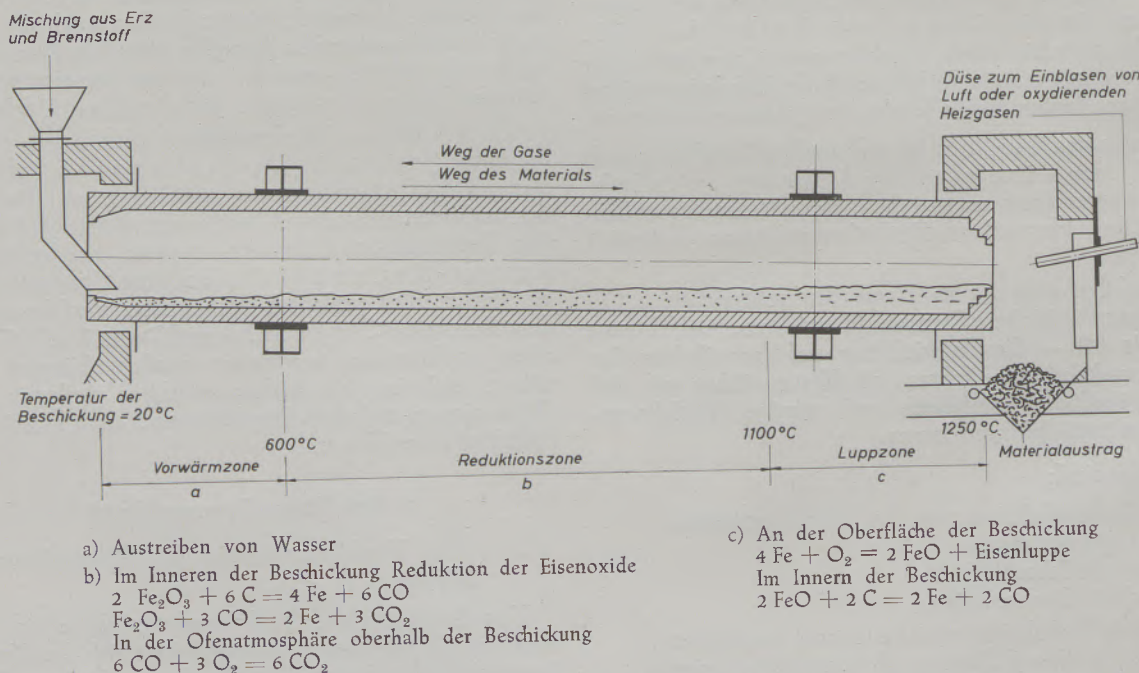


Abb. 2

Längsschnitt eines Rennofens nach Krupp-Rennverfahren Ingenieurbüro (12)

Tabelle 3

Abmessungen und Leistungen technischer Rennöfen

Gruppe	Mantel- durchmesser cm	Länge m	Durchsatz (tato Erz)
1.	300	50 — 70	200 — 225
2.	330	60 — 80	250 — 350
3.	360	70 — 90	300 — 400 1)
4.	420	90 — 110	500 — 650 2)
5.	460	110 — 130	700 — 900 3)
6.	500	130 — 150	1000 — 1250 4)

Öfen der genannten Größe sind im Einsatz auf der:

- 1) Rennanlage Frankenstein (Polen)
- „ Königshof (Tschechoslowakei)
- „ Anzan (Korea)
- „ Nihon Yakin (Japan)
- „ Kuji (Japan)
- „ Avilés (Spanien)
- „ Seishin (Korea).
- 2) Rennanlage Larymna (Griechenland)
- „ Salzgitter-Watenstedt, Ofen I u. II
- 3) Rennanlage Essen-Borbeck
- „ Salzgitter-Watenstedt, Ofen III
- 4) technisch möglich.

Austragsseite und durch zusätzliches Einblasen von Luft zur Nachverbrennung des — innerhalb der Beschickung gebildeten — Kohlenoxides.

Die Temperatur im Bereiche der Luppzone liegt bei 1240 °C und fällt zum Aufgabenende des Ofens auf 400–600 °C ab. Der hohe — beim Betrieb von Drehrohröfen zwangsläufig anfallende — Feinstaubanteil wird in Staubkammern abgeschieden und dem Möller wieder zugesetzt.

Die Haltbarkeit der Zustellung in der Luppzone wurde — für die Rennanlage Salzgitter-Watenstedt — mit etwa 7 Monaten angegeben. Dagegen beträgt die Haltbarkeit des Mauerwerks in den Vorwärm- und der Reduktionszone des Ofens 2 Jahre und darüber.

Jährlich kann mit etwa 300 Ofenarbeitstagen gerechnet werden.

### 2.2.3. Die Luppenaufbereitung

Der Austrag eines Rennofens besteht aus flüssiger Schlacke mit eingelagerten Luppen und muß schnell abgekühlt werden, um eine glasige Schlackenstruktur zu erzielen, welche die Vermahlbarkeit begünstigt.

Zum Abkühlen des Ofenaustrags dienen üblicherweise Plattenbänder, auf denen die Schlacke mit Wasser besprüht wird. Geeignet sind nach neueren Versuchen Kühltrommeln.

Der Ofenaustrag wird in Tiefbunkern weiter abgekühlt und gelangt von hier — über Zwischenbunker — in Schlackenmahlanlagen (Prallmühlen, Schlitzrohrmühle, Schwingsiebe). Nach dem Vermahlen wird die Luppenfraktion > 10 mm abgesiebt, das Produkt < 10 mm durch Sätze von Trommelmagnetscheidern in die Fraktionen: 1. Luppen (Fe-reich), 2. magnetisches Konzentrat (Fe-ärmer) und 3. Schlacke geschieden.

Das magnetische Konzentrat wird meist dem Ofenmüller wieder zugesetzt, bei Fe-reicheren Erzen fließt auch ein Teil der Schlacke als „Umlaufschlacke“ in den Ofen zurück, um den — für den Prozeß erforderlichen — SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Möller zu garantieren.

Der Reduktionsgrad der Rennluppen liegt mit 99 % über den bei anderen Direktreduktionsverfahren erreichbaren Werten. Einige Luppenanalysen enthält Tabelle 2. Kennzeichnend ist der hohe S-Gehalt mit Steinkohlenkoks reduzierter Luppen. Das Eisen ausbringen des Rennverfahrens liegt bei 90–97,5 % (Hochofen etwa 98 %).

### 2.2.4. Energiebedarf und Betriebskosten des Rennverfahrens

Das Renn-Verfahren benötigt je Tonne Luppen:

750 — 1000 kg Reduktionskohlenstoff  
(abhängig vom Aschegehalt der Kohle, dem Fe-Gehalt des Möllers und der Reaktionsfähigkeit von Kohle und Erz).

150 — 250 kg Kohlenstaub zum Betrieb der Kohlenstaub-Luft-Brenner.

75 — 110 kWh el. Energie — überwiegend zum Vermahlen der Schlacke, untergeordnet für elektrische Antriebe (Drehrohröfen, Förderanlagen) und die magnetische Aufbereitung.

Die Anlagekosten werden mit 215 DM/Jato Luppen (für eine Anlage von 420.000 Jato = 90 Millionen DM) angegeben.

In der Rennanlage Salzgitter-Watenstedt gelang es — unter Berücksichtigung der 1959 geltenden Löhne und Preise für Roh- und Hilfsstoffe und bei einer Luppenerzeugung von 173.000 Jato — die Tonne Luppen für 195–201 DM herzustellen. Die weit größere Rennanlage Essen-Borbeck erzeugte 1962 Luppen zu DM 171.50 je Tonne, ein Preis, der bei voll ausgefahrener Anlage noch unterboten werden kann (11). Der Luppenpreis vermag in Zeiten der Schrottknappheit bequem, in Zeiten starken Schrottangebots jedoch nur knapp mit dem Schrottpreis zu konkurrieren.

Das Haupthindernis gegen eine breitere Anwendung des Rennverfahrens bildet der hohe Schwefelgehalt mit Steinkohlenkoks erzeugter Rennluppen, welcher den direkten Einsatz der Luppen im SM- oder Elektroofen erschwert und i. A. eine vorherige Entschwefelung (im Hochofen, Kupolofen oder Drehflamofen) erforderlich macht.

Angaben zur Technologie des Krupp-Rennverfahrens finden sich außer an bereits zitierter Stelle (2),



(3), (10) in Publikationen des Krupp-Rennverfahren-Ingenieurbüros (12) und bei D. F a s t j e (13), (14).

### 3. Zur Metallurgie des Krupp-Renn-Verfahrens (einige Literaturangaben)

Das Krupp-Rennverfahren befindet sich heute bereits zwei Jahrzehnte im technischen Einsatz und hat in dieser Zeit eine merkwürdige technische Reife erreicht.

Genauere Untersuchungen über den metallurgischen Ablauf des Verfahrens, insbesondere die Vorgänge in der Luppzone des Rennofens, scheinen seit den ersten grundlegenden Arbeiten von F. J o h a n n s e n und Mitarbeitern (10) (13) (15) (25) jedoch nicht unternommen worden zu sein.

Zahlreiche Publikationen behandeln die technologische Seite des Verfahrens und zitieren lediglich die genannten Untersuchungen.

Erst in jüngster Zeit wendet sich das Interesse der Metallurgen den Vorgängen beim historischen Rennfeuerbetrieb und damit der Metallurgie des Krupp-Rennverfahrens zu. So behandeln E. S c h ü r m a n n (16) und W. O e l s e n und E. S c h ü r m a n n (17) die Metallurgie des Rennfeuers.

Von J. S c h l e i e r (18) und W. H e e r w a g e n (19) erschienen Untersuchungen über Viskosität und Betriebsverhalten der Rennschlacke.

H. W e i d e r m a n n (20) gibt eine — freilich z. T. umstrittene — physikalisch-chemische Deutung der Vorgänge im Renn-Drehrohrföfen.

#### 3.1. Die mechanische Bewegung der Beschickung im Drehrohrföfen

Die Beschickung eines Drehrohrföfens mit innen glatter Trommel führt (nach K. B r a u n (21)) 2 Bewegungen aus:

1. in Richtung der Ofenachse (hervorgerufen durch die Ofenneigung).
2. senkrecht zur Ofenachse (verursacht durch die Drehung des Ofens).

Beide Bewegungen verlaufen zwangsläufig gekoppelt, die Beschickung bewegt sich auf der Resultierenden, einer Schraubenlinie entlang der Trommelinnenseite.

Der Steigungswinkel dieser Schraubenlinie, welche jedes Korn der Beschickung durchläuft, beträgt nach W. H e i l i g e n s t a e d t (22):

$$\sin \alpha = \frac{\sin \nu}{\sin \varphi} \quad [1]$$

hierin bedeutet:

$\alpha$  = Steigungswinkel der Schraubenlinie,  
 $\nu$  = Neigungswinkel des Drehrohrföfens und  
 $\varphi$  = Gleitwinkel des Einsatzgutes.

Die Beziehung [1] gilt nur für gleitendes, trockenes Einsatzgut, nicht für klebende Beschickung, in unserem Falle also nicht für das Ende der Reduktionszone und den Anfang der Luppzone.

Der Gleitwinkel  $\varphi$  kann nach (22) für Sand auf Schamotte mit 38–43°, für Kies auf Schamotte mit

35–36° angesetzt werden. Beträgt der Trommelquerschnitt  $F$  und der Beschickungsquerschnitt  $F'$ , so ist der Füllungsgrad des Ofens:

$$\varphi = \frac{F}{F'} \quad [2]$$

$$F' = \varphi \frac{d^2 \pi}{4} \quad [2a]$$

Das Volumen der Beschickung nach einer Umdrehung ergibt sich zu:

$$v_B = \frac{\pi^2}{4} \cdot Q \cdot d^3 \cdot \tan \alpha \quad [3]$$

Bei  $n$  [U/min] beträgt die Leistung in [m<sup>3</sup>/h]:

$$L = 2,48 \cdot 60 n \varphi d^3 \cdot \tan \alpha \left| \frac{\pi^2}{4} \approx 2,48 \right. \quad [4]$$

Die Durchsatzzeit  $\vartheta$  — in [min] — des Einsatzes durch einen Ofen von 1 [m] Länge errechnet sich zu:

$$\vartheta = \frac{\text{Ofenlänge}}{\text{Geschwindigkeit der Beschickung}} = \frac{1}{n \cdot d \cdot \pi \cdot \tan \alpha} \quad [5]$$

Die Durchsatzzeit  $\vartheta$  wiederum kann aus dem Wärmeübergang vom Rauchgas an die Beschickung berechnet werden:

$$\vartheta = \frac{\text{Gesamtwärmeverbrauch}}{\text{Wärmeübergang je [min]}} \quad [6]$$

(Gesamtwärmeverbrauch = erforderliche Wärme zum Erhitzen der Beschickung auf 100°C + Verdampfungswärme des in der Beschickung enthaltenen Wassers + Wärmeverluste).

Experimentell gelingt die Bestimmung von  $\vartheta$  durch Strahlungsmessungen unter Benutzung radioaktiver Isotope.

Derartige Messungen sind an Drehrohrföfen der Zementindustrie wiederholt durchgeführt worden (vgl. hierzu z. B. H. C o s t a und K. P e t e r m a n n (23)), wurden aber an Krupp-Rennföfen unseres Wissens bisher nicht unternommen.

Angaben über  $\vartheta$  (6–8 Stunden für einen technischen Rennofen) dürften auf Schätzungen beruhen.

#### 3.2. Metallurgische Vorgänge innerhalb des Renn-Drehrohrföfens

Die metallurgischen Vorgänge im Renn-Drehrohrföfen können nach F. J o h a n n s e n (10) und (12), woher wir unsere Abb. 2 entnehmen, in 3 Hauptzonen unterteilt werden:

1. die Vorwärmzone,
2. die Reduktionszone,
3. die Luppzone.

Während Vorwärm- und Reduktionszone in allen technischen Drehrohrföfen zur Erzreduktion vorhanden sind, bilden die Vorgänge in der Luppzone eine Eigentümlichkeit des Rennverfahrens.

##### 3.2.1. Die Vorwärmzone

In der ersten Zone des Ofens (bei einer Gastemperatur von 400–600°C) laufen im Drehrohrföfen folgende Reaktionen ab:

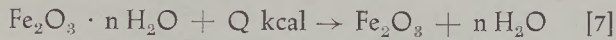
Tabelle 2

Übersicht der nach dem Krupp-Rennverfahren versuchsweise verhütteten Eisenerze unter Angabe der Reduktionsmittel

Erzart	1 Hämatit	2 Magnetit (Konzentrat)	3 Hämatite (Erzmisch)	4 Magnetit (Konzentrat)	5 Braun- eisenerz	6 Limonit	7 Magnet- eisenstein	8 Rotspat u. Limonit	9 Limonite (Erzmisch.)	10 Braun- eisenstein	11 Titan- eisensand	12 Braun- eisenstein	13 Haverlah- wiese Feinerz	14 Rotschlamm	15 Hämatit	16 Braun- eisenstein	17 Ton- eisenstein	18 Wortlah- Feinerz	19 Georg- Feinerz	20 Wortlah- Groberz	21 Braun- eisenstein	22 Georg- Groberz	23 Limonite (Erzmisch.)	
<b>Analyse:</b>																								
Fe %	64,7	55,9	55,5	50,6	50,3	47,1	46,6	43,0	38,5	38,1	35,9	33,8	32,36	32,2	30,9	29,5	29,2	29,18	26,68	26,51	26,0	23,1	18,2	
SiO <sub>2</sub> %	0,6	8,0	18,1	24,1	9,2	10,0	13,1	11,0	13,4	18,8	27,7	10,6	23,02	4,3	21,5	28,8	16,12	22,98	28,06	25,66	5,1	34,42	58,8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,8	1,5	1,0	2,2	4,9	5,5	1,8	3,1	5,4	5,5	8,3	4,3	9,58	13,3	5,9	8,7	11,2	9,3	9,6	9,16	2,4	10,3	2,3	
CaO %	—	0,5	0,2	1,2	0,5	1,2	1,0	2,3	4,0	4,0	0,4	12,9	4,33	13,6	1,3	6,1	1,4	6,12	5,42	7,12	22,8	5,61	0,6	
MgO %	—	9,0	—	—	—	0,7	14,5	2,7	0,9	1,6	0,6	1,1	1,48	0,8	17,3	1,4	1,6	2,01	2,85	1,68	1,4	2,24	1,1	
MnO %	—	—	—	—	0,38	—	0,47	—	—	0,32	—	0,65	0,15	—	—	—	—	0,15	0,18	0,15	5,95	0,18	—	
S %	0,05	0,04	0,09	0,05	0,03	0,2	0,12	0,9	0,2	0,15	0,1	0,04	—	0,3	0,04	0,07	0,3	—	—	—	0,25	—	0,2	
P %	—	—	—	—	0,6	—	0,002	—	—	0,7—0,8	—	1,1—1,3	0,45	—	—	0,29	—	0,38	0,34	0,34	0,6—0,9	0,25	—	
Feuchtigkeit %	2,0	1,5	1,5	0,4	—	11,5	—	8,3	8,0	—	20,7	—	—	56,4	0,5	—	4,3	—	—	—	—	—	1,4	
<b>Reduktionsmittel</b>	Holzkohlen	Anthrazit	Koks-klein	Schwelkoks	Grudekoks	Koks-klein	Anthrazit	Schwelkoks	Schwelkoks	Koksabrieb	Schwelkoks	Koksabrieb	—	Rohbraunkohle	Koks-klein	Koksabrieb	Koks-klein	—	—	—	Koksabrieb	—	Koks-klein	
<b>Analyse:</b>																								
fester Kohlenstoff %	68,1	63,8	83,8	69,2	—	80,8	—	57,8	65,8	—	80,1	—	—	—	84,7	—	85,0	—	—	—	—	—	—	85,5
flüchtige Bestandteile %	26,8	6,1	3,9	9,3	—	3,6	—	14,5	14,6	—	6,4	—	—	—	2,3	—	2,1	—	—	—	—	—	—	2,6
Asche %	2,8	29,2	11,7	19,2	25,1	12,7	34,8	26,5	16,8	15—18	12,9	15—18	—	18,1	11,6	14,5	10,8	—	—	—	15—18	—	—	10,5
S %	0,06	0,4	1,15	0,26	3,2	1,1	0,45	2,5	0,7	1,2	0,2	1,4	—	1,1	1,1	1,7	1,1	—	—	—	1,2	—	—	1,1
Feuchtigkeit %	18,7	5,7	16,4	5,7	—	14,3	—	18,0	26,0	—	5,7	—	—	64,3	14,3	—	17,0	—	—	—	—	—	—	10,8
<b>Zuschläge, bezogen auf das Roherz:</b>																								
Sand %	40,0	7,5	—	—	—	—	—	3,8	—	—	—	—	—	—	10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
Kalk, gebrannt %	10,0	—	10,0	20,0	—	—	—	15,0	—	—	8,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,0
Umlaufschlacke %	5,0	10,0	25,2	—	—	20,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
<b>Eisenausbringen in den Luppen (%):</b>	96,0	97,0	97,5	97,0	92,1	97,0	90,0	94,0	96,0	92,6	96,0	93,5	—	92,5	92,0	88,2	93,0	—	—	—	91,5	—	91,0	
<b>Analyse:</b>																								
Fe %	—	—	—	—	96,8	—	98,2	—	—	97,0	—	96,0—96,7	—	—	—	96,9	—	—	—	—	—	—	—	
C %	0,9	1,1	0,8	2,1	0,45	0,3	1,0	1,7	1,4	0,5	1,6	0,5	—	0,5	0,8	0,9	1,1	—	—	—	—	—	1,5	
S %	0,09	0,35	0,65	0,06	1,11	0,7	0,32	0,5	0,4	0,7	0,12	0,3	—	0,3	0,5	0,9	0,75	—	—	—	—	—	0,02	
P %	0,2	0,05	0,08	0,2	1,0	1,8	0,06	0,2	0,5	1,7	0,14	2,3—3,0	—	0,9	0,15	0,9	0,18	—	—	—	—	—	1,6—2,0	
Mn %	—	—	—	—	Sp.	—	0,06	—	—	0,1	—	0,1	—	—	—	Sp.	—	—	—	—	—	—	—	

1. Verdampfung der Feuchtigkeit des Erz-Brennstoffgemisches,

2. Zerlegung der Hydrate nach:

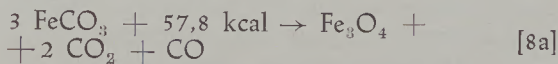


$$n = 0,5 - 3 \quad \begin{matrix} (1 \text{ beim Goethit,} \\ 1,5 \text{ beim Limonit).} \end{matrix}$$

3. Dissoziation der Karbonate (nach M. A. P a w l o w (24):

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$	520 — 550 °C
$\text{MgCO}_3$	640 — 660 °C
$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	735 — 905 °C
$\text{CaCO}_3$	900 — 921 °C

$\text{FeCO}_3$  und  $\text{MnCO}_3$  sollen nach:



zwischen 400 — 600 °C dissoziieren.

$\text{ZnCO}_3$  und  $\text{PbCO}_3$  dissoziieren ebenfalls bei relativ tiefen Temperaturen.

Sämtliche Reaktionen innerhalb der Vorwärmzone — vor allem jedoch die thermische Dissoziation der Karbonate — verlaufen endotherm. Die Abgase des Ofens geben ihren Wärmeinhalt an die — im Gegenstrom zu ihnen geführte — Beschickung ab, wobei sie sich auf 350—400 °C (nicht 150 °C, wie bei (20) angegeben!) abkühlen. Die Beschickung besitzt infolge ihrer ständigen Durchmischung und ihres Kontakts zur beheizten Innenwand des rotierenden Drehrohrofens eine hohe Wärmeleitzahl.

Die feuerfeste Zustellung der Vorwärmzone wird — jedoch nur in geringem Maße — mechanisch beansprucht, chemische Reaktionen — etwa durch Alkalien (20) — treten demgegenüber in den Hintergrund.

Die Grenze Vorwärmzone — Reduktionszone ist keine scharfe Linie, denn einerseits verläuft ein Teil der Dissoziationsvorgänge, besonders des  $\text{CaCO}_3$  bei Temperaturen über 600 °C, andererseits kann die Reduktion — besonders der Brauneisenerze — schon unter 600 °C beginnen (10), (20) und F. J o h a n n s e n (25).

3.2.2. Die Reduktionszone

In der zweiten Ofenzone (bei einer Gastemperatur von etwa 600—1100 °C) verläuft im Renn-Drehrohr-ofen die Reduktion der Oxide zu metallischem Eisen. Charakteristikum dieser „Eisenschwamm“-Bildung ist, daß das Eisen nach der Reduktion sehr fein verteilt in der Gangart vorliegt.

Die Reduktion der Oxide verläuft — pauschal gesehen — endotherm, doch wird ebenfalls nach F. J o h a n n s e n (25) durch die Verbrennung des — bei der Reduktion entstehenden — Kohlenoxides dieses Wärmedefizit gedeckt und ein geringer Wärmeüberschuß (600 kcal je kg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) erzielt.

Wesentlich ist dabei, daß der Reduktionszone in ausreichendem Maße Luftsauerstoff zugeführt wird, um das entwickelte Kohlenoxid im Gasraum des

Ofens quantitativ zu verbrennen. Solange in der Beschickung genügend Kohlenoxid neu gebildet wird, enthält der Ofen nach Abb. 3 übereinander zwei verschieden zusammengesetzte Gasatmosphären:

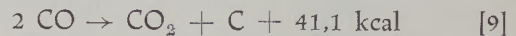
1. in und knapp über der Beschickung: reduzierende Verhältnisse, CO entsteht und verbrennt zu  $\text{CO}_2$ .
2. im eigentlichen Gasraum des Drehrohrofens:  $\text{O}_2$ -Überschuß, also oxydierende Bedingungen.

Die Reduktionsgeschwindigkeit ist nach (10), (20) und (25) eine Funktion von Arbeitstemperatur und verfügbarer Wärmemenge (Abwärme der Luppzone und Verbrennung des in der Reduktionszone freigesetzten CO). Sie ist relativ klein, weil die Betriebstemperatur innerhalb der Reduktionszone niedrig ist und dem Ofen ständig Wärme zur Deckung des Energiebedarfs der Reduktion entnommen wird.

Der Beginn der Reduktion ist abhängig von den Eigenschaften der eingesetzten Eisenerze (Korngröße, Porosität, Chemismus).

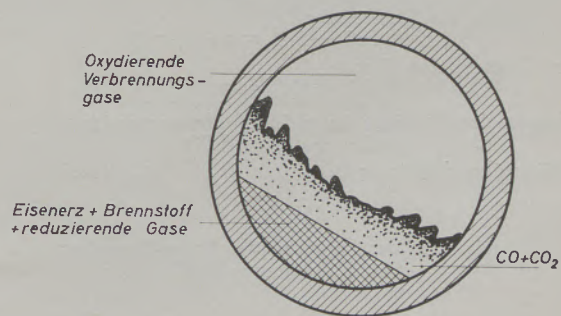
Nach F. J o h a n n s e n (10) beginnt die Reduktion bei etwa 600 °C im Innern der Beschickung (direkte Reduktion?). H. W e i d e r m a n n (20) nimmt an, daß neben der direkten Reduktion (über den Koksgrus) das bei dieser entwickelter Kohlenoxid indirekt reduzierend wirke.

Bei Temperaturen von 450 — 600 °C dürfte nach (20) auch im Drehrohr-ofen die Boudouard-Reaktion



ablaufen. Der gebildete Spaltungskohlenstoff lagert sich in den Erzporen ab und begünstigt die Reduktion, sobald die Beschickung in den Bereich höherer Temperaturen gelangt.

H. W e i d e r m a n n (20) vertritt die Ansicht, daß durch den Wälzvorgang Luftsauerstoff aus dem Gasraum des Drehrohrofens in das Innere der Beschickung gelangt, um dort mit dem Kohlenstoff



Vorgänge:

1. in der Beschickung (bei direkter oder indirekter Reduktion)
 
$$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{C} = 4 \text{Fe} + 6 \text{CO}$$
  2. im Gasraum des Ofens
 
$$6 \text{CO} + 3 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2$$
- Summe der Vorgänge im gleichen Ofenquerchnitt
- $$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{C} + 3 \text{O}_2 = 4 \text{Fe} + 6 \text{CO}_2$$
- Wärmeüberschuß je kg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  . . . . . 600 kcal

Abb. 3

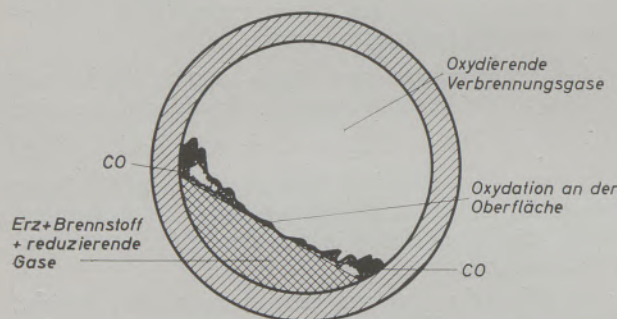
Vorgänge in der Reduktionszone eines Krupp-Rennofens nach F. J o h a n n s e n (25)

unter Bildung von CO zu reagieren. Das so gebildete Kohlenoxid soll zum kleineren Teil an der Reduktion des Erzes teilnehmen, zum größeren Teil jedoch über der Beschickung verbrennen.

Die zur Reduktion erforderliche Wärmemenge wird (20) der Beschickung wesentlich durch Vermittlung des erhitzten Ofenmauerwerkes zugeführt. Der „direkte“ Wärmeübergang von den heißen Verbrennungsgasen an die Beschickung tritt hiergegen zurück. Nach (10) wird auf diese Weise die Temperatur in der Reduktionszone gewissermaßen stabilisiert.

Im Gegensatz zu dem unscharfen Übergang Vorwärmzone — Reduktionszone ist die Grenze der Reduktionszone zur Luppzone scharf definiert. Sie stellt, nach (20), jenen Querschnitt des Ofens dar, an dem das Eisenerz völlig zum Eisen reduziert ist und gleichzeitig die Beschickung zu erweichen beginnt.

Diese Grenze zeigt sich im Ofen durch eine charakteristische Stauung der Beschickung — den „Wulst“ oder „Berg“ —, deren Entstehung (20) durch beginnende Plastizität der schlackenbildenden Bestandteile des Möllers ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ) und das Anhaften dieser plastischen Masse an der Ofenwandung erklärt wird.



Vorgänge:

1. an der Oberfläche der Beschickung  
 $2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}$   
 $(\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2)$
  2. im Innern der Beschickung  
 $2 \text{ FeO} + 2 \text{ C} = 2 \text{ Fe} + 2 \text{ CO}$
  3. im Gasraum des Ofens  
 $2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$
- Summe der Vorgänge im gleichen Ofenquerschnitt  
 $2 \text{ C} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$
- Wärmeüberschuß je kg Fe . . . . . 1750 kcal

Abb. 4

Vorgänge in der Luppzone des Krupp-Rennofens nach F. Johannsen (25)

### 3.2.3. Die Luppzone

Wesentlich — und gegenüber dem metallurgischen Ablauf anderer Direktreduktionsverfahren im Drehrohrofen bedeutsam — sind die Vorgänge innerhalb der Luppzone. Die Beschickung wird hier durch einen gemauerten Schlußring aufgestaut. Sie verbleibt einige Stunden innerhalb dieser Zone.

Da die Reduktion des Erzes in der Luppzone praktisch abgeschlossen ist, wird nur noch wenig Kohlenoxid entwickelt und die Verbrennungsabgase sowie

die eingeblasene Sekundärluft kommen unmittelbar mit der Oberfläche der Beschickung in Berührung.

Es findet deshalb an dieser Oberfläche eine lebhaftere Verbrennung des — in der Reduktionszone gebildeten — Eisenschwammes zu Eisenoxydul ( $\text{FeO}$ ) statt. Das entstandene  $\text{FeO}$  bildet mit der Gangart des Erzes eine Schlacke. Die Verbrennungswärme des Eisenschwammes, die Bildungswärme der Schlacke und die zusätzliche Beheizung durch einen Brenner führen zu einer Temperaturerhöhung auf  $1200 - 1400^\circ\text{C}$ . Diese Temperaturerhöhung und der  $\text{FeO}$ -Gehalt erniedrigen die Viskosität der Schlacke so stark, daß sie aus dem Eisenschwamm-Skelett herausseigern kann. Begünstigt wird dieser Vorgang durch die Drehbewegung des Ofens. Der — praktisch schlackenfreie — Eisenschwamm verschweißte zu größeren Aggregaten, den „Luppen“. Luppen und eisenreichere Teile der Schlacke sinken — infolge ihrer gegenüber der feineren Silikatschlacke höheren Dichte — innerhalb der Beschickung ab.

$\text{FeO}$  und  $\text{SiO}_2$  bilden innerhalb der Beschickung Eisensilikate wechselnder Zusammensetzung ( $X \times \text{FeO}$ ,  $Y \times \text{SiO}_2$  nach (20), aus denen — über den überschüssigen festen Kohlenstoff — das Eisenoxydul zu metallischem Eisen reduziert wird. Als Folge der Grenzflächenspannung Eisen/Schlacke bilden sich Eisentröpfchen innerhalb der Schlacke, die sich an der Oberfläche bereits vorhandener größerer Luppen anlagern.

Oxydation und Reduktion des Eisens halten sich innerhalb der Luppzone fast die Waage. Da die freie Oberfläche — an der die Oxydation des Eisenschwammes stattfindet — klein ist gegenüber der inneren Oberfläche der Beschickung — an der die Reduktion abläuft — überwiegen die Reduktionsvorgänge etwas, wodurch eine  $\text{FeO}$ -arme Schlacke (z. B.  $3-5\%$   $\text{FeO}$  bei der Rennanlage Watenstedt) entsteht.

Nach F. Johannsen (10), (25) verlaufen in der Luppzone des Rennofens drei gekoppelte Reaktionen (Abb. 4):

1. Die partielle Verbrennung des — in der Reduktionszone gebildeten Eisenschwammes — an der Oberfläche der Beschickung.
2. Die Reduktion des so gebildeten und verschlackten Eisenoxyduls im Innern der Beschickung.
3. Die Verbrennung des bei Schritt 2. gebildeten Kohlenoxides im Gasraum des Ofens.

Durch die stark saure,  $\text{FeO}$ -haltige Schlacke bei einer Ofentemperatur von  $1200-1400^\circ\text{C}$  wird die Zustellung der Luppzone chemisch und thermisch sehr stark beansprucht.

Besonders geeignet sind für die Zustellung der Luppzone nach (20) Schamottesteine mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt über  $68\%$ . In der Rennanlage Watenstedt werden z. B. Steine mit  $75-76\%$   $\text{SiO}_2$  benutzt. Entscheidend für die Haltbarkeit der Zustellung ist eine geringe Porosität ( $< 16\%$  nach (26)), günstiger  $10\%$ , um zu verhindern, daß  $\text{FeO}$ -haltige Rennschlacke in das Innere des Steins dringt und dessen Schmelzpunkt erniedrigt. Beste Ergebnisse wurden nach E. Victoria und V. Zavesky (26) mit

technischem Hartporzellan und mit Quarzgut erzielt. Allgemein üblich ist der Zusatz von Porzellanscherben zur Schamotte.

### 3.3. Die Krupp-Renschlacke

Im Gegensatz zu den ersten Versuchsergebnissen F. Johannsens (10) machte man bei den später errichteten Rennanlagen die Beobachtung, daß für die großtechnische Durchführung des Rennverfahrens eine Schlacke mit einem engen Erweichungs- und Viskositätsintervall erforderlich ist.

Die zweckmäßige Einstellung der Schlackenviskosität ist entscheidend für die Luppenbildung und die Größe der entstehenden Luppen.

Die Viskosität der Renschlacke ist eine Funktion:

1. der Arbeitstemperatur des Ofens,
2. der Schlackenzusammensetzung.

Die Arbeitstemperatur ist nach oben durch die Schmelztemperatur der Luppen, nach unten durch die Erweichungstemperatur der Beschickung begrenzt, im allgemeinen also nicht frei wählbar. Eine Beeinflussung der Schlackenviskosität ist demnach nur über die Schlackenzusammensetzung möglich.

Die von J. Schleier (18) im Hinblick auf das Krupp-Rennverfahren durchgeführten Viskositätsmessungen im System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  liefern Unterlagen zur Beurteilung von Renschlacken im Laboratorium ohne die bislang erforderlichen umfangreichen Versuchsschmelzen in halbtechnischen Anlagen.

Messungen nach dem Rotationsverfahren in einem speziell für hochviskose Schlacken entwickelten Viskosimeter führten zur Aufstellung der Temperatur-Zähigkeitsschaubilder für synthetische Schlacke bei Temperaturen von 1300, 1400 und 1500 °C.

Doch weisen technische Schlacken (der Maxhütte Unterwellenborn) erheblich niedrigere Zähigkeitswerte als synthetische Schlacken gleicher Grundzusammensetzung auf.

Eine synthetische Schlacke mit 65 %  $\text{SiO}_2$ , 12,5 %  $(\text{CaO} + \text{MgO})$  und 22,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt bei 1300 °C eine Zähigkeit von 75.000 Poise gegenüber nur 1000 Poise bei einer analog zusammengesetzten technischen Schlacke.

Die Mehrzahl der untersuchten technischen Renschlacken wies Viskositäten zwischen 1000 und 2000 Poise auf.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  überwiegen in ihrem Einfluß auf die Schlackenzähigkeit gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die optimale Schlackenzusammensetzung liegt nach

$$(18) \text{ bei } \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 0,2.$$

Zusätze von  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  verringern die Schlackenviskosität, ermöglichen also eine Senkung der Arbeitstemperatur und des Brennstoffverbrauches.  $\text{MgO}$ -Zusatz beeinflußt die Zähigkeit der Renschlacke stärker als der Zusatz gleicher  $\text{CaO}$ -Mengen. Erhöhung der Basizität der Schlacke auf  $> 14\%$  führt — infolge der Senkung des Erweichungspunktes und der Viskosität — zur Ansatzbildung in der Ofenmündung.

Im Gegensatz zu (18) ist nach W. Heerwagen (19) der Silikatmodul  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  von großem Einfluß auf das Schlackenverhalten und die Luppenbildung. Verkleinerung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes engt das Erstarrungsintervall der Schlacke ein und erniedrigt die Viskosität.

Rotschlammzusatz zum Möller verbessert i. A. den Flüssigkeitsgrad der Schlacke.

Von starkem Einfluß auf die Schlackenviskosität sind die übrigen Metalloxide, vor allem das  $\text{FeO}$ .

Mit steigendem  $\text{FeO}$ -Gehalt der Schlacke nimmt deren Zähigkeit stark ab. Gleichzeitig sinkt das Luppenausbringen und wächst der Verschleiß der Zuströmung im Bereich der Luppzone. Nachteilig ist weiterhin das „Schmier“ der  $\text{FeO}$ -haltigen Schlacke, was die Ansatzbildung begünstigt.

### 3.4. Die Krupp-Rennluppen

Nach F. Johannsen (10) hängt die chemische Zusammensetzung der Luppen von der Art und Zusammensetzung des Möllers (Erz, Kohle, Gangart) und von der Ofenführung ab. In verschiedenen Versuchs-Rennöfen wurden ab 1931 Rennversuche mit unterschiedlicher Möllering (vgl. Tabelle 2) unternommen. Hinsichtlich des metallurgischen Verhaltens der Begleitelemente des Eisens konnten dabei zahlreiche Beobachtungen gemacht werden.

#### Kohlenstoff:

Der Kohlenstoffgehalt der Luppen liegt — nach H. Lehmkühler (27) — im allgemeinen zwischen 0,5 und 1 %. Höhere Werte wurden nur bei sehr heißer Ofenführung und bei Brennstoffüberschuß in der Luppzone erzielt (Aufkohlung und Verflüssigung der Luppen). Gegenläufig zur Aufkohlung findet in der Luppzone eine gewisse Frischwirkung statt, so daß selbst bei hohem Brennstoffüberschuß 1,5 % Kohlenstoff in den Luppen nicht überschritten werden.

#### Phosphor und Schwefel:

Ebenfalls nach H. Lehmkühler (27) wird im Krupp-Rennofen eine Phosphor-Reduktion von — im Mittel — 60 bis 70 % erreicht. Die P-Reduktion ist abhängig von der Festigkeit der Bindung des Phosphors im Erz und von der Temperatur. Etwa 20 % des Phosphors verlassen den Ofen in Form von Phosphorwasserstoffen mit den Abgasen.

F. Johannsen (10) macht Angaben über den Schwefelgehalt der Luppen in Abhängigkeit vom Verhältnis:

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}} \quad \text{und von} \quad \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$

Dabei zeigt sich, daß die Schwefelaufnahme — in Übereinstimmung zu anderen metallurgischen Verfahren — in erster Linie von der Schlackenzusammensetzung abhängt. Eine nennenswerte Entschwefelung über die Schlacke ( $\geq 60\%$   $\text{SiO}_2$ ) findet beim Krupp-Rennverfahren jedoch nicht statt.

Dagegen führt die oxydierende Ofenatmosphäre zu einer Teilverbrennung der mit Brennstoff und Erz eingesetzten Schwefelmenge. Diese ist abhängig von der Festigkeit der Bindung des Schwefels (organischer Schwefel oder Pyritschwefel) und der Temperatur. Der vorwiegend organische Schwefel des Brennstoffs dürfte zum größten Teil als  $\text{SO}_2$  in die Gasphase des Ofens übergeben.

Bei einem Rennversuch mit Braunkohlenschwefelkoks (in dem der Schwefel im Gips gebunden vorliegt) zeigte die S-Bilanz, daß der größte Teil des Schwefels in das Gas übergeht (Umsetzung des  $\text{CaSO}_4$  mit  $\text{SiO}_2$  zu Ca-Silikaten und flücht.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ).

Der Schwefelgehalt der Luppen liegt je nach Möllierung und Betriebszustand des Ofens zwischen 0,02 und 1,1%. Etwa 80% des Schwefels entstammen dem Reduktionskohlenstoff und dem Brennstoff, etwa 20% kommen aus dem Erz.

Grundsätzlich ist die Senkung des Schwefelgehaltes der Luppen über einen Kalkzuschlag zum Möller möglich, sofern die Schlackenmenge/to Luppen dadurch nicht wesentlich erhöht wird. H. Lehmkühler (27) beobachtete eine lineare Abhängigkeit des Schwefelgehaltes vom  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis bei 1300 und 1900 kg Schlacke/to Luppen.

#### Arsen:

Das im Möller enthaltene Arsen wird zu 60 bis 70% reduziert und erscheint im Luppeneisen, ein geringer Teil verschlackt, 20 bis 30% verlassen den Ofen mit den Abgasen (27). Arsen verhält sich also — auch im Rennofen — dem Schwefel ähnlich.

Titan, Silizium, Chrom und Mangan werden aus ihren Oxiden im Rennofen nur in sehr geringen Mengen reduziert. Titaneisenerze (und chromhaltige Eisenerze) können daher nach dem Renn-Verfahren grundsätzlich verarbeitet werden (12), (27).

Nickel, Kobalt, Cu, Ag, Au und Pt werden im Rennofen reduziert bzw. in den Luppen angereichert. Bei Verhüttung Ni- und Co-haltiger Erze (z. B. der schlesischen Garnierite) erhält man (12) Luppen mit Ni- und Co-Gehalten, die nach Raffination direkt verwendbar sind.

Über den Gefügebau der Rennluppen ist in der Literatur nur eine kurze Angabe zu

finden: Zwei Schliffbilder einer kohlenstoffreichen (1%) und einer C-armen (0,55%) Luppe wurden von F. J o h a n n s e n (10) veröffentlicht. Das neuere Schrifttum über das Krupp-Rennverfahren enthält keinerlei Angaben über den Gefügebau. Auch Hinweise über die Veränderung des Gefüges mit der Ofenführung fehlen völlig.

#### 3.5. Der historische Rennfeuerbetrieb und das Krupp-Rennverfahren

Nach (10) ist das Krupp-Rennverfahren in mancher Hinsicht eine Übertragung der — noch im Mittelalter bei der Rennarbeit angewandten — Technik auf den kontinuierlichen Großbetrieb, wobei jedoch bewußt darauf verzichtet wurde, in einem Arbeitsgang aus dem Erz ein schiedbares Fertigprodukt zu erzielen. Um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Verfahren herauszuarbeiten, ist es zweckmäßig, beide einander gegenüberzustellen.

Die mittelalterliche Eisengewinnung in Westeuropa bediente sich — nach O. J o h a n n s e n (28) — einfacher Herde und niedriger Schachtöfen zur Erzeugung von schiedbarem Eisen. Beide Ofentypen lassen sich bis in die vorgeschichtliche Zeit zurückverfolgen und sind heute noch bei zahlreichen Naturvölkern gebräuchlich.

Die Herdöfen wurden im deutschen Sprachgebiet *R e n n f e u e r* genannt („rennen“ oder „zerrennen“).

Aus dem europäischen Raum sind verschiedene Abwandlungen des Rennfeuers bekannt.

Meist wurden leicht reduzierbare Erze (z. B. Raseneisenerz, Brauneisenerze) wechsellagernd mit Holz oder Holzkohle auf dem Herd aufgeschichtet. Die ältere Ofenform benutzte natürlichen Zug (Hangwind), während jüngere Anlagen eine waagrechte oder stechend angebrachte Blasform besaßen und mit Gebläsewind betrieben wurden.

Die Schlacke lief durch ein Schlackenloch kontinuierlich ab. Nach 4 bis 8 Stunden Schmelzdauer konnte die Luppe durch die Ofenmündung bzw. die Ofenbrust herausgenommen werden. Die im Luppeninnern eingeschlossene Schlacke wurde durch Ausschlämmern der Luppe herausgequetscht. Interessante örtliche Varianten des beschriebenen Verfahrens sind z. B. die Korsika- bzw. Katalanschiede und der nordische Bauernofen. In der *K a t a l a n s c h i e d e*

Tabelle 4

Analysenwerte der bei den Vorversuchen verwendeten Erze

	Nässe %	Fe %	$\text{SiO}_2$ %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	CaO %	MgO %	S %	P %
Naßkonzentrat I	14,9	37,7	17,2	7,2	4,1	2,0	0,1	0,45
Naßkonzentrat II	13,5	33,5	19,6	7,3	5,5	2,5	0,1	0,44
Barbara-Halbkonzentrat	15,8	31,8	26,1	7,0	4,1	2,3	0,1	0,37
Carthagena-Kiesabbrände	12,5	44,2	16,4	2,7	0,5	1,2	3,1	0,07

Tabelle 5  
Möllerzusammensetzung und Betriebsbedingungen der Vorversuche

	Versuch					
	1	2	3	4	5	6
<b>Möller %</b>						
Naßkonzentrat I	25	25	25	22,5	20	—
Naßkonzentrat II	25	25	25	22,5	20	—
Barbara-Halbkonzentrat	50	50	50	45	40	100
Carthage-Kiesabbrände	—	—	—	10	20	—
<b>Brennstoffsatz</b>						
% v. Erz	26	26	26	28	27	26
<b>Temperaturen °C</b>						
Ofenfuchs	420	500	450	450	390	400
Luppzone	1250	1260	1240	1240	1240	1240
<b>Schlacke</b>						
% FeO	3,4	4,0	3,1	3,7	4,9	4,1
% C	3,8	2,5	4,3	6,9	3,0	5,8
<b>Produkte</b>						
in % v. Ofenaustrag						
Luppen	35,6	37,6	30,4	26,0	34,5	27,2
Magnetkonzentrat	13,5	12,8	19,6	20,0	17,8	20,8
Schlacke	50,9	49,6	50,0	54,0	47,7	52,0
Bemerkungen zum Ofengang:	normal	Schlacke weich	Schlacke fest	normal, wenig MK — Umlauf	normal	normal

MK = Magnetkonzentrat

wird Eisenerz zunächst einer reduzierenden Röstung unterzogen und dann — in einem zweiten Arbeitsgang — zu fertigen Luppen reduziert. Die Kohle wurde vorzugsweise um die Blasform angehäuft, das Erz folgte in etwas größerem Abstand von der Form. Der Wind mußte seinen Weg durch die glühende Kohle zum Erz nehmen (CO-Reduktion!).

Der kurze Schacht des nordischen Bauernofens diente zunächst als Meiler zur Verkohlung des Holzes. Nach deren Abschluß wurde — auf dem Röststadel vorbehandeltes — Erz aufgegeben, gleichzeitig begann das Blasen. Eine Ofenreise dauerte — einschließlich Verkohlung des Brennstoffs  $2\frac{3}{4}$  Stunden. Der Holzverbrauch lag bei 1000 kg Holz/100 kg Eisen.

Nach den Untersuchungen von W. Oelsen und E. Schürmann (17) liegt die Zusammensetzung von Rennfeuerschlacken im Bereich niedrigschmelzender Eisensilikatschlacken (in der Nähe der beiden Eutektika (etwa 1180 °C) beiderseits der Verbindung  $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (Fayalit) und längs der Linie  $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  im System  $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ).

Schmelzpunktbestimmungen an Rennfeuerschlacken ergaben demgegenüber nur Werte zwischen 1050 und 1150 °C.

Die überwiegende Anzahl der von (17) untersuchten Rennschlackenfunde enthielt zwischen 70 und 55 % ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ ), zwischen 30 und 20 %  $\text{SiO}_2$ , der Rest besteht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Die hohen FeO-Gehalte (bis 65 %!) sind für die niedrigen Schlackenschmelzpunkte der alten Rennfeuer verantwortlich, gleichzeitig jedoch für deren geringes Eisenausbringen von nur 13–17 %.

Demgegenüber erzielt das Krupp-Rennverfahren bei einem FeO-Gehalt der Endschlacke von 3–5 % ein Ausbringen von 94 bis 96 %, doch dürfte die Schlacke in der Luppzone auch hier höhere FeO-Gehalte als die ausgetragene Endschlacke aufweisen.

Dem geringeren FeO-Gehalt entsprechen höhere Schmelztemperaturen der Krupp-Rennschlacke.

Dem historischen Rennfeuerbetrieb und dem Krupp-Rennverfahren gemeinsam ist das Endprodukt:

teigiges kohlenstoffarmes Eisen. Die Zusammensetzung des Rennfeueisens variiert naturgemäß stark nach Betriebsbedingungen und Rohstoffen.

Die von E. Schürmann (16) untersuchten Funde weisen folgende Streuung der Analysenwerte auf:

C:	0,02 — 0,52 ‰
Mn:	0,01 — 0,47 ‰
P:	0,05 — 0,87 ‰
S:	0,011 — 0,065 ‰

Die Krupp-Rennluppen sind einheitlicher in ihrer Zusammensetzung. Auch ist die Trennung Schlackenluppen vollkommener. Schlackeneinschlüsse in den Krupp-Rennluppen sind nicht häufig und meist nur mikroskopisch zu beobachten. Hingegen sind im Rennfeueisens Schlackeneinschlüsse häufig, umgekehrt wurden größere Eisenkristalle in den Rennfeuerschlacken beobachtet.

Über die Betriebstemperaturen der historischen Rennfeuer fehlen Angaben im Schrifttum, doch dürften die Temperaturen 1250 °C kaum überschritten haben. Im Krupp-Rennofen herrschen in der Luppzone Temperaturen von 1200–1400 °C, während die Reduktion zwischen 600–1100 °C stattfindet.

Tabelle 6

Chemische Analyse der Luppen und des Magnetkonzentrats aus den Vorversuchen

## Renn-Luppen

Versuch	Fe	P	C	Si	S
1	96,8	1,06	0,65	Spuren	0,57
2	97,7	0,73	0,57	Spuren	0,44
3	97,0	1,06	0,72	Spuren	0,34
4	97,7	0,99	0,60	Spuren	0,65
5	97,3	0,94	0,38	Spuren	0,75
6	96,5	1,21	1,07	Spuren	0,45

## Magnet-Konzentrat

Versuch	Fe	P	C	Si	S
1	74,6	0,92	2,25	5,29	0,54
2	84,1	1,01	1,25	1,71	0,61
3	80,6	1,11	1,85	3,85	0,53
4	85,8	0,99	1,75	0,04	0,85
5	84,4	0,94	0,98	1,35	1,30
6	78,7	1,01	1,75	2,93	0,49

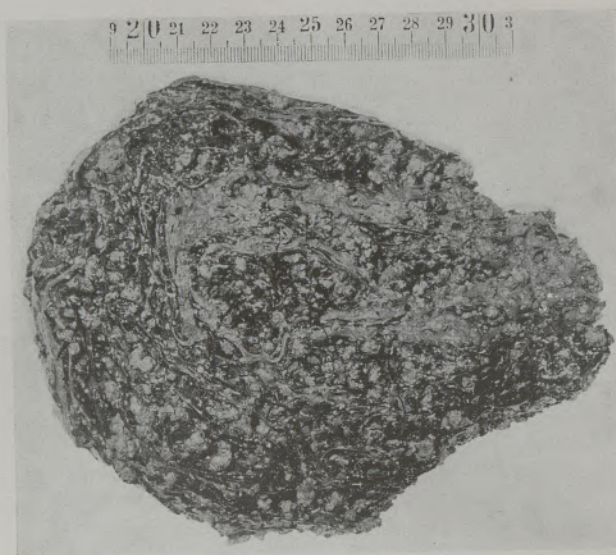


Abb. 5

Austragsprobe des Rennofens III in Salzgitter-Watenstedt, an der Luft abgekühlt. Die Probe enthält in einer porösen Schlackeluppen, Magnetkonzentrat und Koksgrus

## 4. Betriebsversuche

## 4.1. Vorversuche.

Die Vorversuche verfolgten den Zweck, einmal die Art der Probenahme festzulegen, welche bei der eigentlichen Versuchsreihe benutzt werden sollte, zum anderen aber Kenntnisse über Ofenführung und Ofenbetrieb bei der Hauptreihe zu erhalten.

Zusätzlich bestand Gelegenheit, das Verhalten eines Rennofens der Rennanlage Salzgitter-Watenstedt bei verschiedener Möllerszusammensetzung zu beobachten.

Der Möller bestand aus:

Naßkonzentrat I,  
Naßkonzentrat II,  
Barbara-Halbkonzentrat und  
Carthagena-Kiesabbränden  
in unterschiedlichen Mengen.

Die Analysenwerte dieser Konzentrate sind in Tabelle 4 enthalten, über die Möllerszusammensetzung bei den einzelnen Versuchen unterrichtet Tabelle 5. Daneben enthält diese Tabelle einige Angaben über Ofenbetrieb (Ofengang, Temperatur in der Staubkammer und in der Luppzone) und Zusammensetzung des Ofenaustrags. Die Temperatur in der Luppzone wurde mittels Teilstrahlungs-pyrometer, diejenige in der Staubkammer mittels Thermo-element bestimmt, Luppen, Magnetkonzentrat und Schlacke chemisch und — mit Ausnahme der Schlacke — mikroskopisch untersucht.

Tabelle 6 enthält die Analysenwerte der Luppen und des Magnetkonzentrats, Tabelle 7 diejenigen der Rennschlacke. Eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Möllersanalysen und der Analyse des Ofenaustrags war wegen der zahlreichen — auf den Ofenbetrieb wirkenden — Einflußgrößen kaum zu erwarten. Doch wird im Falle des Schwefels ein solcher Zusammen-



Tabelle 7

Chemische Analysen der Renn-Schlacken aus den Vor- und Hauptversuchen

## Vorversuche

Versuch	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	As	V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	C	CO <sub>2</sub>
1	2,94	3,79	0,00	0,52	0,204	0,47	53,5	17,7	10,0	5,3	0,16	0,00	0,20	0,35	0,02	0,03	0,62	0,46 + 2,60	4,12	0,00
2	2,76	3,56	0,00	0,46	0,122	0,38	55,0	17,6	10,3	5,6	0,15		0,20	0,35	0,03	0,04	0,70	0,46 3,02	2,60	0,00
3	2,24	2,89	0,00	0,46	0,100	0,23	54,3	17,0	9,9	5,5	0,16		0,15	0,26	0,03	0,04	0,50	0,43 2,96	5,00	0,00
4	2,94	3,79	0,00	0,45	0,086	0,20	55,0	16,2	9,0	5,1	0,16		0,20	0,35	0,03	0,04	0,55	0,45 2,74	5,61	0,52
5	3,50	4,52	0,00	0,48	0,092	0,21	59,0	15,8	8,5	4,8	0,15		0,15	0,26	0,05	0,07	0,60	0,45 2,62	2,80	0,00
6	2,42	3,12	0,00	0,36	0,124	0,28	66,0	12,0	6,8	4,2	0,10		0,15	0,26	0,02	0,03	0,43	0,31 2,50	3,16	0,51

## Hauptversuche

	Glüh- verl.	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Rennschlacke H 5 (1)	3,06	1,58	1,43	0,67	0,46	0,67	0,21	57,5	17,0	9,3	4,9	0,19	0,47	3,34
„ N 5	6,85	1,92	2,08	0,44	0,49	0,64	0,34	52,8	15,3	9,5	4,9	0,18	0,45	3,14
„ H 5	4,51	1,75	1,37	0,99	0,46	0,61	0,32	55,5	16,0	9,7	4,9	0,14	0,47	3,30
„ K 5	2,53	5,40	3,90	3,40	0,50	0,70	0,89	51,0	17,0	9,5	4,6	0,18	0,45	3,06

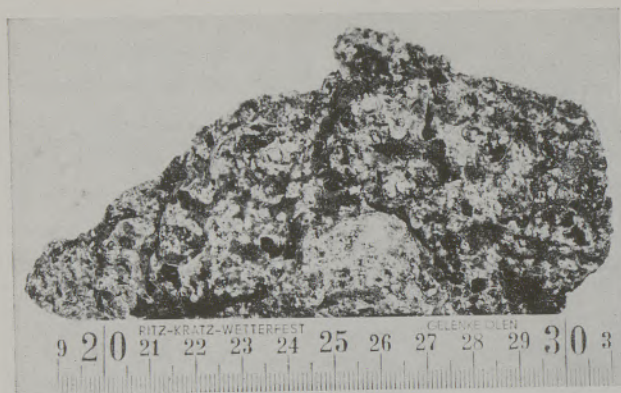


Abb. 6

Austragsprobe des Rennofens III, entsprechend Abb. 4. Bruchfläche. Unten in der Mitte eine große Lupe ( $d \sim 20 \text{ mm}$ )

hang immerhin sichtbar: Bei Versuch 4 und 5 (Carthagena-Kiesabbrände: 10 bzw. 20 %) lag das Schwefelangebot im Möller besonders hoch. In Übereinstimmung damit steigt auch der Schwefelgehalt im Ofenaustrag (Tabelle 6, 7). Im Luppengefüge zeigt sich die Zunahme des Schwefelgehaltes im häufigeren Auftreten und einer Vergrößerung der S-Seigerungen innerhalb der Luppen. Die niedrigsten Schwefelgehalte in Schlacke, Magnetkonzentrat und Luppen zeigte Vorversuch 6 (100% Barbara-Halbkonzentrat).

Um den Einfluß der Abkühlungsbedingungen auf den Gefügebau der Luppen zu untersuchen, wurden dem Ofen III der Rennanlage Salzgitter-Watenstedt unter gleichen Betriebsbedingungen 4 Proben entnommen und anschließend unter verschiedenen Bedingungen abgekühlt.

Probe 1: normal an der Luft erkaltet (Unterlage: Eisenträger).

Probe 2: auf dem Plattenkühlband der Produktionsanlage erstarrt.

Probe 3: in Wasser abgeschreckt.

Probe 4: „Getemperte“ Ofenaustrag von der Halde (Wärmestauung infolge Lagerung größerer Mengen des auf dem Plattenband nur unzureichend abgekühlten Ofenaustrages).

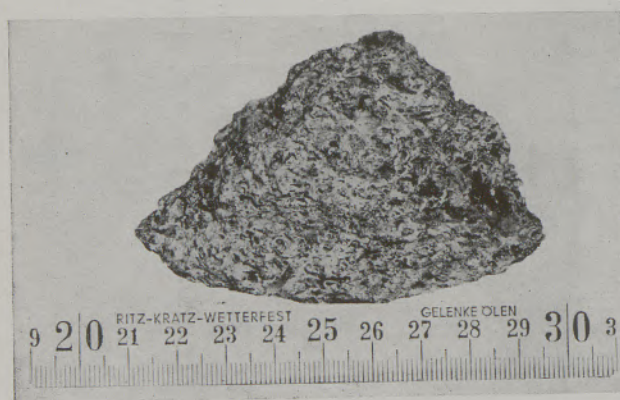


Abb. 7

Typische Probe des „getemperten“ Ofenaustrages. Die Poren sind deutlich kleiner als in Abb. 6

Probe 1 bis 3 wurden dabei direkt am Ofen entnommen, Probe 4 entstammt der Schlackenmahlanlage (Ort der Probenahme: Förderband nach der ersten Zerkleinerungsstufe).

Der normal an der Luft erkaltete Schlackenkuchen (Probe 1) — Abb. 5 von oben, Abb. 6 durchgebrochen — erstarrt glasig, ist porös und relativ fest. Der Kuchen vom Plattenband (Probe 2) unterliegt bei der Abkühlung stark wechselnden Bedingungen. Teilweise wird er örtlich mit Wasser abgeschreckt, z. T. erkaltet er an der Luft. Dem entspricht stark wechselnde Festigkeit und Porosität.

Der in Wasser abgeschreckte Schlackenkuchen (Probe 3) ist sehr porös, glasig und zerfällt leicht.

Hingegen weist die „getemperte“ Schlacke (Probe 4) — Abb. 7 zeigt eine typische Probe — bei hoher Festigkeit nur geringe Porosität auf und erstarrt z. T. kristallin.

Während Probe 1 bis 3 bei der röntgenographischen Untersuchung nur Glasdiagramme ergaben, zeigte Probe 4 Interferenzen kristalliner Phasen — ohne daß es gelang, die erhaltenen sehr schwachen Diagramme zu indizieren.

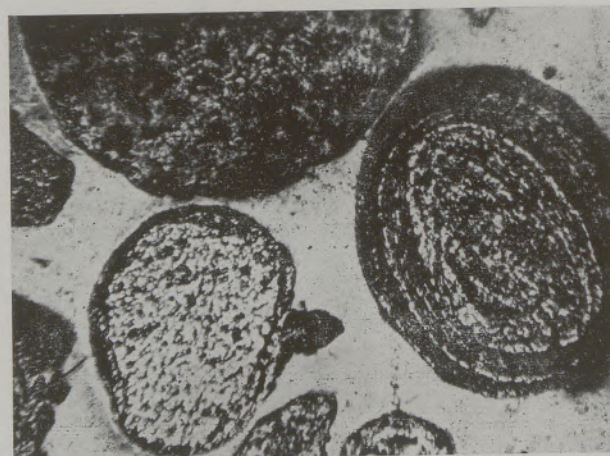


Abb. 8

Naßkonzentrat II: Eisenoolithe,  $V = 38x$

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde für weitere Versuche die Abkühlung an Luft gewählt (entsprechend Probe 1), ergänzt durch Versuche, bei denen der Ofenaustrag in Wasser abgeschreckt wurde (entsprechend Probe 3).

Die Gefüge der Luppen aus Probe 1 bis 4 wurden metallmikroskopisch untersucht (vgl. hierzu Abschnitt 7,0).

#### 4.2. Hauptversuchsreihe

Der Reduktions- und Luppvorgang in Renn-Drehrohröfen kann durch eine Reihe von Einflußgrößen gesteuert werden. Betriebstemperatur und Möllierzusammensetzung stehen unter ihnen an der Spitze. Auf eine Änderung der Möllierzusammensetzung wurde in dieser Untersuchung aus betriebstechnischen Gründen verzichtet und lediglich die Ofentemperatur variiert. Da jedoch eine Änderung der



Tabelle 9

## Betriebsversuche bei normalem Ofengang

Möllerbestandteile	%	Menge:
Naßkonzentrat I	25	
Naßkonzentrat II	25	
Barbara-Halbkonzentrat	50	
Erz gesamt	100	37 t/h
Reduktionsbrennstoff	27 (vom Erz)	10,2 t/h
M. K.-Umlauf	—	2,5 t/h
Flugstaub	nur zeitweise in kleinen Mengen	
Verbrennungsluft	(16 + 30) · 1000 Nm <sup>3</sup>	

Zeit	Temperatur in °C		Abgase in Vol %	Proben-Bezeichnung		Bemerkungen
	Luppzone	Staub-Kammer		Luft abgekühlt	Wasser abgeschr.	
10 <sup>00</sup>	1240	475	CO <sub>2</sub> 21 CO + H <sub>2</sub> 3,3	N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub> A	Ofen normal
11 <sup>00</sup>	1240	480	CO <sub>2</sub> 16 CO + H <sub>2</sub> 7,3	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> A	Berg in etwa 14 m
12 <sup>00</sup>	1250	480	CO <sub>2</sub> 18 CO + H <sub>2</sub> 7,3	N <sub>3</sub>	N <sub>3</sub> A	Ofen normal
13 <sup>00</sup>	1250	480	CO <sub>2</sub> 21 CO + H <sub>2</sub> 4,7	N <sub>4</sub>	N <sub>4</sub> A	Ofen normal
14 <sup>00</sup>	1240	475	CO <sub>2</sub> 20 CO + H <sub>2</sub> 4,7	N <sub>5</sub>	N <sub>5</sub> A	Ofen kälter, Temp. d. Berges etwa 1200 °C
15 <sup>00</sup>	1250	480	CO <sub>2</sub> 21 CO + H <sub>2</sub> 3,3	N <sub>6</sub>	N <sub>6</sub> A	Kokssatz v. 27 % auf 26 % verkleinert
16 <sup>00</sup>	1255	465	— —	N <sub>7</sub>	N <sub>7</sub> A	
17 <sup>00</sup>	1250	470	CO <sub>2</sub> 18 CO + H <sub>2</sub> 6	N <sub>8</sub>	N <sub>8</sub> A	Kokssatz auf 27 % erhöht, Ofen normal

Ofentemperatur nur über eine Änderung der Kohlenstaub- und Verbrennungsluftmenge des Zusatzbrenners und — bei Temperaturerhöhung — durch Drosselung der aufgegebenen Möllermenge erreicht werden kann, mußten auch diese Größen fallweise geändert werden.

Sämtliche Versuche wurden im Ofen III der Rennanlage Salzgitter-Watenstedt (Länge 110 m, Manteldurchmesser 4,6 m) innerhalb von 14 Tagen durchgeführt. Der Ofen stand kurz vor dem Ende einer Ofenreise (Neuzustellung der Luppzone).

Die Zusammensetzung des Möllers wurde bei allen Versuchen mit

1. 25 % Naßkonzentrat I,
2. 25 % Naßkonzentrat II,
3. 50 % Barbara-Halbkonzentrat,
4. 2,5 to/h Magnetkonzentrat und
5. 27 % Reduktionsbrennstoff (bezogen auf 1. + 2. + 3. = 100 %).

konstant gehalten. Die Analysen der Möllerbestandteile enthält Tabelle 8, während Abb. 8 und 9 Mikraufnahmen von Proben des Naßkonzentrats und des Barbara-Halbkonzentrats zeigen. Abb. 10 enthält die Ergebnisse der kohlenpetrographischen Analyse des zu den Versuchen benutzten Koksgrus. Abweichungen

in der Menge des durchgesetzten Möllers sind in den Versuchsprotokollen der Tabellen 9 bis 11 vermerkt.

Zur Temperaturmessung in der Luppzone diente ein Teilstrahlungs-pyrometer. Es wurde jeweils die Mitte der Luppzone anvisiert. Die in den Tabellen 9 bis 11 angeführten Werte sind Mittelwerte dreier Messungen. Während der Temperaturmessung mußte die Kohlenstaub- und Luftzufuhr zum Brenner unterbrochen werden.

Die Abgastemperatur (Thermoelement in der Staubkammer nahe dem Aufgabende des Ofens) wird in der Meßwarte eines jeden Rennofens durch Schreiber registriert. Die Anzeige dieses Schreibers zur Zeit der Probenahme erscheint in den Tabellen als „Temperatur in der Staubkammer“.

Abgaszusammensetzung und Menge der Verbrennungsluft werden auf der Meßwarte des Ofens laufend registriert. Beide Werte — zu Zeiten der Probenahme — wurden in das Protokoll übertragen.

Die Probenahme erfolgte aus der Luppzone mit einem — eigens zu den Versuchen angefertigten — schwach konischen Schöpflöffel mit etwa 20 kg Inhalt. Die Proben wurden auf einer Unterlage von Schamottesteinen an der Luft abgekühlt.

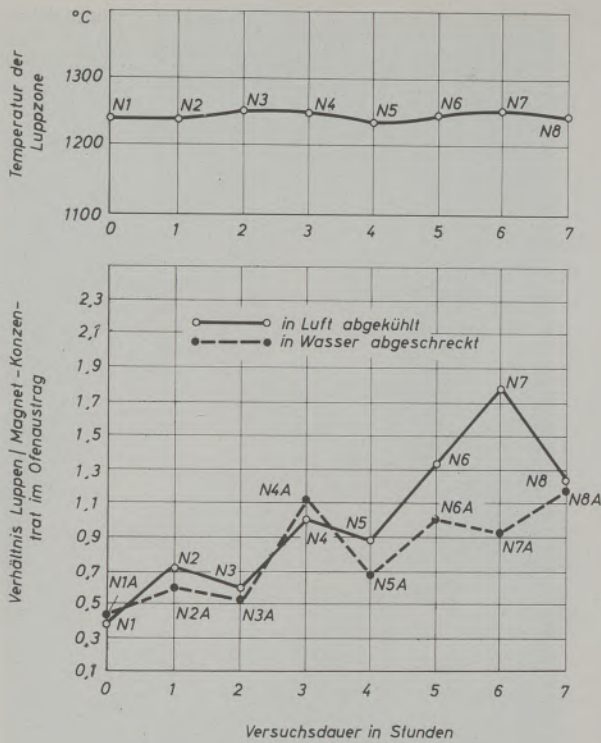


Abb. 11

Ofentemperatur und Verhältnis Luppen/Magnetkonzentrat bei normalem Ofengang

Während der Versuchsreihe mit normalem Ofengang wurde eine zweite Reihe von Proben in Wasser abgeschreckt, um Hinweise auf das Verhalten der Luppen unter den scharfen Abkühlungsbedingungen (Kühltrommel) zu erhalten.

Die Versuchsdauer betrug einheitlich etwa 8 Stunden. Zwischen den einzelnen Versuchen lagen Pausen von mindestens 12 Stunden, um die Betriebsbedingungen des Ofens zu normalisieren.

Von den 6 Versuchsreihen (je 2 Parallelversuche mit normalem, überhitztem und unterkühltem Ofengang) wurden die Reihen mit dem günstigeren Temperaturverlauf zur weiteren Auswertung herangezogen. Das Probenmaterial der ungünstigeren Parallelversuche wurde verworfen.

4.2.1. Versuche bei normalem Ofengang

Bei dieser Versuchsreihe schwankte die Temperatur der Luppzone zwischen 1240 und 1255 °C (Tab. 9, Abb. 11). Der „Berg“ lag etwa 14–15 m vom Ausstragende des Ofens entfernt. Während der Versuchsreihe wechselten Heizperioden von 10 min Länge mit Blasperioden der gleichen Zeitdauer.

Der Temperatur und dem Aussehen der Luppzone nach schienen die Bedingungen denen des normalen Ofenbetriebs auf der Rennanlage Salzgitter-Watenstedt zu entsprechen.

Erst bei der Probenaufbereitung wurde ermittelt, daß der Magnet-Konzentrat-Anteil zunächst etwas höher lag als üblich (vgl. Abb. 11: Verhältnis Lup-

pen/MK!) und während der Versuchsreihe langsam anstieg. Weiterhin wird sichtbar, daß das Luppen/MK-Verhältnis der abgeschreckten Probe i. A. unter dem der luftabgekühlten Probe liegt. Dieses Ergebnis wurde durch Beobachtungen nach dem Einbau von Kühltrommeln auf den Rennanlagen Salzgitter-Watenstedt und Essen-Borbeck bestätigt. Der Feinkornanteil liegt hier eindeutig höher als bei Verwendung der vorher üblichen Plattenkühlbänder.

4.2.2. Versuche bei überhitztem Ofengang

Zur Erhöhung der Ofentemperatur wurden bei dieser Versuchsreihe die Heizperioden stufenweise von 10 auf 25 min erhöht und parallel dazu die aufgebene Möllermenge ebenfalls in Stufen von 37 auf 32 to/h gesenkt. Gleichzeitig mit der letzten Erhöhung der Heizperiode wurde die Zufuhr von Verbrennungsluft gesteigert. Durch diese Maßnahme konnte ein langsamer Anstieg der Luppzontemperatur von 1250 auf 1320 °C innerhalb 4½ Stunden erreicht werden. Der Versuchsverlauf ist Tab. 10 und Abb. 12 zu entnehmen.

Der Kurvenverlauf in Abb. 12 zeigt die Verbesserung des Luppenausbringens mit ansteigender Ofentemperatur. Das scharfe Maximum bei 1320 °C ist partiell wohl auf den unten beschriebenen Austrag größerer verschweißter Eisenkonkretionen zurückzuführen.

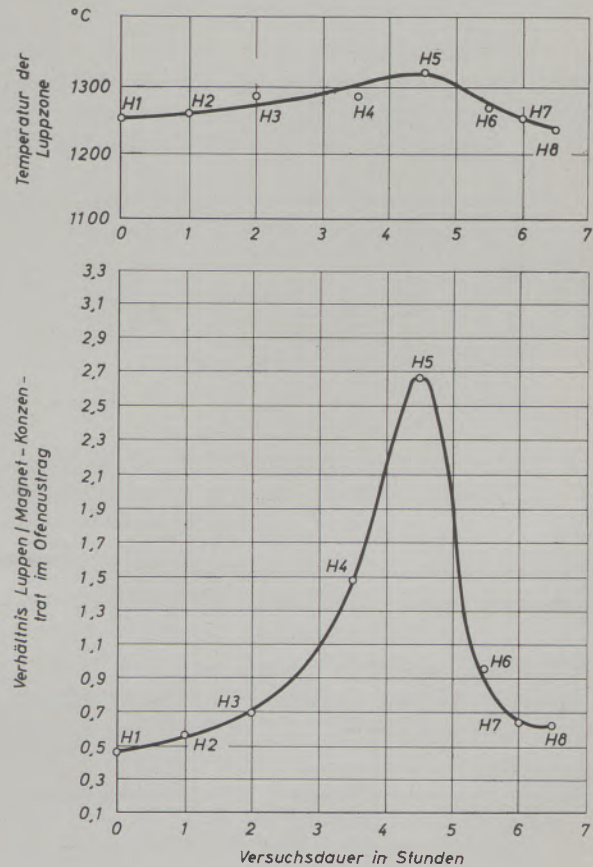


Abb. 12

Ofentemperatur und Verhältnis Luppen/Magnetkonzentrat bei überhitztem Ofengang



Abb. 13a

Lupzone bei 1300 °C, überhitzter Ofengang  
Lupzone lang, „Berg“ flach



Abb. 13b

Lupzone bei 1140 °C, unterkühlter Ofengang  
Lupzone kurz, „Berg“ steil, im Vordergrund „Bobbies“

Wie Abb. 13a zeigt, wurde ab 1275 °C die Lupzone deutlich länger. Gleichzeitig war eine Verflachung des „Berges“ zu beobachten. Bei 1320 °C

begannen sich Luppen, Schlacke und nicht verbrauchter Reduktionskohlenstoff zu entmischen.

An der Oberfläche der Schlackenschmelze konnte der mit leuchtender Flamme verbrennende Koks deutlich beobachtet werden.

Damit war die obere Temperaturgrenze des Rennverfahrens bei der vorgegebenen Möllierzusammensetzung annähernd erreicht. Infolge der Entmischung von Luppen und Koks aus der Schlacke können die in Abschnitt 3.2.3. beschriebenen metallurgischen Vorgänge innerhalb der Lupzone nicht mehr ablaufen. Die Größe der ausgetragenen Rennluppen nimmt zu, am Boden der Schlackenschmelze hinter dem Stauring bilden sich Klumpen teigigen Eisens (im Betrieb „Roheisen“ genannt).

Durch stufenweise Erhöhung der Möllermenge auf 35 to/h und Verkürzung der Heizdauer innerhalb der einzelnen Heizperioden gelang es innerhalb von 2 Stunden, den Temperaturanstieg im Ofen abzufangen, die Temperatur von 1320 auf 1240 °C zu senken und den Ofenbetrieb zu normalisieren. Dabei zeigt sich die Neigung des Ofens, rasch wieder zur normalen Betriebstemperatur zurückzukehren, die wahrscheinlich einem stabilen Betriebszustand entspricht (vgl. 4.2.3.).

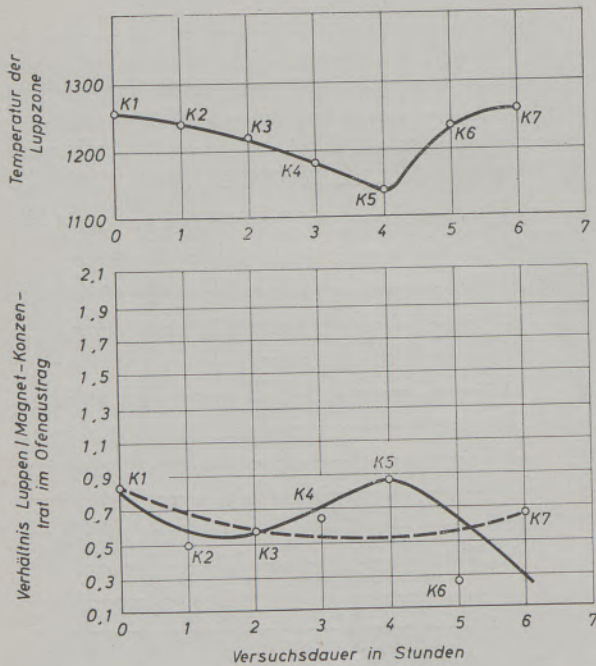


Abb. 14

Ofentemperatur und Verhältnis Luppen/Magnetkonzentrat bei unterkühltem Ofengang

#### 4.2.3. Versuche bei unterkühltem Ofengang

Zu Versuchsbeginn lag der Ofen bei 1260 °C normal, der „Berg“ befand sich in 14 bis 15 m Entfernung vom Austragsende. Zur Temperatursenkung wurde die

Tabelle 10

## Betriebsversuche bei überhitztem Ofengang

Möllerbestandteile	%	Menge:
Naßkonzentrat I	25	
Naßkonzentrat II	25	
Barbara-Halbkonzentrat	50	
Erz gesamt	100	wechselnd
Reduktionsbrennstoff	27 (vom Erz)	
Magnet-Konzentrat	—	2,5 t/h
Flugstaub		geringe Mengen
Verbrennungsluft		wechselnde Mengen

Zeit	Temperatur in °C		Abgase in Vol %	Proben- Bezeichnung	Verbrenn.- Luft x 1000 Nm <sup>3</sup>	Bemerkungen
	Luppzone	Staub- Kammer				
7 <sup>00</sup>	1250	470	CO <sub>2</sub> 21 CO + H <sub>2</sub> 2,7	H <sub>1</sub>	16 + 30	Aufgabe 37 t
8 <sup>00</sup>	1260	470	CO <sub>2</sub> 18 CO + H <sub>2</sub> 6,6	H <sub>2</sub>	16 + 30	Aufgabe 35 t
8 <sup>30</sup>	1275	460	CO <sub>2</sub> 19 CO + H <sub>2</sub> 4	—	„	Der Berg wird flacher
9 <sup>00</sup>	1280	465	CO <sub>2</sub> 19 CO + H <sub>2</sub> 4,6	H <sub>3</sub>	„	
10 <sup>00</sup>	1280	475	CO <sub>2</sub> 19 CO + H <sub>2</sub> 5,3	—	„	Die Schlacke ist noch zäh
10 <sup>30</sup>	1290	460	CO <sub>2</sub> 19 CO + H <sub>2</sub> 4,6	H <sub>4</sub> H <sub>4</sub> A	17 + 30	Aufgabe auf 32 t/h herab- gesetzt
11 <sup>15</sup>	1300	470	CO <sub>2</sub> 20 CO + H <sub>2</sub> 4	—	16 + 30	Die Schlacke wird weicher (Abb. 13 a)
11 <sup>30</sup>	1320	470	CO <sub>2</sub> 18 CO + H <sub>2</sub> 5,3	H <sub>5</sub> H <sub>5</sub> A	„	Aufgabe auf 35 t/h erhöht, die Schlacke beginnt sich zu entmischen
12 <sup>30</sup>	1270	480	CO <sub>2</sub> 21 CO + H <sub>2</sub> 3,3	H <sub>6</sub>	„	—
13 <sup>00</sup>	1250	470	CO <sub>2</sub> 20 CO + H <sub>2</sub> 5,3	H <sub>7</sub>	„	
13 <sup>30</sup>	1240	470	—	H <sub>8</sub>	„	Ofen normal

aufgegebene Möllermenge von 37 auf 42 t/h gesteigert, gleichzeitig die Menge der Verbrennungsluft leicht erhöht.

Diese Maßnahmen hatten zur Folge, daß die Luppzontemperatur langsam absank und der Berg bereits innerhalb einer Stunde dem Austragsende des Ofens 3 m näher rückte. Der Versuchsverlauf und die erzielten Versuchstemperaturen gehen aus Abb. 14 und Tabelle 11 hervor. Zur weiteren Senkung der Ofentemperatur wurden die Blasperioden von 10 auf 20 bis 25 min verlängert und die Verbrennungsluftmenge weiter gesenkt. Die Schlacke nahm rasch an Zähigkeit zu und hatte 4 Stunden nach Versuchsbeginn bei einer Luppzontemperatur von 1140 °C eine so hohe Viskosität erreicht, daß das — hinter dem Stauring am Boden der Schlackenschmelze immer vorhandene — „Roheisen“ von der Schlacke mitgerissen wurde. Luppen bis zu Faustgröße wurden aus-

getragen. Der Berg wurde deutlich höher und rückte bis auf etwa 10 m gegen das Austragsende des Ofens vor. Abb. 13b zeigt „Berg“ und Luppzone bei 1140 °C, im Vordergrund sind Schollen unreduzierter Materials (im Betrieb „Bobbies“ genannt) sichtbar. Diese brechen vom „Berg“ ab und treiben auf der Oberfläche der Schlackenschmelze.

Nach 4 Stunden wurde die Ofenheizung auf Normalbetrieb umgestellt (Blas- und Heizperiode je 10 min), wodurch die Ofentemperatur innerhalb einer Stunde auf 1240 °C anstieg.

Das Aussehen der Luppzone besserte sich jedoch nur langsam. Auch bei diesem Versuch erfolgte die Rückkehr des Ofens zum „stabilen Zustand“ schnell (vgl. 4.2.2.).

Infolge einer mechanischen Störung am Plattenkühlband mußte der Versuch nach dem Meßpunkt K 6

abgebrochen werden. Die Probe K 7 wurde erst 19 Stunden nach K 6 bei bereits völlig normalisiertem Ofengang genommen.

Abb. 14 zeigt, das Luppen/MK-Verhältnis für diesen Versuch in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Temperatur. Die durchgezogene Kurve des Luppen/MK-Zeit-Schaubildes wurde unter Berücksichtigung des ganzen Ofenaustrages gewonnen, während der unterbrochene Kurvenzug den vermuteten Gang der Luppen/MK-Kurve unter Vernachlässigung der „Roheisen“-Konkretionen darstellt.

#### 4.2.4. Probenaufbereitung

Die abgekühlten Austragsproben der drei Versuchsreihen (4.2.1., 4.2.2. und 4.2.3.) wurden in der Probenaufbereitung der Rennanlage Salzgitter-Waten-

stedt weiterverarbeitet. Die eingewogene Probemenge durchlief jeweils eine Siebkugelmühle und einen Trommelmagnetschneider.

Die drei Fraktionen:

Luppen > 1 mm

Magnetkonzentrat < 1 mm und

Schlacke

wurden einzeln verwogen. Ihre Mengenverhältnisse (in %) sind in Tab. 12 dargestellt. Daneben wurden die Gehalte der Schlacke an Kohlenstoff (Koksgrus-Überschuß) und an FeO aufgenommen, die zu Zwecken der Betriebskontrolle im Laboratorium der Rennanlage laufend bestimmt werden. Das Verhältnis Luppe/Magnetkonzentrat erscheint bereits in Abb. 11,

Tabelle 11

Betriebsversuche bei unterkühltem Ofengang

Möllerbestandteile	%	Menge:
Naßkonzentrat I	25	
Naßkonzentrat II	25	
Barbara-Halbkonzentrat	50	
Erz gesamt	100	wechselnd 37—42 t/h
Reduktionsbrennstoff	27 des Erzes	wechselnd 10,2—17 t/h
Verbrennungsluft	stark wechselnd	

Zeit	Temperatur in °C		Abgase in Vol %	Proben-Bezeichnung	Verbrenn.-Luft x 1000 Nm <sup>3</sup>	Bemerkungen
	Lupzone	Staub-Kammer				
9 <sup>00</sup>	1260	510	CO <sub>2</sub> 16 CO + H <sub>2</sub> 6,6	K <sub>1</sub>	18 + 30	Ofen normal Berg 14—15 m Aufgabe auf 42 t/h erhöht
10 <sup>00</sup>	1240	480	CO <sub>2</sub> 20 CO + H <sub>2</sub> 2,6	K <sub>2</sub>	19 + 30	Berg kommt näher auf etwa 12 m
11 <sup>00</sup>	1220	480	CO <sub>2</sub> 22 CO + H <sub>2</sub> 2,6	K <sub>3</sub>	16 + 30	Schlacke wird zäher
11 <sup>30</sup>	1200	500	—	—	—	
12 <sup>00</sup>	1180	470	CO <sub>2</sub> 22 CO + H <sub>2</sub> 2	K <sub>4</sub>	16 + 30	
13 <sup>00</sup>	1140	430	CO <sub>2</sub> 22	K <sub>5</sub>	16 + 10	Schlacke ist so zähe, daß sog. Roheisen mitgerissen wird (Abb. 13 b)
13 <sup>30</sup>	1200	—	—	—	—	
14 <sup>00</sup>	1240	380	CO <sub>2</sub> 18 CO + H <sub>2</sub> 7,3	K <sub>6</sub>	16 + 30	
14 <sup>30</sup>	—	—	—	—	—	Betriebsstörung durch Ausfall des Plattenbandes
9 <sup>15</sup>	1260	460	CO <sub>2</sub> 20 CO + H <sub>2</sub> 2,7	K <sub>7</sub>	17 + 30	Aufgabe 37 t/h Ofen normal



Tabelle 12

Analysenergebnisse des Ofenausstrags (Hauptversuche)

Probe Nr.	Anteile im Austragsgut			Schlackenanalyse		Luppen
	Schlacke %	M K %	Luppen %	C %	FeO %	M K
N <sub>1</sub>	37,7	45,3	17,0	4,8	4,1	0,38
N <sub>1</sub> A	39,3	42,8	17,9	4,9	4,1	0,42
N <sub>2</sub>	42,8	33,4	23,8	4,9	3,5	0,71
N <sub>2</sub> A	40,8	37,0	22,2	4,9	3,3	0,59
N <sub>3</sub>	44,4	35,2	20,4	4,6	3,7	0,58
N <sub>3</sub> A	44,5	37,0	18,5	4,2	4,2	0,51
N <sub>4</sub>	49,3	25,3	25,4	4,8	4,1	1,01
N <sub>4</sub> A	48,8	24,4	26,8	4,6	3,8	1,10
N <sub>5</sub>	45,3	29,3	25,4	5,9	4,2	0,87
N <sub>5</sub> A	50,0	30,0	20,0	5,5	4,2	0,67
N <sub>6</sub>	47,5	22,5	30,0	5,6	4,1	1,33
N <sub>6</sub> A	45,4	27,3	27,3	5,1	4,3	1,00
N <sub>7</sub>	43,4	20,8	35,8	5,5	3,7	1,78
N <sub>7</sub> A	38,8	32,2	29,0	4,8	4,4	0,91
N <sub>8</sub>	44,2	25,0	30,8	5,6	4,1	1,23
N <sub>8</sub> A	44,2	25,6	30,2	5,1	4,2	1,18
H <sub>1</sub>	37,8	42,2	20,0	4,1	4,7	0,47
H <sub>2</sub>	37,3	40,0	22,7	3,1	4,2	0,57
H <sub>3</sub>	45,0	32,5	22,5	3,1	3,4	0,69
H <sub>4</sub>	43,8	22,9	33,3	3,4	3,5	1,46
H <sub>4</sub> A	43,4	26,6	30,0	2,9	4,1	1,12
H <sub>5</sub>	45,0	15,0	40,0	4,3	3,4	2,67
H <sub>5</sub> A	44,0	20,0	36,0	3,3	4,8	1,80
H <sub>6</sub>	48,9	27,7	23,4	3,3	4,6	0,95
H <sub>7</sub>	42,5	35,0	22,5	3,2	5,5	0,64
H <sub>8</sub>	42,5	35,0	22,5	3,3	5,6	0,64
K <sub>1</sub>	44,3	30,0	25,7	4,0	4,4	0,85
K <sub>2</sub>	40,0	40,0	20,0	4,3	5,5	0,50
K <sub>3</sub>	25,0	47,5	27,5	4,4	5,6	0,58
K <sub>4</sub>	30,0	42,5	27,5	3,3	10,5	0,65
K <sub>5</sub>	14,0	46,0	40,0	4,3	8,3	0,87
K <sub>5</sub> A	14,3	55,7	30,0	4,8	8,7	0,54
K <sub>6</sub>	20,0	55,0	25,0	4,7	4,4	0,46
K <sub>7</sub>	35,0	60,0	5,0	5,7	4,1	0,86
K <sub>8</sub>	52,5	20,0	27,5	4,6	5,0	1,48

N = normaler, H = überhitzter,  
K = unterkühlter Ofengang

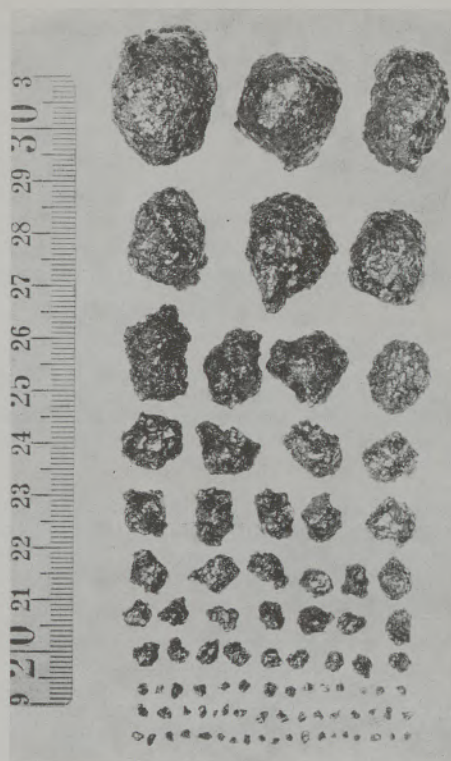


Abb. 15

Form und Größe von Rennluppen bei normalem Ofengang

12 und 14 als Funktion der Versuchszeit und der Temperatur. Die Probenaufbereitung unterscheidet sich von der großtechnischen Aufbereitung; die Zahlenwerte dürften deshalb nur untereinander vergleichbar sein.

Abb. 15 zeigt die unterschiedliche Form und Größe der Luppen, wie diese bei normalem Ofenbetrieb anfallen. Die Luppen sind meist frei von Schlacke, während das Magnetkonzentrat häufig mit der Schlacke verwachsen ist.

Fortsetzung im nächsten Heft

DK 669.162.2.012.28 : 669.162.16.012.23  
DEC K 12

# Koksverbrauch im Hochofen

Von B. Marinček, Zürich

Mitteilung aus dem Institut für Metallurgie, Gießereikunde und metallische Werkstoffe der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

(Metallurgisch und wärmetechnisch bedingter Kohlenstoffbedarf im unteren und oberen Hochofenteil; Hochofendiagramm; Einfluß der indirekten Wüstite-Reduktion, der Kohlenoxid-Ausnützung, der Heißwindtemperatur, der Kalkstein-Kohlensäure und der Schlackenmenge auf den Koksverbrauch; Möglichkeiten und Grenzen der Senkung des Koksverbrauches; Einfluß der Reduzierbarkeit der Eisenerze und der Reaktionsfähigkeit des Kokses auf den Koksverbrauch.)

(Need of carbon in the lower and upper part of the furnace subject to metallurgical and thermal processes; blast furnace diagram; influence of the indirect Wüstite-reduction, the carbon monoxide utilisation, the hot air blast temperature, the limestone-carbon dioxide and of the slag volume on the coke consumption; possibilities and limits of reducing coke consumption; influence of the reducibility of the iron ores and the reactivity of the coke on the coke consumption.)

(Besoins en coke répondant aux conditions métallurgiques et thermiques dans la partie supérieure et inférieure du haut-fourneau; diagramme du haut-fourneau; influence de la réduction indirecte de wüstite, de l'utilisation de l'oxyde de carbone, de la température du vent, de l'anhydride carbonique provenant de la castine et de la quantité de laitier sur la consommation de coke; possibilités et limites de la consommation de coke; influence de la réductibilité des minerais de fer et de la réactivité du coke sur la consommation de ce dernier.)

Im letzten Jahrzehnt ist es gelungen, den Koksverbrauch des seit Jahrhunderten bekannten Hochofens beträchtlich zu senken. Während der Durchschnittskoksverbrauch in Westdeutschland im Jahre 1957 um 1000 kg/t Roheisen lag, haben im Jahre 1961 einige Hochofenwerke 600–700 kg erreicht; die Bestwerte, z. B. in Japan, sind im Begriff die 500-kg-Grenze zu unterschreiten. Diese beachtlichen Erfolge sind möglich gewesen, nachdem die Hochofenführung, d. h. die Möllerzusammensetzung und die Betriebsbedingungen (Heißwindtemperatur, usw.) weitgehend angepaßt wurden. Es entsteht dabei die Frage, ob die heute erreichten Koksverbrauchszahlen unterschritten werden können und wo überhaupt die Grenze des Koksverbrauches im Hochofen liegt.

Bei der Roheisenherstellung im Hochofen bestimmen sowohl die metallurgischen als auch die Wärmeumsatz-Bedingungen den Kohlenstoff- bzw. den Koks-Verbrauch, die im Folgenden erörtert werden sollen.

**Metallurgische Hochofenbedingungen (Stoffumsatz) und Kohlenstoff-Verbrauch.** Bei der Roheisenherstellung im Hochofen müssen der gesamte Sauerstoff der Eisenoxide, der Erze, sowie ein Teil der Oxide der Legierungselemente durch Reduktion abgebaut werden. Die Menge der Legierungselemente des Roheisens, die aus ihren Oxiden reduziert werden müssen, liegt je nach der Roheisensorte zwischen 10 und 30 kg, was etwa der gleichen Sauerstoffmenge je t Roheisen entspricht. Bei der Berücksichtigung des Kohlenstoffgehaltes (rd. 4%) weisen verschiedene Roheisensorten etwa 930 bis 950 kg Fe/t Roheisen auf (Tabelle 1). Die Eisenoxide der meisten Eisenerze entsprechen der Formel von rund  $FeO_{1,31}$  bis  $FeO_{1,47}$  (Abb. 1), d. h. in ihrem Eisen-Sauerstoff-Verhältnis etwa Magnetit und Magnetit mit mehr oder weniger

Hämatit. Die Menge an zu reduzierendem Sauerstoff liegt dann bei etwa 360 bis 410 kg O/t Roheisen. Die größte Sauerstoffmenge, und zwar zwei Drittel bis fast vier Fünftel der gesamten abzubauenen Sauerstoffmenge (Abb. 1 und Tabelle 1) muß bei der Reduktion des Wüstits zum Eisen abgebaut werden.

Die Reduktion der Oxide der Legierungselemente (10 bis 35 kg O/t Roheisen, entsprechend 3 bis 8% der gesamten abzubauenen Sauerstoffmenge) geht

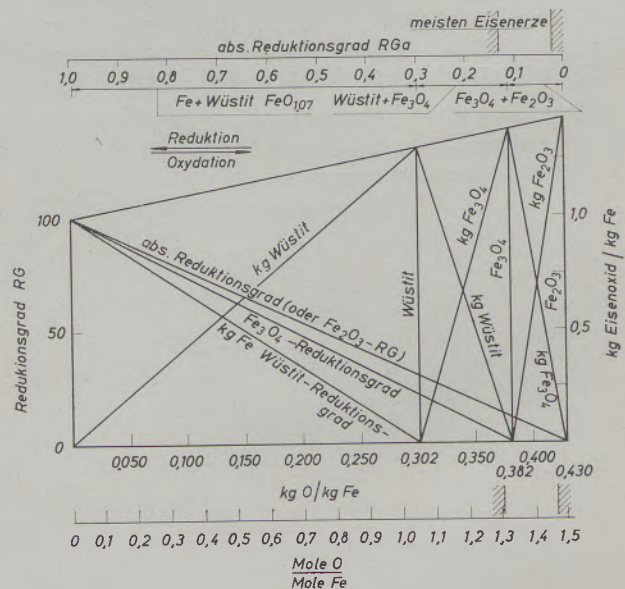


Abb. 1

Zusammensetzung der reduzierten Eisenoxide in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad

„direkt“ mit Kohlenstoff\*) vor sich. Weiterhin erfolgt der Abbau von Hämatit zum Magnetit und vom Magnetit zum Wüstit (beide rd. 70 bis 110 kg O/t Roheisen oder 20 bis 25 %) immer „indirekt“ mit Kohlenmonoxid\*), wenn von der Reduktion durch geringe Gehalte an Wasserstoff abgesehen wird; für die indirekte Reduktion dieser Oxide steht im Hochofen immer genügend Kohlenmonoxid zur Verfügung, weil der Umfang der indirekten Reduktion in der Regel nie unter 0,30 liegt.

Somit sind die Reduktionsverhältnisse des Hochofens vor allem von der indirekten und der direkten Reduktion der Wüstit-Eisen-Stufe abhängig; daher soll hier auch besonders betrachtet werden, welcher Anteil des Wüstits indirekt mit Kohlenmonoxid bzw. direkt mit Kohlenstoff reduziert wird. Bei der Berücksichtigung, daß die gesamte abzubauen Sauerstoffmenge des Wüstits bei rd. 285 kg/t Roheisen (Tabelle 1) liegt, beträgt bei unterschiedlich betriebenen Hochofen (1) die indirekte Reduktion des Wüstits

$$b = \frac{\text{indirekt reduzierte Sauerstoffmenge des Wüstits}}{\text{gesamte Sauerstoffmenge des Wüstits}} \quad [1]$$

etwa 0,30 bis 0,60.

Tabelle 1

Aufteilung der bei den Eisenerzen zu reduzierenden Sauerstoffmenge für die üblichen Roheisensorten

Abgebaute Sauerstoffmenge	kg O/1000 kg Fe	O/t Roheisen (930 bis 950 kg Fe)	
		in kg	in %
FeO <sub>1,31</sub> bis FeO <sub>1,47</sub>	375 bis 421	340 bis 400	97 bis 92
Wüstit (FeO <sub>1,05</sub> )	302	280 bis 287	78 bis 66
Höhere Eisenoxide	73 bis 119	69 bis 113	19 bis 26
Legierungselemente	11 bis 38	10 bis 35	3 bis 8
Gesamt		360 bis 435	100

Daß hier nur der Anteil der indirekten Reduktion des Wüstits berücksichtigt wird, hat gegenüber der üblichen Ausdrucksweise für die indirekte Reduktion R (Verhältnis der Menge des gesamten indirekt reduzierten Sauerstoffs zu der gesamten Sauerstoffmenge) den Vorteil, daß die Schwankungen der Oxydationsstufen des Möllers hier praktisch keinen Einfluß ausüben (s. Tabelle 1).

Aus dem gleichen Grunde ist es zweckmäßig (Abb. 1) den Reduktionsgrad auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 %) zu beziehen und als absoluter Reduktionsgrad (RG<sub>a</sub>) zu

\*) Unter der „indirekten“ Reduktion wird die Reaktion des gebundenen Sauerstoffs mit Kohlenmonoxid, unter der „direkten“ Reduktion mit Kohlenstoff als Gesamtumsatz betrachtet, obgleich in beiden Fällen die eigentliche Reduktion mit Kohlenmonoxid vor sich geht.

bezeichnen, statt den Bezugszustand, wie üblich, den Ausgangs-Sauerstoffgehalt des Erzes, der von Erz zu Erz unterschiedlich ist, zu wählen. Der absolute Reduktionsgrad

$$\% \text{RG}_a = \frac{100 - \text{gebundener Sauerstoff je kg Fe} \cdot 100}{0,430} \quad [2]$$

hat allerdings zur Folge, daß unterschiedliche Eisenerze, weil sie weniger Sauerstoff als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten, bereits einen Reduktionsgrad von etwa 0,03 bis 0,15 aufweisen und daß Wüstit einem Reduktionsgrad von 30 % (Abb. 1) entspricht.

Bei unterschiedlich betriebenen Hochofen (2) wurde gefunden, daß die dem Gleichgewicht entsprechende Gaszusammensetzung bei der Reduktion mit Kohlenmonoxid vom Wüstit zum Eisen (bei etwa 70 % CO und 30 % CO<sub>2</sub> und 900 °C) nie erreicht wird. In günstigsten Fällen, die auch den niedrigsten Koksverbrauchszahlen im Hochofen entsprechen, wurden 25 % Kohlenmonoxid, in den übrigen Fällen bis unter 10 % Kohlenmonoxid im Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Gasgemisch festgestellt, d. h. die Kohlenmonoxid-Ausnützung

$$d = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} \quad [3]$$

liegt nach der Wüstitreduktion mit Kohlenmonoxid zwischen 0,25 und 0,10. Daraus folgt die wichtigste metallurgische Bedingung des Hochofens für die indirekte Reduktion des Wüstits

$$\frac{1-d}{d} = \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} > 3 \quad [4]$$

Bei 3 (d = 0,25) liegen erfahrungsgemäß die günstigsten Bedingungen (Tabelle 3) vor.

Die für die indirekte Reduktion notwendige Kohlenmonoxid-Menge bildet sich vor allem vor den Blasdüsen bei der Verbrennung des Kohlenstoffs mit dem Heißwind (1,4 · 1,33 A m<sup>3</sup>CO), sowie bei der direkten Reduktion des Wüstits und der Oxide der Legierungselemente (1,4[L + W - bW]m<sup>3</sup>CO). Die nach der indirekten Reduktion des Wüstits vorhandene Kohlenmonoxid-Menge stammt von der indirekten Reduktion des Wüstits (1,4 bW m<sup>3</sup>CO<sub>2</sub>) und von der Zersetzung des Kalksteins (1,4 · 0,3615 · G · m<sup>3</sup>CO<sub>2</sub>).

Daraus folgt

$$d = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} = \frac{bW + 0,3615 G}{1,33 A + L + W - bW + 0,3615 G} \quad [5]$$

und die Heiz-Kohlenstoff-Menge

$$A = 0,75 W \frac{b}{d} - 0,75 (L + W - bW) + 0,271 \cdot G \cdot \left( \frac{1}{d} - 1 \right) \quad [6]$$

Für die indirekte Reduktion des Wüstits notwendige Kohlenstoff-Menge liegt somit bei 0,75 W  $\frac{b}{d}$  kg/t Roheisen. Für die direkte Reduktion des Wüstits

Tabelle 2

Zeichenerklärung sowie Angaben für die Beispiele I und II

Zeichen	Erklärung	Daten für Beispiel	
		I (Sinter od. Pellets)	II Roherz
b	Indirekte Wüstit-Reduktion [Gl. 1]		
d	CO-Ausnützung in der Wüstit-Stufe [Gl. 2]		
c	Aufkohlungs-Kohlenstoff in kg/t Roheisen	35	35
a	kg Legierungselemente (ohne C)/t Roheisen	15	15
e	Sauerstoff in Eisenoxiden des Erzes in Mol O/Mol Fe	1,43	1,43
S <sub>K</sub>	kg Asche bzw. Schlacke/kg Erz (trocken)	0,10	0,10
b <sub>opt.</sub>	Umfang der ind. Wüstit-Reduktion bei niedrigstem Koksverbrauch (K <sub>min</sub> )		
p	kg Koks/kg C	1,145	1,145
A	Heizkohlenstoffmenge kg/t Roheisen		
B	Gesamtkohlenstoffbedarf kg/t Roheisen		
D	Ind. Reduktion des Sauerstoffs der Eisenoxide kg/t Roheisen		
E	Wärmeangebot im oberen Ofenteil kcal/t Roheisen		
F	Feuchtigkeitsmenge des Möllers kg/t Roheisen	—	250
G	Kalziumkarbonat-CO <sub>2</sub> in kg/t Roheisen	—	350
H	Hydratwasser in kg/t Roheisen	—	230
J <sub>CO</sub>	Wärmeinhalt von CO bei der Gichtgastemperatur (tG) in kcal/Nm <sup>3</sup>		
J <sub>N<sub>2</sub></sub>	Wärmeinhalt von N <sub>2</sub> bei der Gichtgastemperatur (tG) in kcal/Nm <sup>3</sup>		
J <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Wärmeinhalt von CO <sub>2</sub> bei der Gichtgastemperatur (tG) in kcal/Nm <sup>3</sup>		
K	Gesamtkoksverbrauch kg/t Roheisen		
K <sub>min</sub>	Kleinstmöglicher Koksverbrauch kg/t Roheisen		
L	Sauerstoff der Oxide der Legierungselemente in kg O/t Roheisen	20	20
P	Schlackenbildungswärme in kcal/kg (Tabelle 4)	0	150
R	Indirekte Reduktion (gesamt) in %		
RG <sub>a</sub>	Absoluter Reduktionsgrad [Gl. 2]		
S	Schlackenmenge kg/t Roheisen	400	400
U	Wärmebedarf der direkten Reduktion der Oxide der Legierungselemente in kcal/t Roheisen	60'000	60'000
W	kg Sauerstoff in Wüstit/t Roheisen	286	278

und der Oxide der Legierungselemente kommen  $0,75(L + W - Wb)$  kg Kohlenstoff in Betracht. Die bei der Zersetzung des Kalksteines abgespaltene Kohlen-säure muß durch Kohlenmonoxid auf das d-Verhältnis gebracht werden, wofür  $0,271 \left( \frac{1}{d} - 1 \right)$  kg Kohlenstoff je kg Kalkstein-Kohlensäure notwendig sind. Bei  $d = 0,25$ ,  $W = 285$  und  $L = 20$  kg/t (Beispiel I, Tabelle 3) Roheisen ist die Heiz-Kohlenstoff-Menge  $A = 1069b - 214$ , was auch aus der Abb. 2 ersichtlich ist.

Die aus metallurgischen Gründen unbedingt notwendige gesamte Kohlenstoff-Menge (B) ist dann unter Berücksichtigung des Reduktions- und des Aufkohlungskohlenstoffs  $B = A + 0,75(L + W -$

$$- bW) + c = B = 0,75 W \frac{b}{d} + 0,271 \cdot G$$

$$\left( \frac{1}{d} - 1 \right) + c \quad [7]$$

was auch im Hochofenbereich dem metallurgisch notwendigen C-Bedarf (Abb. 2) entspricht. Bei den Werten des Beispiels I ist  $B = 855b + 35$ .

Tabelle 3

Metallurgisch bedingte Hochofenverhältnisse bei verschiedener Kohlenmonoxid-Ausnützung

$d = \frac{\% \text{ CO}_2}{\% \text{ CO} + \% \text{ CO}_2}$		für die indirekte Wüstit-Reduktion notwendige CO-Menge in	
		$\frac{\% \text{ CO}}{\% \text{ CO}_2}$	$\frac{\text{m}^3 \text{ CO} / 1000 \text{ kg Fe}}{\text{kg C} / 1000 \text{ kg Fe}}$
		$\left( \frac{1,4 \text{ bW}}{d} \right)$ W = 285, b = 1	$\left( \frac{0,75 \text{ bW}}{d} \right)$ W = 285, b = 1
0,30	2,33	1330	715
0,25	3,00	1596	855
0,20	4,00	1995	1068
0,15	5,67	2660	1435
0,10	9,00	3990	2138
		1995	35

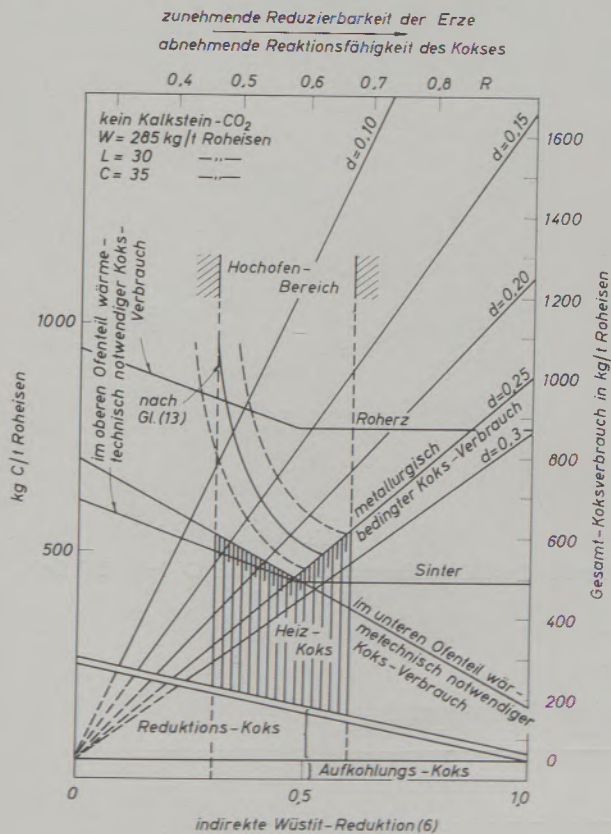


Abb. 2

Hochofen-Diagramm (metallurgisch und wärmetechnisch bedingter Koks- bzw. Kohlenstoff-Bedarf schraffiert für  $d = 0,25$ )

Die metallurgisch notwendige Koksmenge nimmt (s. Abb. 2 und Gl. [7]) mit steigendem Umfang der indirekten Wüstit-Reduktion (b) beträchtlich zu. Diese Zunahme ist an die größer werdende indirekte Wüstit-Reduktion (b) und an die abnehmende Kohlenmonoxid-Ausnützung (d) gebunden. So liegt z. B. der Kohlenstoff-Bedarf (B) im Hochofenbereich ( $b = 0,3$  bis  $0,6$ ) bei den Verhältnissen der Abb. 2 zwischen 300 und 550 kg. Während mit steigendem

b-Wert die Reduktions-Kohlenstoff-Menge sinkt (von etwa 160 auf etwa 100 kg), nimmt gleichzeitig die Heiz-Kohlenstoff-Menge stark (von etwa 90 auf etwa 510 kg) zu. Bei  $b = 0,214$  (Abb. 2) ist die Heiz-Kohlenstoff-Menge (A) gleich Null, d. h. die bei der direkten Reduktion entwickelte Kohlenmonoxid-Menge entspricht der für die indirekte Reduktion des Wüstits notwendigen Kohlenmonoxid-Menge. Die Kalkstein-Kohlensäure erhöht den Kohlenstoffverbrauch (z. B. bei  $d = 0,25$  um  $0,813 \text{ kg je kg CO}_2$ ) wesentlich. Auch ein kleinerer Reduktionsumfang in der Wüstitstufe, d. h. Arbeiten mit Eisenerzen, die über die Wüstitstufe ( $RG_a > 0,3$ ) reduziert sind (z. B. Eisenschwamm), vermindert (entsprechend  $0,75 \frac{b}{d}$ ) die metallurgisch notwendige Kohlenstoffmenge. Der Aufkohlungs-Kohlenstoff und die an und für sich an Umfang geringe Reduktion der Legierungselemente — beide sind vom b-Wert unabhängig — beeinflussen nur wenig den Gesamt-Kohlenstoff-Verbrauch (Abb. 2).

**Wärmeumsatz-Bedingungen und Kohlenstoff-Verbrauch im Hochofen.** Weil im Hochofen der Umfang der indirekten und direkten Reduktion des Wüstits der Vorgang ist, der nicht im voraus genau bestimmt, sondern nur abgeschätzt werden kann (1), (2), (3), hat es sich als vorteilhaft erwiesen (3), den durch den Wärmeumsatz bedingten Kohlenstoff und somit auch den Koksverbrauch im Hochofen (K) in Abhängigkeit von der indirekten Reduktion des Wüstits (b) zu ermitteln. Die notwendigen Beziehungen liefert der Wärmeumsatz.

Weil die thermische und die metallurgische Arbeit im Hochofen vor allem in zwei Zonen mit der Trennung bei  $900^\circ\text{C}$  vor sich geht, ist es zweckmäßig, den Wärmeumsatz in zwei Stufen, d. h. in unteren und oberen Teilen für sich und in Abhängigkeit vom Umfang der indirekten Reduktion des Wüstits (b) zu betrachten (3).

Entsprechend den Vorgängen (Tabelle 4) ergibt sich die Wärmeumsatz-Beziehung für den unteren Teil des Hochofens:

$2'300 A$  [Verbrennungswärme C zu CO]  $- 300 A$  [Wärmeverluste im unteren Ofenteil]  $- (301.2 \cdot J_w) \cdot 4,438 \cdot A$  [Erhitzen bzw. Abkühlen des Windes von der Heißwindtemperatur auf  $900^\circ\text{C}$ ]  $= U$  [Wärmebedarf für die direkte Reduktion der Oxide der Legierungselemente]  $+ 2'286 \cdot W \cdot (1-b)$  [Wärmebedarf für die direkte Reduktion des Wüstits]  $+ 142'000$  [Erhitzen und Schmelzen des Eisens von  $900^\circ\text{C}$  auf  $1400^\circ\text{C}$ ]  $+ (214 \cdot P) \cdot S$  [Erhitzen und Schmelzen der Schlacke von  $900^\circ\text{C}$  auf  $1400^\circ\text{C}$  inklusive Schlackenbildungswärme]  $+ 965 \cdot G$  [Abspaltung der Kalkstein- $\text{CO}_2$ ]. [8]

Bei der Annahme, daß für die Reduktion der Legierungselemente  $60'000 \text{ kcal/t}$  Roheisen notwendig sind und daß die Schlackenbildungswärme (P) beim Kalk-Sinter oder -Pellets  $0 \text{ kcal/kg}$  (4) beträgt, folgt bei der Heißwindtemperatur von  $900^\circ\text{C}$ .

$$A = 101 + 1,143 \cdot W(1-b) + 0,107 \cdot S + 0,482 \cdot G \quad [9]$$

und

$$B = A + C_{\text{Red.}} + C_{\text{Aufk.}} = 101 + c + 0,75 L + 1,893 W(1-b) + 0,107 \cdot S + 0,482 G \quad [10]$$

In Abb. 2 ist der durch den Wärmeumsatz des unteren Hochofenteils bedingte Gesamt-Kohlenstoff-Bedarf bei  $W = 285$ ,  $c = 35$ ,  $L = 20$ ,  $S = 400$  (Beispiel 1), Heißwindtemperatur  $= 900^\circ\text{C}$  und  $G = 0 \text{ kg/t}$  Roheisen für  $B = 734 - 540 b$  eingezeichnet; dieser nimmt, im Gegensatz zur metallurgisch bedingten Kohlenstoff-Menge, mit dem steigenden Umfange der indirekten Reduktion des Wüstits (b) ab (etwa  $55 \text{ kg}$  je  $0,1 b$ ).

Hiernach ist die im unteren Hochofenteil benötigte Koks menge um so kleiner, je höher (Abb. 2) die indirekte Reduktion des Wüstits (etwa  $60 \text{ kg}$  Kohlenstoff je  $0,1 b$ ); eine Kohlenstoff-Senkung ist weiterhin durch die Erhöhung (Abb. 3) der Heißwindtemperatur (der Heißwind liefert Wärme nach der Beziehung  $(301.5 - J_w) \cdot 4,438 \cdot A$  oberhalb  $900^\circ\text{C}$

und braucht diese unterhalb  $900^\circ\text{C}$ , entsprechend dem Wärmeinhalt der Heißluft (4), und zwar etwa  $160 \text{ kcal/kg C} \cdot 100^\circ$ ), und durch die Herabsetzung (Abb. 4) der Kalksteinmenge im Möller (etwa  $50 \text{ kg C}$  je  $100 \text{ kg CO}_2$ ) möglich. Der Kohlenstoffbedarf für die Aufkohlung, die Erhitzung und das Schmelzen des Eisens und für die Reduktion der Oxide der Legierungselemente ändert sich bei verschiedenen Roheisenzusammensetzungen nur unwesentlich (für

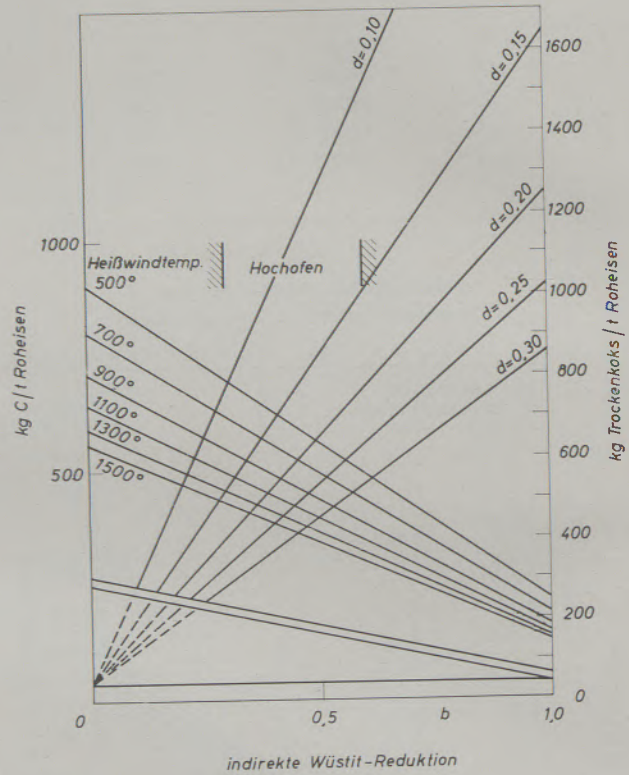


Abb. 3  
Einfluß der Heißwindtemperatur auf den C- bzw. Koksbedarf im Hochofen

Tabelle 4

Wärmeumsatz des unteren Hochofenteils

Wärmelieferung	Wärmeverbrauch
1. Verbrennungswärme des C zu CO	2. Schlacke von $900$ auf $1400^\circ\text{C}$ (Abstichtemperatur)
	3. Eisen von $900$ auf $1400^\circ\text{C}$ (Abstichtemperatur)
	4. Austreiben der Kohlensäure des Möllers
	5. CO-Reduktion der Oxide der Legierungselemente und des Wüstits bei gleichzeitiger $\text{CO}_2$ -Rückreduktion durch C nach der Boudouard-Reduktion (direkte Reduktion)
	6. Erhitzen des Windes ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ) von der Windtemperatur auf $900^\circ\text{C}$
	7. Wärmeverluste

die Bedingungen der Gl. [10] sind etwa 140 kg C/t Roheisen notwendig), was auch für die Schlacke (Kohlenstoff-Bedarf nur etwa 110 kg/t Schlacke) gilt; kleinere Kohlenstoff-Menge fördert eine aus dem Roherz (Schlackenbildungswärme (4) 150 kcal/kg) gebildete Schlacke (32 kg C/t).

Der im Hochofen notwendige Bedarf an Koks ist unter der Bedingung, daß die Gase des unteren Ofenteils dem oberen Ofenteil genügend Wärme liefern bei kleineren  $b$ -Werten vom Wärmeumsatz und bei höheren  $b$ -Werten von den metallurgischen Verhältnissen ( $d$ ) abhängig und durch zwei Geraden (metallurgisch bedingter Koks-Bedarf entspricht der von unten links nach oben rechts verlaufenden ausgezogenen und der wärmetechnisch bedingte Koks-Bedarf des unteren Ofenteils der von links oben nach rechts unten führenden, strichpunktierten Gerade) bestimmt; der kleinste Koks-Bedarf ( $K_{\min.}$ ) entspricht dem Schnittpunkt dieser beiden Geraden (Abb. 2), der auch die günstigsten Reduktionsbedingungen ( $b_{\text{opt.}}$ ) darstellt. So liegt z. B.  $K_{\min.}$  bei  $d = 0,25$  ( $b_{\text{opt.}} = 0,48$ ) um 530 und bei  $d = 0,15$  ( $b_{\text{opt.}} = 0,34$ ) um 600 kg Koks/t Roheisen, woraus der entscheidende Einfluß der Kohlenmonoxid-Ausnützung

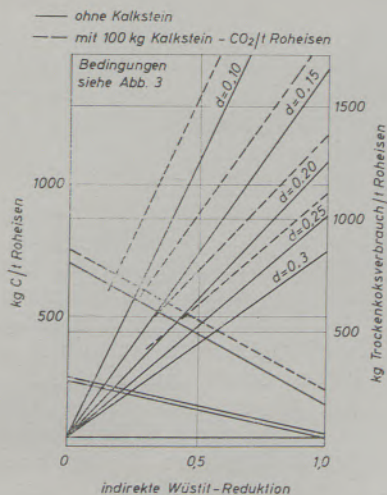


Abb. 4

Einfluß der Kalkstein-Kohlensäure auf den C- bzw. Koksverbrauch im Hochofen

( $d$ ) auf den Koks-Verbrauch ersichtlich ist. Somit ist der günstigste Koks-Verbrauch ( $K_{\min.}$ ) nur bei einem ganz bestimmten  $b$ -Wert möglich. Sowohl eine Erhöhung als auch eine Senkung der indirekten Wüstit-Reduktion ( $b$ ) führen zur Zunahme des Koks-Verbrauches, im ersten Falle aus wärmetechnischen, im zweiten aus metallurgischen Gründen, eine Feststellung, die für den Betrieb des Hochofens von besonderer Bedeutung ist.

Der Kohlenstoff-Verbrauch und die günstigsten Reduktionsbedingungen können bei Wärmeüberschuß im oberen Ofenteil vor allem durch die Kalkstein-Kohlensäure-Menge (Abb. 4) und durch die Heißwindtemperatur (Abb. 3) beeinflusst werden. Die Kalkstein-Kohlensäure erhöht aus wärmetechnischen

(48 kg C/100 kg  $\text{CO}_2$ ) und aus metallurgischen ( $27,1 \left[ \frac{1}{d} - 1 \right] / 100 \text{ kg } \text{CO}_2$ ) Gründen den Kohlenstoff-Verbrauch und verschiebt  $b$ . So liegt die Erhöhung (Abb. 4) bei  $d = 0,25$  um 65 kg und bei  $d = 0,15$  um 80 kg C/100 kg  $\text{CO}_2$ , woraus der Einfluß der Kalkstein-Kohlensäure (Roherze oder Sinter bzw. Pellets) auf den Koksverbrauch hervorgeht.

Der Einfluß der Heißwindtemperatur (Abb. 3) ist um so ausgeprägter, je tiefer die Heißwind-Temperatur. So sinkt z. B. durch die Heißwindtemperaturerhöhung von 500 auf 700 °C der Kohlenstoff-Verbrauch bei  $d = 0,25$  um 40 kg, dagegen von 1100 °C auf 1300 °C nur um 20 kg/t Roheisen. Die Wirkung nimmt, bei gleicher Heißwindtemperatur, mit sinkendem  $d$ -Wert stark zu. Mit steigender Heißwindtemperatur muß aber bei unverändertem  $d$ -Wert der Umfang der indirekten Wüstit-Reduktion zurückgehen (Abb. 4), um den niedrigsten Kohlenstoff-Verbrauch ( $C_{\min.}$ ) zu erzielen (z. B. bei  $d = 0,25$  von 0,56 bei 500 °C auf 0,43 bei 1300 °C Heißwind-Temperatur).

**Wärmebedarf und Kohlenstoff-Verbrauch des oberen Hochofenteils.** Die für die Vorgänge im oberen Ofenteil (Tabelle 4) notwendige Wärme wird durch die aus dem unteren Hochofenteil nach oben strömenden 900 °C heißen Gase, die sich im oberen Teil auf die Gichtgastemperatur abkühlen, geliefert. Reicht diese Wärmemenge nicht aus, dann muß vor den Blasdüsen mehr Kohlenstoff verbrannt werden, um dadurch eine größere Gasmenge und somit mehr Wärme dem oberen Ofenteil zur Verfügung zu stellen.

Die Wärme der Gase des unteren Ofenteils wird für die Vorgänge im oberen Ofenteil (Erhitzen des Möllers auf 900 °C) benötigt; die Wärmeumsatz-Gleichung des oberen Ofenteiles lautet dann für eine Gichtgastemperatur von 200 °C:

$$\begin{aligned}
 & [1,865 A + 1,4 (L + W - bW)] (300,6 - J_{\text{CO}}) + \\
 & + 3,506 \cdot A (297,0 - J_{\text{N}_2}) + 0,506 \cdot G (467,6 - \\
 & - J_{\text{CO}_2}) [\text{Wärmeinhalt der in den oberen Ofenteil} \\
 & \text{strömenden } \text{N}_2\text{-, CO- und } \text{CO}_2\text{-Gase zwischen } 900 \text{ °C} \\
 & \text{und der Gichtgastemperatur}] = (S + a + L) \cdot \\
 & \cdot 231,3 [\text{Schlacke auf } 900 \text{ °C}] + [1000 - a - c] \cdot \\
 & \cdot 145 [\text{Eisen auf } 900 \text{ °C}] + (1 - a_K) \cdot K 327,4 [\text{Rein-} \\
 & \text{koks auf } 900 \text{ °C}] + 676,6 \cdot F + 751,6 \cdot H [\text{Feuchtig-} \\
 & \text{keit und Hydratwasser}] + 232 \cdot G [\text{Kohlensäure-} \\
 & \text{CO}_2 \text{ auf } 900 \text{ °C}] + 0,7 (L + W - bW) \cdot 307,6 \\
 & [\text{Sauerstoff der direkten Reduktion auf } 900 \text{ °C}] + \\
 & + D \cdot 39,5 [\text{Sauerstoff der indirekten Reduktion auf} \\
 & 200 \text{ °C}] - 219,5 \cdot bW [\text{Wärmeabgabe bei der indirekten} \\
 & \text{Reduktion des Wüstits}] \quad [11]
 \end{aligned}$$

Die vom unteren in den oberen Hochofenteil durch die Gase gelieferte und somit nur von der Gasmenge des unteren Ofenteils abhängige Wärmemenge ist bestimmt durch die vor den Blasdüsen zu Kohlenmonoxid und Stickstoff umgewandelte Heiz-Kohlenstoff-Menge ( $1,865 A \text{ m}^3 \text{CO} + 3,506 \cdot A \text{ m}^3 \text{N}_2$ ), durch das bei der direkten Reduktion gebildete  $\text{CO}$  ( $[1,4 L + W - bW] \text{ m}^3 \text{CO}$ ), und durch die bei der Kalkstein-Zersetzung freiwerdende  $\text{CO}_2$  ( $0,506 \cdot G \text{ m}^3 \text{CO}_2$ ); sie ist von der Heißwindtemperatur unabhängig.

Tabelle 5

## Wärmeumsatz des oberen Hochofenteils

Einnahmen	Verbrauch
1. Wärmeinhalt der Abgase des unteren Ofenteils, die aus CO (Verbrennung des Heiz-C vor den Blasdüsen, direkte Reduktion der Oxide der Legierungselemente und des Wüstits), CO <sub>2</sub> (aus Kalzium-Karbonat) und N <sub>2</sub> (des Heißwindes) bestehen (zwischen 900 °C und Gichtgastemperatur)	2. Erhitzen der Schlacke (inkl. Sauerstoff der Legierungselemente auf 900 °C)
	3. Erhitzen des Fe auf 900 °C
	4. Erhitzen des Reinkokses auf 900 °C
	5. Erhitzen des direkt reduzierten Sauerstoffs des Wüstits auf 900 °C
	6. Erhitzen des indirekt reduzierten Sauerstoffs des Wüstits und der höheren Fe-Oxide auf die Gichtgastemperatur
	7. Austreiben der Feuchtigkeit und des Hydratwassers des Möllers und Erhitzen auf die Gichtgastemperatur
	8. Reaktionswärme der indirekten Reduktion des an Fe gebundenen Sauerstoffs mit CO ohne CO <sub>2</sub> -Rückreduktion mit C (indirekte Reduktion) (Wärmelieferung) ev. Wärmeverluste

Die dem oberen Ofenteil in Form von Gas zur Verfügung stehende Wärmemenge E ist dann gleich der Differenz der Wärmeinhalte bei 900 °C und der Gichtgastemperatur von z. B. 200 °C

$$E = 1268 A + 333 (L + W - bW) + 193 G \quad [12]$$

d. h. bei den gewählten Bedingungen liefert der Heiz-Kohlenstoff 1268, der direkt reduzierte Sauerstoff 333 und die Kalkstein-Kohlensäure 193 kcal/kg als ausnützbare Wärme im oberen Ofenteil.

Bei einem bestimmten Hochofenmöller und b-Wert ist die dem oberen Ofenteil gelieferte Wärme nur von der Heiz-C-Menge abhängig. Somit ist es möglich, den Wärmebedarf des oberen Ofenteils in kg Kohlenstoff/t Roheisen auszudrücken und in Abhängigkeit vom C-Wert einzutragen.

Für das Beispiel I — eines an der Feuchtigkeit, am Hydratwasser und von Kalksteinkohlensäure freien Möllers ( $W = 285$ ,  $G = 0$  und  $L = 20$  kg/t Roheisen) — folgt bei der Berücksichtigung der Heiz-Kohlenstoff-Menge (Gl. [5] und [9]),  $A = 172 + 214 b$  und  $A = 350 - 158 b$  (Abb. 2). Diese Linie, die einem Sinter- oder Pellets-Möller entspricht, liegt unterhalb des Kohlenstoff-Bedarfes im unteren Ofenteil; deshalb bestimmen hier die Arbeitsweise des unteren Ofenteils ( $b < b_{opt.}$ ) und die metallurgischen Verhältnisse ( $b > b_{opt.}$ ) den erforderlichen Koks-Bedarf des Hochofens.

Enthält der Möller Feuchtigkeit, Hydratwasser und Kalksteinkohlensäure (Beispiel II, Tabelle 2), dann ist für den oberen Ofenteil ein viel höherer Kohlenstoff-Verbrauch ( $A = 506 + 213 b$  und  $A = 684 - 158 b$ ) notwendig (Abb. 2). In diesem Falle bestimmt der höhere Kohlenstoff-Bedarf des oberen Hochofenteils den erforderlichen Kohlenstoff-Verbrauch des Hochofens (wenn man die Verhältnisse

bei sehr hohen b-Werten — bei  $b > 0,85$ , d. h. außerhalb des Hochofenbereiches — unberücksichtigt läßt), der z. B. nach der Abb. 2 für den Roherzmöller bei  $b = 0,48$  um 770 kg Kohlenstoff liegt; beim pelletisierten Erz sind für den oberen Ofenteil bei  $b = 0,48$  nur 440 kg Kohlenstoff/t Roheisen notwendig.

Hochofendiagramm (Im Hochofen erforderlicher Koksverbrauch in Abhängigkeit von der Wüstit-Reduktion). Die Auftragung des metallurgisch bedingten und des durch den Wärmeumsatz im unteren und im oberen Ofenteil notwendigen Koks-Bedarfes in Abhängigkeit von der indirekten Reduktion des Wüstits führt zum Hochofendiagramm (Abb. 2), aus dem der in Abhängigkeit vom Umfange der indirekten Wüstit-Reduktion und von den Arbeitsbedingungen die im Hochofen erforderliche Koks-Menge/t Roheisen ersichtlich ist.

Die bei einem bestimmten b-Wert höchstliegende Koksmenge des Hochofendiagramms entspricht dem tatsächlichen Koksbedarf. Die metallurgisch notwendige Koksmenge ist, s. Gl. [7], vor allem vom Umfange der indirekten Wüstit-Reduktion abhängig und für verschiedene Roheisenanalysen fast gleich; dagegen ist der im unteren Hochofenteil notwendige Koksbedarf von der Hochofen-Arbeitsweise, besonders von der Heißwindtemperatur (Abb. 3), teilweise auch von der Menge der Kohlensäure des Kalksteins des Möllers abhängig.

Aus der Abb. 2 geht auch hervor, wie sich der Koksverbrauch in Abhängigkeit vom b-Wert ändert. Die für die „direkte“ Wüstit-Reduktion notwendige Reduktions-Koksmenge nimmt stetig ab. Der aus metallurgischen Gründen notwendige Heizkoks ist erst notwendig, wenn der Reduktionskoks für die Wüstitreduktion nicht genügend Kohlenoxid liefert (z. B. bei  $d = 0,25$  oberhalb  $b = 0,22$ ), und die Heizkoksverbrennung die restliche Kohlenoxidge-



beisteuern muß; oberhalb dieses  $b$ -Wertes nimmt die Heizkoksmenge sehr stark zu.

Die im unteren Ofenteil wärmetechnisch notwendige Koksmenge nimmt mit zunehmendem  $b$ -Wert bei abnehmendem Umfang der „direkten“ Wüstit-Reduktion stetig ab, unterhalb  $b_{opt.}$  ist die wärmetechnisch, und oberhalb  $b_{opt.}$  die metallurgisch bedingte Heizkoksmenge größer und somit für den Koksverbrauch bestimmend. Bei den Hochofen, die einen hohen Wärmebedarf im oberen Ofenteil aufweisen, muß die Heizkoksmenge bis zum Koksbedarf des oberen Ofenteils erhöht werden, um den Wärmebedarf des oberen Ofenteils decken zu können.

**Folgerungen.** Bei sehr verschiedenen Roheisenmöllern ist die zu reduzierende Wüstitmenge/t Roheisen etwa gleich groß (um 285 kg Sauerstoff/t Roheisen (Tabelle 1). Weiterhin ist die Wüstit-Reduktion, besonders durch Kohlenmonoxid, bei der Roheisenherstellung aus den Eisenerzen der weitaus entscheidendste Vorgang. Aus diesen Gründen ist es zweckmäßig, die Hochofenvorgänge in Abhängigkeit von der indirekten Wüstit-Reduktion ( $b$ ), und nicht im Zusammenhang mit der gesamten indirekten Reduktion ( $R$ ), zu betrachten.

Nachdem der Koksverbrauch eines Hochofens sowohl von den metallurgischen, als auch von den wärmetechnischen Bedingungen des oberen und unteren Teils abhängt, ist es notwendig, den im Hochofen notwendigen Koksverbrauch (Heiz-, Reduktions- und Aufkohlungsanteil) in Abhängigkeit vom  $b$  aufzutragen, was zum Hochofendiagramm, das für die Verhältnisse eines bestimmten Hochofens gültig ist, führt. Die Aufstellung eines Hochofendiagramms geht auf Grund der Möllerdaten und der Betriebsbedingungen des Hochofens vor sich. Ein Hochofendiagramm, in dem der metallurgisch sowie der wärmetechnisch bedingte Koksverbrauch des unteren Ofenteils und des oberen Ofenteils dargestellt sind, ist in Abb. 2 dargestellt. Daraus ist der Bedarf des Heiz- (senkrecht schraffiertes Feld), des Reduktions- und des Aufkohlungskokes in Abhängigkeit vom  $b$ -Wert ersichtlich. Dabei entspricht die höchstliegende Koksmenge dem Koksbedarf des Hochofens. Die ausgezogene (metallurgisch bedingter Koksverbrauch) und die strichpunktierte (im unteren Ofenteil wärmetechnisch notwendiger Koksverbrauch) entsprechen dann der Gesamtkoksmenge, wenn die für den oberen Teil des Hochofens wärmetechnisch notwendige Koksmenge tiefer liegt. Ist das nicht der Fall, dann bestimmt der Koksverbrauch des oberen Hochofenteils den Gesamtkoksverbrauch. Die erste Bedingung, um einen niedrigeren Koksverbrauch im Hochofen zu erzielen, ist dann erfüllt, wenn die Möllerszusammensetzung im oberen Ofenteil einen Wärmeüberschuß gibt, d. h., wenn der Umfang der wärmeverbrauchenden Vorgänge im oberen Hochofenteil (vor allem das Austreiben der Feuchtigkeit, des Hydratwassers und auch der Kohlensäure des Karbonats) gering ist (z. B. beim Arbeiten mit Sinter oder Pellets).

Der Koksverbrauch des unteren Teils des Hochofens sinkt aus wärmetechnischen Gründen zuerst mit indirekter Wüstit-Reduktion, um bei einem bestimmten  $b$ -Wert ( $b_{opt.}$ ) den niedrigsten Koksverbrauch ( $K_{min.}$ ) zu erreichen. Von hier ab nimmt der Koks-

verbrauch aus metallurgischen Gründen stark zu. Der niedrigste Koksverbrauch ( $K_{min.}$ ) ist vom Wärmeumsatz des unteren Hochofenteils und von der Kohlenmonoxid-Ausnützung bei der Wüstit-Reduktion ( $d$ ) abhängig. Die am besten reduzierbaren Erze müssen, wenn sie zu hohe  $b$ -Werte ergeben, nicht immer zum niedrigsten Koksverbrauch führen.

Weil der Koksverbrauch unterschiedlich betriebener Hochofen (2) im engen Bereich der Beziehung  $B = 0,75 W \frac{b}{d} + c$  liegt (1), wobei in der Regel höhere  $b$ -Werte auch höheren  $d$ -Werten entsprechen und dabei  $d = 0,25$  nicht überschritten wird, ist es zweckmäßig, diese Ergebnisse der Praxis in das Hochofendiagramm einzuzichnen (Abb. 2). Dieser schraffierte Bereich ermöglicht den Koksverbrauch ( $K$ ) und den Umfang der indirekten Wüstit-Reduktion ( $b$ ) eines Durchschnitts-Roheisenmöllers nach (1)

$$K = \frac{370 b - 9}{b - 0,21} \quad [13]$$

annäherungsweise abzuschätzen; wie aus der Abb. 2 hervorgeht, nimmt der Koksverbrauch unterschiedlich betriebener Hochofen mit abnehmendem  $b$ -Wert stark zu. Diese starke Zunahme ist aus oben erwähnten Gründen teilweise auf den größeren Wärmebedarf im oberen Ofenteil, der durch verstärkte Heizkoksmenge gedeckt werden muß, die gleichzeitig eine geringere Kohlenmonoxid-Ausnützung ( $d$ ) ergibt, zurückzuführen. Der niedrigste Koksverbrauch (Abb. 2) von weniger als 600 kg/t Roheisen liegt bei  $b$ -Werten um 0,55.

Bei der Betrachtung des Koksverbrauches unterschiedlich betriebener Hochofen — Gl. [13], Abb. 2 — ist zuerst unverständlich, warum beim höheren Koksverbrauch, d. h. bei größeren Kohlenmonoxiden-Mengen, der Umfang der indirekten Reduktion des Wüstits ( $b$ ) und die Kohlenmonoxid-Ausnützung ( $d$ ) immer kleiner werden. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Tatsache, daß bei größerer Koksmenge die für die Boudouard-Reaktion entscheidende innere und äußere Oberfläche des Kokes stark zunimmt, wodurch die Rückreduktion der bei der indirekten Reduktion des Wüstits gebildeten Kohlensäure stärker vor sich geht, was zur Zunahme der direkten und zur Abnahme der indirekten Wüstit-Reduktion ( $b$ ), sowie des  $d$ -Wertes führt.

Der Koksverbrauch des Hochofens kann beim Wärmeüberschuß im oberen Ofenteil gesenkt werden durch:

1) bessere Ausnützung der Kohlenmonoxid-Gase bei der indirekten Wüstit-Reduktion (größere  $d$ -Werte; bei  $b = 0,55$  liegt der Koksverbrauch bei  $d = 0,15$  um 940 kg, bei  $d = 0,25$  um 590 kg und bei  $d = 0,30$  um 490 kg/t Roheisen), was vor allem durch eine bessere Reduzierbarkeit der Eisenerze (große äußere und innere Erzoberfläche, durch Brechen und Absieben auf kleineres Korn, Sintern und besonders Pelletisieren) erzielbar oder durch schlechtere Aktivität des Kokes zu erreichen ist.

2) höhere Heißwindtemperatur, besonders bei tiefen Temperaturen. Mit steigender Temperatur des Windes nimmt der Koksverbrauch immer weniger ab (Abb. 3);

3) möglichst wenig Kalziumkarbonat im Erz und als Kalkstein, weil die Austreibung der Kohlensäure sehr wärmeverbrauchend ist, was zur Erhöhung des wärmetechnisch bedingten Koksverbrauches führt (Abb. 4), und weil die dabei freiwerdende Kohlensäure aus metallurgischen Gründen mehr Heizkoks fördert, um bei gleichen b- und d-Werten die indirekte Wüstitreduktion durchführen zu können, was eine Erhöhung des metallurgisch bedingten Koksverbrauches verlangt;

4) zu kleineren Kokssenkenungen führen auch eine geringere Schlackenmenge, weniger Legierungselemente im Roheisen, usw.

Um die Verhältnisse des Hochofens zu erfassen, ist es notwendig, auf Grund der Möller-Zusammensetzung und der Arbeitsbedingungen des Hochofens, das Hochofendiagramm aufzustellen und den vorliegenden b-Wert zu ermitteln. Auf Grund des Diagramms kann dann der günstigste Umfang der indirekten Wüstitreduktion ( $b_{opt.}$ ) und der niedrigste Koksverbrauch festgestellt werden. Nun muß diese günstigste indirekte Wüstitreduktion ( $b_{opt.}$ ) durch die Arbeitsweise des Hochofens (Heißwindtemperatur) und/oder durch die richtige Wahl der Erze (ihre Zusammensetzung, Körnung, bzw. ihre äußere und innere Oberfläche, somit ihre Reduzierbarkeit) sowie des Kokes (Zusammensetzung, Körnung, bzw. ihre äußere und innere Oberfläche, somit Reaktionsfähigkeit) erreicht werden, wodurch vor allem die Reduzierbarkeit der Erze, aber auch die Reaktionsfähigkeit des Kokes den Koksverbrauch entscheidend beeinflussen können. Eine bessere Reduzierbarkeit der Erze (Abb. 2, oben) führt zur Zunahme, eine bessere Reduktionsfähigkeit des Kokes zur Abnahme der indirekten Wüstit-Reduktion (b-Werte), womit der metallurgisch oder der wärmetechnisch bedingte Koksverbrauch beeinflusst werden kann.

Bei Hochofen mit niedrigeren b-Werten als  $b_{opt.}$  ( $b < b_{opt.}$ ) führt eine bessere Reduzierbarkeit der Eisenerze und/oder das Arbeiten mit einem reaktions-trägeren Koks und bei höheren b-Werten umgekehrt zur Senkung des Koksverbrauches. Bei allen Hochofen führt die Erhöhung des d-Wertes (z. B. über eine bessere Reduzierbarkeit der Eisenerze erzielbar) zur Senkung des Koksverbrauches.

### Zusammenfassung

Der Kohlenstoff- bzw. der Koksverbrauch ist im Hochofen von metallurgischen (Gl. [7]) und von wärmetechnischen Bedingungen im unteren (Gl. [8]) und im oberen (Gl. [11]) Ofenteil abhängig, die wieder durch die Möllerszusammensetzung und die Betriebsbedingungen (z. B. Heißwindtemperatur, Kohlenmonoxid-Ausnutzung usw.) beeinflussbar sind. Beim Auftragen des durch diese Bedingungen sich ergebenden Koksverbrauches gegen die indirekte Wüstit-Reduktion wird das Hochofendiagramm entworfen und die beeinflussenden Faktoren besprochen.

Der niedrigste Koksverbrauch ist nur dann möglich, wenn der obere Ofenteil einen Wärmeüberschuß

Die im Hochofendiagramm ermittelten Koksverbrauchs-Werte können in der Praxis nur ausnahmsweise, d. h. nur zeitweise erreicht, jedoch nicht unterschritten werden. Sie stellen die niedrigst möglichen Werte dar, die im Hochofen um so eher erreicht werden, je gleichmäßiger der Betrieb und die Möllerszusammensetzung, je geringer die Störungen usw. sind. Das Hochofendiagramm kann dem Hochöfner zeigen, wie die beeinflussenden Faktoren zu ändern sind, um die günstigsten Betriebsbedingungen zu erreichen. Somit können die Koksverbrauchszahlen des Hochofendiagramms als Leistungsgrenze des Hochofens betrachtet werden. Ein Hochofen-Koksverbrauch kann als um so besser betrachtet werden, je näher dieser dem niedrigst möglichen Koksverbrauch ( $K_{min.}$ ) des Hochofendiagramms liegt, was z. B. zur Beurteilung des Hochofenbetriebes herangezogen werden kann.

Die Einflüsse der Luftfeuchtigkeit, der Sauerstoff- und der Wasserdampf-, das Heizöl-, das Erdgas- und die Kohlenstaub-Zugabe, sind hier aus Übersichtsgründen nicht behandelt worden; auf diese Einflüsse soll später eingegangen werden.

Die Geraden des Hochofendiagramms könnten auch in Abhängigkeit von der gesamten indirekten Reduktion (R) aufgestellt werden, wie das in ähnlicher Form bereits z. B. von E. Schürmann und D. Bültner (5), allerdings ohne den Koksverbrauch des oberen Ofenteils, erfolgt ist, dagegen in dieser Arbeit die indirekte Wüstitreduktion (b) als Abszisse gewählt wird. Weil b für unterschiedliche Erze praktisch gleich bleibt (Tab. 1), während sich R von Erz zu Erz (wegen unterschiedlicher an Eisen gebundener Gesamtsauerstoffmenge) stark ändern kann, bringt die Auftragung in Abhängigkeit vom b-Wert wesentliche Vorteile, vor allem für die Praxis. Weiterhin ist die Einzeichnung des für den oberen Teil des Hochofens notwendigen Koksverbrauches das Wesentlichste des Hochofendiagramms, weil diese Koks menge bei den Hochofen, die im oberen Teil mehr Koks als im unteren benötigen — solche Verhältnisse dürften bei den meisten mit Roherzen und mit Kalkstein betriebenen Hochofen vorliegen — dem Gesamtkoksverbrauch entspricht, und erst die Senkung des Koksverbrauches des oberen Ofenteils gleichzeitig zur Senkung des gesamten Koksverbrauches führt.

gegenüber dem unteren Ofenteil aufweist, was vor allem beim Arbeiten mit Sinter oder Pellets erreichbar ist. Roherze, besonders mit höheren Anteilen an Feuchtigkeit, Hydratwasser und Kalkstein-Kohlensäure, führen zu starker Zunahme, sowie des Wärmebedarfes im oberen Ofenteil als auch des Heizkoks- und somit des Gesamtkoks-Verbrauches.

Dadurch, daß der niedrigste Koksverbrauch ( $K_{min.}$ ), wie aus dem Hochofendiagramm hervorgeht, beim Wärmeüberschuß im oberen Ofenteil nur bei einer ganz bestimmten indirekten Wüstit-Reduktion ( $b_{opt.}$ ) möglich ist, erhält die richtige Einstellung der indirekten Wüstit-Reduktion im Hochofen besondere

Bedeutung, die z. B. durch bessere Reduzierbarkeit der Eisenerze und durch schlechtere Reaktionsfähigkeit des Kokes erhöht werden kann oder umgekehrt.

Die Werte des Hochofendiagramms entsprechen dem niedrigstmöglichen Koksverbrauch, der nicht

unterschritten werden kann; sie entsprechen der Leistungsgrenze des Hochofens in Bezug auf den Koksverbrauch. Ein Hochofenbetrieb kann deshalb als um so besser betrachtet werden, je näher der Koksverbrauch den Werten des Hochofendiagramms liegt.

### Summary

The consumption of carbon, that is of coke in the blast furnace is dependent on metallurgical conditions (equ. 7) and on thermal ones in the lower (equ. 8) and in the upper part (equ. 11) of the furnace; these conditions are for their part capable of being influenced by the mixture of ores and operating conditions (e. g. hot air blast temperature, utilization of carbon monoxide etc.). When plotting the coke consumption obtained by these conditions against the indirect Wüstite-reduction the diagram of the furnace is designed and the influencing factors are discussed. The lowest coke consumption is only possible, if the upper part of the furnace shows a surplus heat in relation to the lower part which is above all obtainable by using sinter and pellets.

Crude ores, especially those with higher percentages of moisture, hydrate water and limestone — carbon dioxide-lead to both an increase of heat requirement

in the upper part of the furnace and of heating coke and consequently of the total coke consumption. According to the furnace diagram the lowest coke consumption ( $K_{\min.}$ ) at a surplus heat in the upper part of the furnace is only possible at a certain indirect Wüstite-reduction ( $b_{opt.}$ ). From this fact, the exact adjustment of the indirect Wüstite-reduction in the furnace is of marked importance, which by better reducibility of the iron ores and by worse reactivity of the coke can be raised or lowered or vice versa.

The data of the furnace diagram represent the lowest coke consumption possible, which cannot fall below. They illustrate the limit of efficiency of the furnace as far as coke consumption is concerned. Operating a furnace is, therefore, the more economic the closer the coke consumption approaches to the data of the furnace diagram.

### Résumé

La consommation de carbone ou de coke d'un haut-fourneau dépend des conditions métallurgiques (équ. 7) et thermiques régnant dans la partie inférieures (équ. 8) et supérieures (équ. 11) du fourneau qui sont à leur tour influencées par la composition du lit de fusion et par les caractéristiques de marche (par exemple, température du vent, taux d'utilisation de l'oxyde de carbone, etc.). En portant la consommation de coke résultant de ces conditions, en fonction de la réduction indirecte de wustite, on ébauche un diagramme du haut-fourneau et l'on commente l'influence de différents facteurs. Une consommation de coke réduite au minimum n'est possible que si la partie supérieure du fourneau présente un excès de chaleur par rapport à la partie inférieure, ce qui peut être réalisé avant tout en utilisant des agglomérés ou des boulettes. Les minerais bruts, surtout s'ils ont de fortes teneurs en humidité, en eau d'hydratation et en anhydride carbonique formé à partir de castine, ont pour effet une forte augmentation des besoins calorifiques dans la partie supérieure du fourneau et de la consommation de coke de chauffage, ce qui a pour

résultat une augmentation de la consommation totale de coke.

Etant donné qu'une consommation minimale de coke ( $K_{\min.}$ ) comme l'indique le diagramme de haut fourneau, n'est possible avec un excès de chaleur dans la partie inférieure du fourneau que pour une réduction indirecte de wustite bien déterminée ( $b_{opt.}$ ), le réglage correct de la réduction indirecte de la wustite au haut-fourneau revêt une importance particulière, cette réduction pouvant être augmentée ou abaissée par une meilleure réductibilité du minerai de fer ou par une réactivité plus mauvaise du coke.

Les valeurs indiquées sur le diagramme de haut-fourneau correspondent à la plus faible consommation de coke possible, qui ne peut plus être abaissée; elles correspondent également à la limite de rendement du fourneau en fonction de la consommation de coke. On peut donc considérer que la marche d'un haut-fourneau est d'autant plus satisfaisante que la consommation de coke se rapproche des valeurs indiquées sur le diagramme du fourneau.

### Literaturverzeichnis

1. Marincek, B., Stahl Eisen 83 (1963) S. 917/21.
2. Heynert, G. und K. Hedden, Chem. Ing.-Techr. 33 (1961) S. 469/78.
3. Marincek, B., Arch. Eisenhüttenw. 35 (1964) S. 1029—38.
4. Marincek, B., Wärme- und Stoffumsatz metallurgischer Vorgänge, Springer 1964.
5. Schürmann, E., u. D. Bültner, Arch. Eisenhüttenw. 35 (1964) S. 475 — 483.

DK 669.15'26-198 : 621.745.55 : 546.21 : 539:219.1

# Über den Einfluß oxydischer Verunreinigungen im Ferrochrom auf den Reinheitsgrad chromreicher Stähle

Von A. Schöberl und H. Straube, Kapfenberg

Mitteilung aus den Stahlwerksbetrieben und den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke  
Gebr. Böhler & Co., A. G.

*(Bisheriger Stand der Kenntnisse; Herstellung und Eigenschaften der für die Laboratoriumsversuche verwendeten Ferrochromsorten; Oxideinschlüsse in diesen Ferrochromsorten; Durchführung und Ergebnisse der Laboratoriumsschmelzen; Oxideinschlüsse in den Stahlschmelzen während des Schmelzverlaufes; Durchführung und Ergebnisse der Betriebsversuche.)*

*(Present state of knowledge; preparation and properties of different types of ferro-chromium for laboratory investigations; oxide inclusions in these types of ferro-chromium; investigation procedure and results; oxide inclusions in steel during melting; shop trials and their results.)*

*(État actuel des connaissances; production et caractéristiques des types de ferrochrome utilisés pour les essais au laboratoire; inclusions d'oxydes dans ces types de ferrochrome; préparation et résultats d'essais des coulées de laboratoire; évolution des inclusions d'oxydes dans les bains d'aciers; élaboration et résultats d'essais industriels.)*

Ein sehr wesentlicher Teil der gesamten auf dem Gebiet der Stahlerzeugung geleisteten Forschungs- und Entwicklungsarbeit zielt auf die Verringerung der nichtmetallischen Verunreinigungen im Stahl. Im allgemeinen ist man geneigt, auch dem Reinheitsgrad der zum Einsatz gelangenden Legierungstoffe einen Einfluß auf die Stahlgüte zuzuschreiben, insbesondere dann, wenn es sich um hochlegierte Stähle handelt, bei denen entsprechend große Mengen von Ferrolegierungen zugesetzt werden. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen wirtschaftlichen Bedeutung, die einer derartigen Aussage in jedem Einzelfall zukommt, ist es um so erstaunlicher, daß gerade für einen der meistverwendeten und daher wichtigsten Legierungsträger, nämlich das Ferrochrom, kaum noch einschlägige Arbeiten bekannt geworden sind, die die Richtigkeit des immer wieder behaupteten Zusammenhanges zwischen den in ihm enthaltenen oxydischen Verunreinigungen und denen des fertigen Stahles tatsächlich nachzuweisen gestatten.

Da der Gehalt an den meisten unerwünschten Begleitelementen, wie Schwefel, Arsen, Zinn usw., ohne weiteres entsprechend niedrig gehalten werden kann, die Auswirkungen des Gasgehaltes der Ferrolegierungen auf die Stahleigenschaften mehrfach untersucht und weitgehend beherrschbar sind (1), (2), (3), stellen die oxydischen Einschlüsse die in erster Linie interessierenden Verunreinigungen des Ferrochroms dar.

Erzeugungsbedingt richtet sich der Preis und die Klassifizierung des Ferrochroms nach seinem Kohlenstoffgehalt und naturgemäß ist die Menge der Oxideinschlüsse bei den kohlenstoffarmen Ferrochromsorten größer als bei höher kohlenstoffhaltigem Ferrochrom. Die teuren kohlenstoffarmen Ferrochromsorten werden aber oftmals gerade dann verwendet werden müssen, wenn an die Reinheit der Stähle besonders hohe Anforderungen gestellt werden, wie z. B. bei rostbeständigen, rost- und säurebeständigen, hochwarmfesten und bei hitzebeständigen Stählen.

Das Verhalten der mit dem Ferrochrom in die Stahlschmelze eingebrachten oxydischen Verunreinigungen ist daher für diese chromreichen Stähle und Legierungen von besonderer Wichtigkeit. Zwar kann auch bei kohlenstoffarmem Ferrochrom der Einschlußgehalt durch besondere Maßnahmen gesenkt werden, doch ist es zunächst wichtig, festzustellen, ob eine derartige Maßnahme überhaupt erforderlich ist.

Über die in Eisen-Chrom-Legierungen auftretenden Schlackeneinschlüsse wurde bereits mehrfach berichtet. So bestimmten H. M. Chen und J. Chipman (4) sowie D. C. Hilty, W. D. Forgeng und R. L. Folkman (5) die Sauerstofflöslichkeit in Eisen-Chrom-Schmelzen sowie die zugehörigen Schlacken- bzw. Einschlußzusammensetzungen. R. Zoja (6) — (10) führte umfangreiche metallographische Untersuchungen über die in technischen kohlenstoffhaltigen Ferrochromsorten auftretenden nichtmetallischen Einschlüsse durch und konnte daraus Aussagen über ihre Entstehungsbedingungen, Zusammensetzung und ihren Aufbau ableiten. Die von Zoja gegebene Beschreibung der oxydischen Einschlüsse bestätigte ältere Beobachtungen von A. M. Portevin und R. Castro (11), (12). In neuerer Zeit wurden von G. Siebert u. E. Plöckinger (13) Untersuchungen über die Entstehung und Zusammensetzung oxydischer Einschlüsse in kohlenstofffreiem Ferrochrom durchgeführt. Wenngleich die dabei erhaltenen Ergebnisse zum Teil von den früher mitgeteilten abweichen, ist allen diesen Arbeiten die Feststellung gemeinsam, daß der im Ferrochrom vorherrschende Einschlußtyp grundsätzlich von der Höhe des Siliziumgehaltes in der Legierung abhängt. Ebenso wurde die Tatsache klargelegt, daß die bei Raumtemperatur im Ferrochrom beobachteten Einschlüsse nicht unbedingt den bei höherer Temperatur vorhandenen gleichzusetzen sind und daß demnach — ähnlich wie bei den Desoxydationsprodukten — zwischen primären und sekundären Einschlußtypen zu unterscheiden ist.

Obwohl dank dieser Untersuchungen die im Ferrochrom, je nach dessen Zusammensetzung und Wärmebehandlung, auftretenden oxydischen Einschlüsse ebenso als bekannt angesehen werden können wie die in chromlegierten Stählen enthaltenen oxydischen Verunreinigungen (14)–(17), bestehen hinsichtlich der Auswirkungen von Menge und Art der im Ferrochrom enthaltenen Oxide auf den Reinheitsgrad des Stahles keine einheitlichen Auffassungen. Trotzdem wurden aber schon zahlreiche Vorschläge über die Verwendung bestimmter Ferrochromsorten und über verschiedene Arbeitsweisen bezüglich seines Zusatzes gemacht, die sämtlich darauf hinzielen, eine Einschleppung von nichtmetallischen Einschlüssen über das Ferrochrom in das Stahlbad bei Wahrung der Wirtschaftlichkeit weitgehend zu vermeiden (18)–(26). Naturgemäß beziehen sich diese Arbeiten meist auf die Herstellung chromreicher Stähle. Allgemein wird dabei eine Verunreinigung des Stahles durch den Ferrochromzusatz als zumindest wahrscheinlich unterstellt, und das Bestreben geht oft dahin, den Zusatz möglichst bald vorzunehmen, um eine weitgehende Abscheidung der mitgebrachten oxydischen Verunreinigungen zu gewährleisten oder sie nachträglich zu reduzieren (27).

Die heute vorherrschenden Auffassungen beruhen auf der immer wieder behaupteten Abhängigkeit des Reinheitsgrades des Stahles von der Art und Menge der oxydischen Verunreinigungen im Ferrochrom (2), (28), (29), die aber durch eine wirklich systematische Untersuchung niemals nachgewiesen wurde. Auch wenn man die Richtigkeit dieser Annahme für Extremfälle gelten läßt, muß doch bezweifelt werden, ob die meist sehr hohen Anforderungen an den Reinheitsgrad des Ferrochroms für die Mehrzahl aller Fälle überhaupt berechtigt sind. Auch die in vielen Fällen geforderte Einhaltung des maximalen Siliziumgehaltes von etwa 0,5 ‰, die mit der angeblich schlechten Abscheidbarkeit von Chromoxid-Kiesel-säure-Einschlüssen begründet wird, erscheint kaum ausreichend gerechtfertigt. Derartige Zweifel wurden schon vor längerem von F. Sommer (30) ausgesprochen und erhielten durch eine Arbeit von E. R.

Saunders, W. D. Forgen und J. W. Farrell (31) eine versuchsmäßige Bestätigung. Auch die inzwischen bekannt gewordenen Ergebnisse über das Abscheidungsverhalten von oxydischen Verunreinigungen, besonders in chromhaltigen Stahlschmelzen (32), dürften einen geringeren Einfluß der über das Ferrochrom in die Schmelze eingebrachten Oxide auf den Reinheitsgrad des Stahles erwarten lassen.

Die aufgezeigten Widersprüche und der Mangel an einschlägigen systematischen Meßergebnissen ließen daher eine eingehendere Untersuchung notwendig erscheinen, mit der festgestellt werden sollte, ob zwischen Art und Menge der oxydischen Verunreinigungen im Ferrochrom und dem Reinheitsgrad des Stahles ein deutlicher Zusammenhang besteht. Zur möglichst weitgehenden Ausschaltung von Fremdeinflüssen und Gewährleistung einer guten Vergleichbarkeit wurden die erforderlichen Versuche unter gleichbleibenden Bedingungen zunächst an Hand von Laboratoriumschmelzen durchgeführt. Sie erstreckten sich auf die Erfassung des Einflusses sowohl des Gesamtgehaltes an oxydischen Verunreinigungen als auch des Siliziumgehaltes im Ferrochrom. Auf Grund der dabei gewonnenen Aussagen sollten anschließend auch entsprechende Untersuchungen bei Betriebsschmelzen angestellt werden.

### Laboratoriumsversuche

#### Herstellung und Eigenschaften des verwendeten Ferrochroms

Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Ferrochromsorten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die unter Nr. 1 bis 4 genannten stellen synthetisch hergestellte Ferrochromsorten dar, während es sich bei den unter Nr. 5 bis 7 angegebenen um handelsübliches Ferrochrom unterschiedlicher Herkunft handelt.

Bei Ferrochrom Nr. 1 und 2, die sich voneinander nur durch ihre Siliziumgehalte unterscheiden, wurde eine möglichst geringe Verunreinigung durch oxydische Einschlüsse angestrebt. Die Herstellung erfolgte

Tabelle 1  
Chemische Zusammensetzungen der bei den  
Laboratoriumssmelzen verwendeten Ferrochromsorten

Nr.	C ‰	Si ‰	Mn ‰	P ‰	S ‰	Cr ‰	N ‰	Ni ‰	Fe ‰	O ‰
1	0,02	0,11	0,07	0,010	0,020	70,73	0,12	0	29,07	0,101 0,129
2	0,02	0,98	0,05	0,011	0,021	71,13	0,09	0	27,85	0,072 0,074
3	0,02	0,25	0,14	0,012	0,020	68,63	0,15	0	30,34	0,435 0,449
4	0,02	1,02	0,13	0,011	0,019	69,66	0,10	0	28,08	0,326 0,333
5	0,016	0,35	0,27	0,018	0,003	72,85	0,03	0,25	29,13	0,0304
6	0,13	0,08	0,07	0,031	0,028	68,40	0,049	0,28	31,20	0,187
7	0,08	1,15	0,29	0,030	0,016	69,09	0,008	0,45	28,68	0,226

daher unter Schutzgas in einem 25-kg-Vakuum-Induktionsschmelzofen. Als Ausgangsstoffe dienten reines Chrommetall und technisch reines Eisen (schwedische Rohschienen), bei Ferrochrom Nr. 2 auch noch Siliziummetall. Nach ihrem Einsatz in den aus reiner Schmelzmagnesia zugestellten Tiegel wurde zunächst bis auf einen Druck von  $10^{-3}$  Torr evakuiert, anschließend Argon eingeleitet und unter einem Argondruck von 260 Torr niedergeschmolzen. Der Abguß erfolgte einige Minuten nach Erreichen der Gießtemperatur, nachdem eine geringfügige Gasentwicklung beendet war. Die nach Abschalten der Ofenleistung ruhende Badoberfläche war größtenteils schlackenfrei. Der Abguß erfolgte in eine 25-kg-Rundkokille unter einem Argondruck von 500 Torr.

Die sich ebenfalls nur durch ihre Siliziumgehalte unterscheidenden Ferrochromsorten 3 und 4 sollten einen möglichst großen Gehalt an oxydischen Verunreinigungen aufweisen; sie wurden daher unter Verwendung der gleichen Einsatzstoffe wie bei Ferrochrom Nr. 1 und 2 in einem offenen, basisch zugestellten 25-kg-Induktionsofen hergestellt. Zur Erzielung des beabsichtigten hohen Oxidgehaltes wurde den Schmelzen knapp vor dem Abstich rohes Eisenerz (Eisenerzer Rohspat) im Ausmaß von 1,6 %, bezogen auf das Einsatzgewicht, zugesetzt. Dieser Zusatz erfolgte bei voller Ofenleistung und damit starker Badbewegung, durch die eine rasche und gleichmäßige Verteilung der Oxide erreicht werden sollte. Die Zugabe des Siliziummetalls bei Ferrochrom Nr. 4 wurde nach dem des Erzes unmittelbar vor dem Abstich vorgenommen. Beide Schmelzen wurden wieder zu 25-kg-Rundblöcken vergossen.

Wie die in Tabelle 1 enthaltenen Werte zeigen, sind die chemischen Zusammensetzungen dieser vier Ferrochromsorten, abgesehen von den bewußt veränderten Silizium- und Gesamtsauerstoffgehalten, einander weitgehend gleich. Die angegebenen Sauerstoffgehalte wurden nach dem Vakuum-Heißextraktionsverfahren bestimmt. Da hierbei auch der Gehalt an oxydischen Einschlüssen miteinfaßt wird, kann der so ermittelte Gesamtsauerstoffgehalt als Maß für den Reinheitsgrad hinsichtlich oxydischer Verunreinigungen verwendet werden (27). Die Sauerstoffbestimmung erfolgte jeweils an einer aus dem Bodenteil der 25-kg-Blöcke (obere Zahlen in Tabelle 1) und einer zweiten in etwa zwei Drittel der Blockhöhe entnommenen Probe (untere Zahlen in Tabelle 1). Erwartungsgemäß sind die Sauerstoffgehalte im unteren Blockteil wegen der raschen Erstarrung niedriger als im oberen Blockteil, doch sind die Unterschiede so gering, daß sie bei der weiteren Verwendung des Ferrochroms außer Acht gelassen werden konnten. Von den unter gleichen Bedingungen hergestellten Ferrochromsorten sind die siliziumreichen sauerstoffärmer als die mit niedrigem Siliziumgehalt, was ebenfalls durchaus mit der Erwartung übereinstimmt. Die im offenen Induktionsofen unter Erzzusatz erschmolzenen Legierungen weisen etwa den vierfachen Sauerstoffgehalt der entsprechenden unter Schutzgas hergestellten Ferrochromsorten auf. Dieser immerhin beträchtliche Unterschied dürfte ausreichen, um einen allfälligen Einfluß auf den Reinheitsgrad des Stahles deutlich aufzeigen zu können.

Die Ferrochromsorten 5 bis 7 wurden verschiedenen Lieferungen entnommen. Ihre Auswahl erfolgte nach ihrem Siliziumgehalt und dem durch den Gesamtsauerstoffgehalt zum Ausdruck gebrachten oxydischen Reinheitsgrad. Bemerkenswert erscheint der sehr niedrige Sauerstoffgehalt von Ferrochrom Nr. 5. Bei Ferrochrom Nr. 6 und 7 fällt der gegenüber allen anderen hier verwendeten Sorten deutlich höhere Kohlenstoffgehalt auf. Die Unterschiede hinsichtlich der anderen Begleitelemente Mangan, Phosphor, Schwefel und Stickstoff fallen für die vorliegende Untersuchung nicht ins Gewicht. Auch die bei diesen handelsüblichen Ferrochromsorten vorhandenen Nickelgehalte dürften hier gegenüber der Nickelfreiheit der selbst hergestellten Chromlegierungen außer Acht gelassen werden können.

#### Oxydische Einschlüsse in den verwendeten Ferrochromsorten

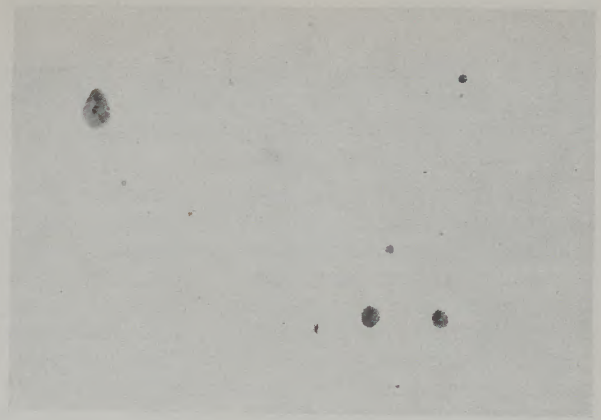
Aus den 25-kg-Rundblöcken der synthetisch hergestellten Ferrochromsorten Nr. 1 bis 4 wurden an Hand der vom Bodenteil und aus zwei Drittel der Blockhöhe entnommenen Scheiben, aus denen auch die Proben für die Sauerstoffbestimmung stammten, Mikroschliffuntersuchungen zur Bestimmung der Einschlusarten durchgeführt. Dabei war ein kennzeichnender Unterschied des Einschlusgehaltes in den verschiedenen Blockteilen nicht festzustellen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Aussagen der Sauerstoffbestimmungen. Auch die vorhandenen Einschlusstypen zeigten keine Abhängigkeit vom Ort der Probenahme. Lediglich hinsichtlich der Größe der Einschlüsse ließen sich deutliche Unterschiede erkennen: In den sehr rasch erstarrten Bereichen des Bodenteiles und der äußersten Randzone waren die Einschlüsse wesentlich kleiner als im restlichen Teil des Blockes.

Von den handelsüblichen Ferrochromsorten Nr. 5 bis 7 wurde nach ihrer Zerkleinerung jeweils ein Stück entnommen und zur Anfertigung des Mikroschliffes verwendet. Bei den für die Laboratoriumsversuche erforderlichen geringen Mengen schien diese willkürliche Art der Probenahme zulässig.

In Abb. 1 sind die Mikroschliffaufnahmen aller verwendeten Ferrochromsorten enthalten. Die Aufnahmen der Ferrochromsorten Nr. 1 bis 4 stammen von den gleichen Stellen der Blöcke, nämlich 10 mm vom Rand der aus zwei Drittel der Blockhöhe entnommenen Probescheiben. Dort waren bereits die für den größten Teil des Blockvolumens festgestellten Einschlusgrößen vorhanden und andererseits dürfte an diesen Stellen, zufolge älteren Untersuchungen (13), die Abkühlung rasch genug erfolgt sein, um Veränderungen der Einschlüsse durch Umsetzungen zu verhindern. Unter Berücksichtigung der bei den handelsüblichen Ferrochromsorten Nr. 5 bis 7 vorhandenen ungleichmäßigeren Verteilung der Einschlüsse ergibt sich eine gute Übereinstimmung des aus den Schliffbildern bestimmten Reinheitsgrades mit den Aussagen der Sauerstoffbestimmung. Schon bei dieser geringen Vergrößerung läßt sich die bekannte Abhängigkeit des Einschlusstyps vom Siliziumgehalt des Ferrochroms erkennen (6)–(10), (13). Die silizium-



a



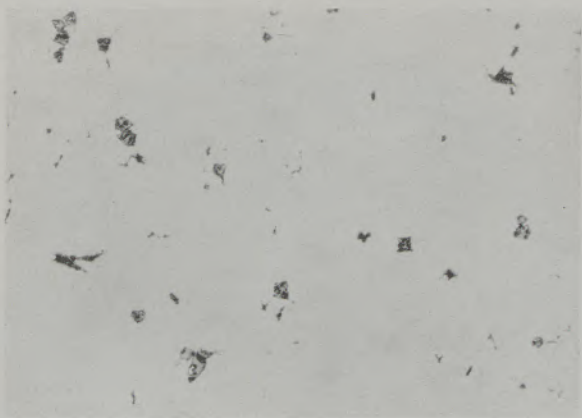
e



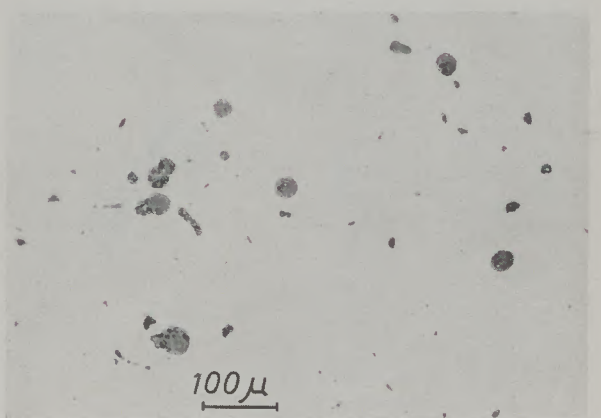
b



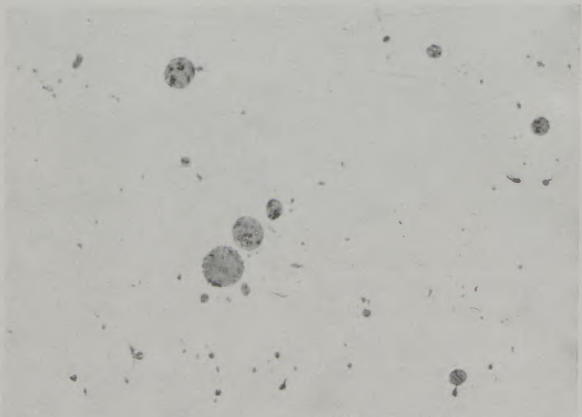
f



c



g



d

Abb. 1

Oxydische Einschlüsse im Ferrochrom (100:1)

- a) FeCr Nr. 1, ca. 0,11 % O
- b) FeCr Nr. 2, ca. 0,07 % O
- c) FeCr Nr. 3, ca. 0,44 % O
- d) FeCr Nr. 4, ca. 0,33 % O
- e) FeCr Nr. 5, ca. 0,03 % O
- f) FeCr Nr. 6, ca. 0,19 % O
- g) FeCr Nr. 7, ca. 0,23 % O

armen Ferrochromsorten 1, 3 und 6 wiesen weit überwiegend kantige, die etwa 1 % Si enthaltenden Ferrochromsorten 2, 4 und 7, ebenso wie Nr. 5 mit 0,35 % Si, runde Einschlüsse auf.

Bei stärkerer Vergrößerung wird dieser Einfluß des Siliziumgehaltes auf den Einschlusstyp noch deutlicher. Unabhängig vom Gesamtsauerstoffgehalt sind im siliziumarmen Ferrochrom (Nr. 1, 3 und 6) fast nur homogen erstarrte, unregelmäßig geformte, kantige Oxideinschlüsse vorhanden, die von G. Siebert und E. Plöckinger (13) als „Einschlusstyp 1“ bezeichnet wurden. Abb. 2a zeigt solche Oxide in Ferrochrom Nr. 3. Das gleiche Aussehen hatten die Einschlüsse in Ferrochrom Nr. 1 und 6. Im Falle des synthetisch hergestellten oxidärmeren Ferrochroms Nr. 1 war ihre Größe jedoch wesentlich geringer als bei den beiden anderen Sorten.

Die Oxideinschlüsse im siliziumreicheren Ferrochrom hatten fast ausschließlich runde Form. Wie der Abb. 2b für Ferrochrom Nr. 4 entnommen werden kann, bestanden diese heterogen aufgebauten Oxide aus voneinander deutlich unterscheidbaren helleren und dunkleren Phasen und wiesen zum Teil auch kleine metallische Einschlüsse auf. Die in Abb. 2b wiedergegebenen Einschlusstypen sind auch kennzeichnend für die Ferrochromsorten Nr. 2 und 7.

Doch auch in Ferrochrom Nr. 5 mit 0,35 % Si entsprach die Mehrzahl der Oxide diesem Typ. Da-

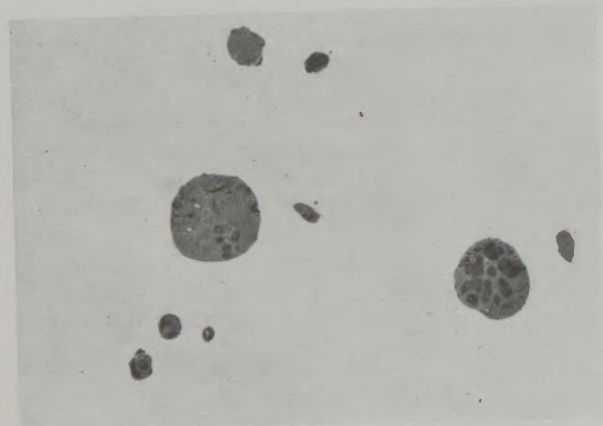
neben waren aber noch vereinzelt Formen, wie sie in Abb. 2a enthalten sind, feststellbar. Dem niedrigen Gesamtsauerstoffgehalt entsprechend, war jedoch die Gesamtmenge der oxydischen Verunreinigungen in diesem Ferrochrom sehr gering, wobei ihre Verteilung als eher ungleichmäßig zu bezeichnen ist. Neben so gut wie oxidfreien Bereichen waren, wie in Abb. 1e zu sehen, Stellen mit mehreren größeren Einschlüssen zu beobachten.

In dem synthetisch hergestellten, stark verunreinigten Ferrochrom Nr. 4 traten neben den in Abb. 2b gezeigten auch noch andere ebenfalls heterogen aufgebaute, kleinste Metalltröpfchen enthaltende, runde Einschlüsse auf, in denen, zum Unterschied von den früher beschriebenen, deutlich eine kristallförmige hellere Phase auszunehmen war. Auch dieser Einschlusstyp (Abb. 2c) wurde bereits anderwärts beschrieben (13). Diese Oxidteilchen erreichten Durchmesser bis zu etwa 0,3 mm.

Während der Aufbau der oxydischen Verunreinigungen in den siliziumreicheren Ferrochromsorten unabhängig von deren Reinheitsgrad ebenfalls stets gleich blieb, nahm jedoch die Größe der Einschlüsse mit steigendem Sauerstoffgehalt des Ferrochroms zu. Dies erscheint leicht verständlich. Die Oxidteilchen befanden sich ihrer Form nach im flüssigen Zustand. Demnach ist ihnen eine gute Koagulationsfähigkeit zuzuschreiben, und da die Wahrscheinlichkeit des



a



b



c

Abb. 2

Oxydische Einschlüsse im Ferrochrom (500:1)

a) FeCr Nr. 3, 0,25 % Si, 0,44 % O,

b) u. c) FeCr Nr. 4, 1,02 % Si, 0,33 % O



Zusammenfließens mehrerer kleiner Teilchen mit ihrer Häufigkeit und daher auch mit dem Gesamtsauerstoffgehalt zunimmt, sind unter sonst gleichen Bedingungen in sauerstoffreichem Ferrochrom größere Einschlüsse zu erwarten. Dies gilt natürlich nur dann, wenn die Oxidteilchen, wie im Falle des siliziumreicheren Ferrochroms, flüssig gewesen sind. Dagegen ist ein solcher Zusammenhang für die festen Einschlüsse in den siliziumarmen Ferrochromsorten nicht zu erwarten und konnte in Übereinstimmung damit auch nicht festgestellt werden.

#### Durchführung und Ergebnisse der Laboratoriumsversuche

Die Festlegung der Versuchsbedingungen bei den Laboratoriumsschmelzen erfolgte derart, daß eine allfällige Abhängigkeit des Reinheitsgrades des Stahles von den Eigenschaften des Ferrochroms möglichst deutlich zutage treten mußte. Für die Versuche wurden daher Schmelzen eines kohlenstoffarmen, chromreichen rostbeständigen Stahles, etwa dem Stahl X 7 Cr 13 entsprechend, vorgesehen, bei denen unter sonst möglichst unveränderten Verhältnissen jeweils eine der bereits beschriebenen, sich durch ihren Oxid- und Siliziumgehalt unterscheidenden Ferrochromsorten zum Einsatz gelangte.

Für die Durchführung der Versuchsschmelzen stand ein basisch zugestellter 50-kg-Mittelfrequenzofen zur Verfügung. Als Eiseneinsatz dienten unlegierte LD-Stahl-Knüppel mit einer Zusammensetzung von 0,04 % C, 0,02 % Si, 0,28 % Mn, 0,018 % P, 0,014 % S, 0,02 % Co und 0,07 % Ni. Nach der vollständigen Verflüssigung dieses Eiseneinsatzes erfolgte die Entnahme der ersten Probe zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung und anschließend die Zugabe des auf Nuß- bis Eigröße zerkleinerten Ferrochroms. Sodann wurde die Auflösung des gesamten Ferrochrom-Zusatzes abgewartet, anschließend Silicomangan (1,3 % C, 17 % Si, 68,2 % Mn) und Siliziummetall zur Erreichung der gewünschten Endzusammensetzung und zur Vordesoxydation zugegeben, die Schmelze kurze Zeit bei etwa konstanter Temperatur gehalten und schließlich in eine Handpfanne abgestochen. Die Enddesoxydation wurde in der Pfanne mit 0,05 % metallischem Aluminium durchgeführt. Der Abguß der Schmelzen erfolgte zu 50-kg-Rundblöcken.

So wie nach der Verflüssigung des Eiseneinsatzes, wurden auch während der Auflösung des Ferrochroms und nach dem Zusatz von Silicomangan und Siliziummetall, also während des gesamten entscheidenden Schmelzverlaufes, Proben aus der Schmelze entnommen, wobei das vielfach bewährte Aufsaugen in Quarzröhrchen und nachträgliches Abschrecken in Wasser zur Anwendung gelangte. Diese Proben dienten der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, im besonderen des Chrom- und des Gesamtsauerstoffgehaltes, sowie zur Anfertigung von Mikroschliffen. In jedem Fall wurden gleichzeitig zwei Proben gezogen, von denen jeweils eine durch Einlegen einer dünnen Aluminiumfolie in das Probenrohr beruhigt wurde. Auf diese Weise gelang es, auch von der praktisch reinen Eisenschmelze und

zu Beginn der Ferrochromauflösung für die Sauerstoffbestimmung geeignete, dichte Proben zu erhalten. Nach genügend weitgehender Auflösung des Ferrochroms — wie die später durchgeführten chemischen Analysen zeigten, nämlich dann, wenn der Chromgehalt in der Schmelze mindestens 3 % betrug — fielen die Saugproben auch ohne Verwendung von Aluminium als Beruhigungsmittel dicht und zur Sauerstoffbestimmung geeignet an, doch wurden auch dann noch immer beide Proben gezogen. Der in mehreren Fällen durchgeführte Vergleich der Sauerstoffgehalte der unberuhigten und der mit Aluminium beruhigten gleichzeitig gezogenen Proben erbrachte in allen Fällen eine sehr befriedigende Übereinstimmung der Werte. Selbstverständlich wurden für die Beurteilung der Oxideinschlüsse durch Mikroschliffuntersuchung nur die unberuhigten Proben herangezogen. Dabei konnte angenommen werden, daß bei der raschen Abkühlung bis auf Raumtemperatur die sonst möglichen Veränderungen der Einschlüsse im festen Zustand hintangehalten werden.

Die Temperaturmessung erfolgte thermoelektrisch mit PtRh 18-Thermoelementen, jeweils nach der Verflüssigung des Eiseneinsatzes, nach Auflösung des Ferrochroms und Zulegieren von Mangan und Silizium sowie unmittelbar vor dem Abstich. Tabelle 2 enthält die Meßwerte.

Tabelle 2

Gemessene Temperaturen der Versuchsschmelzen

Schmelze Nr.	verwendetes Ferrochrom	Temperatur *)		
		1.	2.	3.
A	Nr. 1	1540	1615	1615
B	Nr. 2	1540	1640	1620
C	Nr. 3	1580	1670	1680
D	Nr. 4	1560	1610	1620
E	Nr. 5	1560	1650	1630
F	Nr. 6	1550	1675	1660
G	Nr. 7	1565	1625	1605

- \*) 1 . . . vor dem Ferrochromzusatz  
 2 . . . nach Auflösung des Ferrochroms und nach Zusatz von Silicomangan und Siliziummetall  
 3 . . . vor dem Abstich

Aus diesen Werten ist zu entnehmen, daß, abgesehen von Schmelze C, die Temperaturen der Eisenschmelzen knapp vor dem Ferrochromzusatz keine großen Unterschiede aufwiesen. Trotz in allen Fällen gleicher Leistungszufuhr während des weiteren Schmelzverlaufes waren aber nach beendeter Auflösung des Ferrochroms größere Abweichungen der Schmelztemperaturen vorhanden, die durch die unterschiedliche, u. a. von der Stückgröße abhängige Auflösungsgeschwindigkeit des Ferrochroms und damit auch unterschiedliche Schmelzdauer erklärt werden können.

Der an Hand der zum Zeitpunkt der ersten Temperaturmessung gezogenen Einschmelzproben be-

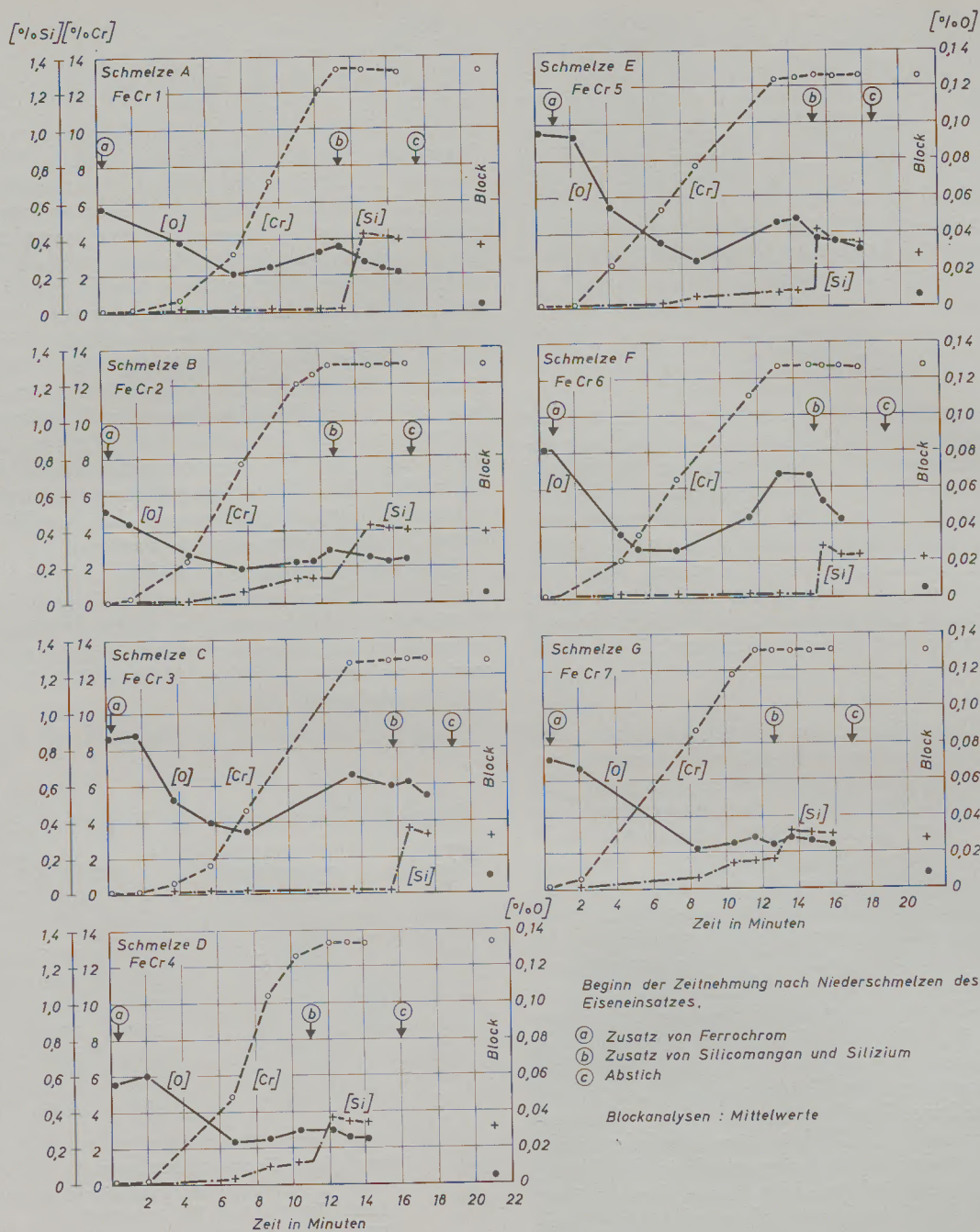


Abb. 3

Verlauf der Laboratoriumsschmelzen X 7 Cr 13

stimmte Kohlenstoffgehalt lag bei allen Schmelzen zwischen 0,02 und 0,04 % und erfuhr im weiteren Schmelzverlauf, mit Ausnahme der Schmelzen F und G, keine 0,01 % überschreitende Veränderung. Bei den letztgenannten Schmelzen trat infolge des vergleichsweise höheren Kohlenstoffgehaltes im Ferrochrom (vergl. Tabelle 1) mit dessen fortschreitender Auflösung eine Zunahme des Kohlenstoffs in der Schmelze von 0,03 auf 0,05 % ein.

Der Mangangehalt in den Einschmelzproben betrug 0,13 bis 0,20 % und veränderte sich im Verlauf der

Ferrochromauflösung in keinem Fall um mehr als 0,03 %. Nach Zusatz des Silicomangans stieg der Mangangehalt der Schmelzen auf 0,29 bis 0,35 % an, der auch jeweils praktisch unverändert an Hand der Gußblöcke ermittelt wurde.

Wegen der, abgesehen von der sprunghaften Zunahme des Mangangehaltes nach dem Silicomangan-zusatz, unbedeutenden Veränderungen der Kohlenstoff- und Mangangehalte während des Schmelzverlaufes erübrigt sich hier ihre bildliche Darstellung. Der in Abb. 3 enthaltene Schmelzverlauf der Labora-

toriumsschmelzen beschränkt sich daher auf die Wiedergabe der Veränderung der Chrom-, Silizium- und Sauerstoffgehalte in Abhängigkeit von der Zeit.

Der Verlauf der die Chromgehalte wiedergebenden Kurven in Abb. 3 ist zwar bei den einzelnen Schmelzen grundsätzlich gleich, doch kann daraus auch die schon angedeutete verschieden rasch erfolgte Auflösung des Ferrochroms abgelesen werden. Die Geschwindigkeit der Ferrochromauflösung wird von verschiedenen Faktoren, wie Stückgröße, dem von der Zusammensetzung abhängigen Schmelzbereich, der Temperatur des Stahlbades, der Badbewegung usw., beeinflusst. Der von K. Blankenstein und E. Plöckinger (33) nachgewiesenen entscheidenden Bedeutung des Unterschiedes zwischen den Kohlenstoffgehalten des Stahlbades und des Ferrochroms muß hier bei den in allen Fällen gegebenen sehr niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen beider Mischungspartner wohl keine Beachtung geschenkt werden. Obwohl versucht wurde, die Arbeitsbedingungen bei allen Schmelzen konstant zu halten, ergaben sich die schon erwähnten Unterschiede bei der Auflösung des Ferrochroms. Welcher der möglichen Einflußgrößen hierbei die entscheidende Bedeutung zuzuschreiben ist, kann bei der geringen Zahl der Versuche nicht mit Bestimmtheit angegeben werden, doch liegt es nahe, die Korngröße des Ferrochroms dafür verantwortlich zu machen. Auffallend ist jedenfalls die Tatsache, daß in allen Fällen die Auflösung des etwa 1 % Si enthaltenden Ferrochroms rascher erfolgte als die des siliziumarmen, und dies, obwohl die entsprechenden Schmelzen B, D und G eher einen niedrigeren Temperaturverlauf hatten als die unter Verwendung des siliziumarmen Ferrochroms hergestellten. Ein Einfluß des oxydischen Reinheitsgrades auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Ferrochroms konnte dagegen in keinem Falle, auch nicht andeutungsweise, festgestellt werden.

Die Siliziumgehalte der Einschmelzproben waren, der Zusammensetzung des Einsatzes entsprechend, mit 0,01 bis 0,02 % gleichmäßig niedrig. Im weiteren Schmelzverlauf war der Siliziumgehalt der Schmelze durch den des jeweils verwendeten Ferrochroms bestimmt. Bei den mit siliziumarmem Ferrochrom hergestellten Schmelzen A, C und F blieb auch während der Gesamtdauer der Ferrochromauflösung bis zum Zusatz von Silicomangan und Siliziummetall der geringe Ausgangssiliziumgehalt unverändert erhalten. Dagegen ist bei den Schmelzen B, D und G während der Ferrochrom-Auflösung eine deutliche Siliziumzunahme erkennbar, die auf den Siliziumgehalt des Ferrochroms von etwa 1 % zurückzuführen ist. Auch bei Schmelze E, deren Ferrochrom einen Siliziumgehalt von 0,35 % aufwies, stieg der Siliziumgehalt während der Auflösungsperiode merklich an. Obwohl die während der Ferrochromauflösung eintretende Veränderung des Siliziumgehaltes in der Schmelze für die vorliegende Untersuchung kaum von unmittelbarem Interesse ist, war ihr wegen des zu erwartenden Einflusses auf den Sauerstoffgehalt der Schmelzen entsprechende Aufmerksamkeit zu widmen.

Bei der Verfolgung des Schmelzverlaufes gilt das Hauptinteresse der Veränderung des Gesamtsauerstoffgehaltes, da dieser als Maß für den Gehalt an

oxydischen Verunreinigungen dient und somit die Antwort auf die in der Aufgabenstellung enthaltene Frage liefert. Durch den Zusatz des Ferrochroms nahm der Sauerstoffgehalt in jeder der untersuchten Schmelzen zunächst ab, um später, noch während der Ferrochromauflösung wieder anzusteigen. Der Verlauf dieser Sauerstoffkurven ist also ganz ähnlich wie der der Sauerstofflöslichkeit in reinen Eisen-Chrom-Schmelzen in Abhängigkeit vom Chromgehalt (5). Die niedrigsten Sauerstoffgehalte der Versuchsschmelzen wurden etwa dann erreicht, wenn die Chromkonzentration auf 3 bis 8 ‰, meist 5 ‰, angestiegen war. Diese Chromgehalte entsprechen wiederum dem Bereich niedrigster Sauerstoffgehalte in reinen Eisen-Chrom-Schmelzen (5).

Durch den Zusatz von Silicomangan und Siliziummetall wird der Sauerstoffgehalt wieder etwas erniedrigt. Unmittelbar vor dem Abstich wiesen die Schmelzen in jedem Falle weitaus höhere Sauerstoffgehalte auf als die Gußblöcke. Der größte Teil des Sauerstoffs wird demnach durch die in der Pfanne erfolgte Desoxydation mit 0,05 % Al entfernt.

Bei aller grundsätzlichen Ähnlichkeit der Veränderung der Sauerstoffgehalte während der Verläufe der einzelnen Schmelzen sind doch bemerkenswerte Unterschiede vorhanden, die einige wesentlich erscheinende Aussagen gestatten.

Zunächst fällt auf, daß die Einschmelzproben recht unterschiedliche Sauerstoffgehalte aufweisen, obwohl stets der gleiche Eiseneinsatz verwendet wurde und die zum Zeitpunkt der Entnahme dieser Proben durchgeführten Temperaturmessungen keinen nennenswerten Unterschied aufzeigten. Hierfür können mehrere Ursachen verantwortlich sein, deren Feststellung hier jedoch nicht als wesentlich erscheint, da sich die Schmelzen dann keineswegs in einem gleichgewichtsnahen Zustand befanden und vor allem, weil die Veränderung des Sauerstoffgehaltes nach dem Ferrochromzusatz das Ziel der vorliegenden Arbeit war. Immerhin soll nicht unerwähnt bleiben, daß bei jenen Schmelzen mit geringerer Einschmelzzeit auch die niedrigeren Sauerstoffgehalte in den Einschmelzproben gemessen wurden.

Trotz dieser starken Abweichungen der Ausgangssauerstoffgehalte — und gerade deshalb erscheint dies wesentlich — waren die während des weiteren Schmelzverlaufes, also während der Auflösung des Ferrochroms, auftretenden Minimalwerte des Sauerstoffgehaltes fast bei allen Schmelzen gleich groß und lagen zwischen 0,019 und 0,026 ‰. Diese Beobachtung gewinnt noch an Gewicht, wenn man die so stark verschiedenen Sauerstoff- und Siliziumgehalte des zugesetzten Ferrochroms berücksichtigt. Die einzige Ausnahme ergab sich bei der einen hohen Anfangssauerstoffgehalt aufweisenden Schmelze C, bei der während der Ferrochromauflösung der Sauerstoffgehalt nicht unter 0,034 ‰ sank. Der Verlauf der Sauerstoffkurve dieser Schmelze ist zwar grundsätzlich dem aller anderen Schmelzen ähnlich, liegt aber durchwegs bei höheren Werten. Diese Tatsache kann aber nicht, oder zumindest nicht allein, auf den hohen Ausgangssauerstoffgehalt und das stark oxydisch verunreinigte Ferrochrom zurückzuführen sein, denn

auch bei den Schmelzen F und G waren diese beiden Bedingungen gegeben, ohne daß Unterschiede zu den Werten der Sauerstoffminima der anderen Schmelzen auftraten. Auch die unter Verwendung stark verunreinigten Ferrochroms hergestellte Schmelze D erreichte den gleichen Sauerstofftieftwert wie die anderen. Folglich mußten andere Gründe für die zu jedem Zeitabschnitt höheren Sauerstoffgehalte der Versuchsschmelze C maßgebend sein. Wie die Werte in Tabelle 2 zeigen, waren die vor dem Zusatz und nach völliger Auflösung des Ferrochroms bei Schmelze C gemessenen Temperaturen deutlich höher als bei den anderen Schmelzen. Mit der durchaus berechtigten Annahme, daß die Schmelze C auch in der dazwischenliegenden Zeitspanne heißer war als alle anderen Versuchsschmelzen, ergibt sich eine zwanglose Erklärung für ihre höheren Sauerstoffgehalte.

Um den vermuteten starken Temperatureinfluß, zumindest qualitativ, zu überprüfen, wurde eine weitere Schmelze mit ähnlich hohen Temperaturen wie bei Schmelze C hergestellt. Die Temperaturen vor dem Zusatz und nach der vollständigen Auflösung des Ferrochroms betragen dabei 1590 bzw. 1680 °C. Wegen der hohen Anfangstemperatur hatte diese Schmelze einen ebenfalls vergleichsweise hohen Ausgangssauerstoffgehalt, nämlich 0,102 ‰. Obwohl zu ihrer Herstellung das reinste zur Verfügung stehende Ferrochrom Nr. 5 zum Einsatz gelangte, lag der während dessen Auflösung erreichte niedrigste Sauerstoffgehalt in der Stahlschmelze mit 0,032 ‰ ähnlich hoch wie bei Schmelze C und damit wesentlich über den Werten der Sauerstoffminima bei den anderen Versuchsschmelzen. Der alle anderen überragende Einfluß der Temperatur auf den Sauerstoffverlauf während der Ferrochromauflösung erscheint damit zweifelsfrei nachgewiesen. Dagegen konnten keinerlei Hinweise auf eine Abhängigkeit des Sauerstoffverlaufes während der Ferrochromauflösung und besonders des dabei auftretenden Sauerstoffminimums vom oxydischen Reinheitsgrad des Ferrochroms gefunden werden. Dies ist deshalb sehr bemerkenswert, weil zum Zeitpunkt des Auftretens des Sauerstoffminimums immerhin schon 25 bis 60 ‰, im Durchschnitt 40 ‰, der gesamten Ferrochrommenge aufgelöst waren. Wenn aber trotz Verwendung von Ferrochromsorten äußerst unterschiedlichen Oxidgehaltes stets die gleichen Sauerstoffmindestgehalte durchlaufen werden, ist damit die gute Abscheidungsmöglichkeit der über das Ferrochrom in die Stahlschmelzen eingebrachten Oxide und die Unabhängigkeit des Stahlreinheitsgrades vom Oxidgehalt des Ferrochroms zumindest angedeutet.

Während die mit siliziumarmem Ferrochrom hergestellten Schmelzen A, C, E und F nach Erreichung des Sauerstoffminimums eine recht unterschiedliche Zunahme der Sauerstoffgehalte aufweisen, ist in diesem Zeitraum der Sauerstoffverlauf bei den Schmelzen B, D und G, bei denen das verwendete Ferrochrom etwa 1 ‰ Si enthielt, unabhängig vom Ausgangssauerstoffgehalt der Eisenschmelze und dem oxydischen Reinheitsgrad des Ferrochroms, völlig gleich. Der Sauerstoffgehalt stieg in jedem Falle nach völliger Auflösung des Ferrochroms bis auf rund 0,03 ‰ an, um nach dem Zusatz von Silicomangan und Siliziummetall wieder abzunehmen. Daraus folgt aber, daß der

oxydische Reinheitsgrad von etwa ein Prozent Silizium enthaltendem Ferrochrom, selbst bei Vorhandensein sehr hohen Oxidgehaltes, auf den Reinheitsgrad des Stahles keinen Einfluß hat. Offenbar sind die Abscheidungsbedingungen für die mit dem Ferrochrom eingebrachten Oxide so günstig, daß diese Verunreinigungen sehr schnell aus der Schmelze entfernt werden. Die bei der Untersuchung der Oxideinschlüsse in dem verwendeten Ferrochrom gemachten Beobachtungen lassen dies leicht verständlich erscheinen. Im Falle siliziumhaltigen Ferrochroms sind die Einschlüsse bei Stahlerzeugungstemperatur flüssig und gut abscheidbar. Die fallweise behauptete (34) schlechte Abscheidbarkeit der in siliziumhaltigem Ferrochrom enthaltenen Einschlüsse konnte hier also nicht, auch nicht mit dem geringsten Hinweis, bestätigt werden. Die eigenen Beobachtungen beweisen gerade das Gegenteil. Die während der Ferrochromauflösung durchwegs niedrigen Sauerstoffgehalte dieser Schmelzen sind aber wahrscheinlich nicht nur auf die gute Abscheidbarkeit der oxydischen Verunreinigungen zurückzuführen, sondern wohl auch darauf, daß das über das Ferrochrom eingebrachte Silizium eine Aufoxydation der Stahlschmelze verhindert. Schließlich ist die große Ähnlichkeit des Sauerstoffverlaufes bei diesen Schmelzen sicher auch mit den fast gleichen Temperaturverläufen verbunden.

Recht aufschlußreich sind die Unterschiede im Verlauf der Sauerstoffkurven bei den mit siliziumarmem Ferrochrom hergestellten Schmelzen.

Vergleicht man die Schmelzen A und B, die sich eigentlich nur durch die Siliziumgehalte des in beiden Fällen synthetisch hergestellten Ferrochroms unterscheiden, so erkennt man die weitaus stärkere Sauerstoffzunahme bei der Schmelze A, der siliziumarmes Ferrochrom zugesetzt worden war. Die bereits angedeutete Vermeidung einer Sauerstoffaufnahme durch den höheren Siliziumgehalt des Ferrochroms erscheint damit um so eher bestätigt, als Schmelze B nach beendeter Ferrochromauflösung eine höhere Temperatur aufwies als Schmelze A.

Das bei Schmelze F verwendete handelsübliche Ferrochrom war ebenso wie das der Schmelze A siliziumarm, hatte aber einen wesentlich höheren Oxidgehalt. Gegen Ende der Ferrochromauflösung stieg der Sauerstoffgehalt dieser Schmelze bis auf 0,068 ‰, also wesentlich stärker als bei Schmelze A, an. Da bei beiden Schmelzen die vorher erreichten Minima der Sauerstoffkurven bei nahezu den gleichen Werten lagen, ist die stärkere Sauerstoffaufnahme der Schmelze F wohl kaum auf den höheren Oxidgehalt des Ferrochroms zurückzuführen, sondern vielmehr auf die merklich höhere Temperatur, die nach Beendigung der Ferrochromauflösung um 60 °C über der Temperatur von Schmelze A lag.

Eine weitere Bestätigung für den starken Temperatureinfluß auf den Sauerstoffverlauf bei Verwendung siliziumarmen Ferrochroms liefern die Daten der Schmelze C. Diese hatte nach völliger Auflösung des Ferrochroms eine fast gleich hohe Temperatur wie Schmelze F und dementsprechend auch einen etwa gleich hohen Sauerstoffgehalt. Da ihre Temperatur im ersten Teil des Schmelzverlaufes jedoch größer war als

bei Schmelze F und allen anderen Schmelzen, lag auch der Wert des Sauerstoffminimums deutlich höher. Dagegen machte sich der im Ferrochrom der Schmelze C extrem hohe Sauerstoffgehalt — er betrug mehr als das Doppelte des Sauerstoffgehaltes in dem bei Schmelze F verwendeten Ferrochrom — im Verlauf der Sauerstoffkurve keineswegs bemerkbar.

Die mit der oxidärmsten aller verwendeten Ferrochromsorten hergestellte Schmelze E wies ein gleich hohes Sauerstoffminimum wie die anderen Schmelzen mit stärkeren Verunreinigungen im Ferrochrom auf. Am Ende der Ferrochromauflösung lag die Temperatur der Schmelze E über der von Charge A, aber niedriger als die der Schmelzen C und F. Die Lage der Sauerstoffkurve der Schmelze E in diesem Zeitabschnitt zwischen denen der Schmelzen C und F einerseits und A andererseits ist eine weitere Bestätigung für den bereits mehrfach unterstrichenen Temperatureinfluß. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Ferrochrom Nr. 5 einen Siliziumgehalt von 0,35 % aufwies, was zu einer gewissen Siliziumaufnahme in der Schmelze E während der Ferrochromauflösung führte, wodurch ein stärkerer Sauerstoffanstieg verhindert wurde. Trotz größter Reinheit des Ferrochroms ist die Sauerstoffaufnahme der Schmelze E aber wesentlich stärker als bei der mit dem zwar stark verunreinigten, aber siliziumreicheren Ferrochrom Nr. 4 hergestellten Schmelze D.

Nach völliger Auflösung des Ferrochroms wurden die gewünschten Mangan- und Siliziumgehalte der Schmelzen durch Zusatz von Silicomangan und Siliziummetall eingestellt, wodurch bei allen Schmelzen eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes eintrat. Das Ausmaß dieser Sauerstoffverringerung war bei den zum Schluß sauerstoffreichen Schmelzen größer als bei den sauerstoffärmeren.

Da die letztgenannten aber durchwegs mit Ferrochrom höheren Siliziumgehaltes hergestellt wurden, weisen sie gegen Ende der Ferrochromauflösung, noch vor der Aufsilizierung, einen gewissen Siliziumgehalt auf, durch den ein Teil des Sauerstoffabbaues vorweggenommen wird.

Der Verlauf dieser mit unterschiedlichen Ferrochromsorten hergestellten Laboratoriumsschmelzen läßt einen Einfluß des oxydischen Reinheitsgrades des Ferrochroms auf die Veränderung des Gesamtsauerstoffgehaltes bis zum Abstich nicht erkennen. Durch die Art der Versuchsführung — Einbringen des gesamten Chromanteiles über Ferrochrom, späte Zugabe und rasche Auflösung des Ferrochroms und knapp darauf erfolgter Abstich der Schmelzen, also lauter Bedingungen, die einen allfälligen Einfluß des Oxidgehaltes im Ferrochrom deutlich in Erscheinung treten lassen sollten — gewinnt diese Tatsache noch mehr an Gewicht. Wenn ein solcher Einfluß überhaupt vorhanden ist, wird er durch andere überdeckt. Zu diesen sind jedenfalls die Temperatur und der Siliziumgehalt des Ferrochroms zu zählen, während, durchaus erwartungsgemäß, höhere Temperaturen einen höheren Sauerstoffgehalt und damit schlechteren Reinheitsgrad der Schmelzen bedingen, wirkt ein Siliziumgehalt des Ferrochroms von etwa 1 % der Sauerstoffaufnahme entgegen.

Die Gußblöcke wiesen in allen Fällen, abgesehen vom Sauerstoffgehalt, die nahezu gleichen Zusammensetzungen wie die letzten, knapp vor dem Abstich aus der Schmelze gezogenen Saugproben auf. Die gegenüber diesen Proben wesentlich geringeren Sauerstoffgehalte der Blöcke (vgl. Abb. 3) sind auf die in der Pfanne durchgeführte Desoxydation mit 0,05 % Al zurückzuführen. Wenn sich der oxydische Reinheitsgrad des Ferrochroms schon auf den Sauerstoffverlauf der Chromstäbe bei der Erschmelzung nicht auswirkt, muß dies erst recht für den Sauerstoffgehalt im Gußblock gelten. Dementsprechend war eine Abhängigkeit der Sauerstoffgehalte in den Blöcken von der verwendeten Ferrochromsorte nicht feststellbar. Die höheren Sauerstoffgehalte in den Gußblöcken der Schmelzen C und G sind sicherlich nicht auf eine Verunreinigung der Schmelzen durch das verwendete Ferrochrom zurückzuführen. Bei Schmelze G geht dies eindeutig aus dem Schmelzverlauf hervor. Im Falle von Schmelze C scheint sich der bereits besprochene, insgesamt bei höheren Werten liegende

Tabelle 3

Chemische Zusammensetzung der Gußblöcke der Laboratoriumsschmelzen

Schmelze	C %	Si %	Mn %	Cr %	O %	
A	Min.	0,03	0,36	0,34	13,20	0,004
	Max.	0,04	0,38	0,35	13,28	0,004
	Mittelwert	0,03	0,37	0,34	13,25	0,004
B	Min.	0,03	0,36	0,35	13,15	0,004
	Max.	0,04	0,39	0,38	13,23	0,006
	Mittelwert	0,04	0,38	0,37	13,19	0,005
C	Min.	0,02	0,28	0,29	12,79	0,009
	Max.	0,02	0,32	0,30	12,84	0,011
	Mittelwert	0,02	0,31	0,30	12,82	0,010
D	Min.	0,04	0,31	0,34	13,25	0,004
	Max.	0,04	0,34	0,35	13,30	0,006
	Mittelwert	0,04	0,32	0,34	13,27	0,005
E	Min.	0,03	0,28	0,34	12,57	0,006
	Max.	0,04	0,30	0,38	12,60	0,007
	Mittelwert	0,03	0,29	0,35	12,57	0,0067
F	Min.	0,04	0,19	0,27	12,63	0,003
	Max.	0,06	0,22	0,30	12,74	0,005
	Mittelwert	0,05	0,21	0,28	12,69	0,004
G	Min.	0,05	0,27	0,32	12,99	0,008
	Max.	0,06	0,28	0,35	13,04	0,011
	Mittelwert	0,05	0,28	0,34	13,03	0,009

Sauerstoffverlauf während der Erschmelzung auch auf den Sauerstoffgehalt im Block auszuwirken.

Jedem der aus den Versuchsschmelzen gegossenen 50-kg-Rundblöcke wurden aus dem Boden- und Kopfteil sowie aus halber Höhe Scheiben entnommen, aus denen jeweils 3 Proben aus der Blockmitte, dem Bereich des halben Radius und aus der Randzone für die chemische Analyse herausgearbeitet wurden. An Hand der gleichen Scheiben wurden Mikroschliffe über den gesamten Blockdurchmesser angefertigt. In der Tabelle 3 sind die Extremwerte und die daraus berechneten Mittelwerte der chemischen Analysen aller 9 Proben jedes Blockes zusammengefaßt. Wie diese Werte zeigen, sind die 50-kg-Blöcke praktisch frei von Blockseigerung. Selbst die Sauerstoffgehalte sind in jedem Teil des gesamten Blockvolumens nahezu gleich groß. Die in Abb. 3 eingetragenen Chrom-, Silizium- und Sauerstoffgehalte der Blöcke sind die auch in Tabelle 3 enthaltenen Mittelwerte.

#### Die Oxideinschlüsse in den Stahlschmelzen während des Schmelzverlaufes

Von allen während des Schmelzverlaufes gezogenen Saugproben wurden auch noch Mikroschliffe zur Beurteilung der nichtmetallischen Einschlüsse angefertigt. Die Untersuchung ergab, daß die Art der Oxideinschlüsse in den Stahlschmelzen nach dem Zusatz des Ferrochroms im wesentlichen von dessen Siliziumgehalt bestimmt wird. Dagegen war ein Einfluß des oxydischen Reinheitsgrades des Ferrochroms auf die in den Schmelzen enthaltenen Oxidarten nicht feststellbar.

Die unter Verwendung siliziumarmen Ferrochroms hergestellten Schmelzen A, C und F enthielten in den einander entsprechenden Zeitpunkten während des Schmelzverlaufes stets die gleichen oxydischen Einschlüsse. In Abb. 4 sind die kennzeichnenden Oxidarten an Hand von Schliffbildern der Schmelze F wiedergegeben. Die vor dem Ferrochromzusatz gezogenen Einschmelzproben enthielten ausschließlich kleine Eisenoxideinschlüsse, wie sie Abb. 4a zeigt. Schon knapp nach dem Zusatz von Ferrochrom, nachdem etwa 0,6 % Cr in Lösung gegangen waren, trat neben diesem Einschlußtyp noch ein zweiter auf. Nach ihrem Aussehen — gleichmäßig graue Farbe bei Betrachtung unter Auflicht, deutlich ausgeprägte kristallinische Form — handelt es sich bei diesen kleinen homogenen Einschlüssen um den Spinell  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (Chromit) (5). Mit zunehmendem Chromgehalt in der Schmelze werden diese Chromiteinschlüsse immer zahlreicher, bis sie nach völliger Auflösung des Ferrochroms weitaus überwiegen. Bei hohen Chromgehalten, über etwa 10 % Cr, sind daneben nur mehr sehr kleine, nicht näher identifizierbare Einschlüsse vorhanden (Abb. 4b). Nach Erhöhung des Siliziumgehaltes der Schmelzen durch Zusatz von Silicomangan und Siliziummetall waren die kantigen Chromiteinschlüsse nicht mehr feststellbar. Selbst schon wenige Sekunden nach dem Siliziumzusatz waren nur mehr kleine runde Oxide, offensichtlich Chromsilikateinschlüsse, vorhanden. Diese waren recht ungleichmäßig



Abb. 4

Oxydische Einschlüsse in Schmelze F (1000:1)

- a) Probe 1 (Einschmelzprobe, 0 % Si, 0 % Cr)
- b) Probe 7 (Ende der FeCr-Auflösung, 0,02 % Si, 13,34 % Cr)
- c) Probe 8 (nach Si-Zusatz, 0,43 % Si, 13,30 % Cr)

verteilt. Neben Anhäufungen solcher Einschlüsse, wie sie Abb. 4c zeigt, befanden sich nahezu einschlußfreie Bereiche.

Bei den Schmelzen B, D, G und E, die durch das siliziumhaltige Ferrochrom schon während dessen Auf-

lösung eine entsprechende Zunahme des Siliziumgehaltes aufzuweisen hatten, wurde dadurch auch die Einschlufbildung während des Schmelzverlaufes entscheidend beeinflusst. Die Einschmelzproben dieser Schmelzen enthielten selbstverständlich wieder nur

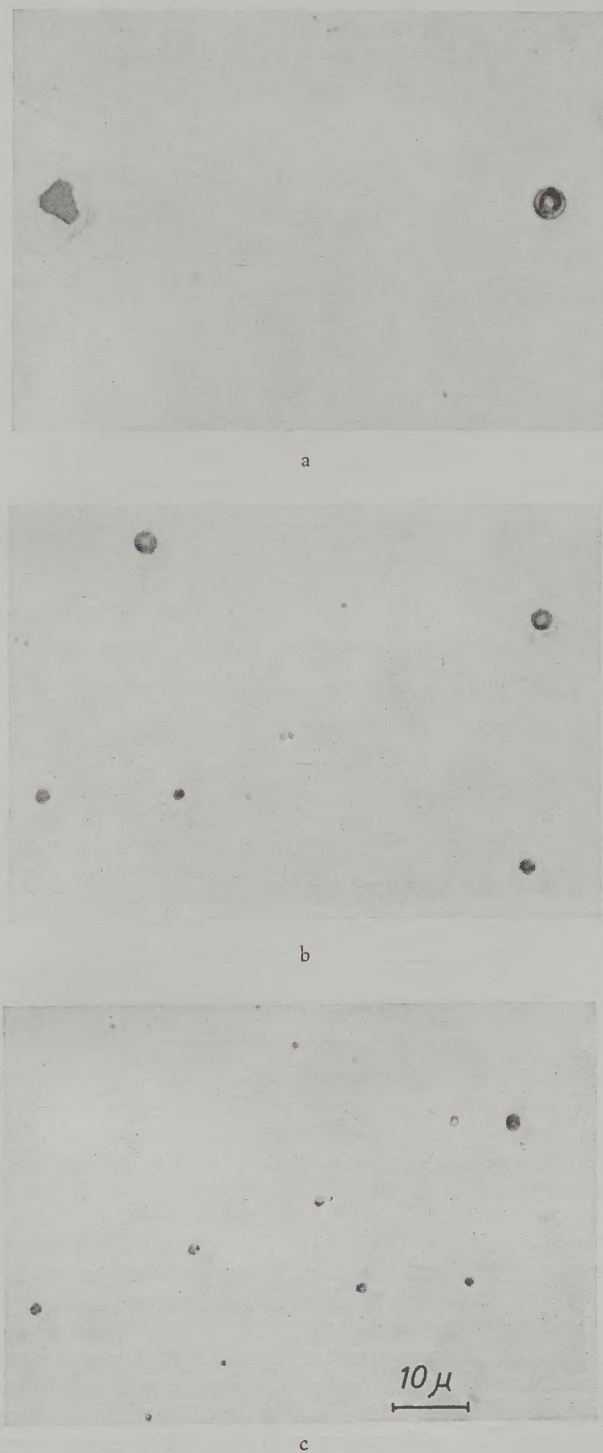


Abb. 5

Oxydische Einschlüsse in Schmelze G (1000:1)

- a) Probe 2 (Beginn der Fe-Cr-Auflösung, 0,01 % Si, 0,61 % Cr)  
 b) Probe 3 (während der FeCr-Auflösung, 0,06 % Si, 8,7 % Cr)  
 c) Probe 7 (nach Si-Zusatz, 0,31 % Si, 13,04 % Cr)

reine Eisenoxideinschlüsse (vgl. Abb. 4a). Während des ersten Teiles der Ferrochromauflösung, solange noch keine merkliche Erhöhung des Siliziumgehaltes (0,01 % Si) erfolgt war, traten, so wie bei den mit siliziumarmem Ferrochrom hergestellten Schmelzen, neben den kleinen Eisenoxideinschlüssen auch die bereits beschriebenen Chromite auf. Im weiteren Verlauf der Auflösung des Ferrochroms und damit mit zunehmenden Chrom- und Siliziumgehalten der Schmelzen waren neben den festen Chromiten noch flüssige Chromsilikate vorhanden. Dieses gemeinsame Auftreten beider Einschlufarten war zumeist dann festzustellen, wenn der Siliziumgehalt der Schmelze 0,04 bis 0,07 % betrug. Der Chromgehalt dieser Proben lag zwischen 4,8 und 12,5 %. Aber auch schon zu einem früheren Zeitpunkt während der Ferrochromauflösung, dies allerdings nur bei einer einzigen Probe, waren Chromit- und Chromsilikat-einschlüsse nebeneinander vorhanden. Abb. 5a zeigt eben an Hand dieser einzelnen, noch siliziumarmen Probe der Schmelze G das eher für höhere Siliziumgehalte und daher für eine spätere Zeitspanne typische gleichzeitige Auftreten von beiden Einschlufarten. Mit zunehmender Ferrochromauflösung und dem dadurch bedingten Ansteigen des Siliziumgehaltes nahm das Mengenverhältnis von Chromsilikat- zu Chromiteinschlüssen deutlich zu, bis bei Siliziumgehalten über 0,06 bis 0,08 % nur mehr flüssige Chromsilikate vorhanden waren (Abb. 5b), die sich von den nach dem Siliziumzusatz aufscheinenden Einschlüssen (Abb. 5c) nicht unterschieden.

Die Beurteilung der Oxideinschlüsse sowohl im Ferrochrom als auch in den Stahlschmelzen beschränkte sich, der Aufgabenstellung entsprechend, auf Menge, Größe und Aussehen an Hand von Mikroschliffen. Über Aufbau und Zusammensetzung dieser Oxide soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Wie schon die niedrigen Sauerstoffgehalte der Gußblöcke andeuteten, war der Oxidgehalt in diesen Blöcken sehr klein. Bei den Oxiden handelte es sich durchwegs um kleinste Einschlüsse, die auch bei stärkster Vergrößerung im Lichtmikroskop nicht näher identifiziert werden konnten. Unterschiede zwischen den einzelnen Blöcken und den einzelnen Blockbereichen waren in keinem Falle festzustellen.

Die Schliffuntersuchungen bestätigen somit vollauf die schon aus der Veränderung des Gesamtsauerstoffgehaltes während des Schmelzverlaufes gewonnenen Aussagen. Offenbar werden die im Ferrochrom enthaltenen oxydischen Verunreinigungen schon bei seiner Auflösung aus der Schmelze entfernt, so daß eine Beeinflussung des Reinheitsgrades des Stahles unterbleibt. Sowohl der Sauerstoffgehalt der Schmelze und damit der oxydische Reinheitsgrad als auch die Art der Oxideinschlüsse sind unabhängig von Art und Menge der Oxide im Ferrochrom und werden im wesentlichen von der Zusammensetzung des Stahlbades und der Temperatur bestimmt. Die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht erfolgt demnach anscheinend so rasch und so weitgehend, daß die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Stahlschmelze und Schlackenphase auch für die in jedem Augenblick

vorhandene Zusammensetzung der Oxidteilchen in der Schmelze entscheidend sind.

### Betriebsversuche

Wie bereits einleitend hervorgehoben wurde, bestanden bisher über den Zusammenhang zwischen dem Oxidgehalt des Ferrochroms und dem des Stahles durchaus keine einheitlichen Auffassungen, woraus nahezu zwangsläufig Meinungsverschiedenheiten zwischen den Legierungsherstellern und -verbrauchern entstehen mußten. Verantwortlich hierfür war das Fehlen eingehender systematischer Untersuchungen. Die vorangehend beschriebenen Laboratoriumsversuche und die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen beheben diesen Mangel und dürften eine neue Diskussions- und Beurteilungsgrundlage darstellen. Bemerkenswert erscheint die im Gegensatz zu einer weitverbreiteten Annahme festgestellte gute Abscheidbarkeit gerade der bei Verwendung siliziumreicherer Ferrochroms entstehenden Oxideinschlüsse. Für den praktischen Stahlwerksbetrieb wohl noch wichtiger ist jedoch die beobachtete Unabhängigkeit des oxydischen Reinheitsgrades hochchromlegierter Stähle vom Oxidgehalt des Ferrochroms. Gerade wegen ihrer praktischen Bedeutung schien eine Bestätigung dieser Aussage an Hand von Betriebsschmelzen wünschenswert, um so mehr, als sie den bislang vorherrschenden Ansichten widerspricht und nur mit den Ergebnissen einer mehr qualitativen Untersuchung von E. R. Saunders und Mitarbeitern (31) in Einklang steht.

Für diese Betriebsversuche wurden ebenfalls Schmelzen eines chromreichen rostbeständigen Stahles, entsprechend X 10 Cr 13, vorgesehen, bei denen entsprechend große Mengen von Ferrochrom zum Einsatz gelangten, so daß ein Einfluß des Oxidgehaltes im Ferrochrom auf die Stahlreinheit leicht erkennbar sein sollte. Da die während der Auflösung des Ferrochroms vor sich gehenden Veränderungen der Schmelzenzusammensetzung bereits an Hand der Laboratoriumsschmelzen aufgezeigt wurden, konnten sich die Betriebsversuche auf die im Vordergrund der Betrachtung stehende Frage des Zusammenhanges zwischen den Oxidgehalten des Ferrochroms und des Stahles beschränken. Als Maßstab für den Oxidgehalt, also den Reinheitsgrad, diente wieder der nach dem Heißextraktionsverfahren bestimmte Gesamtsauerstoffgehalt, der hierzu besser geeignet ist als die noch vielfach gebräuchliche Angabe der Größe und Verteilung der Schlackeneinschlüsse.

Die Betriebsschmelzen wurden in einem mit Dolomit zugestellten 15-t-Lichtbogenofen durchgeführt. Der feste Einsatz bestand aus phosphorarmem unlegiertem Stahlschrott und Rücklaufschrott chromreicher Stähle. Der Mengenanteil des letzteren betrug bei allen Schmelzen gleichbleibend etwa 35 Prozent. Nach dem Einschmelzen dieses Einsatzes und Aufheizen auf rund 1580 °C (Tauchthermoelement-Messung) lag die Badzusammensetzung jeweils bei etwa 0,7 % C und 8,5 % Cr. Der weitere Schmelzverlauf entsprach der im Werk Kapfenberg bei der Herstellung chromreicher rostbeständiger Stähle geübten

Arbeitsweise und ist in Abb. 6 an Hand einer kennzeichnenden Schmelze wiedergegeben. Wie daraus hervorgeht, wurde zunächst mit technisch reinem Sauerstoff auf Kohlenstoffgehalte unter 0,08 % gefrischt. Die dabei zugeführte Sauerstoffmenge lag bei den einzelnen Schmelzen zwischen 280 und 320 Nm<sup>3</sup>. Durch das Sauerstofffrischen sank der Chromgehalt der Schmelzen auf etwa 6 % ab und die Badtemperatur stieg so stark an, daß eine Tauchtemperatur-

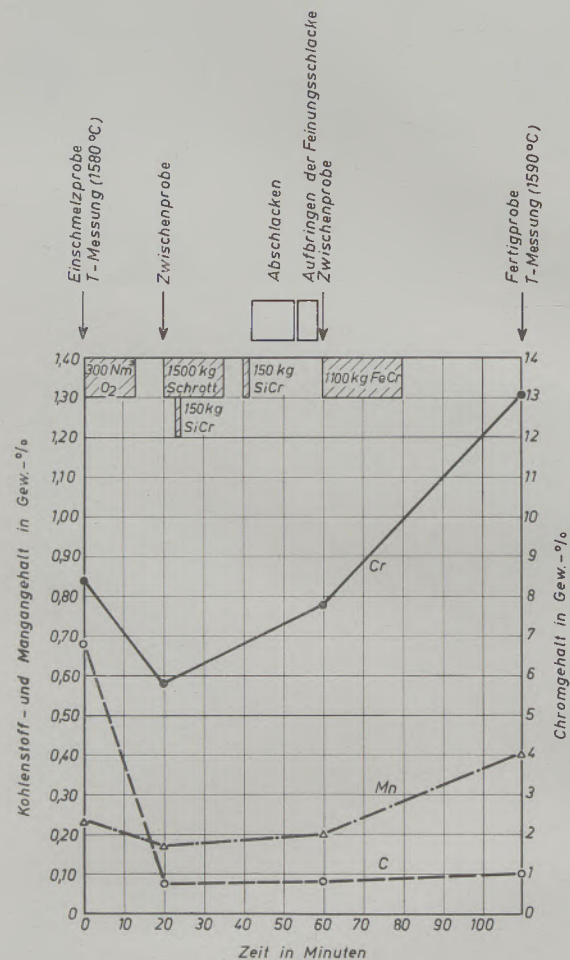


Abb. 6

Verlauf einer Betriebsschmelze X 10 Cr 13 im 15-t-Lichtbogenofen

messung mit den üblichen Thermolementen nicht mehr möglich war. Daher erfolgte sofort nach Erreichen des angestrebten niedrigen Kohlenstoffgehaltes die Zugabe von arteigenem Kühltchrott. Zur Reduktion der anfallenden chromoxidreichen Frischschlacke dienten 280 bis 320 kg Silicochrom, von dem ein Teil gleichzeitig mit dem Kühltchrott, der Rest nach dessen Auflösung zugesetzt wurde. Dadurch bedingt, stieg der Chromgehalt der Schmelze merklich an und außerdem trat eine Verflüssigung der ursprünglich steifen Schlacke ein. Die so erhaltene saure Reduktionsschlacke wurde abgezogen und eine aus gebranntem Kalk sowie Flußspat und Sand als Flußmittel bestehende Feinungsschlacke aufgegeben.



Das mit dieser Arbeitsweise erreichte Chromausbringen lag durchschnittlich bei 90 % und die Siliziumgehalte der Schmelzen bei etwa 0,3 %. Das Auflegieren der Schmelzen auf den geforderten Chromgehalt erfolgte mit 700 bis 1200 kg Ferrochrom, nach dessen völliger Auflösung desoxydiert und abgestochen wurde. Die hier ausgewerteten Versuchsschmelzen wurden sämtlich zu 1-t-Walzblöcken vergossen.

Tabelle 4

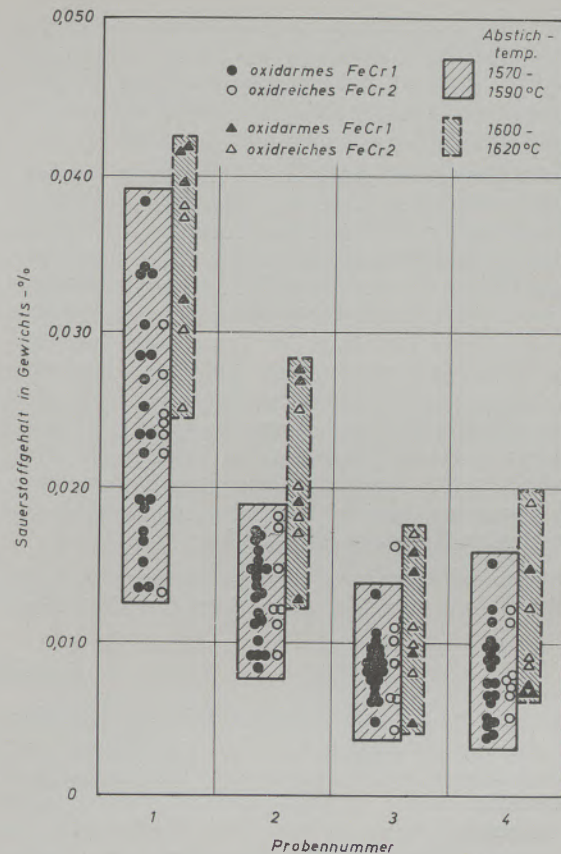
Chemische Zusammensetzung der bei den Betriebsschmelzen verwendeten Ferrochromsorten

Nr.	C %	Si %	P %	S %	Cr %	O %
1	0,05	0,43	0,028	0,015	73,20	0,075 ± 0,010
2	0,06	0,51	0,027	0,022	72,01	0,121 ± 0,034

Für die nach dieser Arbeitsweise hergestellten Betriebsschmelzen standen zwei Ferrochromsorten unterschiedlichen Sauerstoffgehaltes, aber sonst weitgehend gleicher Zusammensetzung zur Verfügung (vgl. Tabelle 4). Der Unterschied zwischen den Sauerstoffgehalten ist nicht so stark ausgeprägt wie bei den für die Laboratoriumsversuche verwendeten Ferrochromsorten, doch sollte er groß genug sein, um einen allenfalls vorhandenen Einfluß auf den Reinheitsgrad des Stahles deutlich werden zu lassen. Ergänzend zu den Sauerstoffgehalten des Ferrochroms wurden durch Mikroschliffuntersuchungen auch die auftretenden Einschlusarten bestimmt. In beiden Fällen waren zufolge des gegebenen Siliziumgehaltes überwiegend kugelige Oxideinschlüsse vorhanden, deren Aussehen den in Abb. 1e wiedergegebenen entspricht. Daneben schienen aber vereinzelt auch noch kantige Einschlüsse auf, wie sie Abb. 2a zeigt.

Von allen Versuchsschmelzen wurden je vier Proben zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes entnommen. Die erste Probenahme erfolgte nach dem Sauerstofffrischen, die zweite nach völliger Auflösung des Ferrochroms, aber noch vor der Desoxydation. Probe Nr. 3 wurde nach der Desoxydation aus der Pfanne entnommen und Probe Nr. 4 während des Abgusses mittels Quarzrohr aus dem oberen Blockteil gezogen.

Die erste Reihe von 20 Schmelzen galt der Feststellung der sich während des Schmelzablaufes bei Verwendung des weniger verunreinigten Ferrochroms einstellenden Sauerstoffgehalte im Bad. Die zum Zeitpunkt der Entnahme von Probe Nr. 2 gemessenen Abstichttemperaturen lagen bei diesen 20 Schmelzen innerhalb des angestrebten Bereiches von 1570 bis 1590 °C. Die in Abb. 7 eingezeichneten Meßwerte lassen erkennen, daß die Sauerstoffgehalte dieser Schmelzen nach Beendigung des Sauerstoffblasens in den weiten Grenzen von 0,013 bis 0,038 % O streuten. Nach dem Zusatz und der vollständigen Auf-



1. Ofenprobe nach dem Sauerstofffrischen
2. Ofenprobe nach Auflösung des Ferrochroms
3. Pfannenprobe
4. Blockprobe

Abb. 7

Sauerstoffgehalte der Betriebsschmelzen X 10 Cr 13

lösung des Ferrochroms (Probe Nr. 2) lagen die Sauerstoffgehalte bei deutlich niedrigeren Werten, und der Streubereich war gegenüber den Proben Nr. 1 wesentlich eingengt (0,008 bis 0,018 % O). Wie die Werte der aus der Pfanne gezogenen Proben (Nr. 3) zeigen, trat durch die Desoxydation eine weitere Verminderung der Sauerstoffgehalte ein, wogegen die aus den Gußblöcken stammenden Proben Nr. 4 eine im Mittel sehr geringfügige Zunahme des Sauerstoffgehaltes erkennen lassen. Die Streubreite der Sauerstoffgehalte von den Proben 3 und 4 wies gegenüber den Proben Nr. 2 keinen nennenswerten Unterschied auf.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchsschmelzen wurde unter Beibehaltung der gleichen Arbeitsbedingungen zum Legieren das sauerstoffreichere Ferrochrom Nr. 2 verwendet. Auch hierbei betrug die zum Zeitpunkt der Entnahme der Proben Nr. 2 gemessene Abstichttemperatur 1570 bis 1590 °C. Die Sauerstoffgehalte der Proben dieser 7 Schmelzen sind ebenfalls in Abb. 7 eingetragen. Sie liegen jeweils in den gleichen Streubereichen wie die Sauerstoffgehalte der unter Verwendung des einschlußärmeren Ferrochroms Nr. 1 hergestellten Schmelzen. Ein Einfluß des Sauer-

stoff- bzw. Oxidgehaltes im Ferrochrom auf den oxydischen Reinheitsgrad des Stahles war somit nicht feststellbar, und die Betriebsuntersuchungen brachten eine volle Bestätigung der diesbezüglichen aus den Laboratoriumsversuchen gewonnenen Aussage.

Die während des gesamten untersuchten Schmelzablaufes vorhandene Streuung der Sauerstoffgehalte innerhalb weiter Grenzen zeigt jedoch an, daß andere Einflußgrößen sich deutlich auf die Höhe des Sauerstoffgehaltes in der Stahlschmelze auswirken. Aus den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche war zu folgern, daß in erster Linie der Temperatur eine derartige Wirkung zuzuschreiben ist. Die besonders starke Streuung der Sauerstoffgehalte nach dem Sauerstofffrischen, also zu einem Zeitpunkt, da keine Temperaturmessung erfolgte, aber bei den einzelnen Schmelzen recht unterschiedliche Temperaturen vorhanden gewesen sein können, deutete ebenfalls auf einen starken Temperatureinfluß hin.

Zur Feststellung dieses Temperatureinflusses diente die dritte Versuchsreihe, deren Schmelzen heißer ge-

fahren wurden als die bisher beschriebenen. Ihre Abstichtemperatur lag zwischen 1600 und 1620 °C. Vier von den acht Schmelzen dieser Reihe wurden unter Verwendung des sauerstoffarmen Ferrochroms Nr. 1 hergestellt und bei den weiteren vier Schmelzen gelangte das einschlußreichere Ferrochrom Nr. 2 zum Einsatz. Die gleichfalls in Abb. 7 wiedergegebenen Sauerstoffgehalte dieser 8 Schmelzen lagen bei deutlich höheren Werten als die der anderen Schmelzen, womit der starke Temperatureinfluß bestätigt erscheint. Dagegen konnte auch bei diesen heißeren Schmelzen keine Auswirkung des Oxidgehaltes im Ferrochrom auf den Reinheitsgrad des Stahles beobachtet werden.

Die Betriebsversuche bestätigen somit vollinhaltlich die an Hand der Laboratoriumsschmelzen nachgewiesene Unabhängigkeit des oxydischen Reinheitsgrades chromreicher Stähle vom Oxidgehalt des Ferrochroms sowie die überragende Bedeutung der Temperatur auf den Sauerstoffgehalt der Stahlschmelze während des Schmelzverlaufes.

### Zusammenfassung

Zur Klärung der sehr widerspruchsvollen Ansichten über die Auswirkungen von Art und Menge der Oxideinschlüsse im Ferrochrom auf den Reinheitsgrad chromreicher Stähle wurden Laboratoriumsversuche mit insgesamt sieben verschiedenen handelsüblichen und synthetisch hergestellten Ferrochromsorten unterschiedlichen Silizium- und Einschlußgehaltes durchgeführt. Die Sauerstoffgehalte der verwendeten Ferrochromsorten lagen zwischen 0,03 und 0,44 Prozent.

Zunächst konnte die bekannte Abhängigkeit der Einschlußarten im Ferrochrom von dessen Siliziumgehalt bestätigt werden. Darüber hinaus zeigte sich, daß bei den etwa 1 % Si enthaltenden Ferrochromsorten die Einschlußgröße offenbar mit steigendem Einschlußgehalt zunimmt.

Trotz der sehr unterschiedlichen Einschlußgehalte in den einzelnen Ferrochromsorten wiesen alle damit hergestellten Stahlschmelzen X 7 Cr 13 die grundsätzlich gleichen Veränderungen der Zusammensetzung, insbesondere des Sauerstoffgehaltes, während der Ferrochromauflösung auf. Der Sauerstoffgehalt der Schmelzen nahm nach dem Zusatz des Ferrochroms — unabhängig von dessen oxydischem Reinheitsgrad — zunächst auf bei gleicher Temperatur nahezu gleichbleibende Werte ab, um anschließend wieder anzusteigen. Dies entspricht dem Verlauf nach durchaus der Veränderung des Sauerstoffgehaltes in reinen Eisen-Chrom-Schmelzen mit steigendem Chromgehalt. Demnach wird der Sauerstoffverlauf in den Stahlschmelzen vom Oxidgehalt des Ferrochroms nicht beeinflusst. Dagegen war eine starke Abhängigkeit von der Schmelzentemperatur festzustellen.

Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, daß die in den Stahlschmelzen während und nach der Auflösung des Ferrochroms vorhandenen Einschlußarten wohl vom Siliziumgehalt des Ferrochroms, nicht aber von dessen Oxid- bzw. Sauerstoffgehalt beeinflusst werden. Entgegen einer vielfach verbreiteten Meinung wirkte sich ein Siliziumgehalt im Ferrochrom von etwa 1 Prozent ausgesprochen günstig auf den Reinheitsgrad der Stahlschmelzen aus, weil dabei die bei der Ferrochromauflösung auftretenden Oxideinschlüsse flüssig sind und gute Abscheidungseigenschaften besitzen. Das über das Ferrochrom in die Schmelze eingebrachte Silizium verhindert darüber hinaus eine Sauerstoffaufnahme und wirkt desoxydierend. Anscheinend wird das siliziumreichere Ferrochrom unter sonst gleichbleibenden Bedingungen rascher aufgelöst als siliziumarmes.

Während der Oxidgehalt des Ferrochroms weder die Höhe des im Laufe der Ferrochromauflösung auftretenden Tiefwertes des Sauerstoffgehaltes noch die Sauerstoffgehalte vor dem Abstich und im Gußblock beeinflusste, also ohne Auswirkung auf den Reinheitsgrad des Stahles blieb, ist einem Siliziumgehalt im Ferrochrom von etwa 1 Prozent ein durchaus günstiger Einfluß auf die Reinheit der Stahlschmelzen zuzuschreiben.

An Hand von Betriebsversuchen konnte die Unabhängigkeit des oxydischen Reinheitsgrades chromreicher Stähle vom Oxidgehalt des Ferrochroms ebenso bestätigt werden wie die starke Auswirkung der Temperatur auf den Sauerstoffgehalt der Stahlschmelzen.

### Summary

An attempt was made to clarify the different opinions on the effect of types and amount of oxide inclusions in ferro-chromium on the purity of chromium alloyed steels. For that purpose a series of

heats of a high chromium steel was melted in a 100 lbs laboratory induction furnace whereby seven different types of synthetic or commercial ferro-chromium were used. The oxygen contents of these

ferro-chromium alloys were in the range between 0.03 and 0.44 per cent.

In agreement to previous work it was found that the type of oxide inclusions in ferro-chromium depends on its silicon content. Furthermore it was observed that in ferro-chromium containing approximately 1 per cent of silicon the size of the oxide inclusions apparently grows with increasing inclusion content.

Despite the widely differing oxide contents of the various types of ferro-chromium all the high chromium steel heats had basically the same movement of concentrations during the dissolution of ferro-chromium and this was true also for the oxygen content of the melts. After the addition of ferro-chromium the oxygen content of the iron-chromium melts first decreased to a certain value, obviously depending on temperature, and then rose again. This certainly corresponds with the movement of oxygen content of pure iron-chromium melts with increasing chromium concentration. The movement of the oxygen content of the melt during the dissolution of ferro-chromium was found to be independent of the oxide content in the ferro-chromium. On the other hand the oxygen content was strongly influenced by the temperature of the melts.

It could be proved also that the type of inclusions occurring in the melts during and after the dissolution

of the ferro-chromium depends on the silicon content of the latter but is independent of its oxide or oxygen content. Contrary to an opinion frequently encountered, a silicon content in ferro-chromium of approximately one per cent showed a very positive influence on the purity of the steel. In this case the oxide inclusions occurring in the melts are liquid and easily separated. Moreover, the silicon introduced into the melt by the ferro-chromium prevents an oxygen pick up and brings about some pre-deoxidation. At equal conditions ferro-chromium containing one per cent silicon apparently dissolved faster than that low in silicon.

From this results it was concluded that the oxide content of the ferro-chromium does not influence the minimum oxygen content appearing during the dissolution of the ferro-chromium, as well as the oxygen content of the melt before tapping and the oxygen content of the ingots. On the other hand a silicon content of the ferro-chromium of approximately 1 per cent should result in a better cleanliness of the liquid steel.

By means of production heats it was confirmed that the cleanliness of high chromium steels is independent of the oxide content of the ferro-chromium. Confirmation was obtained also in regard to the strong influence of the temperature on the oxygen content of the steel melt.

### Résumé

Pour contribuer à résoudre le problème, très discuté, de l'influence de la nature et de la quantité des inclusions d'oxydes contenues dans le ferrochrome sur la propriété des aciers à haute teneur en chrome, on a effectué des essais de laboratoire avec au total sept différents types de ferrochrome, soit existant dans le commerce, soit préparés par synthèse, à teneurs variables en silicium et en inclusions, ces différents types de ferrochrome avaient des teneurs en oxygène comprises entre 0,03 et 0,44 pourcent.

On a pu tout d'abord confirmer la relation connue entre la nature des inclusions du ferrochrome et sa teneur en silicium. Il s'est avéré de plus que dans les types de ferrochrome tenant environ 1 % de Si, la grosseur des inclusions augmente nettement avec l'accroissement de leur teneur dans l'acier.

Malgré les teneurs très variables en inclusions des différents types de ferrochrome, toutes les coulées d'acier X 7 Cr 13 élaborées avec addition de cet alliage ont présenté en principe les mêmes modifications de composition, surtout de la teneur en oxygène, au cours de la fusion du ferrochrome. Après addition de ferrochrome, la teneur en oxygène des bains — indépendamment de leur propriété du point de vue de la teneur en oxydes — commence par diminuer jusqu'à des valeurs restant à peu près constantes pour une même température, pour augmenter de nouveau ensuite. Ceci correspond tout à fait aux variations de teneur en oxygène des bains de ferrochrome purs à teneur croissante en chrome. Par conséquent, l'évolution de l'oxygène dans les bains

d'acier n'est pas influencée par la teneur en oxydes du ferrochrome. Par contre, on peut noter une relation fortement marquée entre la température des bains et l'évolution de l'oxygène.

On a pu montrer de plus, que les sortes d'inclusions présentes dans les bains d'acier avant et après fusion du ferrochrome subissent bien une influence de la part de la teneur en silicium du ferrochrome, mais non pas de la teneur en oxydes ou en oxygène de ce dernier. Contrairement à un avis fréquemment exprimé, une teneur en silicium dans le ferrochrome d'environ 1 %, a eu un effet nettement favorable sur la propriété des bains d'acier, car les inclusions d'oxydes qui apparaissent lors de la fusion du ferrochrome sont liquides et possèdent de bonnes propriétés d'élimination. Le silicium introduit dans le bain par le ferrochrome empêche, de plus, une absorption d'oxygène et agit comme désoxydant. Apparemment, le ferrochrome à forte teneur en silicium est plus rapidement fondu, toutes conditions étant égales par ailleurs, que celui à faible teneur en cet élément.

Alors que la teneur en oxydes du ferrochrome n'a influencé ni la teneur minimale en oxygène trouvée au cours de la fusion du ferrochrome, ni les teneurs en oxygène du bain avant la coulée en poche, ni celles du lingot, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu d'effet sur la propriété de l'acier, on doit attribuer à une teneur en silicium du ferrochrome d'environ 1 % une influence tout à fait favorable sur la propriété des bains d'acier.

On a pu également démontrer, au moyen d'essais industriels, l'absence de relation entre la propreté du point de vue de la teneur en oxydes d'acier riches

en chrome et la teneur en oxydes du ferrochrome, ainsi que la forte influence de la température sur la teneur en oxygène de l'acier.

## Literaturverzeichnis

1. Saunders, E. R., J. L. Lamont u. G. Porter, Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div. AIME, Vol. 18 (1960), S. 76/92.
2. Dennis, P. B., Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div. AIME, Vol. 18 (1960), S. 125/33.
3. Etterich, O., H. Taxhet u. W. Thomich, Arch. Eisenhüttenwes. 35 (1964), S. 613/17, vgl. Stahl u. Eisen 84 (1964), S. 1093.
4. Chen, H. M., u. J. Chipman, Trans. Amer. Soc. Metals 38 (1947), S. 70/116.
5. Hilty, D. C., W. D. Forgeng u. R. L. Folkman, J. Metals 7 (1955), S. 253/68.
6. Zoja, R., Metallurg. Ital. 41 (1949), S. 80/86.
7. Zoja, R., Metallurg. Ital. 42 (1950), S. 321/25.
8. Zoja, R., Rev. Métallurg. Mém. 48 (1951), S. 631/38.
9. Zoja, R., Metallurg. Ital. 47 (1955), S. 15/18.
10. Zoja, R., Rev. Métallurg. Mém. 54 (1957), S. 617/22.
11. Portevin, A. M., u. R. Castro, Rev. Métallurg. Mém. 33 (1936), S. 574/83 u. 627/37.
12. Portevin, A. M., u. R. Castro, J. Iron Steel Inst. 134 (1936), S. 213/39 u. 48 Taf.
13. Siebert, G., u. E. Plöckinger, Techn. Mitt. Krupp 18 (1960), S. 44/53.
14. Wentrup, H., u. B. Knapp, Techn. Mitt. Krupp, A. Forsch.-Ber. 4 (1941), S. 237/56, vgl. Stahl u. Eisen 61 (1941), S. 1135/36.
15. Körber, F., u. W. Oelsen, Mitt. K. Wilh.-Inst. Eisenforsch. 17 (1935), S. 231/45, vgl. Stahl u. Eisen 56 (1936), S. 310.
16. Adachi, A., u. N. Iwamoto, Tetsu to Hagané 50 (1964), Nr. 14, S. 2302/10, vgl. Tetsu to Hagané, Overs. 5 (1965), Nr. 1, S. 45.
17. Koch, W., J. Bruch u. H. Rohde, Arch. Eisenhüttenwes. 31 (1960), S. 279/86, vgl. Stahl u. Eisen 80 (1960), S. 770.
18. McFarlane, N. B., Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div. AIME, Vol. 10 (1952), S. 213/37, vgl. Stahl u. Eisen 74 (1954), S. 1611/12.
19. Gouwens, P. R., J. Metals 6 (1954), S. 1372/75.
20. Woinow, S. G., Stal 15 (1955), S. 329/33.
21. Diachkov, F. I., P. V. Umrichin, S. G. Slesarow und I. G. Fadejev, Stal 18 (1958), S. 120/26.
22. Shaw, R. B., J. Metals 11 (1959), S. 823/28.
23. Petuchov, B. G., u. N. I. Širokov, Metallurg. 1959, Nr. 9, S. 13/16; vgl. Metallurgist (engl. Übers.) 1959, Nr. 9, S. 382/85.
24. Petuchov, B. G., u. P. K. Morokov, Metallurg 1960, Nr. 10, S. 12/14; vgl. Metallurgist (engl. Übers.) 1960, Nr. 10, S. 436/38.
25. Borodulin, G., u. V. F. Smoljakov, E. I. Močkevič und J. P. Šamil, Stal 23 (1963), S. 27/29.
26. Vlasov, N. N., Izvestija Vysšich Učebnych Zavedeni Černaja Metallurgija 1963, Nr. 10, S. 32/36.
27. de Vries, R. P., Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div. AIME, Vol. 18 (1960), S. 114/25.
28. Matuschka, B., Stahl u. Eisen 54 (1934), S. 845/53.
29. Ranque, G., Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div. AIME, Vol. 5 (1947), S. 130.
30. Sommer, F., Stahl u. Eisen 56 (1936), S. 764 (Erörterungsbeitrag zu 28).
31. Saunders, E. R., W. D. Forgeng u. J. W. Farrel, Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div. AIME, Vol. 18 (1960), S. 93/114.
32. Plöckinger, E., H. Straube u. G. Kühnelt, Radex-Rdsch. 1965, S. 447/60.
33. Blankenstein, K., u. E. Plöckinger, Techn. Mitt. Krupp 18 (1960), S. 37/43.
34. Plöckinger, E., u. H. Straube, Die Edeltahlerzeugung, 2. Aufl., Springer-Verlag, Wien—New York, 1965, S. 410.

DK 621.746.047 : 621.746.628 : 669.14

## Einfluß der Gießtemperatur auf die Erstarrung von Rund- und Quadratquerschnitten

von B. Tarmann und G. Forstner, Kapfenberg

Mitteilung aus den Entwicklungsabteilungen der Gebrüder Böhler & Co., AG.

(Bedeutung des Wissens über die Erstarrungsvorgänge; Gesetze für die Erstarrung; Methoden für die Bestimmung des Schalenwachstums; die Versuche mit einem Kohlenstoffstahl bei den Querschnitten 100, 130, 150 mm  $\varnothing$  und 90, 115, 140 mm  $\square$ ; Versuchsergebnisse und deren Auswertung; Charakteristik für die Anfängerstarrung; Einfluß von Überhitzung, Geschwindigkeit und Querschnittsgröße; Einfluß der Querschnittsform; Einfluß der Stahlzusammensetzung; die Kristallisationsgeschwindigkeit in der Kokille; Folgerungen aus den Versuchen; Anwendung der Ergebnisse in der Praxis.)

(Importance of understanding the solidification process; laws concerning solidification; methods for the determination of shell growth; experiments with plain carbon steel billets 100, 130, 150 mm  $\varnothing$  and 90, 115, 140 mm sq.; results of experiments and their evaluation; characteristic of the initial solidification; influence of superheating, casting speed and cross section; influence of billet shape; influence of steel composition; rate of crystallisation in the mould; deductions from the experiments; application of results in practical work.)

(Importance des connaissances concernant le processus de solidification; lois de la solidification; méthodes de détermination de la croissance de la croûte solidifiée; essais avec des barres en acier au carbone de 100, 130 et 150 mm de diamètre ou de 90, 115 et 140 mm de côté de section; résultats d'essais et interprétation; caractéristiques du début de solidification; influence d'une surchauffe, vitesse de solidification et dimensions de la barre; influence de la composition de l'acier; influence de la forme de la section de la barre; vitesse de solidification dans la lingotière; discussion des essais; utilisation pratique des résultats.)

Die in den letzten Jahren begonnenen und noch andauernden Entwicklungen im Anlagenbau mit dem Bestreben, die Anlagenhöhen immer mehr zu ermäßigen, können nur bei genauer Kenntnis der Erstarrungsvorgänge und des Schalenwachstums erfolgreich geführt werden. Bei Senkrechtanlagen war die Erstarrungszeit bzw. die Sumpftiefe nur für die Abstände Kokille — Treibrollen maßgebend. Bei Bogenanlagen mit kleinen Radien, bei denen das Richten der Stränge mit noch flüssigem Kern erfolgt, kommt hinzu, daß das Richten von der kritischen Dehnung an der Phasengrenze fest — flüssig abhängig ist, die der Erstarrungsfront entspricht. Unabhängig von den genannten Problemen ist das Wissen über die die Erstarrung beeinflussenden Kenngrößen die Basis für die auf Anlagen anzuwendenden Gießbedingungen wie Primär- und Sekundärkühlung in Auslegung und Intensität sowie für die Gießgeschwindigkeit.

Da Querschnitt, Gießgeschwindigkeit und Strangzahl die Gießleistung einer Anlage bestimmen, wird deutlich, wie stark die Erstarrungsvorgänge ihren Einfluß nicht nur auf die Metallurgie, sondern auch auf den Anlagenbau nehmen.

In zahlreichen Arbeiten wurde das Schalenwachstum beim Stranggießen untersucht und die Ergebnisse zur Ermittlung und Errechnung des Erstarrungsfortschrittes veröffentlicht (1 — 10). Die Arbeiten wurden meist spezifisch für einen bestimmten Querschnitt durchgeführt und stellten verschiedene Bedingungen hinsichtlich Querschnittsform und -größe nicht zum Vergleich. Der Einfluß der Gießtemperatur bzw. der Überhitzungswärme wurde zwar festgestellt, jedoch in der Auswirkung auf das Schalenwachstum nicht erfaßt. Beim konventionellen Blockgießen muß durch Kühlung in der Kokille bzw. beim Stranggießen in

der Kokille und Sekundärkühlstrecke die Überhitzungswärme und die Erstarrungswärme abgeführt werden. Es war daher naheliegend, einmal die Auswirkung der ersteren auf die Erstarrung festzustellen.

### Gesetze für die Erstarrung

Die Erstarrung folgt allgemein dem Quadratwurzelgesetz

$$s = c \cdot \sqrt{t}$$

in dem  $s$  die Wandstärke,  $t$  die Erstarrungszeit und  $c$  eine Erstarrungskonstante sind.

Diese einfache Formel wird in einigen Arbeiten durch Hinzufügen von weiteren empirisch ermittelten Konstanten erweitert. So geben z. B. J. Chipman und C. R. Fondersmith (11) für den Standguß die Formel

$$s = -0,12 + 0,9 \cdot \sqrt{t}$$

an.

Nach D. M. Lewis und J. Savage (12) ist die Kennzahl für den Beginn der Erstarrung  $0,12(3+4t)$  was einem fast linearen Schalenwachstum entspricht.

K. G. Speith und A. Bungeroth (13) rechnen die Erstarrungszeit nach einer Näherungsformel von L. H. Nelson (14) mit

$$T = D^2 \cdot 33 \cdot 10^{-5}$$

oder in einer vereinfachten Rechnung nach H. Klein (3) mit

$$T = \left( \frac{D \phi + 52}{74,5} \right)^2 \text{ bzw. } T = \left( \frac{D \square + 46}{66} \right)^2.$$

In diesen Gleichungen ist  $T$  die Erstarrungszeit und  $D$  die Kantenlänge bzw. der Durchmesser in mm.

J. C z i c k e l (15) gibt an, daß die Erstarrung auch bei Überhitzung einer Parabel folgt, daß aber der Beginn der Schalenbildung verzögert wird. Das heißt, daß die Erstarrung erst nach einer mehr oder weniger langen Strecke unterhalb des Gießspiegels einsetzt. Auch Chipman und Fondersmith vertreten eine ähnliche Meinung und berücksichtigen in ihrer Erstarrungsformel, wie bereits erwähnt, das verzögerte Einsetzen der Erstarrung durch Hinzufügen eines negativen Gliedes.

### Bestimmung des Schalenwachstums

Für die Bestimmung des Schalenwachstums oder der Sumpftiefe gibt es unterschiedliche Methoden. Eine Autoradiografie zeigt in einem Schnitt die Erstarrungsfront zwischen dem flüssigen Teil, in dem das Isotop in Lösung ging und der schon erstarrten Schale (6) (Abb. 1). Die Grenzen verwischen sich jedoch nach unten und außerdem ist der Zeitbedarf für die Lösung und Verteilung des Isotops unbekannt. Das Ausmessen ist auch nur an den Schnitten möglich, so daß ungleiche Wandstärken in den Zwischenräumen unberücksichtigt bleiben.

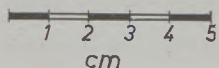
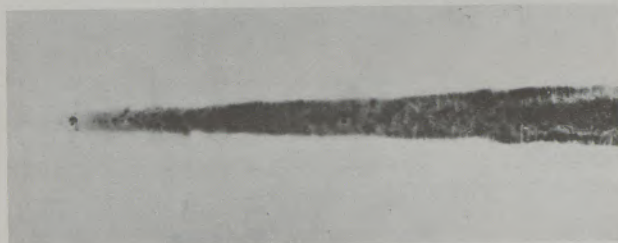


Abb. 1

Bestimmung des flüssigen Kernes durch radioaktives  $P_{32}$

Ähnliches gilt für eine Aufschwefelung des flüssigen Kernes ohne Isotop und Bestimmung der Schalenstärke mit Hilfe von Baumannabdrücken (Abb. 2). Die Grenze fest-flüssig tritt hier nur unscharf hervor, so daß eine qualitative Auswertung kaum möglich ist.

Das Einbringen von Blei bei Gießende ermöglicht zwar die Bestimmung der Sumpftiefe, allerdings ohne Berücksichtigung der Zeit, die für das Absinken des Bleis notwendig ist, gibt aber keine Auskunft über die Erstarrungsfront im oberen Teil des Stranges (16).

Die von N. M. L a p o t y s c h k i n, M. S. B o j t s c h e n k o und Mitarbeitern (10) angegebene Ermittlung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Messungen über die Dendriten erscheint äußerst mühselig und in Anbetracht der im flüssigen Kern des Stranges vorhandenen Strömungen zumindest problematisch.

Im kokillennahen Teil des Stranges können auch durch Anwendung eines periodisch intermittierend geschalteten Drehfeldes Erstarrungslinien wie ein Beispiel (Abb. 3) zeigt, erhalten werden und aus Schalt-

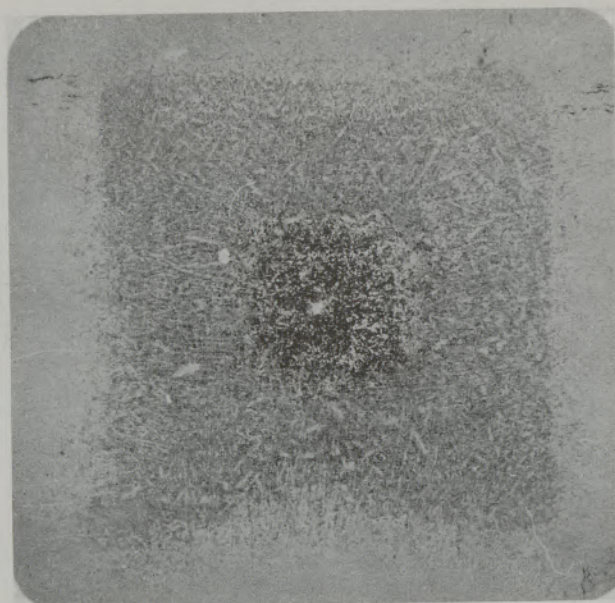


Abb. 2

Baumannabdruck eines im flüssigen Kern aufgeschwefelten Stranges

zyklus und Abstand der Linien voneinander ist eine Berechnung des Schalenwachstums möglich. Auch hier gilt der für Autoradiografien genannte Nachteil, daß die Zwischenräume zwischen den einzelnen Schnitten nicht erfaßt werden können und die Unschärfe der Linien gestattet es nicht, sie genau auszumessen. Sie können auch nur über einen Teil des Querschnittes bzw. der Sumpflänge verfolgt werden.

Die genaueste Methode zur Bestimmung des Schalenwachstums ist unseres Erachtens das Anschneiden des flüssigen Kernes kurz vor der Durcherstarrung,

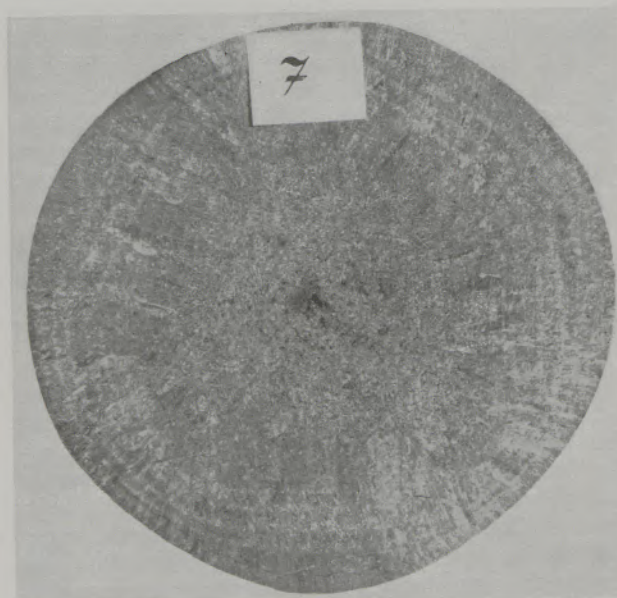


Abb. 3

Bestimmung des Wandstärkenwachstums durch Anwendung eines elektromagnetischen Drehfeldes

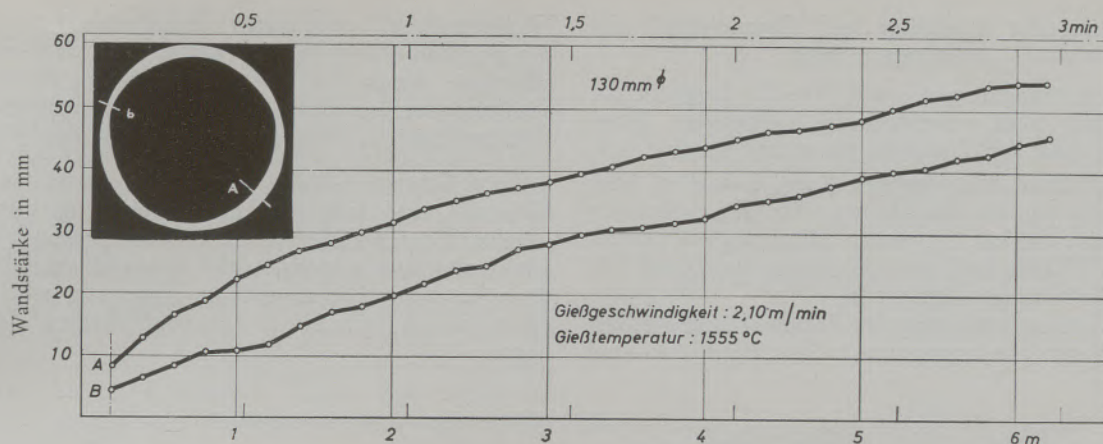


Abb. 4

Minimale und maximale Wandstärke eines Rundstranges von 130 mm Durchmesser

wodurch der flüssige Anteil des Stranges ausrinnt und die Strangschale für Ausmessungen zur Gänze zur Verfügung steht. Die Zeit für das Auslaufen des flüssigen Stahles beträgt erfahrungsgemäß 5 — 10 Sekunden. Dadurch wird das Schalenwachstum zwar im unteren Teil beeinträchtigt, allerdings zufolge der dort schon sehr geringen Kristallisationsgeschwindigkeit nur unwesentlich. Genaue Untersuchungen haben ergeben, daß der Fehler nur  $\pm 1\%$  beträgt, womit noch eine ausreichende Genauigkeit gegeben ist.

Tabelle 1

Sollprogramm der Versuche

Format mm	Gießgeschw. m/min.	Stahlsorte
90 $\square$	3,30 2,80	Ck 25, X 12 CrNi 18 8 Ck 25
115 $\square$	2,40 1,90	Ck 25 Ck 25, Ck 45
140 $\square$	1,80 1,50	Ck 25, Ck 60 Ck 25, X 12 CrNi 18 8
100 $\circ$	3,50 3,00	Ck 25 Ck 25, 18 CrNi 8
130 $\circ$	2,10 1,80	Ck 25 Ck 25, 18 CrNi 8
150 $\circ$	1,80 1,50	Ck 25 Ck 25, Ck 60

Die Schmelzen um 30 bzw. 80 °C überhitzt

### Durchführung der Versuche

Die Versuche wurden mit unlegiertem Kohlenstoffstahl mit der Richtanalyse 0,25 % C, 0,25 % Si und 0,50 % Mn bei den Querschnitten 100, 130 und 150 mm  $\phi$  und 90, 115 und 140 mm  $\square$  mit je zwei unterschiedlichen Gießgeschwindigkeiten und Gießtemperaturen bei jeweils mehreren Güssen durch Auslaufenlassen des flüssigen Kernes durchgeführt.

Einzelne Kontrollversuche mit legierten Stählen sollten Vergleichsunterlagen liefern. Primär- und spezifische Sekundärkühlung wurden bei den Versuchen konstant gehalten. Letztere betrug durchwegs 0,75 l/kg Stahl. Das Sollprogramm für die Versuche zeigt Tabelle 1.

Wie allgemein bekannt, wächst die Strangschale in der Kokille weder über den Umfang noch über die Länge gleichmäßig. Als Illustration hierzu zeigt Abb. 4 für einen Rundstrang 130 mm  $\phi$  die Wandstärken über zwei Erzeugende, die in diesem Fall die maximalen und minimalen Wandstärken waren. Ausmessungen der Wandstärke erschienen daher problematisch. Durch Unterteilen der bei den Auslaufversuchen erhaltenen Hülsen in Abschnitte von 200 mm Länge und genaues Auswiegen konnte in Prozent des Gesamtquerschnittes die mittlere Wandstärke mit weitgehender Genauigkeit errechnet werden.

### Ergebnisse

Als Ergebnis der Auslaufversuche lagen die aus den Hülsen gemessenen und errechneten Erstarrungskurven vor. Davon werden in Abb. 5 für die gegossenen und ausgelaufenen Quadratstränge je zwei aus den gewogenen Abschnitten errechnete Erstarrungslinien für die 3 Formate gezeigt. Die durchgezogenen Linien sind die tatsächlichen Werte der Stränge, die strichlierten Linien zeigen zum Vergleich die theoretische Erstarrungsparabel, die dem weiteren Verlauf der Kurven entspricht. Zu erkennen ist, daß der Beginn der Kurve bei niedriger Temperatur steiler ist, daß aber im weiteren Verlauf die Kurven in etwa gleich laufen.

**Auswertung der Ergebnisse und Charakteristik der Anfangerstarrung**

Die Erstarrungskurven waren nun die Basis für die Auswertung nach verschiedenen Richtungen. Erstes Interesse galt der Erstarrungskennzahl für die eingangs erwähnte Erstarrungsgleichung  $s = c \cdot \sqrt{t}$ . Hier zeigte sich bei der Berechnung für die einzelnen Abschnitte, daß sie im ersten Erstarrungsteil innerhalb der Kokille und auch zu Beginn der Nachkühlstrecke keineswegs konstant ist.

Bei Zusammenfassung des Verlaufes über die Zeit der für jeden der insgesamt 52 Güsse (mit Vor- und

Nachversuchen) errechneten Erstarrungskennzahlen, für die Abb. 6 drei Beispiele zeigt, konnten drei verschiedene Arten für das Variieren der Kennzahl ermittelt werden, die in der Abb. 7 schematisch mit dem zugehörigen Erstarrungsverlauf dargestellt sind.

Beim Schema A zeigt das rasche Ansteigen der Kennzahl eine kräftige Anfangerstarrung, der ein gleichmäßiges Abheben von der Kokillenwand folgt. Die Erstarrungskennzahl sinkt etwas ab und bleibt dann konstant. Die zugehörige Erstarrung geht nach einer kurzen Haltezeit in den parabolischen Verlauf über.

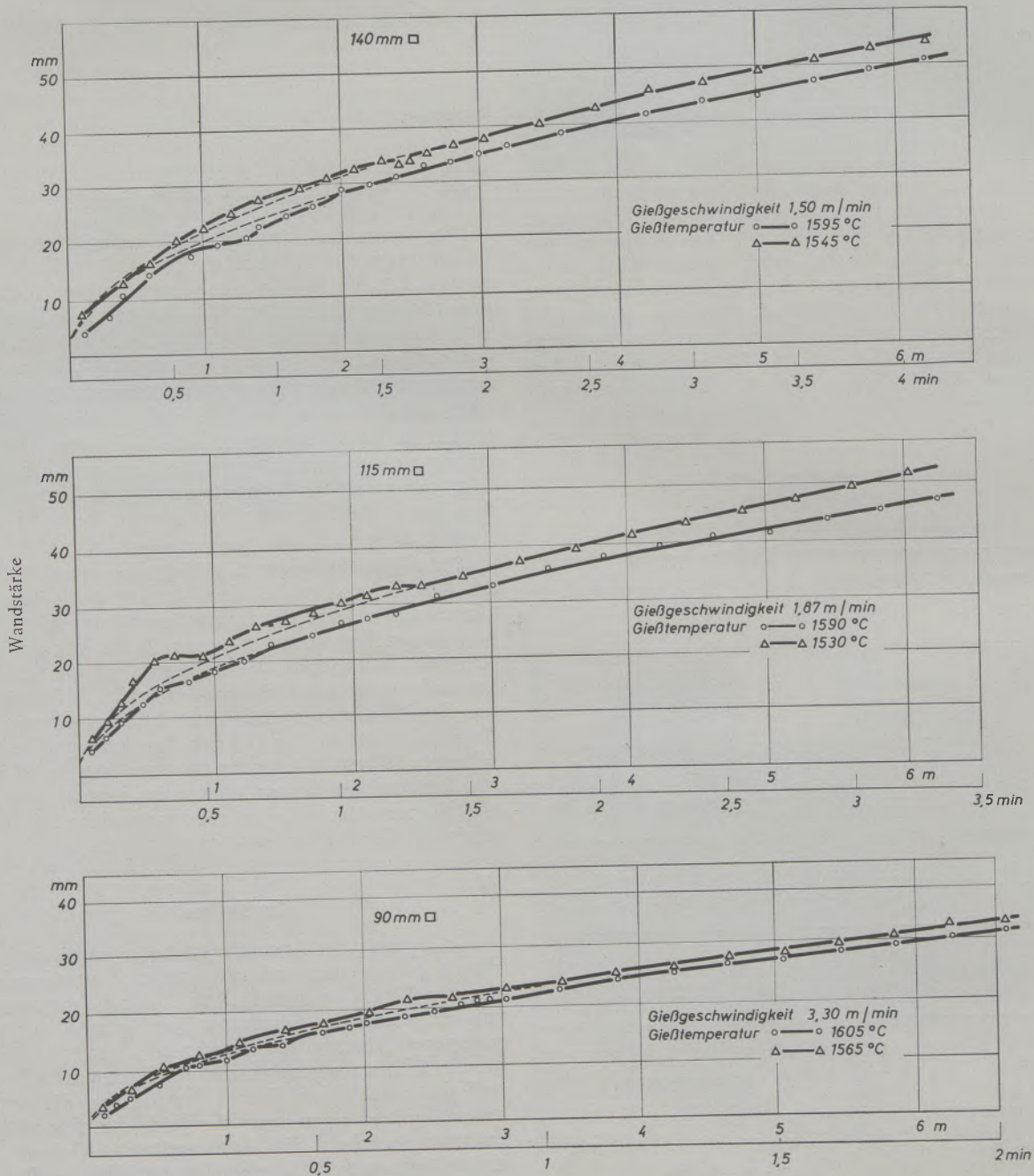


Abb. 5

Erstarrungsfronten von Quadratsträngen



Nach Schema B tritt dann nach einem Ansteigen und Fallen der Kennzahl ein erneuter Anstieg ein, der in die konstante Kennzahl übergeht. Die zugehörige Erstarrung erfolgt anfangs nicht so rasch wie bei Schema A und wird durch vorzeitiges und ungleiches Abheben der Schale gestört. Ein erneutes Anliegen fördert die Erstarrung, die dann bei Verlassen der Kokille in den parabolischen Verlauf übergeht. Hier sei bemerkt, daß diese Art der Erstarrung vorwiegend bei Quadratsträngen, die spießkantig wurden, auftrat.

Schema C endlich tritt bei völlig ungestörter und gleichmäßiger Erstarrung in der Kokille ein. Die Kennzahl nimmt gleichmäßig zu und erreicht ohne Störung einen konstanten Wert. Die zugehörige Erstarrungsfront folgt anfangs einer Geraden und wird dann parabolisch.

Zu erklären ist nunmehr das Ansteigen der Erstarrungskennzahl in der Kokille. Aus den von den Hülsen ermittelten Erstarrungskurven ging einwandfrei hervor, daß das Ansteigen der Kennzahl verkehrt proportional der Überhitzungstemperatur des Stahles ist. Zur Erläuterung dient Abb. 8, auf der die in der Kokille und Sekundärkühlstrecke erstarrten Schale für zwei Gießtemperaturen gezeigt wird. Die Überhitzungswärme des Gießgutes beeinflusst die Anfangserstarrung derart, daß die Erstarrungsfront nicht wie bisher allgemein angenommen eine Parabel, sondern eine Gerade ist, deren Neigungswinkel vom Grad der Überhitzung abhängt.

Die Erstarrungsfront folgt also anfangs einer Geraden, ist dann aber durch verschiedene Einflüsse wie z. B. durch Abheben der Strangschale von der Kokillenwand, mehr oder minder unregelmäßig und wird schließlich eine Parabel mit einer konstanten Erstarrungskennzahl. Wenn nun die nach der konstanten Kennzahl errechneten Parabeln bis oben durchgezogen und mit dem tatsächlichen Erstarrungsverlauf verglichen werden, zeigt sich, daß bei hoher Überhitzung die Anfängerstarrung unter der Parabel bleibt, während bei geringer Überhitzung die Anfangsfront meist über der Parabel liegt. Das Einlaufen in die Parabel erfolgt im ersteren Falle meist früher als im letzteren.

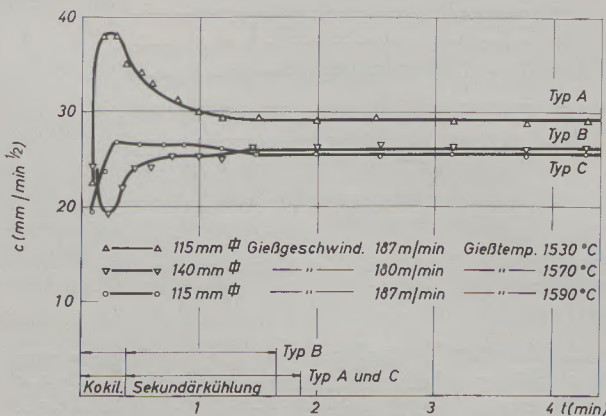


Abb. 6

Charakteristische c-t-Kurven von drei bei verschiedener Temperatur gegossenen Strängen

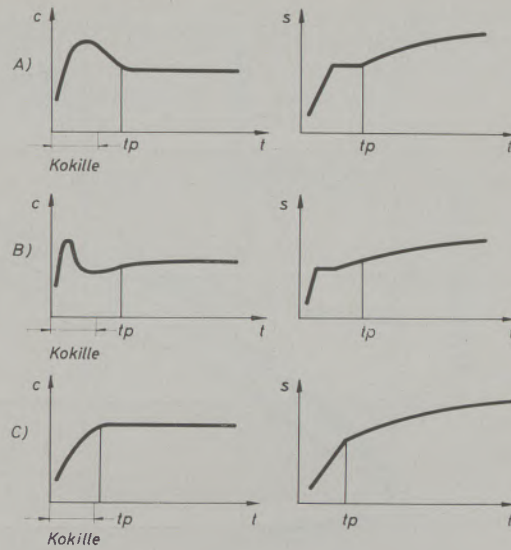


Abb. 7

Schematische c-t-Kurven mit den dazugehörigen Erstarrungsfronten

Die Abb. zeigt als Beispiel hierfür den Vergleich der Erstarrungslinien für einen Strang 140 mm  $\square$  bei 25 bzw. 50 °C Überhitzung. Die Ursachen für diese Erscheinungen sind noch nicht völlig aufgeklärt und bedürfen noch weiterer Untersuchungen.

### Der Einfluß von Überhitzung, Gießgeschwindigkeit und Querschnittsgröße

Die anfangs stark ansteigende oder variable Erstarrungskennzahl wird mit Fortschreiten der Erstarrung konstant. In ihrem absoluten Wert ist sie von mehreren Faktoren abhängig. Die Hauptrolle spielen die Querschnittsform und die Gießtemperatur, während Querschnittsgröße und Gießgeschwindigkeit von geringer Bedeutung sind. Für letztere gilt für die durchgeführte Versuchsreihe noch, daß der festgestellte Einfluß darauf zurückzuführen ist, daß wohl die spezifische Kühlung mit 0,75 l Wasser je kg Stahl bei den einzelnen Güssen gleich gehalten wurde, daß sich jedoch bei konstanter Länge der Nachkühlstrecke die Kühlzeit mit zunehmender Geschwindigkeit ermäßigte. Der Einfluß der Querschnittsgröße ist von geringer Bedeutung und erklärt sich aus der mit zunehmender Strangdicke abnehmenden Verhältniszahl Umfang zu Querschnitt.

Die Gießtemperatur wirkt sich auf die Erstarrungskennzahl c stark aus. In Abb. 9 ist für Rund- und Quadratstränge die Abhängigkeit von c von der Überhitzungstemperatur dargestellt. Für beide Querschnittsformen ergibt sich die Abhängigkeit in ähnlicher Form. Bei der Darstellung handelt es sich um grafisch korrelierte Kurven, die nur im Zusammenhang miteinander ausgewertet werden dürfen. So sind, um für eine bestimmte Überhitzungstemperatur die richtige Erstarrungskennzahl zu erhalten, zu dem in der Überhitzungskurve abgelesenen c-Wert, die aus den beiden anderen Kurven zu findenden Korrektur-

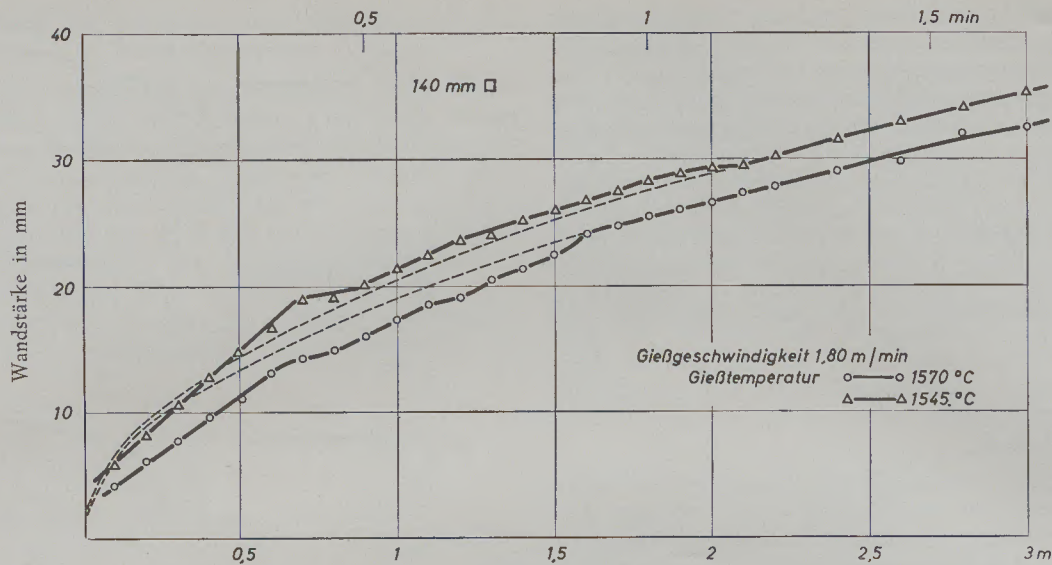


Abb. 8  
Einfluß der Überhitzung auf die Anfangserstarrung

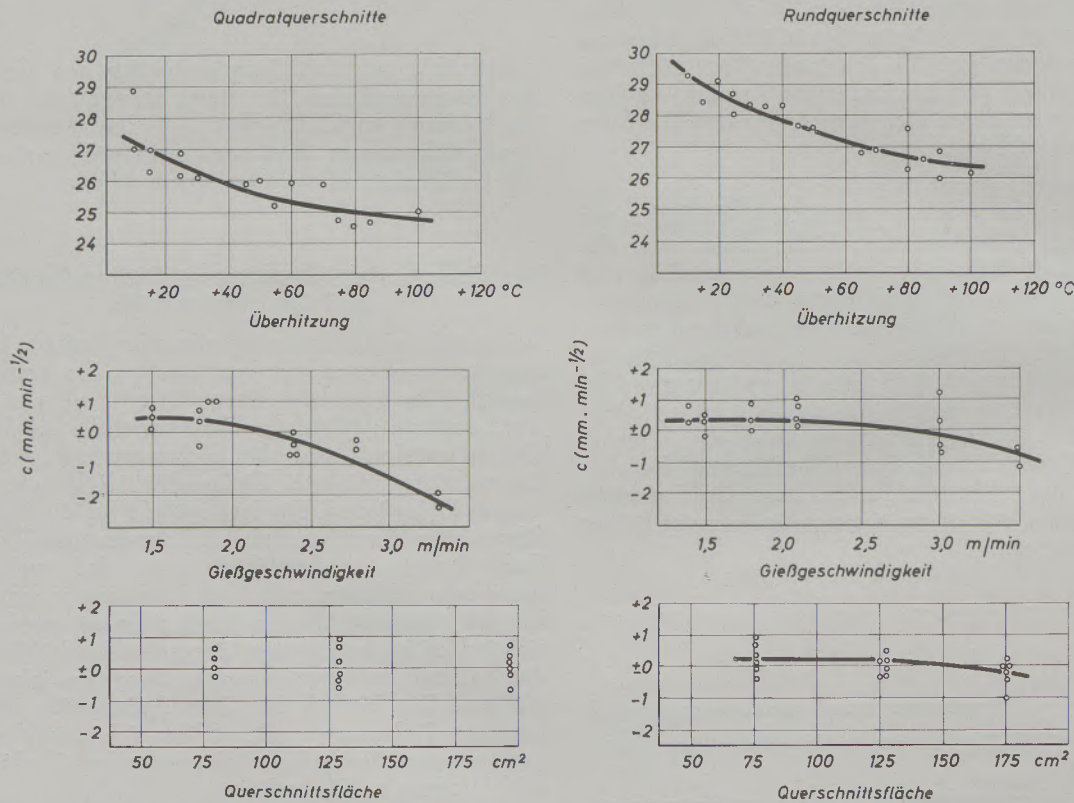


Abb. 9  
Einfluß der Überhitzung, Gießgeschwindigkeit und Querschnittsfläche von Rund- und Quadratsträngen auf die Erstarrungskennzahl c

werte für Gießgeschwindigkeit und Querschnittsgröße zu addieren bzw. davon abzuziehen.

**Einfluß der Querschnittsform**

Abb. 9 läßt auch die Unterschiede für die absoluten Werte von c in Abhängigkeit von der Querschnittsform erkennen. Als eine wesentliche Erkenntnis der

durchgeführten Versuchsreihe ist die Bestätigung von schon früher erhaltenen Erfahrungen zu werten, daß die Erstarrung bei Rundquerschnitten rascher erfolgt als bei quadratischen (17).

Die weitgehend vertretene Ansicht, daß die Quadratform infolge ihres günstigeren Verhältnisses Umfang zu Querschnitt für die Erstarrung günstigere

Voraussetzungen brächte, kann widerlegt werden. Der Grund für die für Rundquerschnitte günstigeren Bedingungen liegt in der geringen Wärmeleitfähigkeit der Eisenwerkstoffe. Zu starke Temperaturgradienten über die Kanten müssen aus Qualitätsgründen vermieden werden. Der über die Kanten der Quadrate um den Faktor  $\sqrt{2}$  längere Weg für die Wärmeabfuhr fällt damit aus und die Wärme wird nur noch über die Restflächen abgeführt.

Bei Rundquerschnitten ist der Weg für die Wärmeabfuhr über alle Radien gleich und somit sind die Bedingungen für Rundquerschnitte als günstiger anzusehen als die für Quadratquerschnitte.

### Einfluß der Stahlzusammensetzungen auf die Erstarrung

Bei der Beurteilung der Beeinflussbarkeit der Erstarrung dürfen die Bedingungen nicht außer acht gelassen werden, die die Metallurgie stellt. Hier ist es die Stahlzusammensetzung, die in erster Linie beachtet werden muß. Maßgebend für den Erstarrungsfortschritt bei bestimmten Werkstoffen ist deren Wärmeleitfähigkeit. Bei den Eisenwerkstoffen unterscheiden sich bekanntlich die Werte hierfür bei Raumtemperatur sehr stark in Abhängigkeit von den Legierungselementen und den Legierungsgehalten. Mit steigender Temperatur nähern sich jedoch die Leitfähigkeitswerte und sind in den Bereichen über 1000 °C etwa gleich (8, 18).

Die unter vergleichbaren Verhältnissen aus Kontrollgüssen erhaltenen Strangschalen zeigten auch keine nennenswerten Unterschiede bei unlegierten Kohlenstoffstählen mit variablen Kohlenstoffgehalten und auch nicht im Vergleich zu legierten Stählen. Die Stahlzusammensetzung spielt jedoch eine große Rolle im Hinblick auf ihre Empfindlichkeit gegenüber der Kühlung.

Bei der Einstellung der Kühlung muß selbstverständlich beim Stranggießen von legierten Stählen darauf Rücksicht genommen werden. Insgesamt liegt dieses Problem jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit und kann daher hier auch nur angedeutet werden.

### Die Kristallisationsgeschwindigkeit in der Kokille

Die vorher beschriebene Anfangserstarrung nach einer Geraden wurde noch näher über die Kristallisationsgeschwindigkeit in der Kokille untersucht. Das Ergebnis hiervon gibt Abb. 10 wieder. Den Haupteinfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit übt die Überhitzungstemperatur aus.

Nicht unbedeutend ist jedoch auch bei gegebener Kokille die Auswirkung der Gießgeschwindigkeit. Das kürzere oder längere Anliegen der Strangschale an der Kokille behindert bzw. fördert die Wärmeabfuhr und beeinflusst so die Kristallisationsgeschwindigkeit. Wie aus der mittleren Kurve ersichtlich, hat die Kokillenkonzität für Geschwindigkeiten unter etwa 2.00 m/Min. nicht mehr ausgereicht und das Abheben erfolgte zu früh. Gering ist der Einfluß der Querschnittsgröße, der auf das die Wärmeabfuhr sich aus-

wirkende Verhältnis Umfang zu Querschnitt zurückzuführen ist. Die gleichen Zusammenhänge wie sie im Bild für Quadratstränge dargestellt sind, ergeben sich naturgemäß auch für Rundstränge.

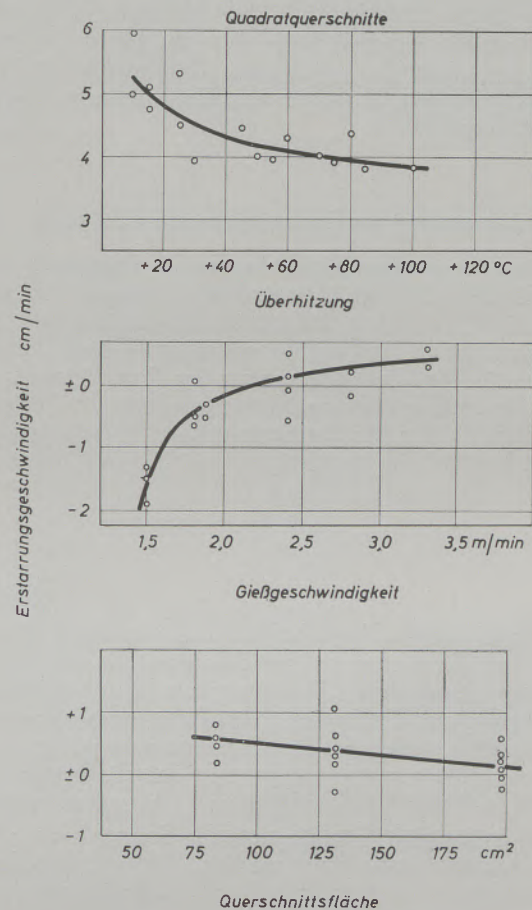


Abb. 10

Einfluß der Überhitzung, Gießgeschwindigkeit und Querschnittsfläche auf die Kristallisationsgeschwindigkeit in Quadratkokillen

### Schlußfolgerungen

Aus dem bisher Gesagten kann abgeleitet werden, daß sich bei der Erstarrung von Strängen Verhältnisse ergeben, die nicht mehr durch ein einfaches Gesetz wie z. B. die Formel  $s = c \cdot \sqrt{t}$  dargestellt werden können. Zu berücksichtigen ist, daß bei der Erstarrung von Strängen in Kokille und Nachkühlstrecke Bedingungen herrschen, die in ihrer Auswirkung auf die Erstarrung nicht immer gleichläufig sind. Während z. B. eine steigende Geschwindigkeit in der Kokille zu einem längeren Anliegen der Strangschale an der Kokillenkante und so zu einer Förderung der Wärmeabfuhr mit günstiger Rückwirkung auf die Kristallisationsgeschwindigkeit führt, hat sie in der Nachkühlstrecke eine höhere Oberflächentemperatur mit Verstärkung des Leidenfrost'schen Phänomens und außerdem eine kürzere Verweilzeit zur Folge. Beide Faktoren wirken hemmend auf die Wärmeabfuhr, erniedrigen die Kristallisationsgeschwindigkeit und senken die Erstarrungskennzahl. Selbstverständlich kann dem, nachdem die Verhältnisse klargestellt sind,

durch Erhöhung des Kühlmitteldruckes und Verlängerung der Nachkühlstrecke entgegengewirkt werden.

Die steigende Überhitzungstemperatur andererseits hat in beiden Abschnitten des Strangkühlsystems eine Verminderung des Schalenwachstums zur Folge und wirkt damit gleichläufig. Der Einfluß der Querschnittsgröße letztlich kann nur im Zusammenhang mit der dadurch gegebenen Gießgeschwindigkeit beurteilt werden. Er ist für sich allein betrachtet nicht ausschlaggebend.

### Anwendung der Erkenntnisse auf die Praxis

Die theoretischen Probleme um die Erstarrung des Stahles beim Stranggießen sind sehr komplexer Natur und die Klarstellung der einzelnen Einflüsse ist eine Notwendigkeit. Aus den dargestellten Versuchsreihen ergibt sich für die Erfordernisse der Praxis eine doch verhältnismäßig einfache Nutzenanwendung. Im Temperaturbereich der für das Stranggießen vorwiegend in Frage kommt, das ist etwa 20 — 60 °C über Liquidus,

kann die Sumpflänge oder die Erstarrungszeit mit dem einfachen Quadratwurzelgesetz  $s = c \cdot \sqrt{t}$  ermittelt werden. Der  $c$ -Wert liegt hierbei bei Rundquerschnitten für den angegebenen Temperaturbereich bei mittleren Gießgeschwindigkeiten zwischen 26,5 und 29 und für Quadratquerschnitte unter den gleichen Bedingungen zwischen 25 und 27 mm. min.<sup>-½</sup>

Die entsprechenden Gießbedingungen können nach den in vieljähriger Praxis gemachten Erfahrungen für fast alle Stähle noch gefahrlos angewandt werden. Höhere Erstarrungskennzahlen, vor allem durch Intensivierung der Nachkühlstrecke herbeigeführt, lassen sich für einige unempfindliche Stähle erreichen, können aber bei empfindlichen schon zu Qualitätsschäden führen.

Die Verfasser möchten nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß ein Teil der Werte aus der Diplomarbeit von Herrn Dipl.-Ing. Peter Scherl stammen. Sie danken ihm verbindlichst für seine Mitarbeit.

### Zusammenfassung

Es wurde eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten zur Bestimmung des Schalenwachstums beim Stranggießen gegeben. Dabei wurden die angewandten Methoden zur Bestimmung des Erstarrungsfortschrittes kritisch gesichtet. Bei der Auswertung von 52 Versuchsgüssen wurde festgestellt, daß die Erstarrung in der Kokille linear verläuft und erst später in eine Parabel übergeht. Für die aus der Formel  $s = c \cdot \sqrt{t}$  bestimmten  $c$ - $t$ -Kurven wurden drei verschiedene Verlaufarten festgestellt und erklärt. Eine systematische Auswertung der Kennzahlen der Güsse zeigte den starken Einfluß der Überhitzungstemperatur und der Querschnittsform. Gießgeschwindigkeit und Größe der Fläche sind von geringer Bedeutung. Weiters wurde der Einfluß der Überhitzungstemperatur, Gieß-

geschwindigkeit und Fläche des Querschnittes auf die Kristallisationsgeschwindigkeit in der Kokille untersucht. Ein Einfluß der Stahlzusammensetzung konnte infolge der etwa gleichen Wärmeleitfähigkeit über 1000 °C unter vergleichbaren Bedingungen nicht festgestellt werden.

In der Praxis kann zur raschen Ermittlung von Erstarrungszeiten oder Sumpftiefen in dem für das Stranggießen von Stahl zweckmäßigen Temperaturbereich von 20 — 60 °C über Liquidus und mittleren Gießgeschwindigkeiten mit der Formel  $s = c \cdot \sqrt{t}$  gerechnet werden. Die Kennzahlen sind für Rundquerschnitte mit 26,5 — 29 und für Quadratquerschnitte mit 25 — 27 mm. min.<sup>-½</sup> anzusetzen.

### Summary

A survey was given of the work carried out so far in respect to the determination of the shell growth of continuously cast billets. A critical evaluation of the methods employed for the determination of the solidification progress was made. Investigations which employed 52 experimental castings revealed that solidification in the mould follows in linear pattern which changes into a parabola later on. For the  $c$ - $t$  curves determined by the equation  $s = c \cdot \sqrt{t}$ , three different patterns were determined and explained. A systematic evaluation of the solidification parameters of the casting process showed a strong influence of the superheating temperature and the shape of the cross section. Casting speed and area of cross section are of lesser importance. Moreover, the influence of the superheating temperature and the area of cross

section on the rate of crystallisation in the mould was investigated.

An influence of the analysis of the steel was not experienced under identical conditions owing to the fact that the thermal conductivity becomes more or less uniform at temperatures above 1000 °C.

In practical work, the equation  $s = c \cdot \sqrt{t}$  can be used for quick determination of the time required for solidification or depth of liquid core if the usual casting speeds and the usual temperature range of 20—60 °C above the freezing liquidus point are being used. For round sections solidification parameters of 26,5—29 mm. minute<sup>-½</sup> will have to be used, while for square sections such of 25 — 27 mm. minute<sup>-½</sup> will have to be applied.

## Résumé

On a passé en revue les travaux effectués jusqu'à ce jour sur la détermination de la croissance de la croûte solidifiée au cours de la coulée continue. Les méthodes utilisées pour l'étude de la progression de la solidification ont été soumises à un examen critique. On a établi d'après les résultats relevés sur 52 coulées d'essai, que l'évolution de la solidification dans la lingotière est linéaire et qu'elle ne prend une allure parabolique que plus tard. On a pu établir et expliquer trois allures différentes de courbes  $c-t$  construites d'après la formule  $s = c \cdot \sqrt{t}$ . L'interprétation systématique des résultats obtenus sur les coulées a indiqué une forte influence de la température de surchauffe et de la forme de la section de la barre. La vitesse de coulée et l'aire de la section n'ont qu'une faible importance. On a ensuite étudié l'influence de la température de surchauffe, de la

vitesse de coulée et de l'aire de la section sur la vitesse de solidification en lingotière. En raison d'une conductibilité thermique à peu près égale au-dessus de 1000 °C dans des conditions comparables, il n'a pas été possible de déceler une influence de la composition de l'acier.

Dans la pratique on peut déterminer rapidement, au moyen de la formule  $s = c \cdot \sqrt{t}$ , les durées de solidification et la profondeur du cratère liquide dans le domaine des températures situé à 20–60 °C au-dessus du liquidus, convenant à la coulée continue de l'acier et pour des vitesses de coulée moyennes. On prend des valeurs de 26,5 et 29 mm. mn<sup>-½</sup> pour les barres à section ronde et de 25 à 27 mm. mn<sup>-½</sup> pour celles à section carrée.

## Literaturverzeichnis

1. Krainer, H., und B. Tarmann, Stahl u. Eisen 69 (1949), S. 813–819.
2. Speith, K. G., und A. Bungeroth, Stahl u. Eisen 72 (1952), S. 869–885.
3. Klein, H., Gießerei techn. wiss. Beih., Heft 10, 1953, S. 441–454.
4. Kosmider, H., H. Neuhaus und A. Weyel, Stahl u. Eisen 76 (1956), S. 668–678.
5. Savage, J., und M. D. Ashton, Iron and Steel 29 (1956), S. 229–235.
6. Krainer, H., und B. Tarmann, Jisi 190 (1958), S. 105–111.
7. Tenenbaum, M., C. F. Schrader und L. Mair, Jisi 191 (1959), S. 20–33.
8. Bojtschenko, M. S., V. S. Rutes, D. P. Evteev und B. N. Katomin, Jisi 191 (1959), S. 109–121.
9. Wilz, G., und M. Petitdidier, Rev. Métallurg. 55 (1958), S. 486–494.
10. Lapotyschkin, N. M., M. S. Bojtschenko, A. W. Leites, E. I. Akimova und W. W. Slivanskaja (ZNIICM), Stal, in Deutsch 2 (1962), S. 633–636.
11. Chipman, J., und C. R. Fondersmith, Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Techn. Publ. Nr. 812, S. 7, vgl. Stahl u. Eisen 58 (1938), S. 203.
12. Lewis, D. M., und J. Savage, Met. Rev. 1956 1 (1) S. 65.
13. Speith, K. G., und A. Bungeroth, Rev. univ. Mines 9 Sér. 101 (1958), S. 649–656.
14. Nelson, L. H., Trans. Amer. Soc. Metals 22 (1934), S. 193–226, vgl. Stahl u. Eisen 54 (1934), S. 902–904.
15. Czickel, J., Freiburger Forschungsh., Reihe B, Hüttenw. 1953, Nr. 3.
16. Bojtschenko, M. S., Das Stranggießen von Stahl, Moskau 1957.
17. Tarmann, B., und W. Poppmeier, Radex-Rdsch. 1964, S. 357–366.
18. Metals Handbook 1948, S. 314.

---

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten  
Verantwortlicher Schriftleiter: Direktor Dipl.-Ing. Karl Leitner, Radenthein, Kärnten  
Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt

# R A D E X

## R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM APRIL 1966

### INHALT

	Seite
Chemische Zusammensetzung und Gefügebau der Rennluppen eines technischen Rennofens in Abhängigkeit von der Ofenführung II. <i>Von H. Knüppel, Sulzbach, S. Gh. Khan Vardag, Maxhütte-Haidhof und K. L. Weiner, München</i> . . . . .	63
Über Quer- und Längsrisse in Walzblöcken aus basischen Siemens-Martin-Stählen <i>Von A. Schöberl und E. Pink, Kapfenberg</i> . . . . .	96
Die Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit basischer Steine mittels Luftabschreckung bei verschiedenen Temperaturen <i>Von A. Starzacher, Radenthein</i> . . . . .	109
Photometrische Bestimmung von Aluminiumoxid, Eisenoxid und Titanoxid in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen <i>Von F. Budan, Donawitz</i> . . . . .	129

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.



DK 669.181.2.011 : 669.141.12.017 : 669.181.8.017

## Chemische Zusammensetzung und Gefügeaufbau der Rennluppen eines technischen Rennofens in Abhängigkeit von der Ofenführung\*) II.

Von H. Knüppel, Sulzbach, S. Gh. Khan Vardag, Maxhütte-Haidhof, K. L. Weiner, München

(Metallkundlich-metallographische Untersuchungen an Rennluppen; Abdrucke; Gefügeanalyse; Mikrohärtigkeit; Mikroisolierung und röntgenographische Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse; Luppengefüge und Temperatur; Netzwerkgrößen; Luppengefüge und Abkühlung; grobe und Hohluppen; Proben aus Vorwärm- und Reduktionszone; Metallurgie des Krupp-Rennverfahrens auf Grund vorliegender Beobachtungen.)

(Metallurgical-metallographical investigations of puddled irons; prints; structural analysis; microhardness; micro insulation and X-ray determination of non-metallic inclusions; structure of the puddled iron and temperature; grain sizes of the network-type structure; structure of the puddled iron and cooling; coarse and hollow puddled irons; samples taken from the preheating- and reduction zone; metallurgy of the Krupp-Renn process based on present observations.)

(Etude métallographique de loupes renn; empreintes; analyse de structure; microdureté; séparation microscopique et analyse aux rayons X des inclusions non métalliques; structure des loupes et température; grosseur des grains du réseau; structure des loupes et refroidissement; loupes grossières ou creuses; éprouvettes des zones de préchauffage et de réduction; discussion de la métallurgie du procédé Krupp-Renn d'après les observations ci-dessus.)

### 5. Chemische Untersuchungen

Die chemischen Analysen von Luppen und Magnetkonzentrat der Hauptversuchsreihe wurden im chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt des Werkes Dortmund der DHHU ausgeführt. Die Analyseergebnisse sind in den Tabellen 13, 14 und 15 enthalten. Die Untersuchung erstreckte sich auf sämtliche Proben der Versuchsreihen mit überhitztem und unterkühltem Ofengang (4.2.2. und 4.2.3.), während von der Versuchsreihe mit normalem Ofengang nur je eine Luppen- und MK-Probe (N 5) untersucht wurde.

Während die Werte aus den Luppenanalysen im Rahmen der üblichen Analysengenauigkeit richtig sein dürften, sind bei den Analysen des Magnetkonzentrats Abweichungen von der tatsächlichen Metallanalyse zu erwarten. Die Ursache hierfür bilden Verwachsungen der einzelnen Körner des Magnetkonzentrats mit der Schlacke, die zu einer Erniedrigung des Fe-Gehaltes und einer Erhöhung des Si-Gehaltes führen (vgl. Tab. 7, Teil I). Neben den Schlacken-MK-Verwachsungen enthält das Magnetkonzentrat aus der Probenaufbereitung immer eine gewisse Menge eines feinkörnigen Pulvers aus Schlacke und unverbrauchtem Reduktionskohlenstoff. Das — nicht abgetrennte — Kohlenstoffpulver führt zu den hohen Kohlenstoffgehalten mancher MK-Proben (z. B. H 5 und N 5 in Tabelle 15). Die Gefügeuntersuchung zeigt, daß dem analytisch ermittelten hohen Kohlenstoffgehalt keine entsprechende Gefügeausbildung entspricht.

Die analytisch ermittelten P- und S-Gehalte des Magnetkonzentrats dürften durch die beschriebenen Umstände nur untergeordnet beeinflusst werden. Der Vollständigkeit halber sind die Analysen des Magnetkonzentrats auf die gleiche Weise ausgewertet und

dargestellt worden, wie diejenigen der Luppen, obwohl ihr Aussagewert denjenigen der Luppenanalysen nicht erreicht.

Tabelle 13

Chemische Analysen der Luppen (Hauptversuche)

	C	P	S	Fe	Mn	N <sub>2</sub>
N <sub>4</sub>	0,77	1,49	0,63	96,16	—	—
N <sub>4</sub> A	0,77	1,52	0,66	94,75	—	—
N <sub>5</sub>	0,74	1,34	0,49	96,57	0,14	0,009
N <sub>5</sub> A	0,78	1,42	0,67	96,16	—	—
H <sub>1</sub>	0,50	1,38	0,89	95,14	—	—
H <sub>2</sub>	0,44	1,41	0,62	95,76	—	—
H <sub>3</sub>	0,72	1,39	0,64	89,90	—	—
H <sub>4</sub>	0,62	1,55	0,70	95,38	—	—
H <sub>5</sub>	0,68	1,57	0,78	92,43	0,17	0,009
H <sub>5</sub> A	0,62	1,44	0,74	93,74	—	—
H <sub>6</sub>	0,65	1,47	0,63	95,56	—	—
H <sub>7</sub>	1,28	1,20	0,70	76,40	—	—
K <sub>1</sub>	0,68	1,31	0,75	94,73	—	—
K <sub>2</sub>	0,53	1,20	0,44	97,37	—	—
K <sub>3</sub>	0,30	1,32	0,47	96,67	—	—
K <sub>4</sub>	0,17	1,12	0,42	97,37	—	—
K <sub>5</sub>	0,19	1,08	0,36	94,47	—	—
K <sub>5</sub> A	0,24	1,14	0,45	93,94	—	—
K <sub>6</sub>	0,36	1,29	0,58	94,04	—	—
K <sub>7</sub>	0,54	1,46	0,64	95,15	—	—
K <sub>8</sub>	0,54	1,62	0,68	94,65	—	—

### Grobe Luppen

K <sub>3</sub>	0,47	0,79	0,37	96,55	—	—
K <sub>5</sub>	0,45	0,75	0,28	98,48	0,09	—

\*) Teil I erschienen im Heft 1/1966, Seite 3—23.

Tabelle 14

Chemische Analysen der Luppen-Siebfraktionen (Hauptversuche)

	C	P	S	Fe
N <sub>4</sub>	0,77	1,49	0,63	96,16
N <sub>4</sub> Sf <sub>1</sub> < 9 mm	0,83	1,35	0,58	86,08
N <sub>4</sub> Sf <sub>2</sub> 0,9 — 4 mm	0,79	1,54	0,60	95,55
N <sub>4</sub> Sf <sub>3</sub> 4 — 7 mm	0,72	1,30	0,42	97,17
N <sub>4</sub> Sf <sub>4</sub> > 7 mm	0,70	1,24	0,44	96,16
N <sub>4</sub> A	0,77	1,52	0,66	94,75
N <sub>4</sub> A Sf <sub>1</sub> < 0,9 mm	0,85	1,26	0,55	88,70
N <sub>4</sub> A Sf <sub>2</sub> 0,9 — 4 mm	0,81	1,37	0,64	95,96
N <sub>4</sub> A Sf <sub>3</sub> 4 — 7 mm	0,77	1,45	0,62	95,36
N <sub>4</sub> A Sf <sub>4</sub> > 7 mm	0,76	1,40	0,76	94,55
H <sub>4</sub>	0,62	1,55	0,70	95,38
H <sub>4</sub> Sf <sub>1</sub> < 0,9 mm	1,06	1,28	0,65	80,24
H <sub>4</sub> Sf <sub>2</sub> 0,9 — 4 mm	0,70	1,57	0,85	93,84
H <sub>4</sub> Sf <sub>3</sub> 4 — 7 mm	0,62	1,53	0,76	92,44
H <sub>4</sub> Sf <sub>4</sub> > 7 mm	0,57	1,36	0,62	96,16

Rennofen-Ansätze	0,82	0,43	0,14	96,85
Eisenschwamm	0,25	1,17	0,57	72,19

Tabelle 15

Chemische Analyse des Magnetkonzentrates (Hauptversuche)

	C	P	S	Fe	Mn	N <sub>2</sub>
H <sub>1</sub>	1,40	1,05	0,77	59,85		
H <sub>2</sub>	0,60	1,32	0,86	82,60		
H <sub>3</sub>	0,81	1,35	0,85	84,12		
H <sub>4</sub>	1,06	1,32	0,82	84,32		
H <sub>5</sub>	2,77	1,21	0,75	76,16	0,21	
H <sub>5</sub> A	1,90	1,13	0,70	75,02		
H <sub>6</sub>	0,85	1,25	0,78	80,78		
H <sub>7</sub>	0,80	1,32	0,82	89,38		
K <sub>1</sub>	1,30	1,06	0,70	69,66		
K <sub>2</sub>	0,78	1,25	0,80	87,36		
K <sub>3</sub>	0,72	1,18	0,76	78,86		
K <sub>4</sub>	0,36	1,01	0,63	71,38		
K <sub>5</sub>	0,50	0,97	0,55	69,75	0,18	
K <sub>5</sub> A	0,62	0,99	0,56	66,42		
K <sub>6</sub>	0,65	1,16	0,62	73,60		
K <sub>7</sub>	0,90	1,38	0,91	86,54		
K <sub>8</sub>	1,00	1,25	0,74	72,90		
N <sub>5</sub>	2,30	1,20	0,72	87,49	0,15	0,009

5.1. Analysen der Proben zu 4.2.1. (normaler Ofengang).

Aus den Ergebnissen der Vorversuche (4.1.) und der Versuche der Hauptreihe (Tab. 6, Teil I u. 13 bis

15) geht hervor, daß bei normaler Temperatur der Luppzone (1240 bis 1260 °C) die chemische Zusammensetzung der Luppen und des Magnetkonzentrates — je nach dem Angebot an Begleitelementen des Eisens im Möller — innerhalb eines gewissen Bereiches schwankt:

Luppen:

Fe	C	P	S
96,5—97,7	0,38—0,77	1,49—0,94	0,34—0,75

[<sup>0</sup>/o]

Magnetkonzentrat:

Fe	C	P	S
59,8—85,8	0,98—2,25	1,06—0,92	0,49—1,3

[<sup>0</sup>/o]

Der Kohlenstoffgehalt der Luppen liegt meist zwischen 0,5 und 0,8 <sup>0</sup>/o, nur in einem Falle (Probe 5 in Tabelle 6) lag er darunter. Auffallend niedrige Kohlenstoffgehalte fallen häufig mit hohen Phosphor- und Schwefelgehalten zusammen und umgekehrt. Hohe S-Gehalte für Luppen (0,75 <sup>0</sup>/o) und Magnet-

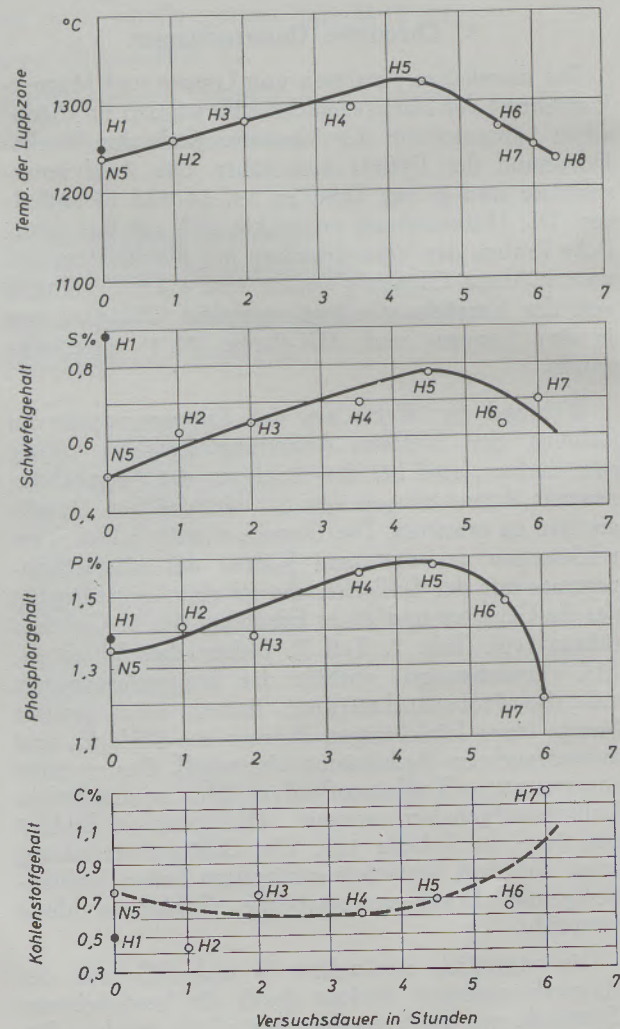


Abb. 16

S-, P- und C-Gehalte der Rennluppen als Funktion der Ofentemperatur und der Versuchsdauer. Versuch 4, 2, 2, überhitzter Ofengang

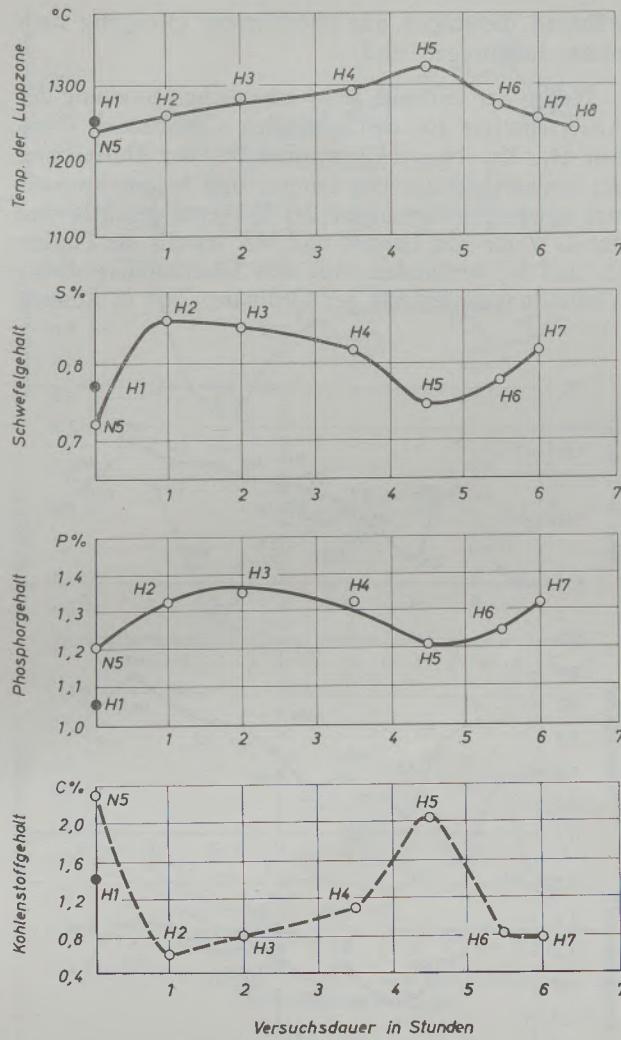


Abb. 17

S-, P- und C-Gehalte des Magnetkonzentrates als Funktion der Ofentemperatur und der Versuchsdauer. Versuch 4, 2, 2, überhitzter Ofengang

konzentrat (1,30 %) wurden beim Vorversuch 5 beobachtet (Kiesabbrände mit 3,1 % S zu 20 % im Möller).

5.2. Analysen der Proben zu 4.2.2. (überhitzter Ofengang).

Um Änderungen der chemischen Zusammensetzung als Funktion der Ofentemperatur und der Versuchsdauer verfolgen zu können, wurde in Abb. 16 die Luppzonentemperatur gegen die S-, P- und C-Gehalte der Luppen aufgetragen. Schwefel- und Phosphorgehalte folgen dem Temperaturverlauf während des T-Anstiegs deutlicher als im Bereich sinkender Ofentemperaturen. Auffällig ist der steile Abfall des P-Gehaltes nach Überschreiten der Maximaltemperatur in der Luppzone.

Hingegen zeigt der Kohlenstoffgehalt keinen deutlichen Temperaturgang. Mit steigender Temperatur scheinen die Analysenwerte abzunehmen,

um nach Überschreiten der Maximaltemperatur wieder anzusteigen.

In Abb. 17 sind in gleicher Weise die S-, P- und C-Gehalte des Magnetkonzentrates aufgetragen. Die Maximaltemperatur fällt hier mit einem Minimum an Schwefel und Phosphor, jedoch mit einem Maximum des C-Gehaltes zusammen. Die C-Gehalte des Magnetkonzentrates zeigen einen den S- und P-Gehalten deutlich entgegenlaufenden Temperaturgang.

5.3. Analysen der Proben zu 4.2.3. (unterkühlter Ofengang).

Die analytisch ermittelten S-, P- und C-Gehalte der Luppen und des Magnetkonzentrates dieses Betriebsversuchs sind in Abb. 18 (Luppen) und Abb. 19 (MK) dargestellt.

Die S- und P-Gehalte der Luppen (Abb. 18) folgen auch hier deutlich der Temperatur und erreichen ihr Minimum gemeinsam zur Zeit der niedrigsten Ofentemperatur (Probe K 5 bei 1140 °C). Dagegen erreicht

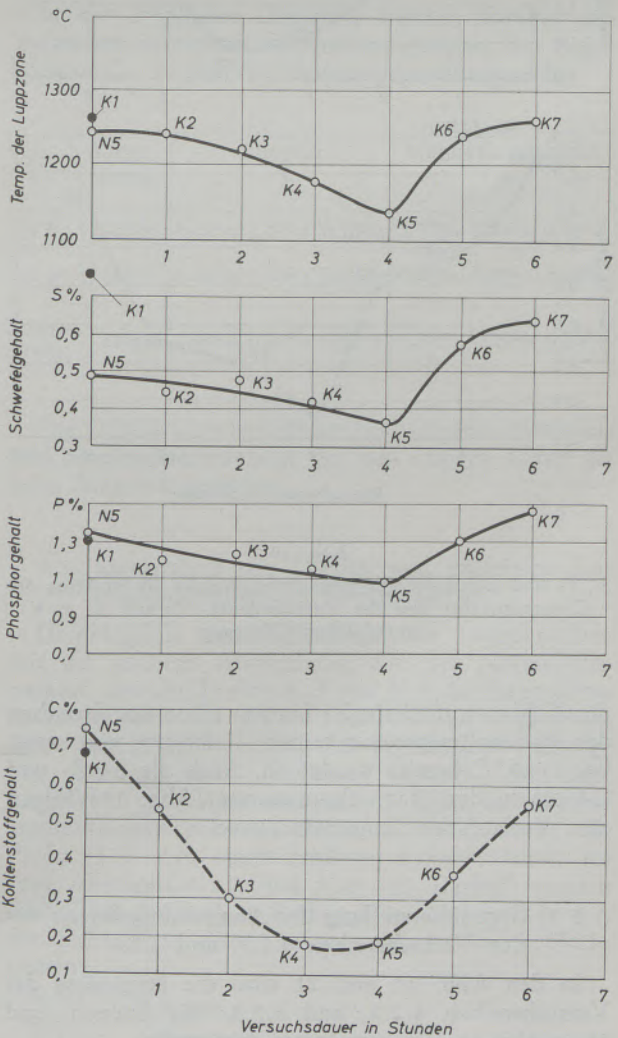


Abb. 18

S-, P- und C-Gehalte der Rennluppen als Funktion der Ofentemperatur und der Versuchsdauer. Versuch 4, 2, 3, unterkühlter Ofengang

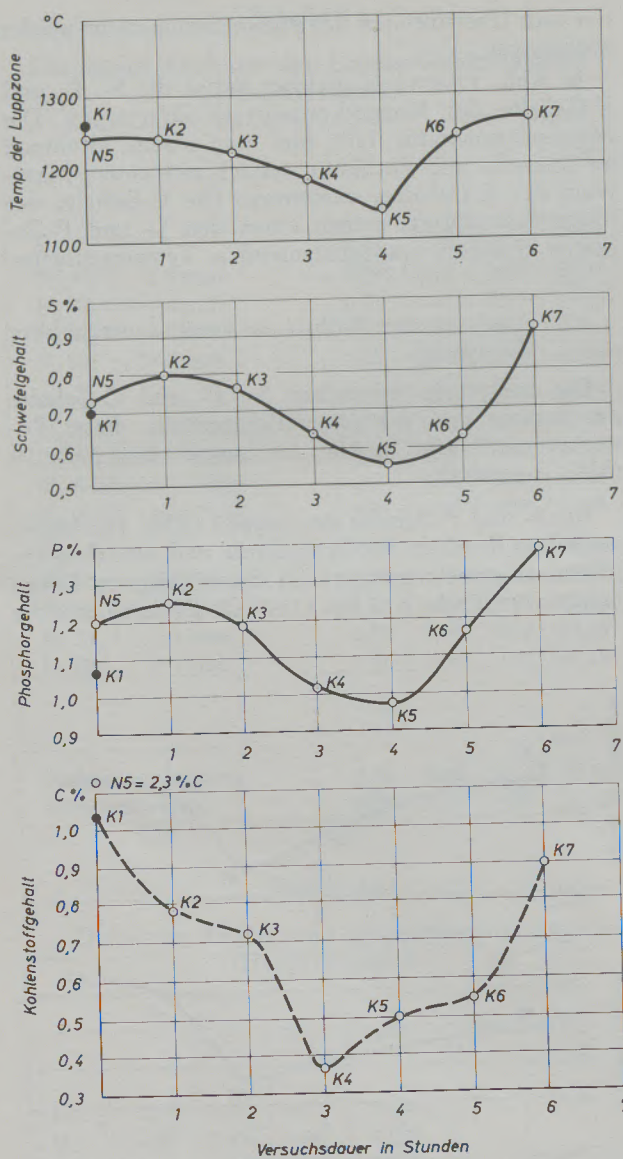


Abb. 19

S-, P- und C-Gehalte des Magnetkonzentrates als Funktion der Ofentemperatur und der Versuchsdauer. Versuch 4, 2, 3, unterkühlter Ofengang

der Kohlenstoffgehalt der Luppen schon vor Erreichen der Minimaltemperatur seinen Tiefstwert und steigt bei 1140 °C bereits wieder an. Auch die S-, P- und C-Gehalte des Magnetkonzentrats (Abb. 19) folgen dem Verlauf der Temperaturkurve.

5.4. Gegenüberstellung der Analysenergebnisse aus den Versuchsreihen 4.2.2. und 4.2.3.

In den Abb. 20 und 21 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen 4.2.2. und 4.2.3. für Luppen und Magnetkonzentrat gemeinsam dargestellt.

Ausgehend vom Normalzustand des Rennofens (Zeit 0 in der Mitte der Diagramme) verlaufen die Versuche mit unterkühltem Ofengang nach links,

während diejenigen mit überhitztem Ofengang nach rechts aufgetragen sind.

Wegen der teilweise recht erheblichen Streuung der Analysenwerte für den normalen Ofenbetrieb (Proben H<sub>1</sub>, K<sub>1</sub>, N<sub>5A</sub>, N<sub>5</sub>) wurden bei der Darstellung der Schwefelgehalte von Luppen und Magnetkonzentrat sowie bei derjenigen der P-Werte des MK und der C-Werte von Luppen und MK jeweils die Punkte H<sub>2</sub> und K<sub>2</sub> verbunden. Aus den Schnittstellen dieser Verbindungslinien mit der Ordinate (Zeit 0) können

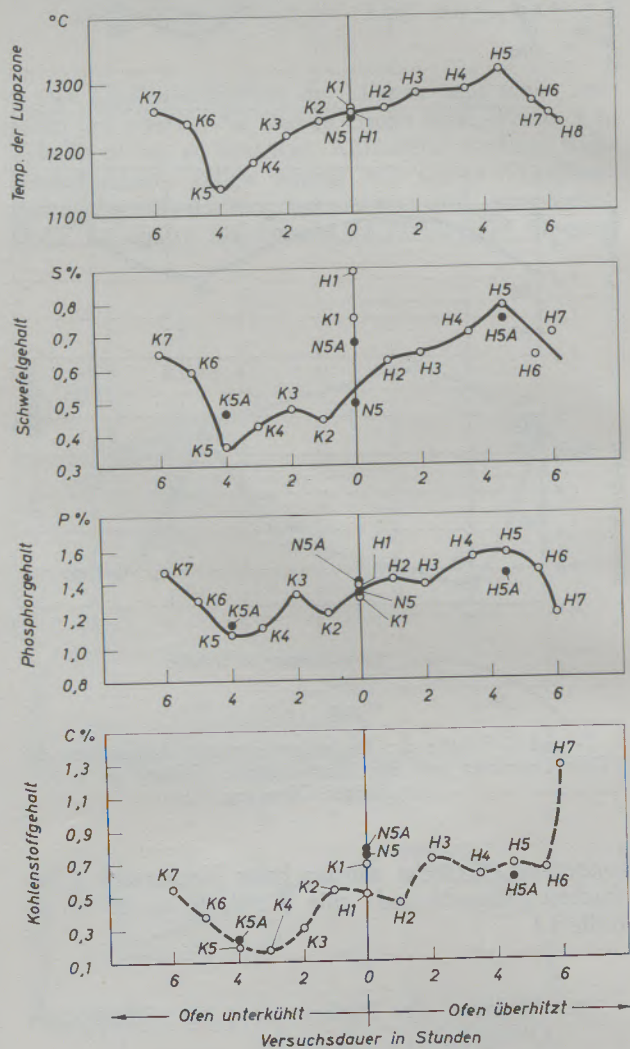


Abb. 20

S-, P- und C-Gehalte der Rennluppen aus den Versuchen 4, 2, 2 — überhitzter — und 4, 2, 3 — unterkühlter Ofengang — als Funktion von Versuchsdauer und Ofentemperatur

den Diagrammen für den normalen Ofenbetrieb (1250 °C) die folgenden C-, P- und S-Gehalte entnommen werden:

	C	P	S
Luppen:	0,50 ‰	1,33 ‰	0,53 ‰
Magnetkonzentrat:	0,70 ‰	1,28 ‰	0,84 ‰

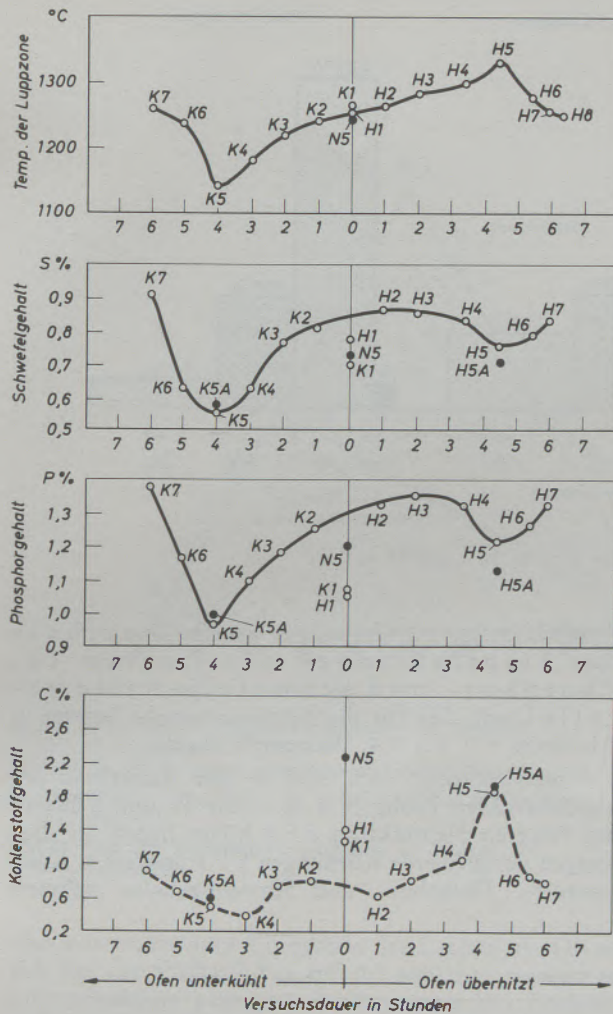


Abb. 21

S-, P- und C-Gehalte des Magnetkonzentrates aus den Versuchen 4, 2, 2 — überhitzter — und 4, 2, 3 — unterkühlter Ofengang — als Funktion von Versuchsdauer und Temperatur

Diese Werte stimmen gut mit dem Mittel der Betriebsanalysen der Rennanlage Salzgitter-Watenstedt bei normalem Ofengang überein.

Die Zusammenstellung der Luppenanalysen (Abb. 20) zeigt den — zur Temperaturkurve parallelen — Verlauf der S-, P- und des linken Astes der C-Kurve. Der rechte Ast der C-Kurve (bei überhitztem Ofengang) scheint gegenüber der S- und P-Kurve spiegelbildlich zu verlaufen.

Aus der Zusammenstellung der Magnetkonzentratanalysen (Abb. 21) wird der — zur Temperaturkurve parallele — Verlauf des linken Astes der S-, P- und C-Kurven deutlich, während der rechte Ast der S- und P-Kurven (bei überhitztem Ofengang) ein — dieser Regel widersprechendes Verhalten aufweist.

Extrem hohe Kohlenstoffgehalte scheinen stets mit niedrigen Analysenwerten für P und S zusammenzufallen (H 7 in Abb. 20, H 5 und H 5 A in Abb. 21) und umgekehrt (H 5 und H 5 A in Abb. 20).

Besonders auffällig ist die Beobachtung, daß die Kurven der Schwefel-

und Phosphorgehalte bei Luppen und Magnetkonzentrat stets parallel verlaufen.

In die Diagramme Abb. 20 und 21 wurden zusätzlich zu den Analysen der normal abgekühlten Proben Analysenwerte des abgeschreckten Ofenaustrags (schwarze Punkte) aufgenommen.

S-, P- und C-Gehalte der abgeschreckten Proben liegen i. A. etwas unter den vergleichbaren Werten langsam abgekühlter Proben. Die Unterschiede sind unerheblich, doch weisen sie auf Diffusionsvorgänge Metall — Schlacke bei langsamer Abkühlung hin, die durch das Abschrecken unterbunden werden.

Von Interesse sind weiterhin die — durch Veränderung der Ofentemperatur erzielbaren — Unterschiede des Gehaltes an Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor in Luppen und Magnetkonzentrat, soweit die Schlacken-Zusammensetzung und -Viskosität ein solches Arbeiten gestatten.

In der folgenden Übersicht wurden die bei den Versuchen erreichten Extremtemperaturen den zugehörigen C-, P- und S-Gehalten gegenübergestellt.

Probe	Ofen-temp.	Luppen			Magnetkonzentrat		
		C	P	S	C	P	S
H 5	1320 °C	0,68%	1,57%	0,78%	2,77%	1,21%	0,75%
K 5	1140 °C	0,19%	1,08%	0,36%	0,50%	0,97%	0,55%
Differenz	180 °C	0,49%	0,49%	0,42%	2,27%	0,24%	0,20%
					(?)	(?)	(?)

Die Differenz zwischen den beobachteten Maximal- und Minimalwerten liegt bei den Luppen höher als beim Magnetkonzentrat.

### 5.5. Siebanalyse der Luppen und chemische Zusammensetzung der Siebfractionen.

Ursprünglich war beabsichtigt, die Luppenproben mit der größten Abweichung von der Normaltemperatur, also die Proben K 5 und H 5 der Siebanalyse zu unterziehen und mit der Probe N 5 zu vergleichen. Doch zeigten die Versuche, daß die Probe K 5 infolge des Austrags von „Roheisen“ durch die zähe Schlacke (vgl. Abschnitt 4.2.3.) nicht in einzelne Siebfractionen getrennt werden konnte. Auch die Probe H 5 wies einen größeren Roheisenanteil auf (vgl. Abschnitt 4.2.2. und Abb. 12). Deshalb wurden schließlich die Luppen-Proben H 4, N 4 und N 4 A der Siebanalyse unterworfen, wobei die Siebfractionen:

- SF 1 < 0,9 mm,
- SF 2 0,9—4 mm,
- SF 3 4—7 mm,
- SF 4 > 7 mm

durch einen vorhandenen Siebsatz bestimmt waren.

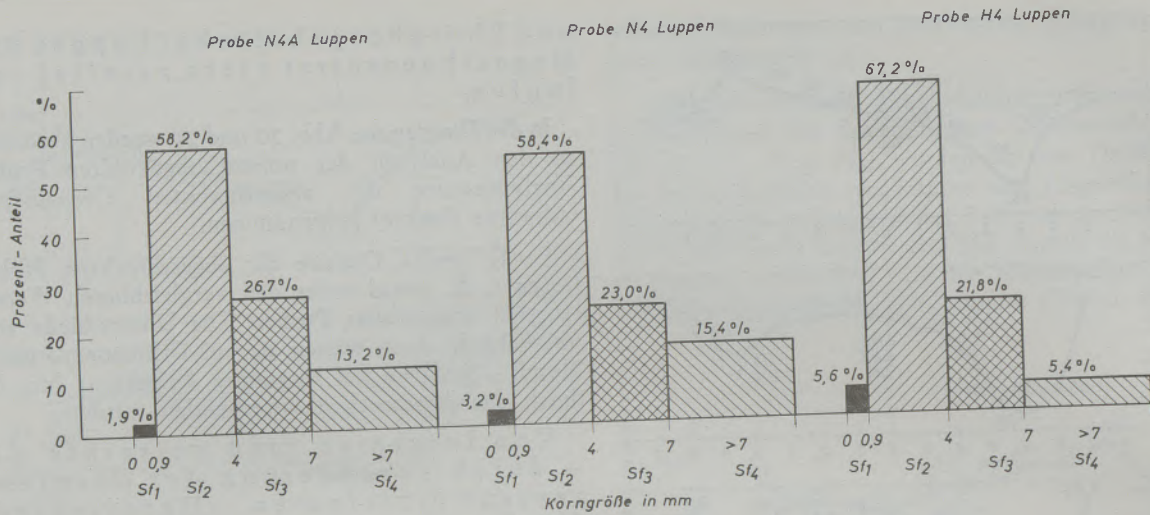


Abb. 22

Siebenanalysen der Luppenproben N 4 A, N 4 und H 4

In Abb. 22 sind die Ergebnisse dieser Siebanalysen dargestellt. Die gewonnenen Kornfraktionen wurden der chemischen Analyse zugeführt, die Analysenergebnisse sind in Tabelle 14 und Abb. 23 enthalten.

In sämtlichen Proben dominiert die Kornklasse S F 2 (0,9—4 mm). Es folgt die Fraktion S F 3 (4—7 mm). Auffällig ist der hohe Anteil der Fraktion S F 2 (67,2 %) der Probe mit überhitztem Ofengang (H 4), welcher die vergleichbaren Werte der Proben N 4 und N 4 A um 9,0% übersteigt. Wie Abb. 23

deutlich zeigt, verlaufen auch innerhalb der Siebfraktionen die Kurven für Phosphor- und Schwefelgehalte parallel, wie dies für die Betriebsversuche bereits in Abschnitt 5.2. bis 5.4. dargestellt wurde.

Weiterhin zeigt sich, daß — mit Ausnahme der abgeschreckten Probe N 4 A — die P- und S-Werte der feineren Siebfraktion S F 2 höher liegen als diejenigen der gröberen Körnungen S F 3 und S F 4. Kohlenstoff-, Phosphor- und Schwefelgehalte nehmen

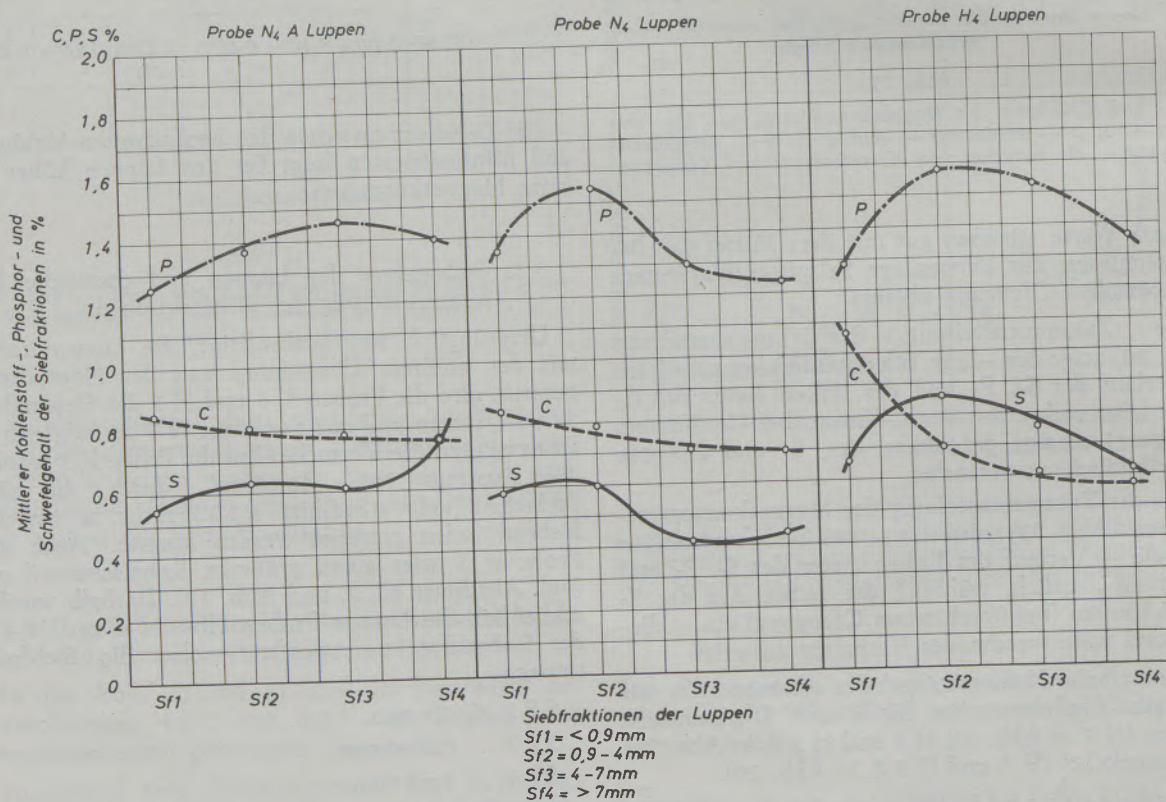


Abb. 23

Chemische Analysen der Siebfraktionen aus den Luppenproben N 4 A, N 4 und H 4

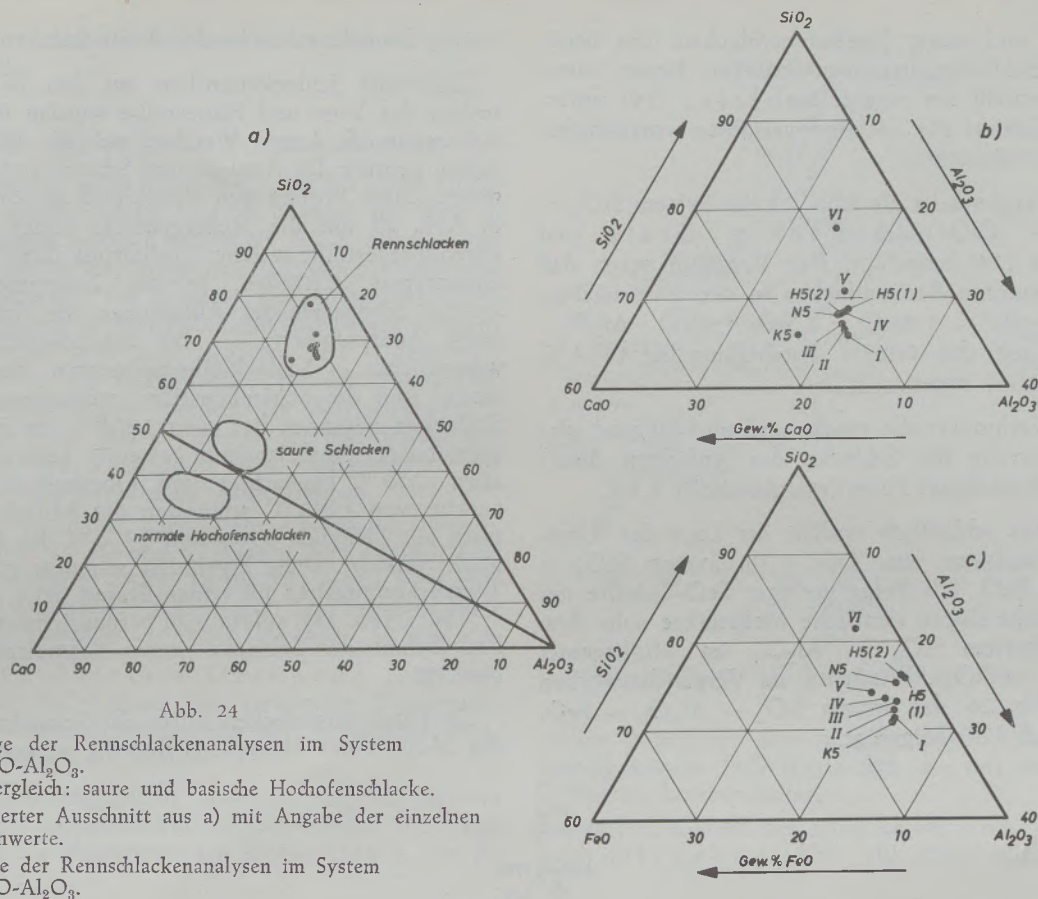


Abb. 24

- a) Die Lage der Rennschlackenanalysen im System  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Zum Vergleich: saure und basische Hochofenschlacke.
- b) Vergrößerter Ausschnitt aus a) mit Angabe der einzelnen Analysenwerte.
- c) Die Lage der Rennschlackenanalysen im System  $\text{SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ .

also mit wachsender Korngröße der Luppen ab. Ob es sich bei der Probe S F 1 (< 0,9 mm) um eine echte Luppenfraktion oder um Fehlkorn aus der Probenaufbereitung (Magnetkonzentrat und Luppenbruchstücke) handelt, ist nicht zu entscheiden.

### 6. Untersuchungen an der Rennschlacke

Hüttenschlacken werden üblicherweise nach ihrer chemischen Zusammensetzung und als deren Folge durch ihren Schmelzpunkt, ihr Schmelzverhalten und ihre Zähigkeit charakterisiert.

In Tabelle 7 sind die chemischen Analysen der Rennschlacken aus Vor- und Hauptversuchen zusammengefaßt. Die untersuchten Rennschlacken gehören mit

- 51 bis 66 %  $\text{SiO}_2$ ,
- 12 bis 17,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- 9 bis 10 %  $\text{CaO}$ ,
- 4,2 bis 5,5 %  $\text{MgO}$ ,

und 1,4 bis 3,9 % Fe zu den ultrasauren Hüttenschlacken.

6.1. Lage der untersuchten Rennschlacken in den Dreistoffsystemen  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  und  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ .

Die ermittelten Analysenwerte wurden in Tab. 16 auf [0/o]  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} = 100$  bzw. [0/o]  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = 100$  umgerechnet.

Tabelle 16

Analysenwerte der Rennschlacken auf 100 % umgerechnet

Vorversuche

Proben	Schlacken-System			Schlacken-System		
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$
1	65,8	21,8	12,4	71,2	23,6	5,2
2	66,5	21,2	12,3	72,2	23,1	4,7
3	67,2	20,6	12,2	73,2	22,8	4,0
4	68,5	20,2	11,3	73,4	21,6	5,0
5	70,8	19,0	10,2	74,2	20,0	5,8
6	77,8	14,8	7,4	81,4	14,8	3,8

Hauptversuche

$\text{H}_5(1)$	68,6	20,3	11,1	75,8	22,4	1,8
$\text{N}_5$	68,1	19,7	12,2	75,2	21,8	3,0
$\text{H}_5(2)$	68,2	19,9	11,9	76,1	22,0	1,9
$\text{K}_5$	65,8	17,0	12,3	71,0	23,6	5,4

Die Abb. 24a und Abb. 24b zeigen die Lage der Rennschlackenanalysen im System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Abb. 24a enthält zum Vergleich die Bereiche

normaler und saurer Hochofenschlacken. Die beobachteten Schlackenzusammensetzungen liegen sämtliche innerhalb des von J. Schleier (18) untersuchten Gebiets für das Rennverfahren vorteilhafter Schlackenviskosität.

Zum Vergleich ist als Abb. 25 das System  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  nach Rankin, Greig und Wright (29) beigefügt. Der Vergleich zeigt, daß die untersuchten Rennschlacken in den Phasengebieten Tridymit -  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  um das ternäre Eutektikum bei  $1359^\circ\text{C}$  (Punkt 22  $\swarrow$ ) liegen.

Doch verhindert die rasche und überwiegend gläserne Erstarrung der Schlacke das Auftreten dieser Phase in kristalliner Form (vgl. Abschnitt 4.1.).

Abb. 24c schließlich enthält die Lage der Rennschlackenanalysen aus Tab. 7 im System  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ . Als Folge geringer FeO-Gehalte der Rennschlacke liegen sämtliche Meßpunkte nahe dem Zweistoffsystem  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  im Mullitgebiet ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Wiederum zu Vergleichszwecken ist als Abb. 26 das System  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ , zitiert nach (29) beigefügt.

## 6.2. Schmelzverhalten der Rennschlacken.

Zahlreiche Schlackenproben aus den Betriebsversuchen der Vor- und Hauptreihe wurden im Erhitzmikroskop (E. Leitz, Wetzlar) auf ihr Schmelzverhalten geprüft. Da Analyse und Schmelzverhalten der untersuchten Proben sich weitgehend ähneln, werden in Abb. 27 nur die Meßergebnisse dreier Versuche gegenübergestellt, welche hinsichtlich ihrer Analysen Grenztypen darstellen. In die Zusammenstellung wurden photographische Aufnahmen des Schmelzverlaufs, Analysenwerte — für das Schmelzverhalten wesentlicher — Schlackenkomponenten, der Silikatmodul und die Schlackenziffer aufgenommen. Die Schlacken beginnen bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  zu erweichen, während der Schmelzbeginn bei einer Temperatur von etwa  $1200^\circ\text{C}$  beobachtet wird. Oberhalb einer Temperatur von  $1250^\circ\text{C}$  schmelzen die Schlackenproben rasch ab. Zwischen  $1300$  und  $1370^\circ\text{C}$  ist der Fließpunkt erreicht. Diese Ergebnisse stimmen gut zu den Temperaturangaben im reinen System  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (Abb. 25), sofern man berücksichtigt, daß der FeO-Gehalt der Schlacke deren Schmelzpunkt erniedrigt.

Zu Vergleichszwecken wurde das Schmelzverhalten des Möllers der Hauptversuchsreihe untersucht und

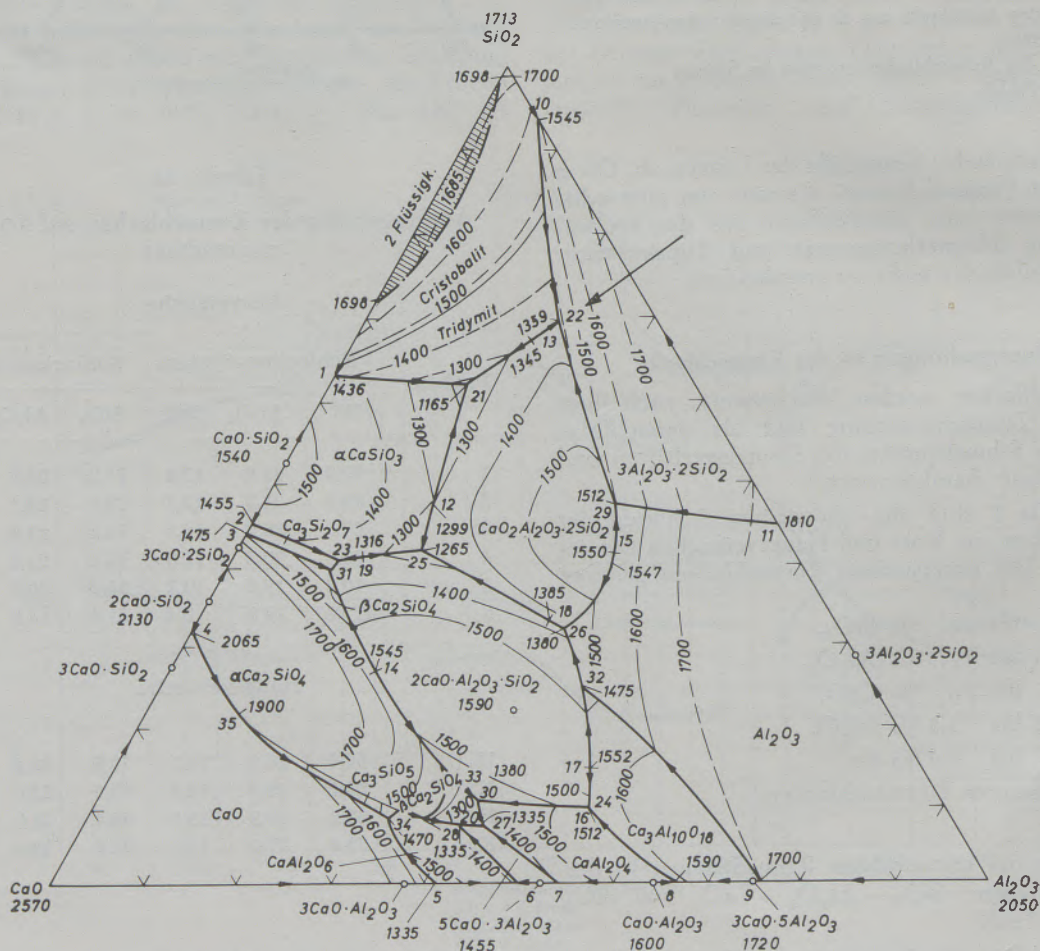


Abb. 25

Das System  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  nach Rankin, Greig und Wright, zitiert nach (29)



in Abb. 27 dem Schlackenschmelzverhalten gegenübergestellt.

6.3. FeO- und C-Gehalte der Rennschlacken.

Beim Betrieb eines Rennofens wird für einen Überschuss an Reduktionskohlenstoff gesorgt, um stets in ausreichendem Maße Kohlenstoff zur Reduktion des oberflächlich in der Luppzone gebildeten Eisenoxyduls zu erhalten. Ein geringer Kohlenstoffüberschuss im Ofenaustrag ist deshalb erwünscht. Dieser Kohlenstoffüberschuss geht zum größten Teil — fein vermahlen — in die Endschlacke. In der Renanlage Salzgitter-Watenstedt werden zur Betriebskontrolle regelmäßig FeO- und C-Gehalte der Endschlacke bestimmt. In Tab. 12 wurden diese Analysenwerte für sämtliche Betriebsversuche aufgenommen.

Es lag nun nahe, auch diese Analysenergebnisse, ähnlich den S-, P- und C-Werten von Luppen und Magnetkonzentrat (Abb. 16 bis 19) gegen Versuchsdauer und Temperatur aufzutragen. Das Ergebnis eines derartigen Versuchs enthalten die Abb. 28 und 29.

Bei überhitztem Ofengang (Abb. 28) nimmt der FeO-Gehalt mit steigender Temperatur ab, um — nach Überschreiten des Temperaturmaximums — wieder anzusteigen.

Der Kohlenstoffgehalt dagegen folgt in seinem Verlauf der Temperaturkurve (Ausnahme: H 1). Die Werte für die abgeschreckten Proben (H 4 A, H 5 A)

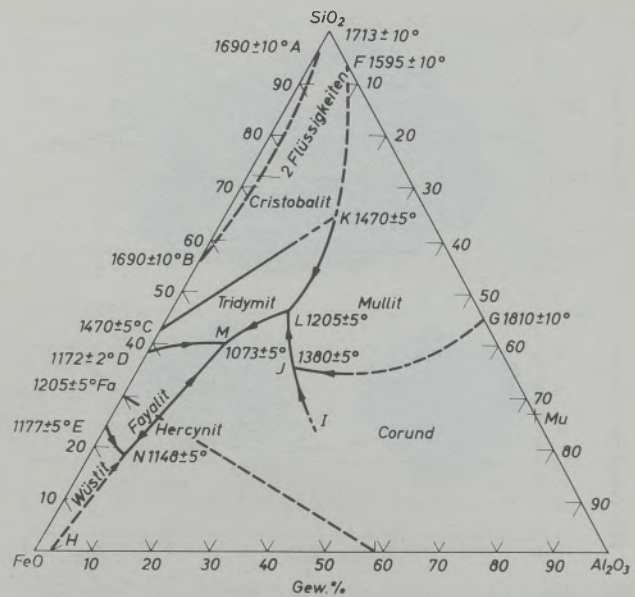


Abb. 26

Das System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO nach Schairer, zitiert nach (29)

weisen gegenüber dem langsam abgekühlten Ofenaustrag höhere FeO-Werte auf, die mit niedrigeren C-Werten korrespondieren.

Der FeO-Gehalt der Schlacke bei unterkühltem Ofengang (Abb. 29) steigt mit fallender

	Erweichungsbereich				Schmelzbereich				Silikatmodul $= \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Schlackenziffer $P = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$
	Keine Änderung	Erweichungsbeginn	Schmelzbeginn	Fließpunkt						
<b>Schlacke I</b>									= 3.02	= 0.22
Temp. °C :	840	1165	1220	1370						
Analyse :	FeO 3.79	SiO <sub>2</sub> 53.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17.7	CaO 10.0						
<b>Schlacke VI</b>									= 5.50	= 0.14
Temp. °C :	600	1010	1210	1335						
Analyse :	FeO 3.12	SiO <sub>2</sub> 66.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.0	CaO 6.8						
<b>Schlacke N5</b>									= 3.44	= 0.21
Temp. °C :	700	950	1200	1300						
Analyse :	FeO 2.08	SiO <sub>2</sub> 52.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15.3	CaO 9.5						
<b>Möller</b>										
Temp. °C :	600	1020	1340	1420						
Zusammensetzung :	Naßkonz. I (25%) + Naßkonz. II (25%) + Barbara (50%)									
	Koks 27% des Erzes									

Abb. 27

Schmelzverhalten der Rennschlacke und des Möllers im Erhitzungsmikroskop

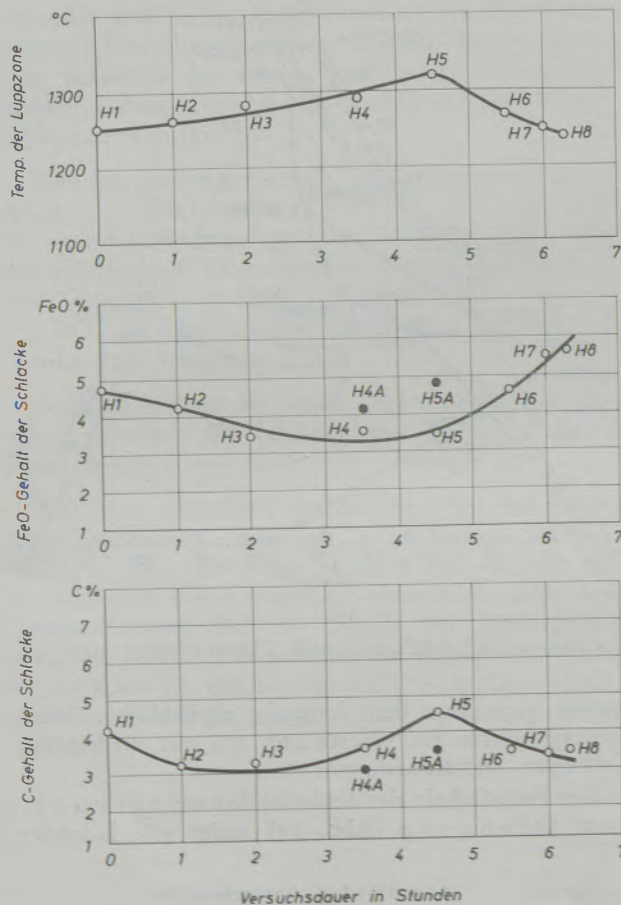


Abb. 28

FeO- und C-Gehalt der Rennschlacke als Funktion der Ofentemperatur und der Versuchsdauer. Versuch 4,2,2, überhitzter Ofengang

Temperatur steil an, durchläuft bei 1180 °C — also noch vor der tiefsten Ofentemperatur — ein Maximum, um dann wieder rasch abzufallen. Der Kohlenstoffgehalt folgt wieder dem Temperaturverlauf.

Der steile Anstieg des FeO-Gehaltes mit sinkender Ofentemperatur dürfte zwei Gründe haben:

1. den Eintritt teilreduzierten Erzes in die Luppzone,
2. die verlängerten Blase- und die verkürzten Heizperioden des Ofens.

Durch diese verlängerten Blaszeiten dürfte der Anteil des — an der Oberfläche der Beschickung — zu FeO oxydierten Eisens diejenige Menge FeO übersteigen, die im gleichen Zeitraum im Innern der Schlackenschmelze reduziert wird. Zusätzlich wird die Reduktion des Eisenoxyduls durch die sinkende Temperatur der Luppzone und die wachsende Schlacken-zähigkeit verlangsamt. Die Kurven für den Eisenoxydulgehalt und den Gehalt an unverbrauchtem Reduktionskohlenstoff verlaufen entgegengesetzt. Hohe Kohlenstoffgehalte entsprechen niedrigen FeO-Gehalten und umgekehrt. Der FeO-Gehalt der Schlacke ist unabhängig von:

1. der Luppzonen-Temperatur,
2. dem Kohlenstoffangebot in der Schlackenschmelze der Luppzone.

Durch Erhöhen der Temperatur und des C-Angebots kann der FeO-Gehalt der Endschlacke gesenkt werden.

### 7.0. Metallkundlich-metallographische Untersuchungen

Nur bei Luppen mit größerem Durchmesser ( $> 10$  mm) ist die Anfertigung von Anschliffen zu metallographischen Untersuchungen ohne Vorbereitung der Proben möglich. Die weit überwiegenden feinen Fraktionen der Luppen und das Magnetkonzentrats müssen vor dem Anschliff eingebettet werden. Gute Ergebnisse wurden durch Einpressen der Proben in Bakelitpulver erzielt, welches bei + 80 °C unter dem Druck einer hydraulischen Presse abbündet. Die so hergestellten Scheiben von 40 mm Durchmesser lassen sich bequem weiterverarbeiten.

Größere Luppen wurden auf der Trennscheibe halbiert und zum Anschleifen in üblicher Weise in Klammern eingespannt. Nach dem Schleifen mit Schmirgelpapier zunehmender Feinheit wurde auf

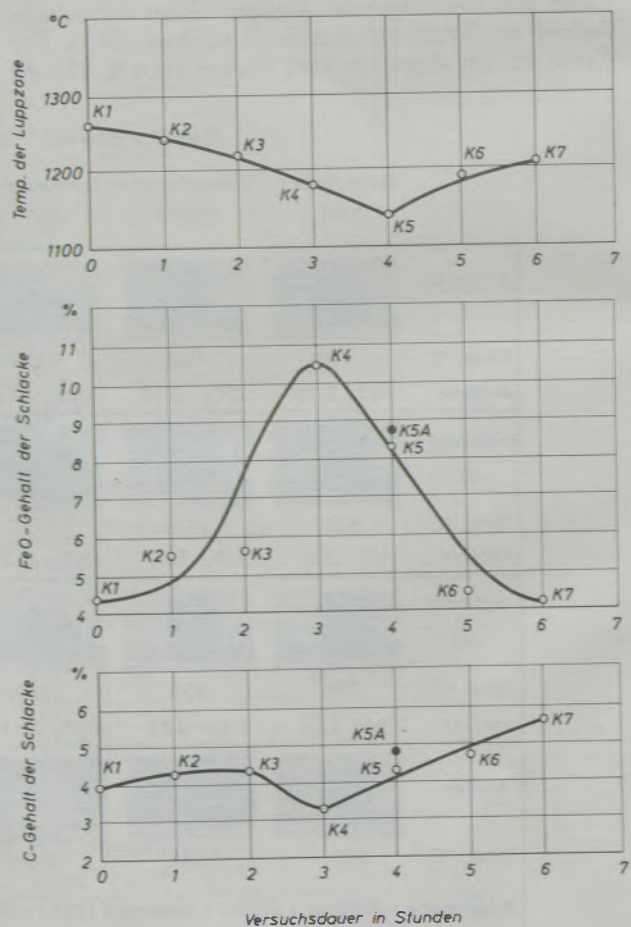


Abb. 29

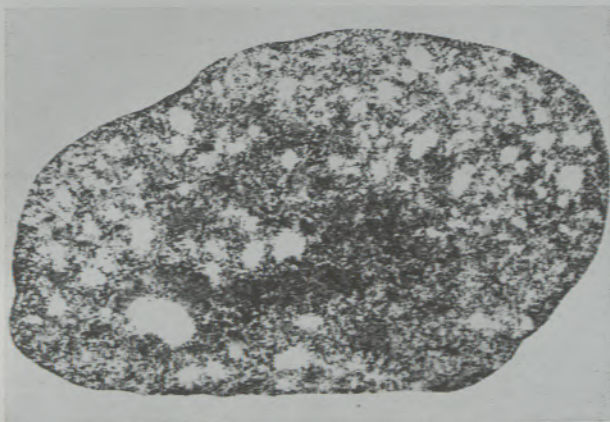
FeO- und C-Gehalt der Rennschlacke als Funktion der Ofentemperatur und der Versuchsdauer. Versuch 4, 2, 3, unterkühlter Ofengang

Tuchpolierscheiben mit Tonerde poliert. Im allgemeinen lassen sich die Schriffe der feineren Kornfraktionen gut polieren, während die Politur größerer Luppen als Folge der zahlreichen Poren und Hohlräume häufiges Abspülen verlangt (Überkorn!).

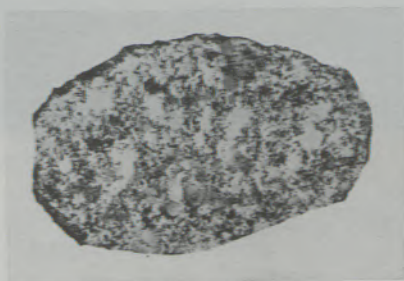
### 7.1. Der Gefügeaufbau der Rennluppen.

Zu den gefügeanalytischen Untersuchungen wurden hauptsächlich die Luppen der Vorversuche und der Hauptversuche mit normalem Ofengang benutzt.

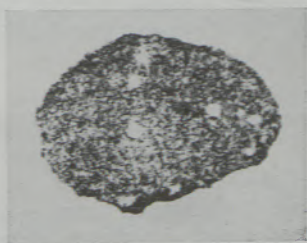
Zunächst mußte der normale Gefügeaufbau der Luppen ermittelt werden, um Abweichungen von diesem Normalgefüge bei den Versuchen mit überhitztem bzw. unterkühltem Ofengang feststellen zu können. Zu diesem Zweck wurden Abdruckverfahren, Makro- und Mikroätzungen sowie die Mikrohärteprüfung herangezogen.



a) Luppe aus der Probe K 5 (grob).



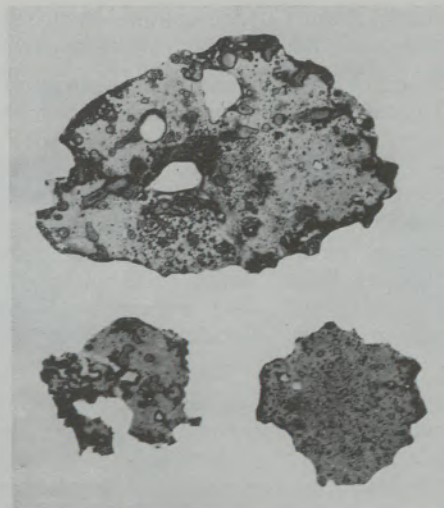
b) Luppe aus der Probe N



c) Luppe aus der Probe N 5

Abb. 30

Baumann-Abdrucke größerer Rennluppen. (dunkle Stellen: S- und P-Seigerungen, helle Stellen: Hohlräume). Maßstab 1 : 1



V = 1 : 1

Abb. 31

Oxidabdruck auf Zellophan nach M. Nießner-H. Grubitsch (31)

#### 7.1.1. Die metallographische Gefügeanalyse.

Abdruckverfahren und Makroätzungen fanden Verwendung, um die makroskopische Verteilung von Seigerungszone, etwa von Schwefel und Phosphor innerhalb größerer Luppen beobachten zu können. Die mikroskopischen Untersuchungen wurden im metallographischen Laboratorium des Werkes Dortmund der DHHU durchgeführt. Es standen dort Metallmikroskope verschiedener Herkunft zur Verfügung. (Der größte Teil der Schlibfbilder wurde mit dem Kameramikroskop Ultraphot der Fa. Zeiss aufgenommen.)

Verschiedene Methoden der Mikroätzung wurden angewandt. Zusätzlich konnten die in den Luppen beobachteten Gefügebestandteile einer Mikrohärteprüfung unterworfen werden.

Zur näheren Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse wurden drei Luppenproben unter dem Mikroskop isoliert und die Isolate röntgenographisch untersucht.

##### 7.1.1.1. Abdrucke und Makroätzungen.

###### Baumann-Abdrucke:

Zum Nachweis der Verteilung von Sulfiden und Phosphiden wurden Baumann-Abdrucke — vergleiche P. Goerens (30) — dreier größerer Luppen angefertigt (Abb. 30 a-c). Die hellen weißen Stellen in den Abdrucken kennzeichnen Hohlräume, die mit der Luppengröße deutlich an Zahl und Größe zunehmen. Die dunklen Stellen bilden Ausscheidungen von Silbersulfid und Silberphosphid an den Stellen der P- und S-Seigerungen. Die Seigerungen sind deutlich inhomogen über die Schlibffläche verteilt, in Abb. 30b und Abb. 30c erscheinen sie im Randgebiet der Luppen angereichert.

###### Oxid-Abdrucke:

Das Oxidabdruck-Verfahren nach M. Nießner in der von H. Grubitsch (31) verbesserten Form wurde — probeweise — an einigen größeren Luppen

durchgeführt. Schon bei den ersten Versuchen konnten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Bei diesem Verfahren wirkt eine salzsaure Ferrozyankali-Lösung durch eine dünne Zellophanhaut (0,025 mm) auf die im Schliff enthaltenen Oxide ein. Die Zellophanhaut wird zuvor mit 20%iger wässriger Chinolinäthyljodid-Lösung getränkt. Nach einer Einwirkung von 2 bis 3 Minuten wird die Zellophanhaut oberflächlich mit Wasser abgespült, vom Schliff abgehoben, einige Minuten lang mit 2,5-%iger Ferrozyankali-Lösung nachentwickelt und anschließend in einer Wasserstoffperoxidlösung behandelt.

Das aus den Oxiden an der Schliffoberfläche gelöste und in der Zellophanhaut fixierte Eisen erscheint als Berliner Blau. In Abb. 31 sind drei solcher Oxid-Abdrucke von größeren Rennluppen foto-technisch wiedergegeben. Die Oxideinschlüsse erscheinen als runde schwarze Punkte, während die Schwärzungen am Schlifftrand und in der Nähe größerer Hohlräume den Stellen entsprechen, an denen die Luppen nach dem Anschleifen und der Politur besonders schnell oxydieren.

#### Phosphid-Abdruck:

Das Phosphid-Abdruckverfahren nach M. Nießner — verbessert von H. Grubitsch und von P. Warbichler (32) — beruht auf einer für Phosphor spezifischen Phosphor-Molybdänsäure-Reaktion.

Der auf „Reinheitsgrad“ vorpolierte Schliff wird mit einer feuchten Zellophanhaut bedeckt. Diese wird so aufgepreßt, daß zwischen Schliff und Haut sich weder Luftblasen noch Flüssigkeitstropfen bilden können. Als Ätzmittel dient eine Salpetersäure-Lösung von Ammonmolybdat und Chinolinäthyljodid. Nach Einwirkung von 2–4 Minuten wird die Zellophanhaut abgespült, vom Schliff abgenommen und — mit der Schicht nach unten — auf eine glasierte Porzellanplatte gelegt. Nach Entwicklung (Zinnchlorür-Lösung) und Wässerung (10 min) werden die Abdrucke getrocknet und können dann photographisch vervielfältigt werden. Die Zellophanhäute er-



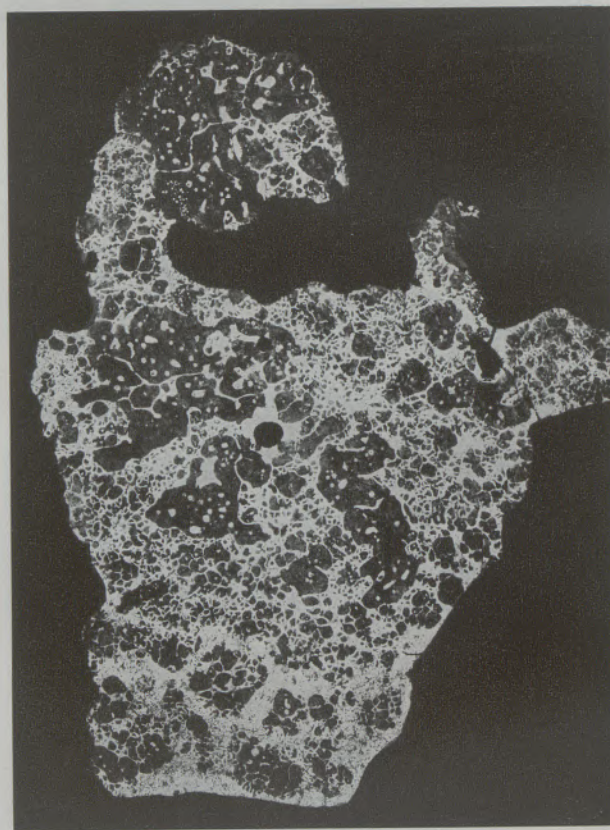
V = 1:1

Abb. 32

Zellophanabdruck von Phosphorseigerungen (nach M. Nießner, H. Grubitsch u. P. Warbichler (32))

scheinen an den Stellen der P-Seigerungen im Schliff blau.

Abb. 32 zeigt die photographische Wiedergabe eines derartigen Abdrucks einer großen Lupe. Die Stellen der Phosphorseigerung sind deutlich als Schwärzungen erkennbar, sie erscheinen teilweise in der Randzone der Lupe angereichert. Hohlräume und Poren innerhalb der Lupe erscheinen wieder weiß. Wegen der zahlreichen Hohlräume in den großen Luppen und der z. T. unscharfen Konturen der P-Seigerungszone in den Abdrucken wurde diese Methode wieder verlassen.



V = 7x

Abb. 33

Kupferchloridätzung — nach A. Fry — einer Lupe der Probe N 5, weiß: P-Seigerungszone

#### Makroätzung:

Bessere Ergebnisse wurden mit der Kupferchlorid-ätzung nach A. Fry erzielt. Die Ätzlösung besteht aus:

- 4 g Kupferchlorid,
- 20 cm<sup>3</sup> Salzsäure,
- 40 cm<sup>3</sup> dest. Wasser und
- 40 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol.

Sie wirkt selektiv auf das Eisen — während sich auf den elektrochemisch unedleren phosphorhaltigen Partien des Schliffs eine dünne, festhaftende Kupferschicht abscheidet, die diese Phasen vor dem Angriff des Ätzmittels schützt. Nach Beendigung der Ätzung muß die Cu-Schicht sorgfältig entfernt werden (Watte und Ammoniaklösung).

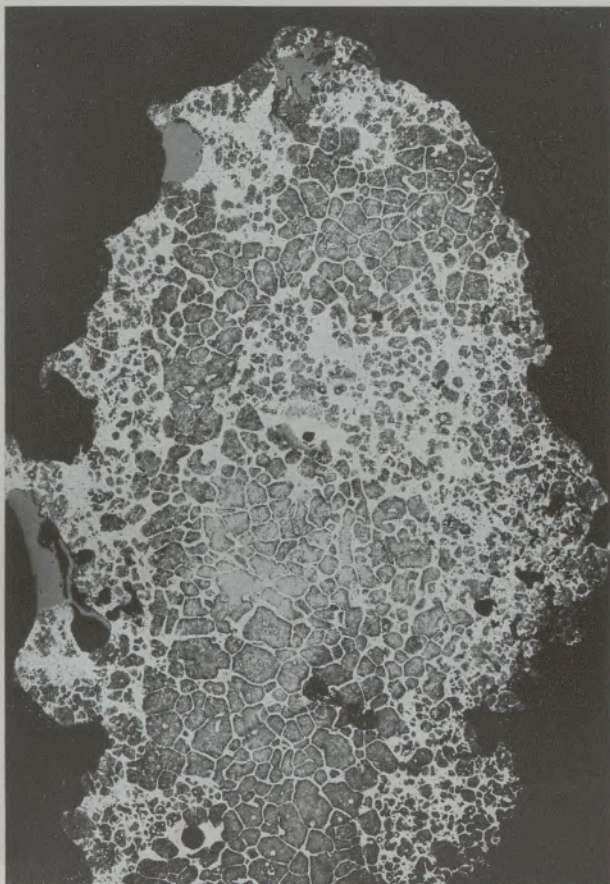


Abb. 34

V = 6.8x

Kupferchloridätzung einer weiteren Luppe der Probe N 5.  
weiß: P-Seigerungszone

Dieses Ätzverfahren wurde an mehreren Luppen-schliffen erprobt. Die angeätzten Luppen waren — im Gegensatz zu den Proben für die Abdruckverfahren — relativ klein und daher weitgehend frei von Poren und Hohlräumen.

Die Gefüge konnten bei schwacher Vergrößerung bequem beobachtet werden.

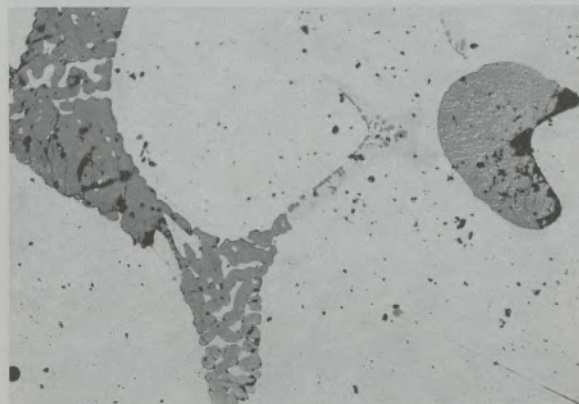
Abb. 33 zeigt das typische Bild einer derartigen Makroätzung bei 7-facher Vergrößerung. Die helle phosphorhaltige Phase bildet durch den ganzen Schliff ein Netzwerk, dessen Maschenweite nach dem Rand der Luppen i. A. abnimmt. Phosphorkonzentrationen finden sich regelmäßig in den Randzonen der Luppen, seltener im Luppeninnern (Abbildung 34).

#### 7.1.1.2. Entwicklung des Gefüges durch Mikroätzungen.

Im polierten, aber ungeätzten Luppenanschliff sind die FeS-Einschlüsse mikroskopisch — infolge ihres typischen Farbtones — leicht zu identifizieren. Auch die Fe<sub>3</sub>P-Seigerungen sind — z. B. in Abb. 35 — bereits erkennbar.

Ätzung der Luppenanschliffe mit einer 0,2% Oxalsäure-Lösung nach Matwieff (etwa 30 sec) führt zu einem Angriff auf die Sulfide und

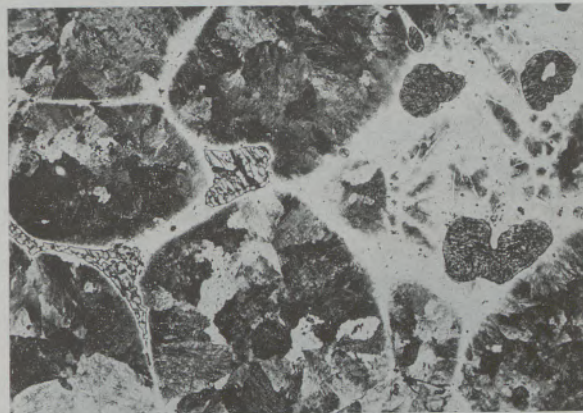
erleichtert deren Nachweis (Abb. 36). Zur Entwicklung des Kleingefüges wurden in üblicher Weise Ätzungen mit alkoholischer Salpetersäure und Napikrat durchgeführt.



V = 150x

Abb. 35

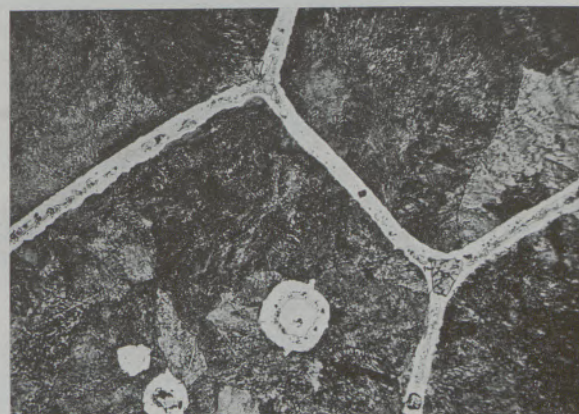
Luppen-Vorversuch 2 — nicht angeätzt — Sulfidseigerungen mit orientierten (rechts oben) Fe-Entmischungen. Die Fe-Entmischungen im Sulfid (links) enthalten Fe<sub>3</sub>P-Seigerungen



V = 150x

Abb. 36

Luppen-Vorversuch 3 — nach Matwieff mit Oxalsäure angeätzt. Sulfide werden angegriffen



V = 150x

Abb. 37

Luppen, Vorversuch 3 — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub>. Grundgefüge perlitisch. Die ehemaligen Austenitkörner sind von einem Netzwerk umgeben, welches S- und P-Seigerungen enthält



V = 400x

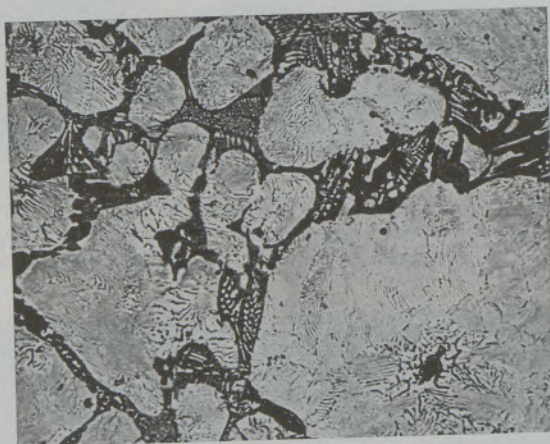
Abb. 38

Luppen N 5 — Ätzmittel: Na-Pikrat.  $Fe_3C$  wird angegriffen (dunkel). Ferrit bleibt unverändert

Abb. 37 zeigt ein Netzwerk von Ferrit, S- und P-Seigerungen um Körner mit einem perlitischen Gefüge (aus dem Austenitzerfall).

Das Ergebnis der alkalischen Na-Pikrat-ätzung eines derartigen Gefüges zeigt Abb. 38. Die feinen Lamellen von Sekundärzementit im Perlit erscheinen dunkel. Die Schwärzung im Innern des Netzwerkes weist auf die Existenz von  $Fe_3C$  auch an dieser Stelle hin.

Die Ätzung eines Schliffes der gleichen Probenfraktion nach Murakami (10 g Kaliferricyanid + 10 g KOH + 100 ccm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, Ätzdauer: 3 min bei 50 °C) führt zum Angriff auf das Eisenphosphid.



V = 300x

Abb. 39

Luppen N 5 — Ätzung nach Murakami. Die perlitische Grundmasse bleibt hell, nur die Ferritlamellen werden angegriffen. Die Phosphid-Seigerungen sind dunkel-braun angefärbt. FeS (schwarz)

$Fe_3P$ -haltige Stellen im Schliff erscheinen immer dunkelbraun, während Zementit nicht angegriffen wird. Ferrit-Lamellen und -Inseln im Perlit weisen Phosphorgehalte auf (bläulicher Farbton nach der Ätzung). Eisenphosphid ( $Fe_3P$ ) im Zwischenkorn-Netzwerk ist an der dunkelbraunen Verfärbung erkennbar (Abb. 39).

Die Ätzung mit Kupferchlorid-Lösung nach A. Fry läßt  $FeS$  und  $Fe_3P$  unverändert, während  $Fe_3C$  angegriffen wird (Abb. 40).  $Fe_3P$ -Entmischungen im Eisensulfid und  $FeS$ -Entmischungen im Eisenphosphid können beobachtet werden.

Das Netzwerk zwischen den Perlitkörnern enthält nach diesen Ergebnissen neben Eisensulfid ein ternäres Phosphideutektikum mit folgenden Phasen: Ferrit, Zementit, Eisenphosphid.

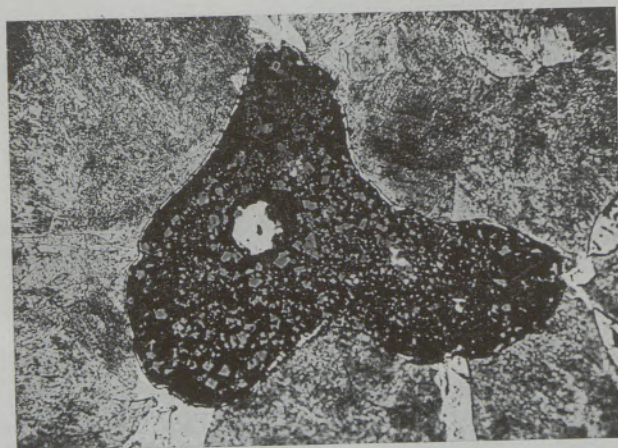


V = 300x

Abb. 40

Luppen N 5 A — Kupferchlorid-Ätzung nach A. Fry.  $FeS$  und  $Fe_3P$  bleiben unverändert,  $Fe_3C$  dagegen wird dunkel angeätzt,  $Fe_3P$ -Entmischungen im Sulfid,  $FeS$ -Entmischungen im Phosphid

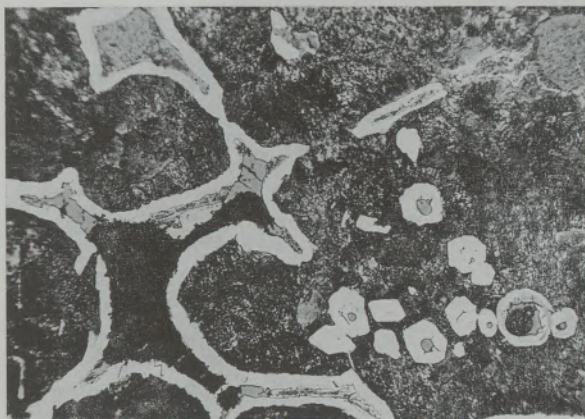
Häufig werden neben den Phosphid-Sulfid-Seigerungen zwischen den Perlitkörnern kleinere Schlackeneinschlüsse beobachtet. Ihre Farbe ist meist dunkelrot oder schwarz — im Gegensatz zu der außen den Luppen anhaftenden braunen und glasigen Schlacke. Abb. 41 und 42 geben Beispiele solcher Schlackeneinschlüsse. In Abb. 41 sind im Innern einer dunklen Grundmasse Körner von Oxiden neben einem Korn



V = 200x

Abb. 41

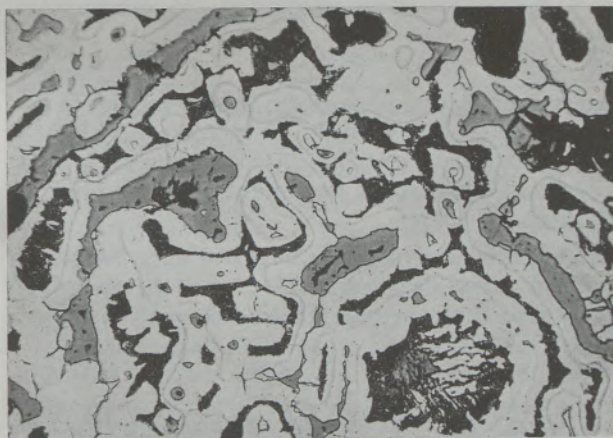
Luppen-Vorversuch 3 — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub>. Schlackeneinschluß mit metallischem Eisen u. Oxiden (FeO)



V = 150x

Abb. 42

Magnetkonzentrat Vorversuch 3 — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$  — links: Rekristallisation. Ausscheidungsfolge: Fayalit- $\text{FeS-Fe}_3\text{P}$



V = 200x

Abb. 43

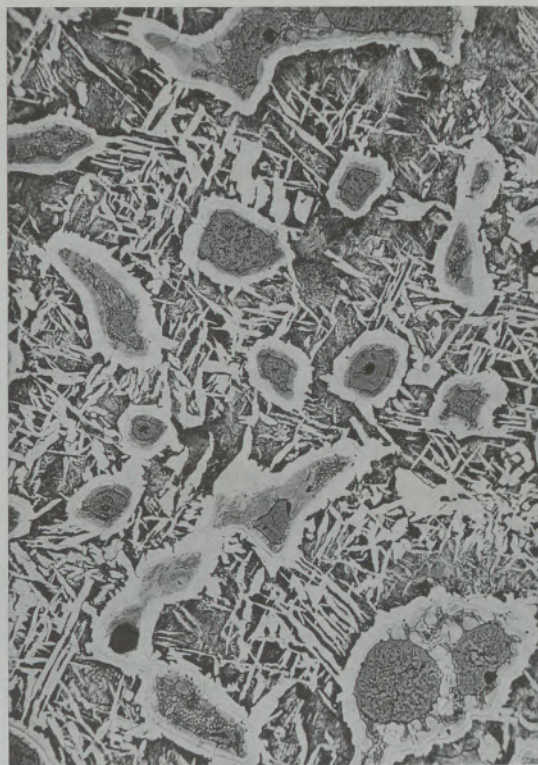
Magnetkonzentrat Vorversuch 3 — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$  — Eine — hauptsächlich aus  $\text{FeS}$  bestehende — Seigerungszone ist von 2 Ferrithöfen umgeben



V = 80x

Abb. 44

Luppen K 5 (grob) — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$  — Seigerungen und zwei Ferritzonen sind deutlich erkennbar. Perlitisches Grundgefüge mit Ferritnadeln in Widmannstätten'scher Anordnung



V = 80x

Abb. 45

Luppen-Vorversuch 5 — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$  — Grundgefüge: Ferrit und Perlit in Widmannstätten'scher Anordnung. Seigerungen und zwei Ferritzonen sind deutlich erkennbar

metallischen Eisens erkennbar. Es dürfte sich bei diesen Einschlüssen um eine Schlacke handeln, die reich an  $\text{FeO}$  ist.

Die Seigerungszone an den Perlitkorn Grenzen sind meist von 2 Ferritbändern umgeben (vergleiche Abb. 43, 44). Die innere — den P- und S-Seigerungen benachbarte — Zone dürfte höhere Phosphorgehalte aufweisen als die äußere Zone („Flimmern“ beim Heben und Senken des Mikroskoptubus).

Die Abb. 45 gibt das Schlibbild einer Luppe wieder, welche einem Betriebsversuch mit S-reichem Möller (Vorversuch 5) entstammt. Deutlich sind hier zahlreiche Konkretionen von Eisensulfid erkennbar — in voller Übereinstimmung mit den hohen S-Gehalten der Luppen-Analyse (Tab. 6). Zum Vergleich diene Abb. 46 (Schlibbild einer Luppe mit normalem schwefelärmerem Möller).

In den Abb. 44, 45 und 46 tritt Ferrit nadelig in einem Widmannstätten'schen Gefüge im Perlit auf. Diese Gefügeausbildung könnte durch längere Verweildauer der Proben in der Luppzone bei  $1250^\circ\text{C}$  ( $\gamma$ -Gebiet) und durch nachfolgende verhältnismäßig rasche Abkühlung im heterogenen Gebiet erklärt werden (P. Klein (33)). Besonders schön erscheinen die Ferritnadeln im Schlibbild der groben Luppe K 5 in Abb. 44.

Primär ausgeschiedener Austenit in Dendritenform wurde in den Luppen aus dem Vorversuch 5 beobachtet.

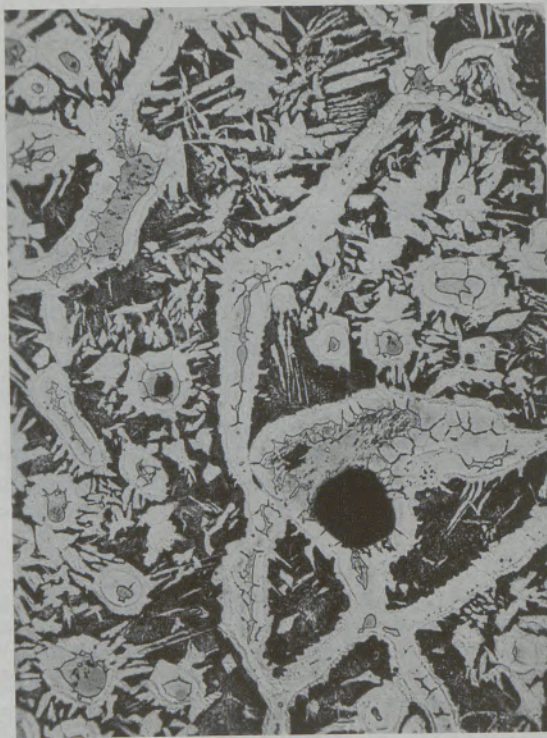
In Abb. 47 ist ein derartiges Gefüge durch Ätzung nach Murakami hervorgehoben (Austenit: hell, Phosphid: braun, FeS: schwarz).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Rennluppen — in Übereinstimmung mit ihrer chemischen Analyse — das Ferrit-Perlit-Gefüge eines untereutektoiden Stahles aufweisen. Je nach dem Kohlenstoffgehalt überwiegt der eine oder der andere Gefügebestandteil. Bei normalem Ofengang bildet Perlit das Grundgefüge.

Die Rennluppen enthalten zahlreiche nichtmetallische Phasen als Einschlüsse (Sulfide, Phosphide, Oxide und Silikate). Typisch für die Rennluppen ist ein Netzwerk von Sulfiden, Phosphiden und Ferrit um die ehemaligen Austenitkörner. Häufig sind Ferritin Inseln in diesen zerfallenen Austenitkörnern. Netzwerk und Ferritin Inseln enthalten — neben FeS — ein ternäres Phosphidtektikum — oft in schöner Ausbildung. Das beobachtete Auftreten von Ferrit in Widmannstätten'scher Anordnung dürfte aufschlußreich im Hinblick auf die Vorgeschichte der Luppen sein.

#### 7.1.1.3. Mikrohärteprüfung.

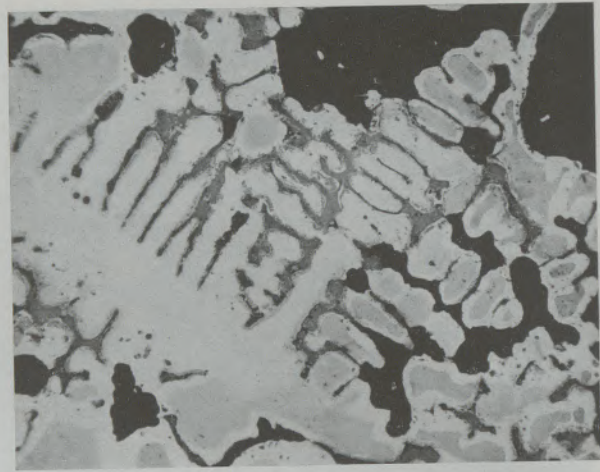
In einem Schliff einer Luppe aus der Versuchsreihe mit überhitztem Ofengang (H 6) lagen sämtliche — im Abschnitt 7.1.1.2. beschriebenen — Phasen



V = 100x

Abb. 46

Luppen-Vorversuch 1 — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$  — Grundgefüge: wie Abb. 45. Die Ferritnadeln des Widmannstätten'schen Gefüges haben ihren Ursprung zum Teil in der 2. (äußeren) Ferritzone



V = 200x

Abb. 47

Luppen-Vorversuch 5 — Ätzung nach Murakami — Ternäres Phosphid-Eutektikum (dunkelgrau), FeS (schwarz)

nebeneinander und ohne störende Verwachsungen vor. Hier konnte der Versuch einer Mikrohärtebestimmung der einzelnen Phasen unternommen werden. (Zur Verfügung stand der Mikrohärteprüfer der Fa. Reichert, Wien).

Gemessen wird die Eindruckhärte nach Vickers in  $\text{kg/mm}^2$  über die Eindringtiefe einer Diamantpyramide bzw. die Länge der Eindruckdiagonalen ( $H_m = 1854,4 \cdot \frac{P}{d^2}$ , d in  $\mu$ , P = 20 g).

Abb. 48 zeigt die Eindrücke im Schliff  $H_6$ , während Tabelle 17 die gemessenen Werte enthält. Die Meßwerte dürfen nur untereinander verglichen werden.

Schon beim Vergleich der Eindruck-Größe zeigt sich, daß das ternäre Phosphid-Eutektikum die härteste, der Ferrit dagegen die weichste Phase ist. Mit zunehmender Härte können die Gefügebestandteile in der Reihenfolge:

Ferrit — grobstreifiger Perlit — feinstreifiger Perlit — Eisensulfid — ternäres Phosphideutektikum eingeordnet werden. (Die Meßwerte des Perlits sind weniger einheitlich als diejenigen der anderen Phasen.)

#### 7.1.2. Mikroisolierung und röntgenographische Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse.

Zur genaueren Untersuchung der Sulfide, Phosphide und anderer nichtmetallischer Einschlüsse in den Rennluppen ist es zweckmäßig, diese Phasen aus der sie umgebenden Eisenmatrix herauszupräparieren. Grundsätzlich kann dies rein mechanisch, durch chemischen Angriff oder durch Elektrolyse geschehen.

Die elektrolytische Isolierung der Einschlüsse gilt als sicherster und daher üblicher Weg der Probe-



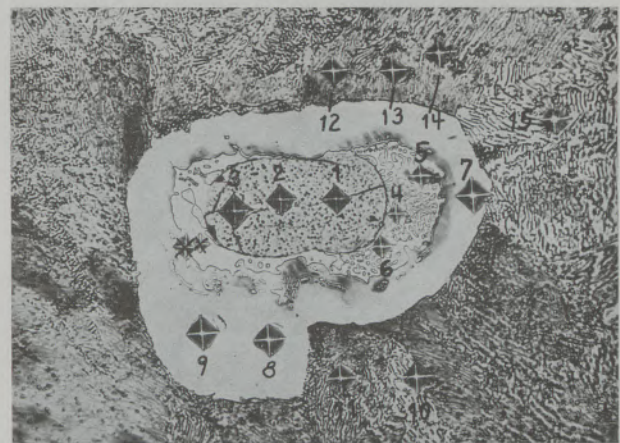
nahme bei der metallkundlichen Analyse und wurde deshalb auch im Falle der Rennluppen-Untersuchung benutzt. Das Verfahren der elektrolytischen Isolierung von P. Klinger und W. Koch (34) läßt sich jedoch auf die porösen und stark inhomogenen Luppenproben nur schlecht anwenden. Da die Rennluppen z. T. größere Einschlüsse enthalten, welche einer mikroskopischen Beobachtung während der Isolierung zugänglich sind, wurde eine — vereinfachte — Variante der Apparatur von W. Koch, H. Malissa und D. Ditges (35) zur Mikroisolierung unter dem Mikroskop aufgebaut und erprobt. Die mikroskopische Beobachtung des Isoliervorganges bietet einerseits die Möglichkeit, den elektrolytischen Angriff auf bestimmte interessierende Phasen zu verfolgen und steuern zu können, andererseits den Vorteil, einzelne Partikelchen herauszulösen und selektiv zu untersuchen.

#### Versuchsanordnung:

Die benutzte Versuchsanordnung ist in den Abbildungen 49a und b dargestellt. Das Isoliergefäß steht auf dem Objektisch eines Auflichtmikroskops (Erzmikroskop MOP der Fa. Leitz, Wetzlar). Die Probe kann während des Isolier-Vorganges bei 20- bis 100-facher Vergrößerung beobachtet werden. Über einen Fototubus (Leica) ist es möglich, interessante Stadien der Isolierung zu registrieren. Der Einsatz eines Erzmikroskopes mit Polarisierungseinrichtung bringt den Vorteil lebhaften Kontrastes zwischen den hell erscheinenden Sulfid- und Phosphid-Einschlüssen und der Grundmasse, die dunkel bleibt. (Zur Beobachtung der Grundmasse während des Isolier-Vorganges hat sich ein Binokular mit Schrägbeleuchtung als günstiger erwiesen.) Der für die anodische Auflösung der Probe erforderliche Strom wurde einem Akkumulator ( $U = 6$  Volt) entnommen, die jeweils

erforderliche Stromstärke ( $I = 0,01 - 0,1$  A/cm<sup>2</sup>) über einen Schiebewiderstand und ein Vielfach-Meßinstrument eingeregelt.

Abb. 49b zeigt schematisch das Isoliergefäß mit eingesetzter Probe. In einer Petrischale sind zwei Porzellan-Diaphragmen zur Trennung des Anodenraumes von den beiden Kathodenräumen eingesetzt. Zwei Kathodenräume erwiesen sich als günstig hinsichtlich einer gleichmäßigeren Stromdichte auf der Probe. Als Kathoden dienen Platinspiralen in verdünnter Salzsäure, als Anode wird die Isolierprobe in einer Natriumzitratlösung benutzt. Der Schliff wird — bis auf die zu isolierende Stelle — mit Wachs überzogen, durch einen Platindraht an die Stromquelle angeschlossen und auf einem Sockel geeigneter Höhe mit Plastilin fixiert.



V = 400x

Abb. 48

Luppen H 6 — Härteeindrücke mit dem Mikrohärteteprüfer (Reichert, Wien). Von innen nach außen: FeS — Steadit — Ferrit — Perlit

Tabelle 17

Mikrohärte nach Vickers in kg/mm<sup>2</sup> bei 20 g Belastung

Nr. des Eindruckes	Meßstrommelteile	Eindringdiagonale d in [μ]	Mikrohärte Hm in [kg/mm <sup>2</sup> ]	Gefüge-Bestandteil
1	63	10,5	336,0	Eisensulfid
2	63	10,5	336,0	"
3	70	11,7	270,0	"
4	45	7,55	650,1	Steadit
5	50	8,35	531,9	"
6	45,2	7,55	650,1	"
7	79	13,2	212,9	Ferrit
8	77	12,9	222,9	"
9	77	12,9	222,9	"
10	65	10,9	312,2	Feiner Perlit
11	61	10,2	356,5	"
12	63,5	10,6	330,1	"
13	66	11,0	306,5	Grober Perlit
14	70	11,7	270,9	"
15	68	11,4	285,4	"

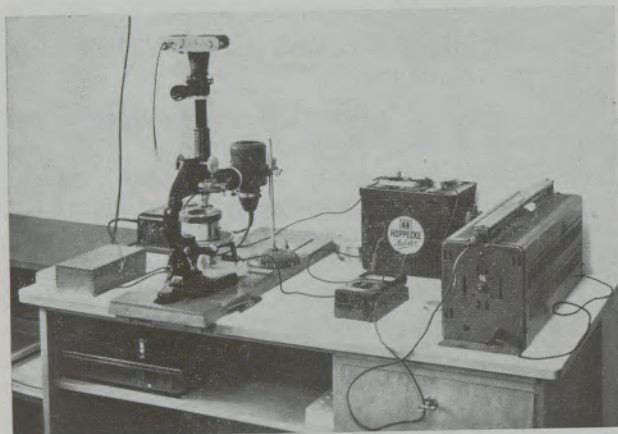


Abb. 49a

Versuchsanordnung zur Mikroisolierung nichtmetallischer Gefügebestandteile im Stahl

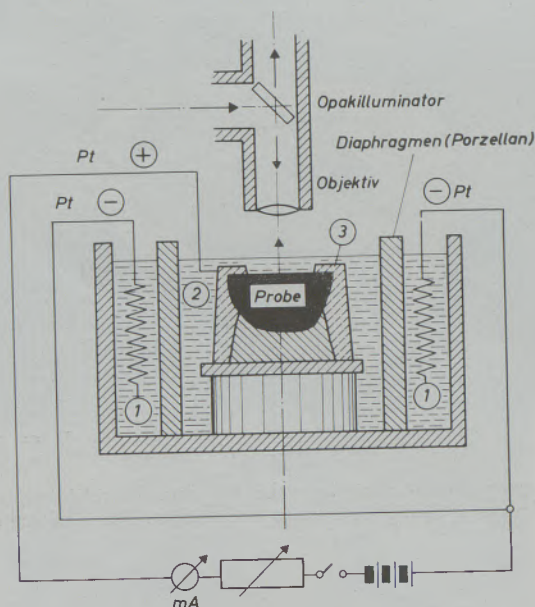


Abb. 49b

Isoliergefäß der Anordnung nach Abb. 49a

- 1 Kathodenraum, HCl (verdünnt)
  - 2 Anodenraum, Na-Zitrat (5 % Lösung)
  - 3 Paraffin
- Stromdichte: 10–20 mA/cm<sup>2</sup>

### Durchführung der Mikroisolierung an Rennluppen

Abb. 50a zeigt das Gefüge der Isolierprobe I bei 150-facher Vergrößerung. Körner mit perlitischem Grundgefüge liegen in einem Korngrenzen-Netzwerk, welches die zu isolierenden Sulfid-Phosphid-Seigerungen enthält.

Während des Isoliervorganges wird die perlitische Grundmasse elektrolytisch angegriffen und aufgelöst (Abb. 50b). Die Sulfid-Phosphid-Seigerungen heben sich leuchtend hell gegen die dunklen Perlit-Körner ab. Die Sulfide erscheinen etwas dunkler als die Phosphide.

Eine weitere Isolierprobe (II), Abb. 51a) zeigt neben dem bereits beschriebenen typischen Luppengefüge ein schön ausgebildetes Phosphideutektikum.

Abb. 51b gibt ein gleichartiges Eutektikum, während der Isolierung. Auch hier wird der Phosphidanteil nicht angegriffen, während der Perlit (schwarz) aufgelöst wird.

Eine dritte Isolierprobe (III, Luppen H<sub>7</sub>) weist ein Ferrit-Perlit-Grundgefüge mit zahlreichen Ferritinseln, stellenweise auch mit Ferritnadeln in Widmannstätten'scher Anordnung auf (Abb. 52a).

Die Abb. 52b und c zeigen mit fortschreitender Isolierung, wie die innere der beiden Ferritzonen (vgl. Abschnitt 7.1.1.2.) bevorzugt angegriffen wird, während der Angriff auf die äußere Ferritzone wesentlich langsamer fortschreitet. In die Ferritzonen eingelagerte Seigerungen werden nicht angegriffen.

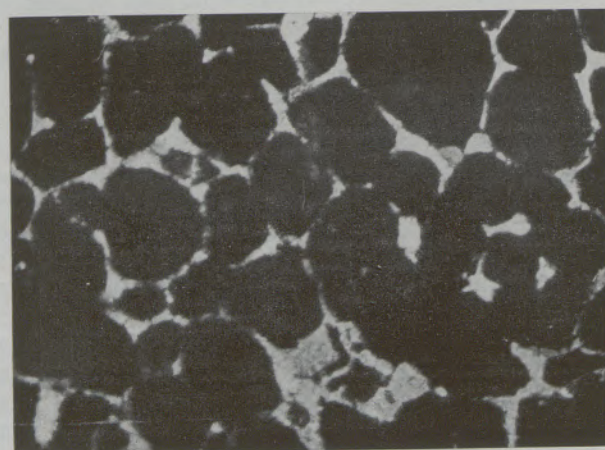
Die Isolate wurden mechanisch von den Proben abgenommen, mit Zitrat, Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Isolate geteilt und der röntgenographischen Phasenanalyse zugeführt.



V = 150x

Abb. 50a

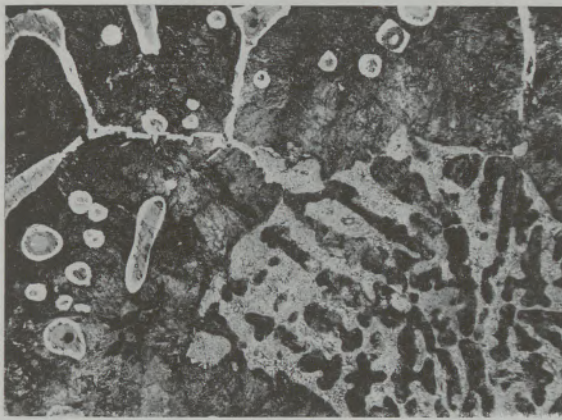
Isolierprobe I. Luppen N — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Perlitisches Grundgefüge. An den Austenit-Korngrenzen Fe<sub>3</sub>P-Eutektikum mit FeS-Einschlüssen



V = 45x

Abb. 50b

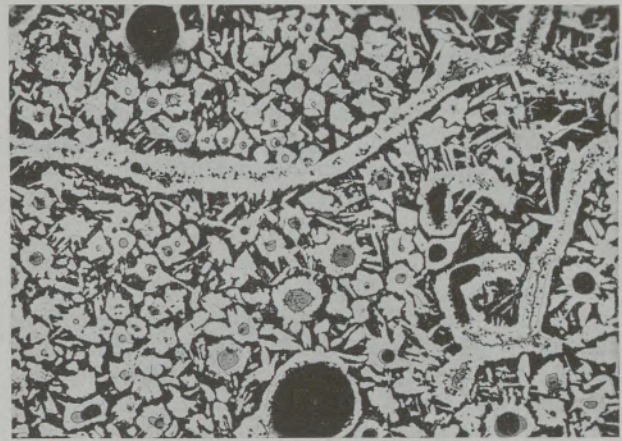
Probe I während der Isolierung. Dunkel: elektrolytisch angegriffenes Eisen. Hell: Sulfid- u. Phosphid-Seigerungen im Korngrenzen-Netzwerk (polarisiertes Licht)



V = 45x

Abb. 51a

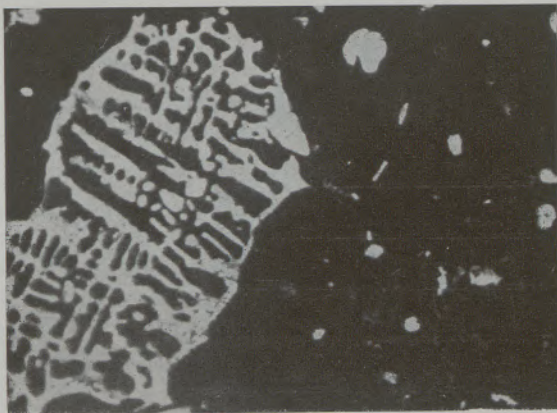
Isolierprobe II, Luppen N — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$  — Perlitisches Grundgefüge mit Seigerungen an den ehemaligen Austenit-Korngrenzen. Rechts: ternäres Phosphid-Eutektikum



V = 47x

Abb. 52a

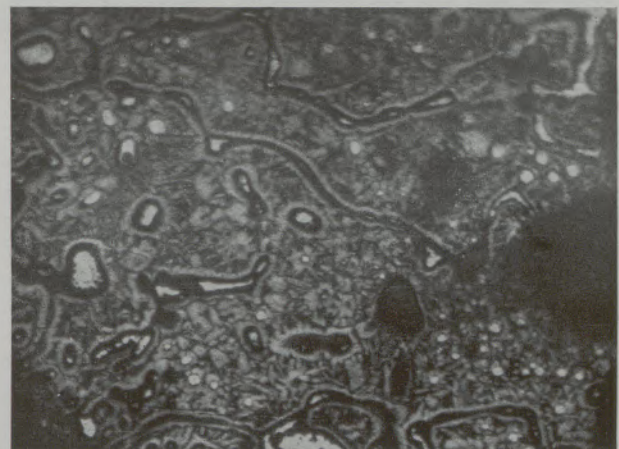
Isolierprobe III, Luppen H7 — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$  — Ferrit — Perlit — Gefüge mit Sulfid — Phosphid — Seigerungen und Schlackeneinschlüssen



V = 40x

Abb. 51b

Probe II während der Isolierung. Dunkel: elektrolytisch angegriffenes Eisen. Hell: Phosphid-Eutektikum mit Sulfid-Einschlüssen. (polarisiertes Licht)



V = 44x

Abb. 52b

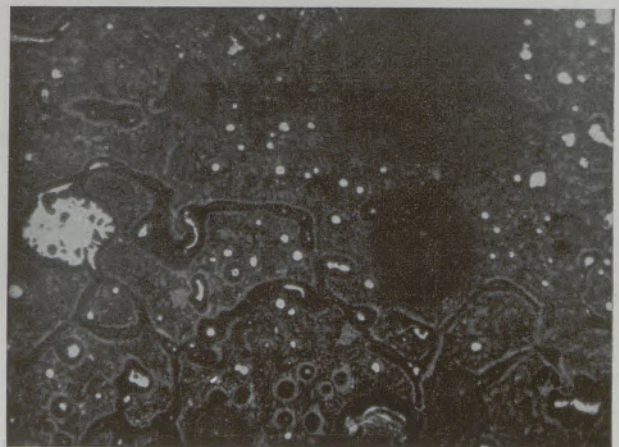
Probe III zu Beginn der Isolierung. Die innere Ferritzone wird bevorzugt angegriffen (polarisiertes Licht)

Chemisch wurden die Isolate nicht untersucht, einmal, weil — infolge des heterogenen Charakters der Proben — Durchschnittswerte nichts aussagen, zum anderen da die verfügbaren Isolatmengen nur für qualitative Tüpfelreaktionen ausgereicht hätten.

#### Röntgenographische Untersuchungen:

Die bei der Mikroisolierung nichtmetallischen Gefügebestandteile in Stählen anfallenden Mengen sind gering, häufig stehen für die röntgenographische Phasenanalyse nur Mikrogramm-Mengen zur Verfügung.

Zur Untersuchung solcher geringer Substanzmengen eignet sich nur das Debye-Scherrer-Verfahren in seiner ursprünglichen Form, Röntgenzählrohrverfahren und focussierende Verfahren hoher Auflösung scheidet aus, weil ausreichende Probemengen zur Bedeckung der flächenhaften Präparate fehlen.



V = 44x

Abb. 52c

Probe III bei fortgeschrittener Isolierung (polarisiertes Licht)

### Präparation:

Die Einchlüsse werden in einer Achatreibe schale gepulvert, falls die vorhandene Probenmenge dies zuläßt. Dabei ist ein Maximum der Korngröße von etwa  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  cm anzustreben (größere Körner führen zur Auflösung der Interferenzlinien in Einzelreflexe, kleinere zu stark verwaschenen Interferenzen).

Das so gewonnene Pulver wird mit Zaponlack auf einen dünnen Glasfaden ( $\phi < 0,1$  mm) aufgetragen. Bei einiger Übung erhält man dabei Präparate, die nur an der Stelle Probensubstanz enthalten, die in der Kammer von der Röntgenstrahlung umspült wird, minimale Substanzmengen reichen zur Erzeugung brauchbarer Diagramme aus.

### Die Wahl der Aufnahmestrahlung

richtet sich nach den, in der Probe zu erwartenden Elementen, i. A. also nach der Mikroanalyse. Grundsätzlich darf die zur Aufnahme benutzte Strahlung — um Röntgenfluoreszenzstrahlung aus der Probe zu vermeiden — keine kürzere Wellenlänge als die der K-Strahlung des schwersten, in der Probe enthaltenen Elementes enthalten. Für die Praxis der Isolatuntersuchung aus Stählen bedeutet dies, daß bei Anwesenheit von Fe-Verbindungen — etwa  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{FeS}$  oder dergleichen — und bei möglicher Anwesenheit von Mn-Verbindungen die verwendete Wellenlänge  $> 1,9 \text{ \AA}$  sein sollte. Die Benutzung von  $\text{Cu K}\alpha = 1,542 \text{ \AA}$  wird hier ausichtslos, doch führt die Verwendung von  $\text{Co K}\alpha = 1,790 \text{ \AA}^*$  meist zu keinen ernsthaften Schwierigkeiten. Außer Kobalt kommen Eisen und Chrom als Anoden-Materialien für die Untersuchung von Isolaten aus Stählen in Frage.

Für die benutzte Halbwellenapparatur (Siemens Kristalloflex II) erforderten Aufnahmen mit Co-Strahlung (Fe-Filter) bei 40 kV und 10 mA und nach obiger Vorschrift hergestellte Präparate in Debye-Scherrer-Kammern von  $2r = 57,3$  mm Belichtungszeiten zwischen 4 und 6 h.

### Auswertung:

Als Hilfsmittel stand die ASTM-Kartei zur Ermittlung von Kristallstrukturen sowie eine Anzahl von Standarddiagrammen aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf zur Verfügung. Zur graphischen Darstellung der Ergebnisse eignet sich die der ASTM-Kartei zugrundeliegende

Aufstellung der Netzebenenabstände  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}$  wenig, weil bei den meisten Phasen Netzebenen mit höheren Indizes zahlreich sind und ihre d-

\*)

	$\text{K}\alpha_1$	$\text{K}\alpha_2$	$\text{K}\alpha$	$\text{K}\beta_1$		$\beta$ -Filter
Co	1,78892	1,79278	1,79021	1,62075	Å	Fe

Werte dicht beieinander liegen. Günstiger ist es hier, der Darstellung  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$  zugrunde zulegen.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des Isolats II — als Beispiel — ergab ein stark verwaschenes Diagramm (Nr. 77), dessen Interferenzmuster — auch hinsichtlich der Intensitäten — gut mit einer Zementit-Vergleichsaufnahme des MPI (Nr. A-9861) übereinstimmte (Abb. 53a, b). Weniger gut ist die Übereinstimmung der aus Aufnahme 77 berechneten d-Werte und der geschätzten Intensitäten mit den 1940 von Lipson und Petch für Zementit ermittelten Werten (ASTM 6-0658).

Die mikroskopische Prüfung des Isolates zeigte, daß neben Zementit ( $> 90\%$ ) noch andere Phasen als Nebengemengteile vorhanden sein müßten. Es

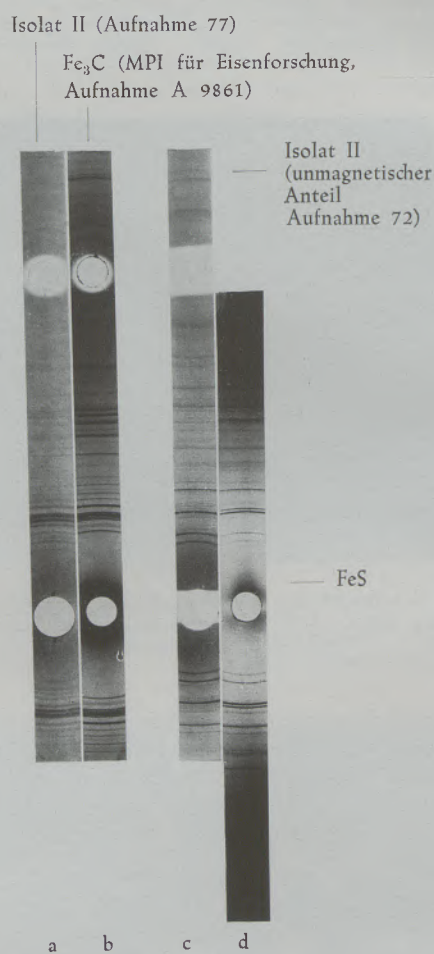


Abb. 53a — 53d

Sämtliche Aufnahmen: Co  $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Fe-Filter, 40 kV, 10 mA

wurde deshalb versucht, den Zementit magnetisch aus dem Isolat abzutrennen. Zurück blieben einige Körner einer unmagnetischen Substanz, die röntgenographisch (Aufnahme 72) weiter untersucht wurden. Die Auswertung des erzielten linienreichen Diagramms (Abb. 53) ergab Pyrrhotin ( $\text{FeS}$ ) mit Überstrukturlinien ( $D_{3h}^4\text{-P } 62 \text{ c}$  mit  $a = 5,928 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,698 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,971$ ).

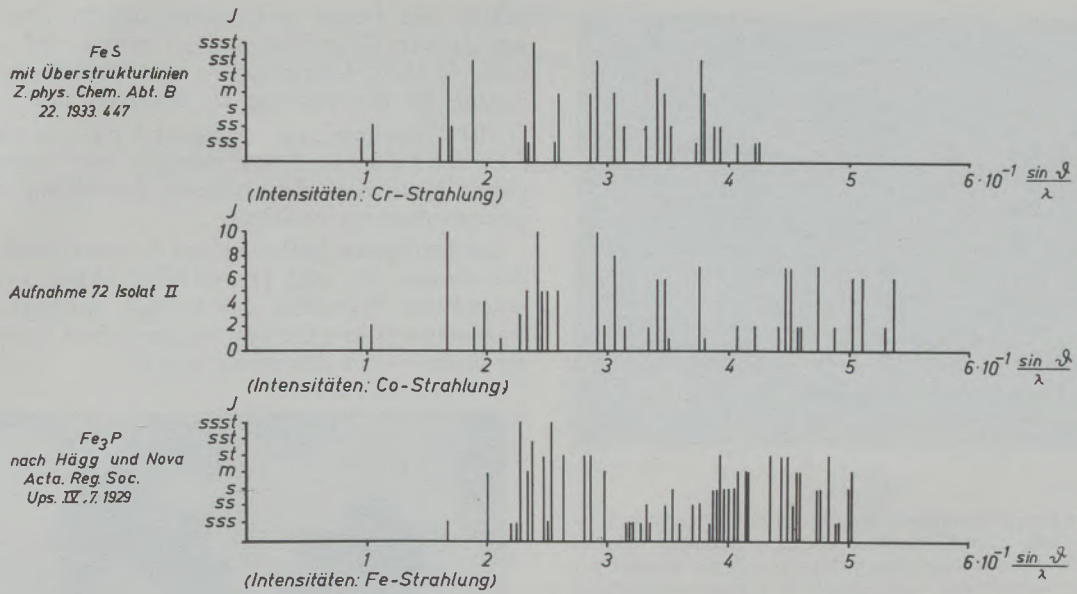


Abb. 53e

Qualitative röntgenographische Phasenanalyse der Isolat-Probe II

Die Übereinstimmung in Interferenzlage und Intensität mit den Angaben von Hägg und Sucksdorff (ASTM 4-0833) ist zufriedenstellend, wenn Intensitätsverschiebungen durch die abweichende Strahlung (Cr K $\alpha$  an Stelle von Co K $\alpha$ ) in Betracht gezogen werden. Während die Existenz dieser Verbindung als gesichert gelten kann, ist eine zweite — neben FeS im Isolat vorliegende — Phase nicht sicher

zu identifizieren. Die Existenz von Fe<sub>3</sub>P ist (Abb. 53e) nicht auszuschließen. Wegen der zahlreichen Koinzidenzen mit Interferenzen des FeS müßte eine Schwere-trennung durchgeführt werden, die wegen des hohen Dichteunterschiedes zwischen FeS (4,84) und Fe<sub>3</sub>P (6,74) — grundsätzlich aussichtsreich erscheint, praktisch jedoch am Substanzmangel scheitert.

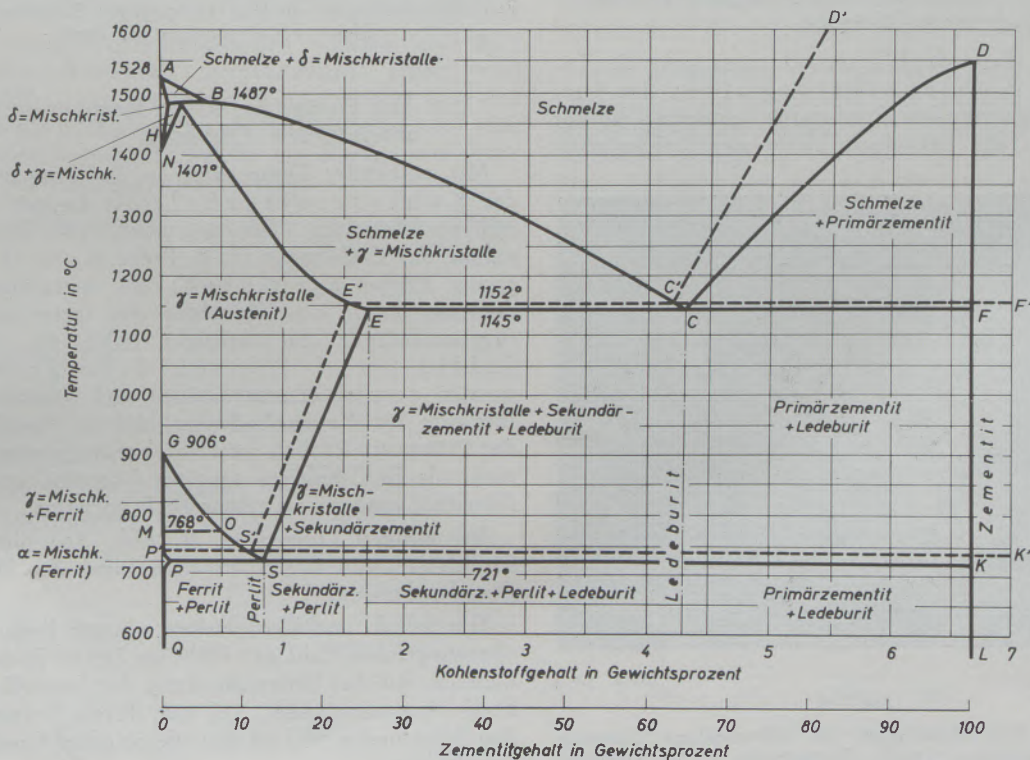
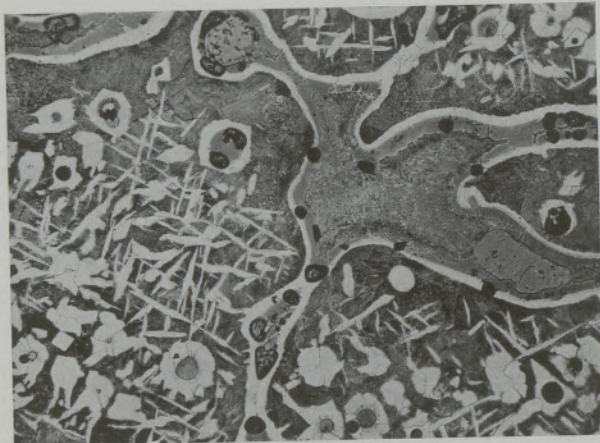


Abb. 54

Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff



V = 80x

Abb. 55

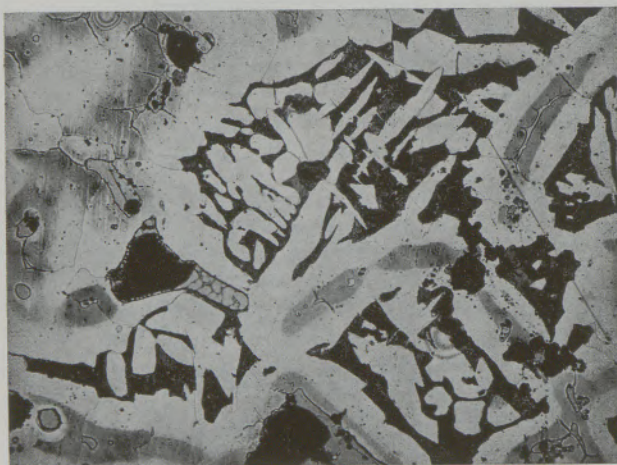
Gefüge der Krupp-Rennluppen bei überhitztem Ofengang, Luppzonentemperatur 1260 °C. Luppenprobe H<sub>2</sub> — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Widmannstätten'sches Gefüge von Ferrit in einer perlitischen Grundmasse. Gut ausgebildete Seigerungszone

### 7.2. Änderung des Luppengefüges mit der Temperatur.

Da das Gefüge innerhalb der einzelnen Probe von Luppe zu Luppe Unterschiede aufweist, wurden aus jeder Probe der Reihen H<sub>2</sub> bis H<sub>7</sub> und K<sub>2</sub> bis K<sub>7</sub> mehrere Luppen mikroskopisch untersucht. Es können im folgenden daher nur Durchschnittsangaben für die Änderung des Gefüges innerhalb der Versuchsreihen gemacht werden.

#### 7.2.1. Das Gefüge der Krupp-Rennluppen mit überhitztem Ofengang.

Aus den chemischen Untersuchungen geht die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der Luppen mit wachsender Temperatur eindeutig hervor (Abb. 21, Tab. 13), doch bleibt der Kohlenstoff-



V = 165x

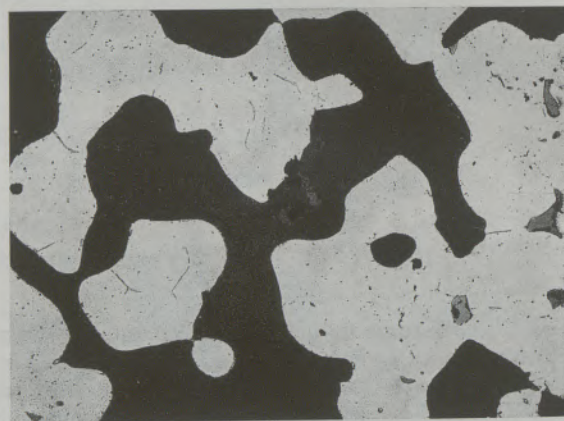
Abb. 56

Gefüge der Krupp-Rennluppen bei unterkühltem Ofengang, Luppzonentemperatur 1180 °C. Luppenprobe K<sub>4</sub> — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Zunehmender Ferritanteil, besonders gegen den Rand der Luppe (Randentkohlung?). Links Mitte: silikatischer Einschuß im Ferrit, daneben FeS-Seigerungen

gehalt fast immer unter-eutektoidisch. Die Unterschiede der C-Gehalte sind so gering, daß — nach Abb. 54 (Fe-C-Diagramm) — keine auffälligen Änderungen im Grundgefüge zu erwarten sind.

Die Zunahme des Phosphor- und des Schwefelgehaltes dagegen war metallographisch deutlich an der stärkeren Ausbildung der Seigerungszone zu verfolgen.

Ein häufigeres Auftreten von FeS war besonders in den Proben H<sub>2</sub> und H<sub>4</sub> auffällig (Abb. 55). Auffallend war weiterhin das häufige Auftreten Widmannstätten'schen Gefüges in sämtlichen Proben dieser Reihe — mit Ausnahme von H<sub>5</sub>.



V = 100x

Abb. 57

Gefüge der Krupp-Rennluppen bei unterkühltem Ofengang, Luppzonentemperatur 1140 °C. Luppenprobe K<sub>5</sub> — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Überwiegend ferritisches Gefüge. Verschweißte Ferritkörner in einer dunklen FeO-haltigen Schlacke. Einzelne kleine FeS-Seigerungen im Ferrit

#### 7.2.2. Das Gefüge der Krupp-Rennluppen mit unterkühltem Ofengang.

Mit sinkender Temperatur in der Luppzone fällt der Kohlenstoffgehalt der Luppen in auffälliger Weise ab (Tab. 13, Abb. 18). Diese Abnahme des C-Gehaltes (z. B. Probe K<sub>2</sub>: 0,53 %, dagegen Probe K<sub>5</sub>: 0,19 % C) ist metallographisch deutlich durch eine Zunahme der ferritischen Gefügebestandteile zu verfolgen (Abb. 56, 57). Die Sulfid- und Phosphid-Seigerungen werden parallel hierzu kleiner und seltener. Von Interesse ist die Beobachtung, daß in den Schliffen der C-ärmeren Proben die Phosphor-Seigerungen nicht mehr als Fe<sub>3</sub>C-haltiges ternäres Phosphideutektikum (Steadit), sondern als reines Fe<sub>3</sub>P vorliegen.

Bei einigen Luppen (z. B. Abb. 56) nimmt der Ferritanteil von der Mitte zum Rand der Luppe zu (Randentkohlung?).

Die Sulfid- und Phosphidseigerungen liegen in der überwiegenden Zahl der Fälle im Ferrit. Es ist anzunehmen, daß bei Unterschreitung der Linie G-O-S im Fe-C-Diagramm (Abb. 54) sich Ferrit bevorzugt in den Seigerungen und an den silikatischen Einschlüssen ausscheidet.

Einige Luppen der Proben K<sub>5</sub> und K<sub>6</sub> (z. B. Abb. 57) weisen ein praktisch reines Ferritgefüge auf.

Tabelle 18

Bestimmung der mittleren Netzwerk-Korngröße

Nr.	Probe	Temp. der Luppzone °C	Zahl der Körner (Mittelwert)	Vergrößerung	mittlerer Korndurchmesser D
1	N <sub>5</sub>	1240	17,4	100 x	230
2	H <sub>2</sub>	1260	19,2	"	208
3	H <sub>3</sub>	1280	21,2	"	189
4	H <sub>4</sub>	1290	22,2	"	180
5	H <sub>5</sub>	1320	23,7	"	160
6	H <sub>5</sub> A	1320	28,6	"	140
7	H <sub>6</sub>	1270	21,0	"	192
8	H <sub>7</sub>	1250	19,6	"	204
9	K <sub>3</sub>	1220	18,5	50 x	432
			13,0	100 x	308
	K <sub>3</sub>	1220	Mittel		370
10	K <sub>4</sub>	1180		50 x	535
11	K <sub>5</sub>	1140	16,5	100 x	242
12	K <sub>6</sub>	1240	19,5	100 x	202

Die Ferritkörner sind teilweise verschweißt und eng mit einer dunklen Schlacke verwachsen. Die FeS-Seigerungen liegen meist zwischen den Ferritkörnern, oft auch an der Grenze Schlacke/Eisen. Fe<sub>3</sub>P-Seigerungen sind in diesen Proben selten.

### 7.2.3. Bestimmung der Netzwerk-Korngröße.

Die Korngrößenbestimmungen wurden nach dem Durchmesser-Verfahren vorgenommen. Dabei wird der Schliff — in geeigneter Vergrößerung (50- bis 100-fach bei normalen Luppen-Anschliffen) — auf eine Mattscheibe projiziert, welche ein Raster zum Ausmessen der Kornquerschnitte trägt.

Der mittlere Korndurchmesser ergibt sich zu:

$$D = \frac{1 \cdot n \cdot 10^3}{Z \cdot V} \quad [9]$$

Hierin bedeutet:

- D = mittlerer Korndurchmesser in  $\mu$ ,
- 1 = Länge der Meßlinien in [mm],
- n = deren Anzahl,
- Z = Zahl der geschnittenen Körner,
- V = Vergrößerung.

Einsetzen der Zahlenwerte in [9] führt für  $V = 50$  zu:

$$D = \frac{50 \cdot 8 \cdot 10^3}{Z \cdot 50} = \frac{8 \cdot 10^3}{Z} \text{ bzw. zu:}$$

$$D = \frac{4 \cdot 10^3}{Z} \text{ für } V = 100.$$

Z wurde durch Mittelwertbildung an 5 verschiedenen Stellen eines Schliffes bestimmt. Die Meßergeb-

nisse und die aus ihnen berechneten mittleren Korndurchmesser sind in Tab. 18 zusammengestellt.

Abb. 58 zeigt die Netzwerk-Korngröße als Funktion der Luppzonen-Temperatur. Die Korngröße nimmt mit sinkender Temperatur der Luppenbildung zu. Bei den Proben mit unterkühltem Ofengang erfolgt — solange das Netzwerk erhalten bleibt — diese Änderung sprunghaft. Als absolut gesichert kann dabei nur der Kurvenverlauf zwischen H<sub>5</sub> und N<sub>5</sub> gelten.

Von besonderem Interesse ist — nach dem bisher Gesagten — die Frage nach den Schwefel- und Phosphorgehalten der Luppen in Abhängigkeit von deren Netzwerk-Korngröße. In Abb. 59 wurde versucht, diese Abhängigkeit graphisch darzustellen.

Aus den metallographischen Untersuchungen des Luppen-Gefüges geht hervor, daß Sulfide und Phosphide als Seigerungen bevorzugt im Zwischenkorn-Netzwerk auftreten. Innerhalb eines Luppenquerschnitts muß die Gesamtlänge des Netzwerks und

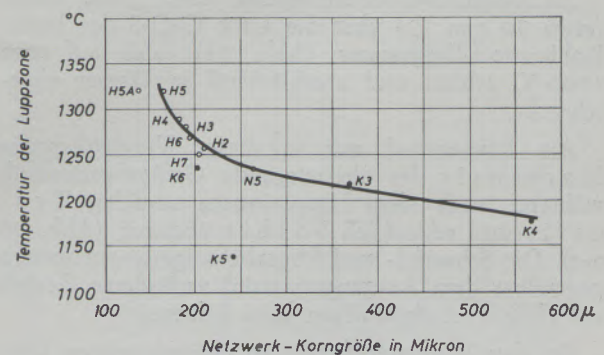


Abb. 58

Abhängigkeit der mittleren Netzwerk Korngröße (D) von der Luppzonen-Temperatur

damit dessen Fläche mit abnehmender mittlerer Netzwerk-Korngröße zunehmen. Die Tatsache, daß sowohl Netzwerk-Korngröße (Abb. 58) wie Schwefel- und Phosphorgehalte (Abb. 20) eindeutig von der Temperatur abhängen, erklärt die hier beobachtete Abhängigkeit der S- und P-Gehalte von der Netzwerk-Korngröße in einfacher Weise.

### 7.3. Änderung des Luppengefüges mit der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Das Gefüge der — an Luft abgekühlten — Rennluppen wurde in den Abschnitten 7.1. — 7.2.3. ausführlich behandelt. Wie bereits im Abschnitt 4.2. über die Durchführung der Betriebsversuche berichtet, wurde bei den Versuchen mit normalem Ofenbetrieb eine Parallelreihe von Proben in Wasser abge-

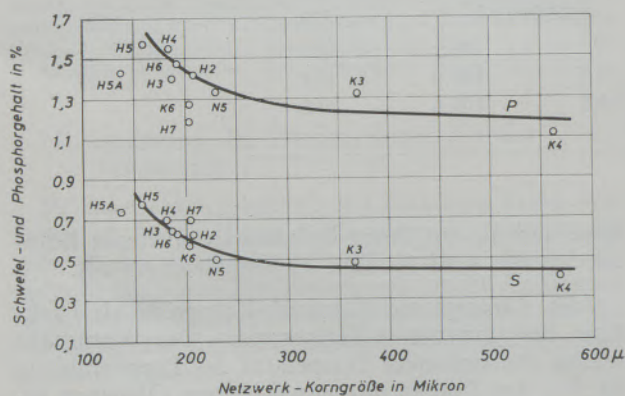


Abb. 59

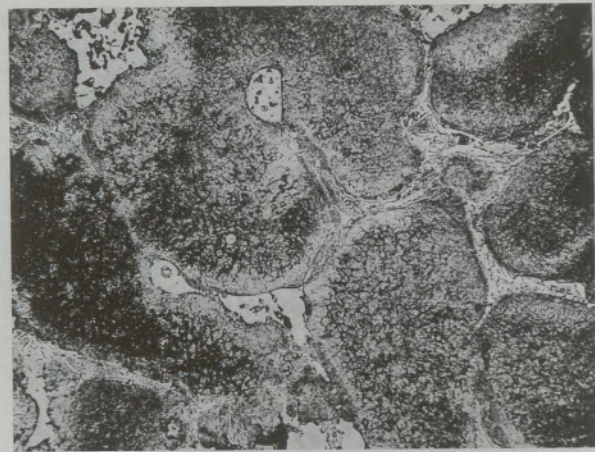
Beziehung zwischen Schwefel- und Phosphorgehalt der Rennluppen und mittlerer Netzwerk Korngröße (D)

schreckt. Während des Abschreckens befinden sich die Luppen in ihrem Schlackenverband. Hieraus folgen verschiedene Abkühlungsbedingungen für Luppen im Innern eines Schlackenkuchens und solche in dessen Randzone. Luppen im Innern der Austragsprobe werden — infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Schlacke — nicht so schroff abgekühlt wie Luppen, die mit dem Wasser unmittelbar in Berührung kommen.

Zu Vergleichszwecken wurde eine grobe Lupe (etwa 30 mm  $\phi$ ) über die Linie G-O-S des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms (Abb. 54), also auf etwa 1000 °C erhitzt und anschließend in Wasser abgeschreckt.

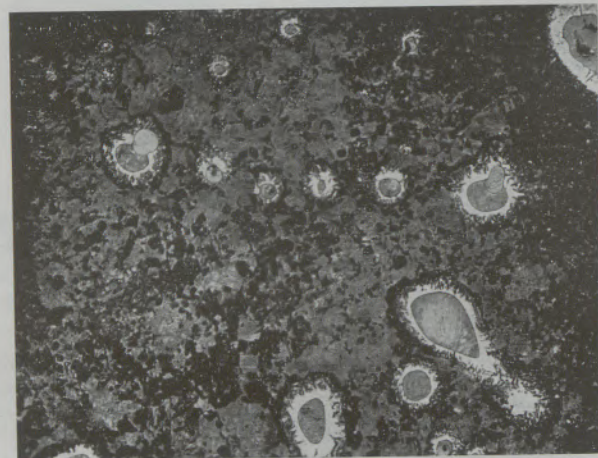
Am Luppenrand war in dieser Vergleichsprobe Martensit der überwiegende Gefügebestandteil, während nach dem Luppeninnern zunächst Troostit und schließlich Sorbit überwog (Abb. 60 a-c). Die Schwefel- und Phosphorseigerungen weisen gegenüber dem Ausgangsmaterial veränderte Gestalt auf (Wieder-Aufschmelzen beim Erhitzen?).

Bei den kohlenstoffreicheren abgeschreckten Luppen aus den Betriebs-Versuchen wurden ebenfalls häufig Martensit, Troostit und Sorbit im Gefüge beobachtet (Abb. 61). Kohlenstoffärmere

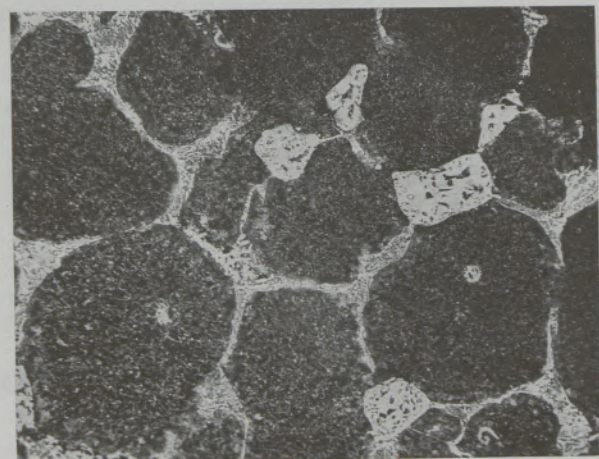


V = 80x

a) Randzone: Martensit als Hauptgefügebestandteil



V = 80x

b) Zwischenzone: Zunehmender Troostitanteil (dunkle Säulen) FeS- und Fe<sub>3</sub>P-Eutektika in ungewöhnlicher Form (Wiederaufschmelzen beim Erhitzen?)

V = 80x

c) Kernzone: Sorbit als überwiegender Gefügebestandteil

Abb. 60

Gefüge einer Rennlupe nach Erhitzen auf 1000 °C und anschließendem Abschrecken.  
Ätzmittel aller Schlitze: alkohol. HNO<sub>3</sub>.



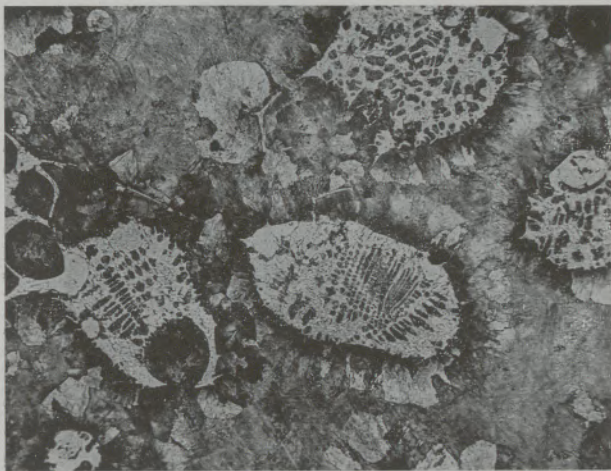


Abb. 61

Luppen aus dem Vorversuch 2 — Ätzmittel: alkohol.  $\text{HNO}_3$ -Abkühlung des Ofenaustrages auf dem Plattenkühlband durch Berieselung mit Wasser. Abschreckgefüge mit Sorbit (schwarz) um das ternäre Phosphid-Eutektikum

Luppen wiesen ein hiervon abweichendes Abschreck-Gefüge auf. Gelegentlich ist die Abschreck-Wirkung nur an der Ausbildung der Korngrenzen Ferrit-Perlit-Phosphideutektikum zu erkennen.

7.4. Sonderuntersuchungen.

In diesem Abschnitt sollen Untersuchungen, welche in den Abschnitten über die Vor- und Hauptversuche nicht behandelt werden konnten, angeführt werden. Da außer Proben aus den Betriebsversuchen auch Probenmaterial aus einem Versuchsrennofen bearbeitet wurde, sei im folgenden zwischen diesen beiden Versuchsreihen unterschieden.

7.4.1. Untersuchung verschiedener Proben aus dem Betriebsrennofen.

Große Luppen:

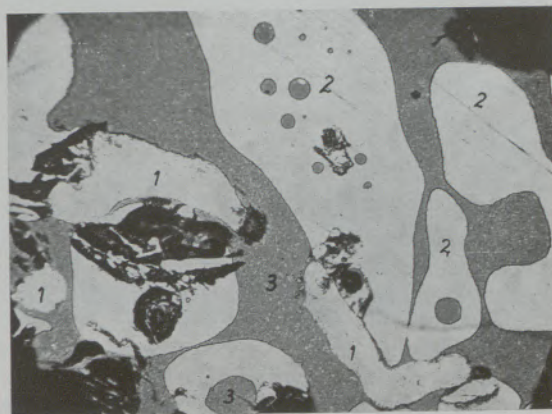
Diese oft viel kg schweren Eisenkonkretionen im Ofenaustrag werden im Rennbetrieb üblicherweise als „Roheisen“ oder „flüssiges Eisen“ bezeichnet. Einige Proben dieses Produkts, welches bei unterkühltem Ofenbetrieb anfiel, konnten chemisch und metallographisch untersucht werden. Die größten Proben wurden bei den Probenahmen  $K_3$  (ungefähr 70 mm  $\phi$ ) und  $K_5$  (etwa 100 mm  $\phi$ ) ausgetragen. Beide Luppen wiesen ellipsoidische Gestalt auf. Sie wurden mit der Trennscheibe in mehrere Teile zerlegt. Die Schnittflächen zeigten zahlreiche Hohlräume. Die chemische Analyse der Luppen (Tab. 13) weist niedrigere Kohlenstoff-, Schwefel- und Phosphorgehalte auf, als die — bei normalem Ofengang gezogenen — Luppenproben.

Die metallographische Untersuchung zeigte — was auch auf Grund des C-Gehaltes zu erwarten war — ein untereutektoidisches Gefüge mit Perlit als Hauptbestandteil.

Ferrit ist im Zwischenkorn-Netzwerk und im Widmannstätten'scher Anordnung im Perlit vorhanden (vgl. Abb. 44).

Nach ihrer ganzen Gefügeausbildung zeigen die groben Luppen der Proben  $K_3$  und  $K_5$  große Ähnlichkeit mit dem Probematerial der Versuchsreihe mit überhitztem Ofengang, kaum aber mit denen der Reihe mit kalt gefahrenem Ofen. Mit Roheisen haben die groben Luppen weder im Gefügeaufbau noch in der chemischen Analyse eine Ähnlichkeit. Die Bezeichnung ist also irreführend. Die Entstehung der Konkretionen dürfte auf die folgende Weise zu erklären sein:

Bei überhitzter Ofenführung, z. B. beim „Auswaschen“ der Ansätze des Ofens, sind — durch die Verringerung der Schlackenviskosität und durch Vergrößerung der Schweißfreudigkeit des Eisens — günstige Bedingungen zur Entstehung grober Luppen vorhanden. Diese groben Luppen sinken in der Schlackenschmelze zu Boden, und zwar desto rascher, je größer sie sind und je geringer die herrschende Schlackenviskosität ist.



V = 150x

Abb. 62

Material aus dem Inneren einer Hohl-Luppe — nicht angeätzt —  
 1. Hellweiß: metallisches Eisen  
 2. Hellgrau: FeO  
 3. Dunkelgrau bis schwarz: FeS+C (?)

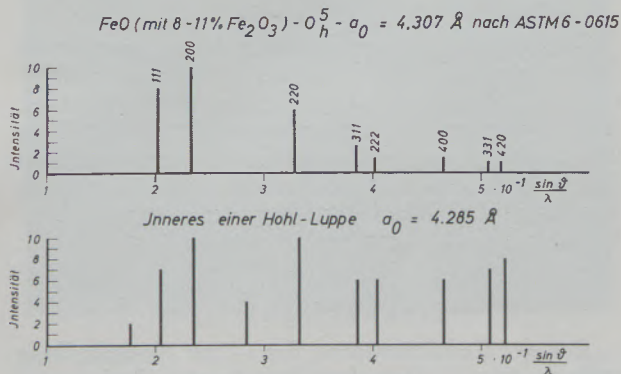


Abb. 63

Qualitative röntgenographische Phasenanalyse von Material aus dem Innern einer Hohl-Luppe

Am Boden der Schlackenschmelze in der Luppzone verbleiben die Konkretionen, bis sie — etwa bei unterkühltem Ofenbetrieb — durch die dann zähere und austragsfähigere Schlacke aus dem Ofen entfernt werden. Am Boden des Ofens sind die Konkretionen verschiedenen Einwirkungen ausgesetzt:

Wirkung:

1. längere Verweilzeit bei etwa 1250 °C;
2. Druck der überlagernden Schlackensäule;
3. Reduzierende Bedingungen.

#### Das Innere einer Hohl-Luppe:

Gelegentlich werden aus dem Renn-Drehrohrfen hohle Luppen ausgetragen. Diese Luppen enthalten in ihrem Innern häufig Körner eines — bisher nicht näher untersuchten — Materials. Einige Proben dieser Substanz standen zur Verfügung. Die Analyse zeigte FeO mit 84,9 % als Hauptbestandteil, daneben C: 1,05 %, S: 0,23 %, P: 0,161 %, und As: 0,013 %. Im Anschliff waren neben Wüstit und FeS Körner metallischen Eisens zu beobachten (Abb. 62).

Die röntgenographische Untersuchung ergab — vgl. Abb. 63 — wesentlich Wüstit (FeO) mit  $a_0 = 4,285 \text{ \AA}$  (zum Vergleich: FeO (mit 8-11 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) = 4,307 Å nach ASTM 6-0615).

#### Metallische Ofenansätze:

Während der Neuzustellung eines Betriebsrenn-Ofens wurde von den metallischen Ansätzen des Mauerwerks der Luppzone eine Probe entnommen und metallographisch untersucht. Makroskopisch erschien die Probe außerordentlich porös. Der mikroskopische Befund ergab grobstreifigen Perlit im Grundgefüge, daneben sehr schmale Seigerungszone, meist ohne Ferrithöfe. Stellenweise fehlte das Zwischenkorn-Netzwerk ganz. An einigen Stellen fand sich ein gut ausgebildetes Phosphid-Eutektikum. Schlackeneinschlüsse enthielten kleine Tropfen (20–30  $\mu$ ) metallischen Eisens. Der grobstreifige Perlit dürfte sich bei der langsamen Abkühlung des Ofens bei dessen Stillsetzung ausgebildet haben.

#### Proben aus der Vorwärmzone:

Hier werden die verschiedenen Möllerbestandteile (oolithische Eisenerze, Koksgrus und Magnetkonzentrat, vgl. Abschnitt 4.2.) nebeneinander beobachtet. Auffällig ist im Magnetkonzentrat die Umwandlung des ursprünglich lamellar im Perlit ausgeschiedenen Zementits in eine körnige Ausbildung des Zementits, was durch Ausglühen des Magnetkonzentrats innerhalb der Vorwärmzone erklärt werden kann.

#### Eisenschwamm:

Aus der Reduktionszone des — zur Neuzustellung stillgesetzten — Rennofens konnte eine Probe eines stark gesinterten Materials entnommen werden. Ein Makroschliff dieser Probe zeigte zahlreiche Eisenkörner, eingebettet in eine dunkle Schlacke und teil-

weise miteinander verschweißt. Einzelne Körner wurden — aus dem Schlackenverband herausgelöst, eingebettet und angeschliffen. Die Körner zeigten ferritisches Grundgefüge. Der Perlit-Anteil und der Kohlenstoffgehalt waren von Korn zu Korn ver-

Folge:

- grobes widmannstätten'sches Gefüge.
- Ausquetschung der Seigerungen aus dem Korngrenzen-Netzwerk.

schieden, Seigerungen von FeS in allen untersuchten Schliffen häufig.

Das ternäre Phosphideutektikum wurde nur in C-reicheren Schliffen beobachtet. Bei den Proben mit niedrigeren C-Gehalten liegt der Phosphor wahrscheinlich im Ferrit gelöst vor. Eine chemische Analyse der Metallkörner zeigt einen C-Gehalt von 0,25 %, einen S-Gehalt von 0,57 % und den relativ hohen P-Gehalt von 1,17 % (Tab. 14 unten).

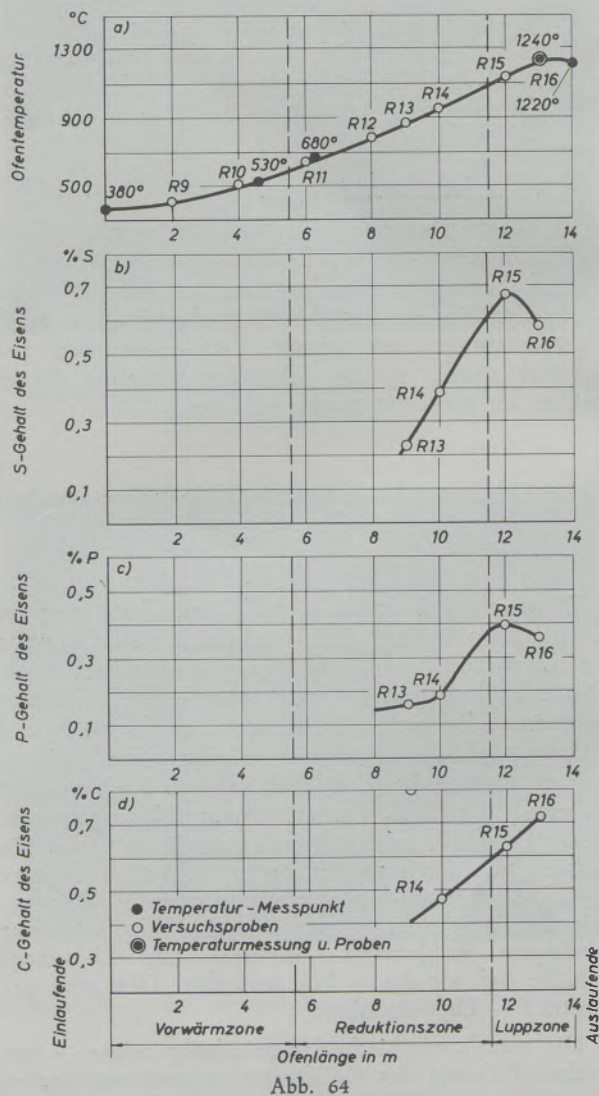
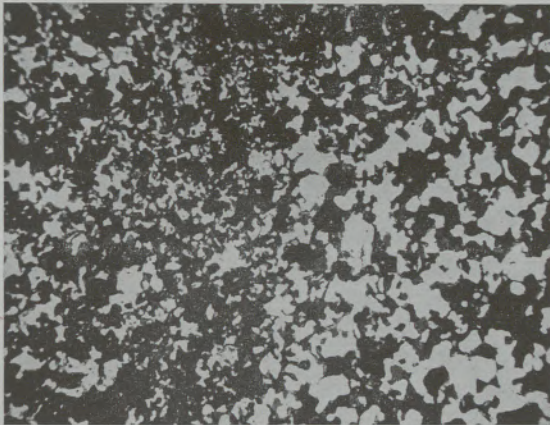


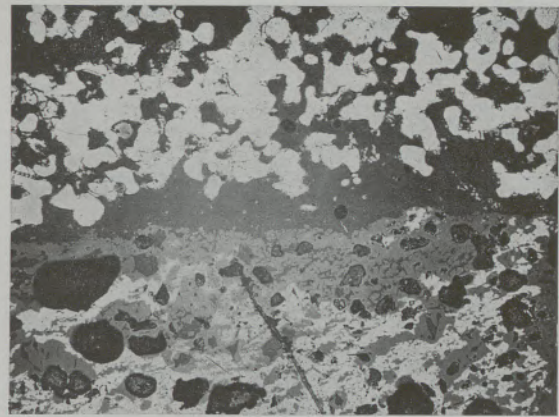
Abb. 64

Zunahme von S-, P- und C-Gehalt des metallischen Eisens in der Längsrichtung eines Versuchs-Rennofens



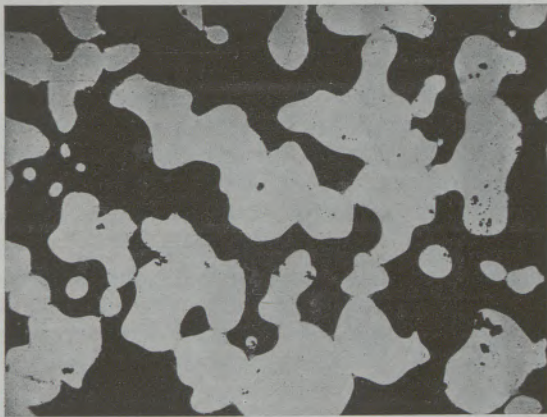
T = 970 °C V = 150x

a) Eisenschwammprobe R 14 — metallisches Eisen (Ferrit), sehr feinkörnig und mit der Gangart eng verwachsen, daneben Oxidreste



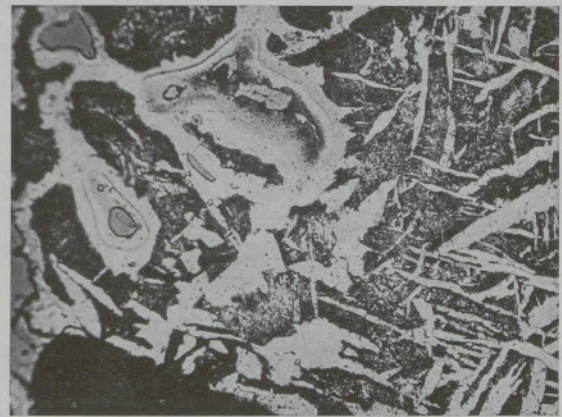
T = 970 °C V = 150x

d) Eisenschwamm-Probe R 14 — Oben: Ferritisches Eisen in einer Schlacke einheitlicher Zusammensetzung. Unten: Eisenoxide in der Gangart des Erzes



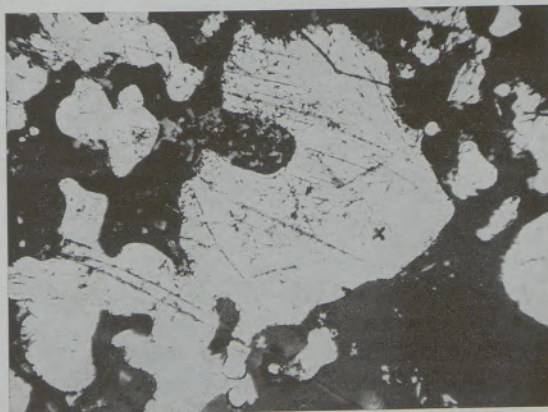
T = 970 °C V = 150x

b) Eisenschwammprobe R 14 — Zusammengeballte Ferritkörner in der erweichenden Schlacke. Grobkörniger Eisenschwamm



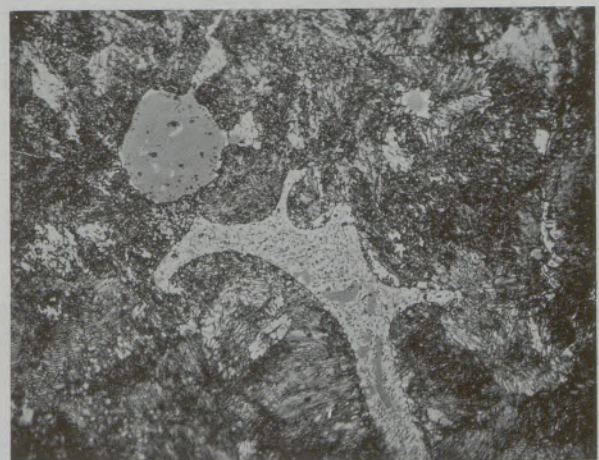
T = 1170 °C V = 150x

e) Luppen-Probe R 15 — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Perlitisches Grundgefüge in widmannstätten'scher Anordnung



T = 970 °C V = 150x

c) Eisenschwammprobe R 14 — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Eisen liegt ausschließlich als Ferrit vor, kugeligem Einschluß von FeS(x)



T = 1240 °C V = 400x

f) Luppen-Probe R 16 — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Perlitisches Grundgefüge mit FeS- und Fe<sub>3</sub>P-Eutektika

Abb. 65a-f  
Erzreduktion in einem Versuchsrennofen

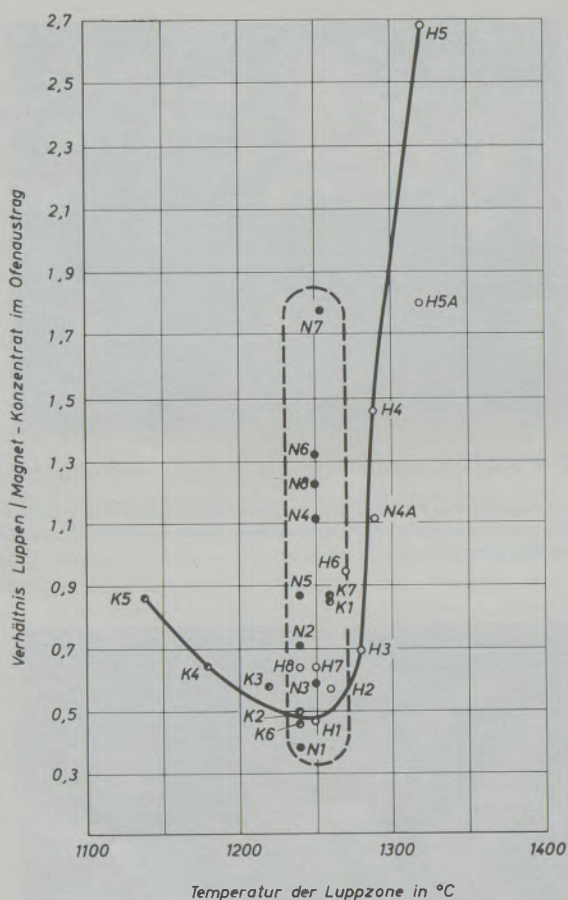


Abb. 66

Das Verhältnis Luppen/Magnetkonzentrat in Abhängigkeit von der Luppzonen-Temperatur

7.4.2. Untersuchung verschiedener Proben aus einem Versuchsrennofen.

Um zuverlässige Aussagen über den Ablauf des Luppvorganges im Renn-Drehrohrföfen machen zu können, sind Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung und das Gefüge des Eisenschwamms erforderlich, genauer: Über den Zustand, in dem der Eisenschwamm unter Betriebsbedingungen in der Reduktionszone anfällt und in die Luppzone eintritt. Die Probenahme aus einem kalten, stillgesetzten Rennofen kann in diesem Zusammenhang keine zuverlässigen Resultate liefern. Eine direkte Probe-

Tabelle 19

Analysenwerte von Eisenschwamm und Luppen eines Versuchs-Rennofens

Probe Nr.	C	P	S	Bemerkungen:
R <sub>13</sub>	3,15	0,16	0,23	Magnetische Naßtrennung
R <sub>14</sub>	0,47	0,19	0,39	Magnetische Naßtrennung
R <sub>15</sub>	0,63	0,40	0,68	Magnetische Naßtrennung
R <sub>16</sub>	0,72	0,36	0,59	
	%	%	%	

nahme aus der Reduktionszone während des Betriebes ist nur in einem kleinen Versuchsrennofen technisch durchführbar.

Von der Betriebsleitung der Rennanlage Rhein Ruhr GmbH. wurde in freundlicher Weise eine Reihe von 8 Proben aus einem Versuchs-Rennofen (14 m Länge, 90 cm  $\phi$ ) zur Verfügung gestellt. Diese Proben waren über die ganze Länge des Versuchsrennofens gezogen worden. Die Ofentemperatur wurde an drei Stellen thermoelektrisch, in der Luppzone zusätzlich optisch gemessen. Aus diesen 4 Meßwerten konnte der Temperaturverlauf über die Länge des Ofens näherungsweise bestimmt werden.

Der Möller für die Versuchsreihe hatte — im Gegensatz zu dem der Hauptversuche — die folgende Zusammensetzung:

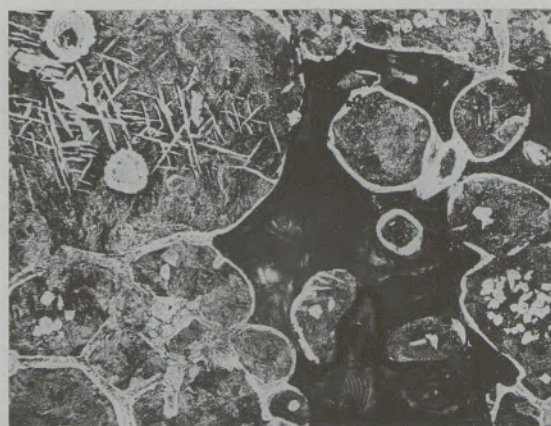
1. 60 % Waldhausen-Erz.
2. 40 % Rotschlamm.
3. 40 % Koksgrus (bezogen auf 1.+2. = 100 %).
4. 3,2 % Soda (bezogen auf 1.+2. = 100 %).

Waldhausen-Erz und Rotschlamm weisen einen Fe-Gehalt von etwa 40 % auf. Der Phosphorgehalt liegt niedrig.

Abb. 64a zeigt den Temperaturverlauf über die Länge des Ofens und die Punkte der Probenahme (Zahlenangaben auf der Abszissen = Entfernungen vom Einlaufende des Ofens in [m]).

Für die vorliegende Untersuchung waren nur die Proben R 13 bis R 16 — in deren Anschliffen metallisches Eisen nachgewiesen werden konnte — von Interesse. Die Eisenkörner wurden naßmagnetisch aus den Proben abgetrennt und chemisch analysiert.

Die Analysenwerte für C, P und S sind in der Tabelle 19 zusammengestellt. Graphisch wurden die Analysenergebnisse in Abb. 64 b-d unter der Temperaturkurve gegen die Ofenlänge aufgetragen. Dabei wird deutlich, daß die Gehalte an Kohlenstoff,



V = 60x

Abb. 67

Luppenbildung. Luppen-Vorversuch 1 — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Agglomeration. Zusammenlagerung einzelner ehemaliger Austenitkörner zur Luppe innerhalb der Schlacke. Die Austenitkörner sind von einem Ferrithof umgeben (Frischwirkung oder Diffusion von C in das Korninnere, evtl. auch Reduktion)

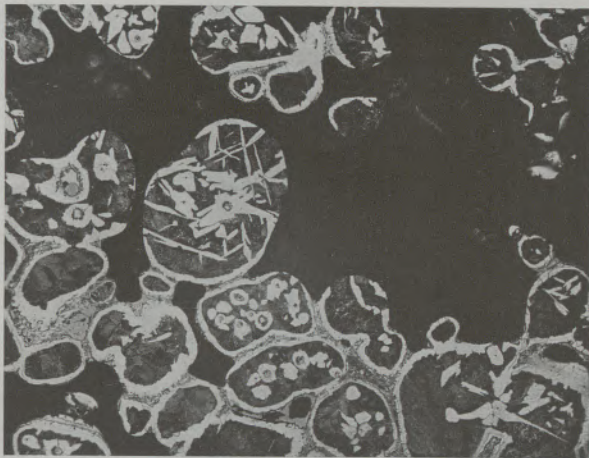


Abb. 68 V = 80x

Luppenbildung. Luppen H<sub>2</sub> — Ätzmittel: alkohol. HNO<sub>3</sub> — Agglomeration ähnlich Abb. 67. Zwischen mehreren zusammengeschweißten Körnern sind S- und P-Seigerungen erkennbar. Bemerkenswert: Die unterschiedliche Gefügeausbildung der einzelnen Körner

Schwefel und Phosphor mit steigender Temperatur zunehmen. Auffällig ist hierbei der Abfall der Werte für S und P zwischen den Proben R 15 und R 16 (oberflächliche Oxydation des Eisenschwamms?).

In der Probe R 13 (T~890 °C) sind mikroskopisch nur sehr geringe Mengen metallischen Eisens erkennbar.

Die Probe R 14 (T~970 °C) zeigte dagegen schon makroskopisch das für Eisenschwamm typische Gefüge: einen aus Schlacken- und verschweißten Eisenkörnern bestehenden Kornverband.

Mikroskopisch war an allen Metallkörnern des Schiffs rein ferritisches Gefüge zu beobachten (Abb. 65a-f).

Die Korngröße der Eisenschwammteilchen wechselte von Schliff zu Schliff — von einigen μ in Abb. 65a bis zu 100–200 μ in Abb. 65 c.

Fe<sub>3</sub>P-Seigerungen wurden dagegen nicht beobachtet. Wieweit Phosphor im Ferrit gelöst auftritt, kann

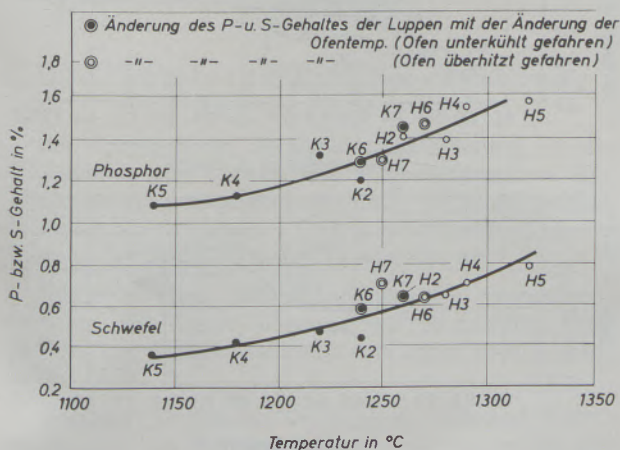


Abb. 69

Änderung des Phosphor- und Schwefelgehaltes der Rennluppen mit der Temperatur der Luppzone

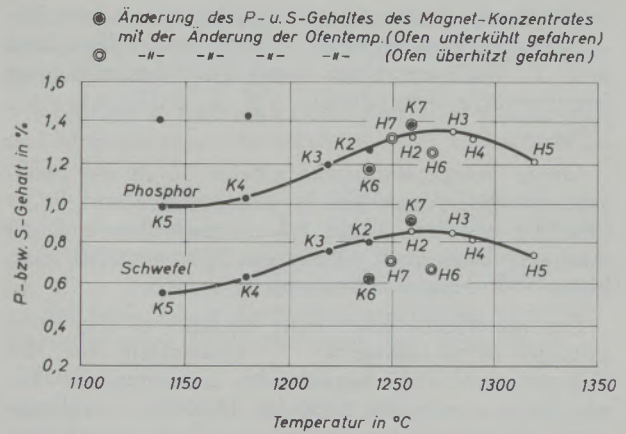


Abb. 70

Änderung des Phosphor- und Schwefelgehaltes des Magnetkonzentrates mit der Temperatur der Luppzone

nicht angegeben werden, da über dessen Löslichkeit im Eisen unterhalb 800 °C wenig bekannt ist (vgl. E. Houdremont (36). Nach thermodynamischen Berechnungen von W. Oelsen (37) beträgt die P-Löslichkeit im Eisen bei 500 °C nur 0,25 ‰.

Die Eisenkörner der Proben R 15 (T~1170 °C) und R 16 (T~1240 °C) zeigten das übliche Luppengefüge (Abb. 65 e, f). Abb. 65 f zeigt Entmischungen von Fe<sub>3</sub>P und FeS innerhalb einer Seigerungszone, die auf Löslichkeit beider Komponenten bei höheren Temperaturen schließen lassen.

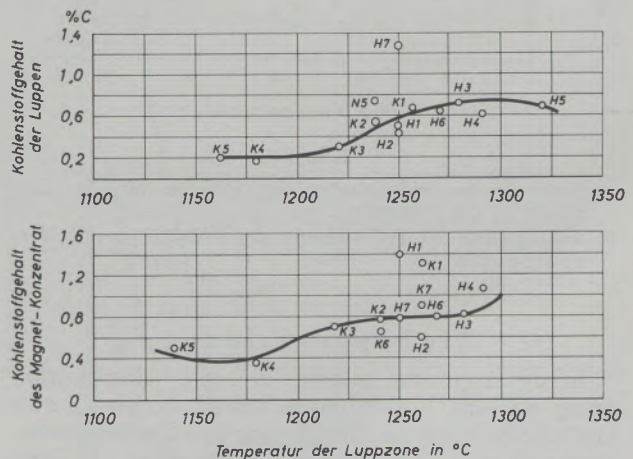


Abb. 71

Änderung des Kohlenstoffgehaltes der Luppen und des Magnetkonzentrates mit der Temperatur der Luppzone

### 8. Erkenntnisse und Schlußfolgerungen

#### Die Reduktion des Eisens:

Aus den in diesem Bericht niedergelegten chemischen und metallographischen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß — unter den in der Reduktionszone herrschenden Bedingungen — metallisches Eisen im Temperaturintervall von 800 bis 1000 °C entweder:

1. als sehr kohlenstoffarmes γ-Eisen oder:
2. sogar als α-Eisen anfällt.

Der zweite Fall erscheint möglich, wenn man die — das  $\gamma$ -Feld einschnürende — Wirkung des Phosphors nach F. Wever (zitiert nach (30)) berücksichtigt (eingehendere Behandlung: vgl. E. Schürmann (16)).

Obige Temperaturangabe scheint durch die Beobachtung der Anschliffe R 12 (800 °C) und R 13 (980 °C) gesichert (vgl. 7.4.2.), nach der in R 12 noch kein Eisen, in R 13 dagegen Spuren metallischen Eisens mikroskopisch festgestellt wurden.

Das metallische Eisen liegt zunächst in sehr feinkörniger Form (einige  $\mu$ ) — verwachsen mit der Gangart — vor. Mit beginnender Erweichung der Beschickung — etwa bei 1000 bis 1100 °C — agglomerieren die feinen Eisenteilchen zu größeren Aggregaten (um 100  $\mu$ ), dem Eisenschwamm.

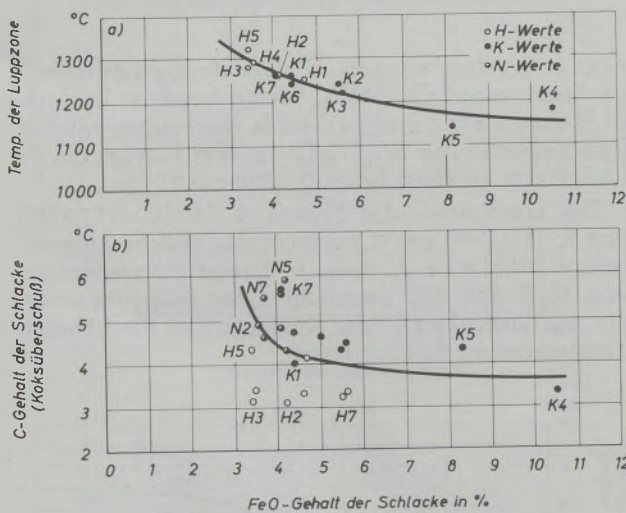


Abb. 72

- a) Änderung des FeO-Gehaltes der Schlacke mit der Temperatur in der Luppzone;
- b) Abhängigkeit des FeO-Gehaltes der Schlacke vom Kohlenstoffüberschuß

Die Luppenbildung:

In der Luppzone seigert (in voller Übereinstimmung mit den Vorstellungen von F. Johansen (10)) die FeO-haltige Schlacke aus dem Eisenschwamm-Skelett heraus. Gleichzeitig verschweißen — unter dem Einfluß der höheren Luppzonen-Temperatur — die einzelnen Eisenschwammteilchen zu Körnern von 100–500  $\mu$  Durchmesser. Wahrscheinlich verläßt gleichzeitig mit der Schlacke ein Teil der Eisenphosphide und des FeS das Eisenschwamm-Skelett.

Bei einer Temperatur von etwa 1250 °C bestehen die, in der halbflüssigen Schlacke einzeln oder in kleinen Gruppen schwebenden Eisenkörner aus Austenit mit C-Gehalten von etwa 0,4 — 0,8 ‰. In diesem Stadium beginnt der eigentliche Luppvorgang.

Je nach den herrschenden Bedingungen (Luppzonen-Temperatur und Schlackenviskosität) besteht nun eine wechselnde Wahrscheinlichkeit für ein weiteres Agglomerieren dieser Austenitkörner.

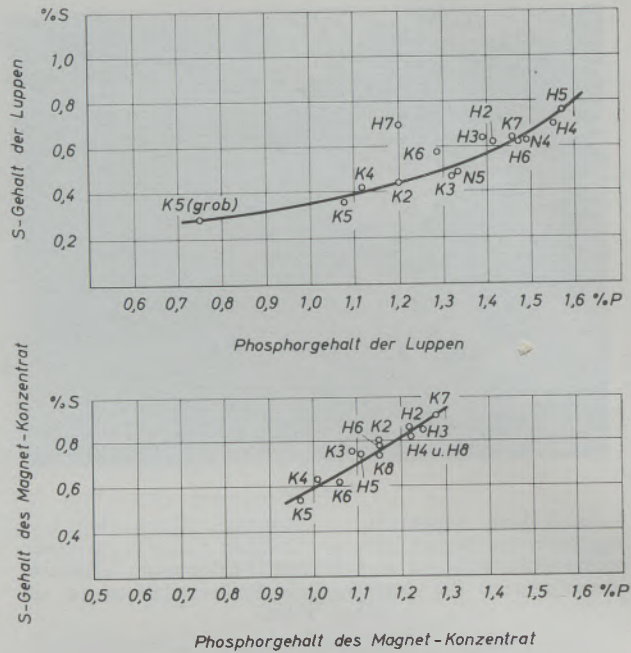


Abb. 73

Abhängigkeit von Schwefel- und Phosphorgehalt in Luppen und Magnetkonzentrat

Die Wahrscheinlichkeit der Luppenbildung wächst mit zunehmender Temperatur und abnehmender Schlackenviskosität (Abb. 66).

Mit zunehmender Temperatur wird das Verhältnis Luppen—Magnetkonzentrat größer.

Das Magnetkonzentrat besteht aus Austenitkörnern, die — während ihrer Verweilzeit in der Luppzone — keine Möglichkeit fanden, zu größeren Luppen zusammenzuschweißen oder sich an vorhandene Luppen anzulagern.

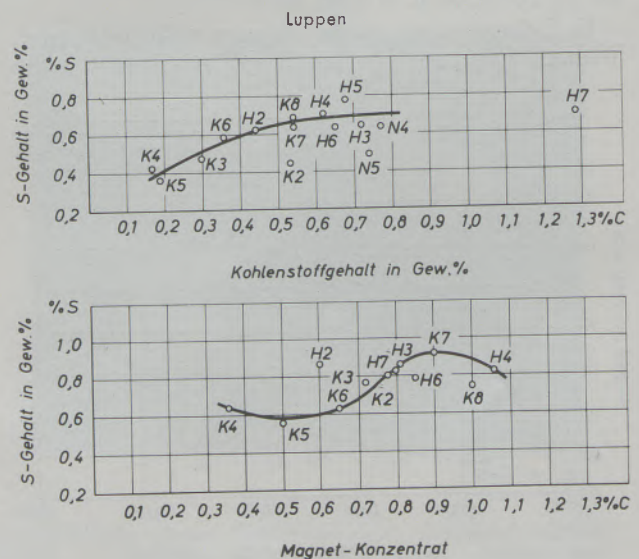


Abb. 74

Abhängigkeit von Schwefel- und Kohlenstoffgehalt in Luppen und Magnetkonzentrat

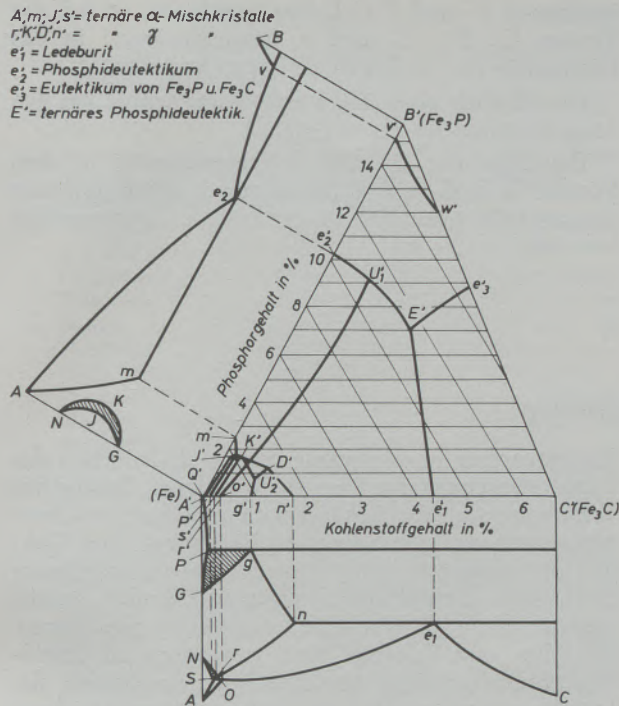


Abb. 75

Ternäres Zustandsschaubild Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P nach R. Vogel. Archiv für das Eisenhüttenwesen 1929/30, 2, 369–381, zitiert nach (36)

In zwei Fällen (Abb. 67 und 68) konnte dieser Prozeß der Luppenbildung — in „eingefrorenem Zustand“ — beobachtet werden. Als weiterer Hinweis für die Hypothese der Luppenbildung durch Agglomeration dürfte die — oft unterschiedliche — Gefügeausbildung eng benachbarter Austenitkörner zu betrachten sein.

Widmannstätten'sches Gefüge tritt gelegentlich in einzelnen Austenitkörnern einer Luppe auf, während es in benachbarten Körnern völlig fehlen kann.

Die flüssigen Eisenphosphide und -Sulfide werden — als Folge des Agglomerierungsvorganges — in die Zwischenkornhöhlräume gequetscht.

Die chemische Zusammensetzung und der Gefügeaufbau:

Bei vorgegebener Möllerzusammensetzung ist der Chemismus von Luppen und Magnetkonzentrat eine Funktion der Temperatur. Wie Abb. 69 zeigt, nehmen Phosphor- und Schwefelgehalt der Luppen fast linear mit der Temperatur zu.

Phosphor- und Schwefelgehalte des Magnetkonzentrats durchlaufen dagegen mit wachsender Temperatur ein flaches Maximum, um dann wieder abzufallen (Abb. 70).

Schwefel ist bereits während der Eisenschwamm-bildung in der Reduktionszone im Eisen vorhanden (vgl. Abb. 65 c, T = 970 °C). Auch der Phosphor dürfte während der Reduktion vom Eisen aufgenommen werden.

Bei der Abkühlung der Luppen wirkt Schwefel durch seine geringe Löslichkeit in  $\gamma$ -Eisen keimbildend für die Ausscheidung von Ferrit (36).

Auch der Kohlenstoffgehalt von Luppen und Magnetkonzentrat nimmt mit der Temperatur zu (Abb. 71).

Abb. 72a demonstriert, daß mit Abnehmen der Luppzonen-Temperatur der FeO-Gehalt der Schlacke rasch anwächst. Mit steigender Luppzonen-Temperatur steigt demzufolge das Fe-Ausbringen. Weiterhin ist der FeO-Gehalt der Schlacke abhängig vom Kohlenstoffangebot (Koksüberschuß, vgl. Abb. 72 b).

In Abb. 73 sind die Schwefel- und Phosphor-Gehalte der Luppen und des Magnetkonzentrats aus den Betriebsversuchen gegeneinander aufgetragen.

Dabei zeigt sich in beiden Fällen eine einfache Abhängigkeit. Dagegen bestehen zwischen Schwefel- und Kohlenstoffgehalten — besonders beim Magnetkonzentrat — keine eindeutigen Beziehungen (Abb. 74).

In Abb. 76 wurde versucht, die Analysenwerte der Rennluppen für Phosphor und Kohlenstoff in das Dreistoffsystem Eisen-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P (Abb. 75) einzu-

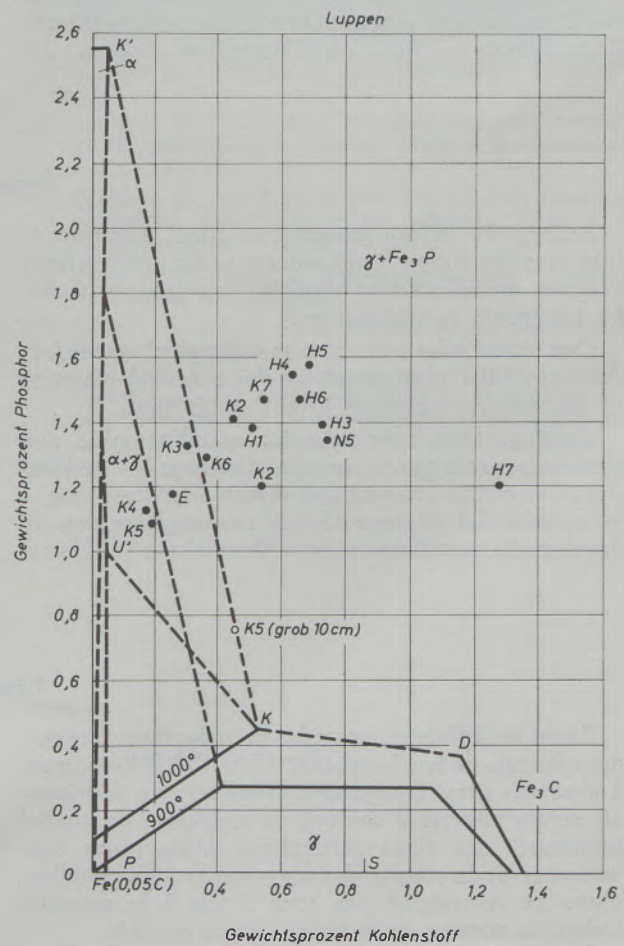


Abb. 76

Analysenwerte für Phosphor und Kohlenstoff der Rennluppen aus den Betriebsversuchen, projiziert auf die Fe-reiche Ecke des Systems Fe-C-P (nach E. Schürmann (16)) unter Berücksichtigung der Phasengrenzen bei 900 und 1000 °C

tragen, mit dem Vorbehalt, daß die Zusammensetzung der Rennluppen sicher nur näherungsweise einem Gleichgewicht entspricht.

Die beobachteten Luppengefüge stimmen gut mit der Lage der Analysenwerte in den Phasenfeldern bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  überein. Deutlich ist zu verfolgen, wie mit sinkender Luppzonentemperatur — in Übereinstimmung mit dem metallographischen Befund — die chemische Zusammensetzung der Luppen sich nach

geringeren P- und C-Gehalten verschiebt, so daß die Proben  $K_3$ ,  $K_4$ ,  $K_5$  und E (Eisenschwamm) in das heterogene ( $\alpha + \gamma$ )-Gebiet zu liegen kommen.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung wurde bei den Magnetkonzentrat-Proben erzielt.

Die Lage der C- und P-Analysenwerte in dem System  $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_3\text{P}$  dürfte demnach einen gewissen Aussagewert über das zu erwartende Luppengefüge besitzen.

### Zusammenfassung

Unter den verschiedenen Verfahren zur „direkten“ Reduktion von Eisenerzen nimmt das Krupp-Rennverfahren in mehrfacher Hinsicht (Verhüttung armer saurer Erze mit minderwertigem Reduktionskohlenstoff) eine Sonderstellung ein. Unsere Kenntnis des metallurgischen Verfahrensablaufs entspricht jedoch nicht völlig der inzwischen erreichten technischen Reife des Verfahrens. Wesentlicher Zweck dieser Untersuchung war es, ausgehend von der physikalisch-metallographischen und der chemischen Untersuchung des Ofenaustrages — Rennluppen (Magnetkonzentrat), Rennschlacke — den metallurgischen Ablauf des

Rennprozesses zu entwickeln und — als Funktion der Luppzonentemperatur — zu verfolgen. Besonderer Wert wurde auf die Abhängigkeit zwischen der Ofentemperatur und den Schwefel-, Phosphor- (und Kohlenstoff)-Gehalten gelegt, um — bei vorgegebener Möllerung — Betriebsbedingungen aufzufinden, welche niedrige S- und P-Werte im Ofenaustrag garantieren. Phosphor und Schwefel sind wesentlich an Sulfid-Phosphid-Seigerungen im Zwischenkornnetzwerk der Luppen gebunden. Die Rennluppen entstehen durch Agglomeration von Eisenschwammkörnern in der zähen Rennschlacke.

### Summary

Among the various processes of direct reduction of iron ores the Krupp-Renn process in manifold respect deserves special interest (smelting low-grade acid ores by low-grade reducing agent).

Our knowledge of the metallurgical procedure does not fully correspond to the technical maturity of the process obtained in the mean time.

Starting from the physical-metallographic and chemical investigation of the discharge — puddled irons (magnetic concentrate) direct — process slag — an essential purpose of this investigation was to develop the metallurgical procedure of the Renn pro-

cess and to pursue it as a function of the bloomery zone temperature. Special emphasis was laid upon the dependence between the furnace temperature and the sulphur-phosphorus- (and carbon-) contents in order to detect operating conditions — after blending — which provide low S- and P values in the discharge. Phosphorus and sulphur are chiefly existent as sulphide-phosphide segregations in the intergranular network of the puddled iron. The puddled bars in bloomery steel originate by agglomeration of sponge iron grains in the viscous bloomery slag.

### Résumé

Parmi les différents procédés de réduction „directe“ des minerais de fer, le procédé KRUPP-RENN occupe, à plusieurs titres (traitement métallurgique de minerais acides pauvres à carbone de réduction de qualité inférieure) une place particulière. Mais, notre connaissance de la marche des fours sur le plan métallurgique ne correspond pas tout à fait à la maturité technique acquise entre temps par ce procédé.

Le principal but de cette étude a été de suivre l'évolution métallurgique du procédé RENN en fonction de la température de la zone de formation des loupes, d'après des essais physico-métallographiques et chimiques effectués sur les produits du four, c'est

à dire sur les loupes (concentré magnétique) et le laitier RENN. On a attribué une importance particulière à la relation entre la température du four et les teneurs en soufre, phosphore (et carbone) pour pouvoir trouver, pour une composition donnée du lit de fusion, des conditions de marche pouvant assurer des faibles teneurs en S et P dans le produit final. Le phosphore et le soufre sont fortement liés à la présence de ségrégations de sulfures et de phosphures dans le réseau intergranulaire des loupes. Les loupes RENN sont formées par l'agglomération de grains d'éponge de fer dans le laitier RENN visqueux.



## Literaturverzeichnis

1. Friedensburg, F., Das Erzproblem der deutschen Eisenindustrie, Berlin 1957.
2. Durrer, R., Verhütten von Eisenerzen. 2. Aufl., Düsseldorf 1954.
3. Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl, Hohe Behörde, Dok. Nr. 569/58d, Juni 1958. Verfahren der direkten Reduktion von Eisenerzen.
4. Willems, J., Verfahren zur Gewinnung von Eisen außerhalb des Hochofens. Stahl und Eisen, 1959, 79, 74–80.
5. Houdremont, E., Betrachtung zur direkten Eisengewinnung. Technische Mitteilungen Krupp, 1958, 16, Nr. 2, 24–26.
6. Henkel, S., u. H. Serbent, Versuchsergebnisse über die Herstellung von Eisenschwamm in der Renntrommel. Technische Mitteilungen Krupp, 1958, 16, Nr. 2, 41–46.
7. Cavanagh, P. E., Direct reduction processes for iron ore. Vortrag anlässlich der "Journées internationales de Siderurgie", Luxemburg, Juni 1958.
8. Udy, M. J., und R. A. Blackburn, "Strategic-Udy". Direct iron — reduction process. Iron and coal trades review, 1958, 177, 1463–1467.
9. Sy, A. de, New Process yields quality pig. Small — scale direct reduction of iron ore. The iron age, 18, 9, 1958. Electric Direct — Reduction Process produces Steel or pig. Iron. Journal of Metals, 1959, 11, 265–269.
10. Johannsen, F., Das Krupp-Rennverfahren, Stahl und Eisen, 1934, 54, 969–978.
11. Johannsen, F., Rennanlage Rhein-Ruhr, Essen-Borbeck, Stahl und Eisen 1962, 82, 593.
12. Johannsen, F., Das Krupp-Rennverfahren zur Eisenerzeugung ohne Stückkoks unter Verwendung feinkörniger Brennstoffe und zur wirtschaftlichen Verarbeitung armer, hochkieselsäurehaltiger Erze. Krupp-Rennverfahren — Ingenieurbüro Essen 1949.
13. Fastje, D., Bau und Betrieb der Krupp-Rennanlage in Watenstedt, Stahl und Eisen, 1949, 69, 319–325.
14. Fastje, D., Wiederaufbau und erste Betriebsergebnisse der Krupp-Rennanlage in Salzgitter-Watenstedt. Technische Mitteilungen Krupp, 1958, 16, 34–38.
15. Johannsen, F., Der heutige Stand des Krupp-Rennverfahrens. Stahl und Eisen, 1939, 59, 1041–46.
16. Schürmann, E., Die Reduktion des Eisens im Rennfeuer. Stahl und Eisen, 1958, 78, 1297–1308.
17. Oelsen, W., u. E. Schürmann, Die Zusammensetzung der Rennfeuerschlacken. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 1954, 25, 507–514.
18. Schleier, J., Zähigkeitsuntersuchungen im System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  und ihre Anwendbarkeit auf Schlacken des Renn-Verfahrens. Neue Hütte, 1958, 3, 282–293.
19. Heerwagen, W., Das Verhalten der verschiedenen Schlackenzusammensetzungen im Betrieb und ihr Einfluß auf die Produktion. Neue Hütte, 1958, 3, 351–357.
20. Weidemann, H., Die chemisch-physikalischen Vorgänge im Renn-Drehrohrofen. Metallurgie und Gießereitechnik, 1954, 4, 462–468.
21. Braun, K., Die Öfen der Eisenhüttenwerke, Band II, Seite 172–182, Leipzig 1958.
22. Heiligenstaedt, W., Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen. 3. Aufl. Düsseldorf 1951, zitiert nach (21).
23. Costa, u. K. Petermann, Untersuchungen über die Materialbewegung und Staubbildung in Drehöfen der Zementindustrie mit Hilfe radioaktiver Isotope (Teil I). Silikatechnik, 1959, 10, 209–210.
24. Pawlow, M. A., Metallurgie des Roheisens, Band II. Der Hochofenprozeß, 2. deutsche Auflage, Seite 38–46, Berlin 1949.
25. Johannsen, F., Die bisherige Entwicklung und die Grundlagen der hüttenmännischen Verfahren im Drehrohrofen. Metall und Erz, 1939, 36, 325–333.
26. Victoria, E., und V. Zavesky, Feuerfeste Zustellung der Krupp-Rennöfen (tschechisch). Hutnicka Listy, 1957, 12, 417–423.
27. Lehmkuhler, H., Die Verarbeitung eisenarmer saurer Erze nach dem Krupp-Rennverfahren in der Großversuchsanlage der Firma Fried. Krupp A.G., Stahl und Eisen, 1939, 59, 1281–1288.
28. Johannsen, O., Geschichte des Eisens. 3. Aufl., Düsseldorf 1953.
29. Gumz, W., H. Kirsch und M. Th. Mackowski, Schlackenkunde, Seite 174/175, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958.
30. Goerens, P., Einführung in die Metallographie, Halle/Saale 1948.
31. Grubitsch, H., Anwendung von Zellophan beim Oxidabdruckverfahren nach M. Nießner. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 1942, 16, 79–80.
32. Grubitsch, H., und P. Warbichler, Nachweis von Phosphor-seigerungen durch Abdrucke auf Zellophan, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 1942, 16, 77–79.
33. Klein, P., Der Ferrit in Widmannstätten'scher Anordnung. Dissertation T. H. Aachen.
34. Klinger, P., und W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf 1949.
35. Koch, W., H. Malissa und D. Ditges, Mikroanalytische Untersuchungen in der Eisenforschung. III. Handhabung von Mikrogramm-Mengen bei metallkundlichen Untersuchungen. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 1957, 28, 785–794.
36. Houdremont, E., Handbuch der Sonderstahlkunde, 2. Band. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.
37. Oelsen, W., Zur Thermodynamik der Eisenlegierungen, Stahl und Eisen 1949, 69, 468–475.

DK 621.771.019 : 669.183

## Über Quer- und Längsrisse in Walzblöcken aus basischen Siemens-Martin-Stählen

Von A. Schöberl und E. Pink, Kapfenberg

Mitteilung aus den Stahlwerksbetrieben der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

*(Quer- und Warmrisse in Ck 16-Walzblöcken; Flächenlängsrisse in Ck 45-Walzblöcken; Einfluß der Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff auf die Flächenlängsrisse; Verhalten der Silikattrübe während des Frischens; Einfluß der Trübe auf die Längsrisse.)*

*(Transverse and fire cracks in Ck 16 blooms, surface longitudinal cracks in Ck 45 blooms; influence of the gases oxygen, hydrogen and nitrogen on surface longitudinal cracks; behavior of the silicate pulp during refining; influence of the pulp on longitudinal cracks.)*

*(Criques transversales et de surchauffe dans les lingots de laminage en acier Ck 16; criques longitudinales sur les faces de lingots en acier Ck 45; influence de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote sur le criquage longitudinal des faces; comportement de nuages de silicates au cours de l'affinage; influence du nuage sur les criques longitudinales.)*

Die Errichtung einer Reversier-Duo-Blockstraße mit 850 mm Ballendurchmesser an Stelle eines 590er Trios war mit einer Erhöhung der Blockgewichte von vorher höchstens 500 kg auf 650 bis 2300 kg verbunden. Diese Umstellung auf größere Blockformate hatte ein verstärktes Auftreten von Block-Quer- und -Längsrissen sowohl bei unlegierten als auch niedriglegierten Einsatz- und Baustählen aus dem basischen Elektro- und Siemens-Martin-Ofen zur Folge.

Im allgemeinen können bei Walzblöcken folgende Rißarten nach Abb. 1 festgestellt werden:

- Querrisse, die bevorzugt in der unteren Blockhälfte auftreten und meist senkrecht zur Blocklängsachse angeordnet sind.
- Querrisse, deren Ursache auf eine behinderte Schrumpfung des Blockes während der Erstarrung, z. B. durch sogenannte Federn, stark brandrissige Kokillen, angeschweißte Blöcke usw. zurückzuführen ist;
- Längsrisse, die an den Blockkanten auftreten;
- Längsrisse, vornehmlich in den Blockflächen, die in ihrer Länge begrenzt sind und schließlich
- Längsrisse, die über die ganze Blocklänge bis in den verlorenen Kopf reichen können.

Die Entstehung von Blockrissen ist vielfach auf metallurgische Ursachen zurückzuführen, deren Einflüsse noch während der Erstarrung wirksam sind; weiters kommt vor allem den Stahleigenschaften im Kristallisationsbereich und bei Umwandlungstemperaturen entscheidende Bedeutung zu.

Im folgenden wird, gestützt auf Schrifttumangaben, der grundsätzliche Unterschied zwischen Block-Quer- und Längsrissen behandelt. Anschließend wird über eigene Erfahrungen und Maßnahmen zur Verminderung dieser Stahlfehler berichtet.

### Block-Querrisse

Die Block-Querrisse treten bereits während der Erstarrung auf und werden daher als Warmrisse bezeichnet. Ihre Entstehung kann durch äußere Kräfte, z. B. durch behinderte Erstarrung infolge Hängenbleibens des Blockes im Schopf, oder durch innere Kräfte, wie u. a. den ferrostatischen Druck, bedingt sein. In der erstarrenden Blockrandschicht werden dadurch Spannungen hervorgerufen, welche die Festigkeit der dünnen Kruste überschreiten und an schwachen Stellen zu Rissen führen.

Die Kenntnis der Stahleigenschaften im Erstarrungsbereich, vor allem jene der Festigkeit und Dehnung sowie der Raumänderung, ist deshalb von Wichtigkeit.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, weist jede Schmelze beim Übergang in den festen Zustand und bei weiterer Abkühlung eine ständig verlaufende Volumsverminderung auf (1) (2). Bei Stählen ist diese Eigenschaft besonders ausgeprägt und so geartet, daß während der Abkühlung von der Temperatur des schmelzflüssigen Zustandes bis auf etwa 1100 °C bereits ungefähr 50 % der gesamten Volumsabnahme

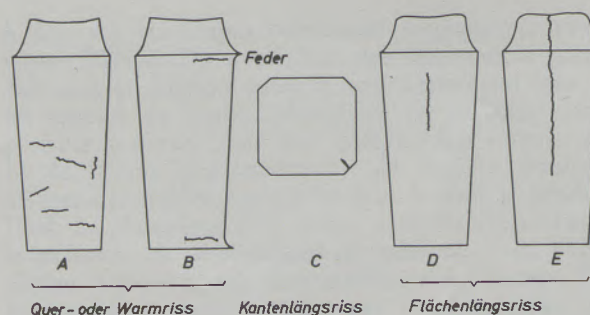


Abb. 1  
Blockrisse

zwischen Gieß- und Raumtemperatur erfolgt. Diese starke Volumsänderung in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich bewirkt z. B. bei Blöcken neben einer Querschnittsverminderung vor allem eine Schrumpfung in Längsrichtung, die bei der Abkühlung bis auf 1300 °C mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt (3).

Lyass und Mitarbeiter (4) stellten Schwankungen der linearen Kontraktion von 1,70 bis 2,56 % fest und untersuchten den Einfluß der im Stahl gelösten Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff auf die freie lineare Kontraktion. Unberuhigter Stahl hat eine viel geringere Längsschrumpfung als beruhigter. Wasserstoff in der Schmelze wirkt allgemein im Sinne einer Schrumpfungverminderung, und zwar stärker als Sauerstoff. Versuche, flüssigen Stahl mit molekularem Stickstoff zu durchspülen und damit zu entgasen, ergaben nach dem Erstarren eine stärkere Schrumpfung. Wurde hingegen die Schmelze mit Hilfe von Kalium-Ferro-Zyanid auf den doppelten Stickstoffgehalt erhöht, so erfolgte keine Beeinflussung der Schrumpfung. Nach Ansicht der Verfasser nimmt die Schrumpfung des Stahles mit zunehmendem Gasgehalt ab. Die bei der Ausscheidung von Gasen entstehenden Spannungen können jedoch zu Warmrissen Anlaß geben.

Der Kokille kommt insofern ein Einfluß auf die Querrissigkeit zu, als sie gegenüber dem erstarrenden Stahl eine geringere Volumsänderung besitzt. Dem erstarrenden Block mit seiner stärkeren Schrumpfung wird daher infolge Hängenbleibens im Schopf und Boden ein Widerstand entgegengesetzt, der in

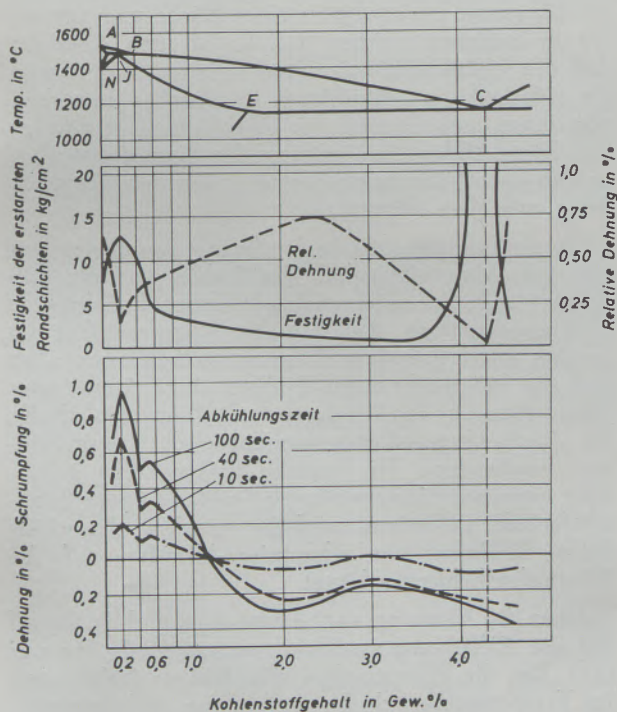


Abb. 2

Einfluß des Kohlenstoffgehaltes in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen auf die Festigkeit, Relative Dehnung und Raumänderung der Erstarrungsschicht

der Randschicht durch Spannungen die Ribbildung begünstigt.

Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen auf die Festigkeit und Dehnung sowie Schrumpfung bei Erstarrungstemperaturen ist nach N. N. Guglin und B. B. Gulyaev (5) in Abb. 2 wiedergegeben. Die Tatsache, daß unlegierte Stähle im Bereich der peritektischen Umwandlung bei 0,16 bis 0,18 % Kohlenstoff besonders zur Warmrißbildung neigen, findet in der höchsten Festigkeit und niedrigsten Dehnung sowie stärksten Schrumpfung während der Erstarrung ihre Erklärung.

Bei legierten Stählen gleichen Kohlenstoffbereiches werden dagegen niedrigere Festigkeits- und Dehnungswerte festgestellt als bei unlegierten Stählen; die Schrumpfung der erstarrten Randschicht ist aber wesentlich höher. Legierte Stähle sind daher warmrißempfindlicher als unlegierte.

Die Festigkeit des Stahles in der erstarrten Randschicht ist außerdem in starkem Maße von deren Temperatur abhängig. Im Temperaturbereich von 1450 bis 1350 °C ist in der Randschicht nur eine geringfügige Zunahme der Festigkeit, unterhalb dieser Temperatur jedoch ein starker Anstieg festzustellen. Die Temperatur von 1350 °C kann daher als eine kritische für das Auftreten von interkristallinen Warmrissen bezeichnet werden. Die geringe Festigkeit des Stahles oberhalb 1350 °C läßt das Vorhandensein von Restschmelze zwischen den Korngrenzen, die bei bestimmten aufgedrückten Spannungen zum Bruche führen, vermuten. Unterhalb von 1350 °C liegt offenbar keine Restschmelze vor, so daß die Festigkeit des Stahles rasch zunimmt.

Nach V. N. Savejko (6) tritt die Warmrißbildung bei Temperaturen oberhalb der Soliduslinie, also im Erstarrungsintervall, auf. Der Warmriß stellt einen intergranularen Bruch dar, der sich entlang der flüssigen Trennschicht zwischen den Korngrenzen bildet. Mit fortschreitender Erstarrung wird die flüssige Schicht zwischen den Korngrenzen immer kleiner und nach Einsetzen der linearen Schrumpfung erfährt die Randzone infolge Hängenbleibens in der Kokille bzw. im Formstoff eine Dehnung. Diese Dehnung bedingt, sowohl im Korn als auch in der flüssigen Trennschicht, eine Zunahme der Spannung. Erreicht oder überschreitet nun diese Spannung jene Kraft, die der Oberflächenspannung der interkristallinen Trennschicht entspricht, so erfolgt der Warmriß.

Legierungsbestandteile können die Festigkeit des Stahles erhöhen oder erniedrigen, und in Abhängigkeit davon wird die Oberflächenspannung der Zwischenschicht entweder vergrößert oder verkleinert, während die Kornfestigkeit bei der Temperatur der Warmrißbildung dadurch nur in geringen Grenzen verändert wird. Unter dieser Bedingung kann die Warmrißbildung theoretisch auch zum Zerreißen des Kornes und nicht der Zwischenschicht führen, wenn die Festigkeit und Plastizität des Kornes geringer als die spezifische Oberflächenspannung der Zwischenschicht ist.

Von weiterem Einfluß auf die Warmrißbeständigkeit ist die Oberflächenspannung der Zwischenschicht und deren Stärke. Die Stärke der Zwischen-

schichte wird dabei durch die Korngröße und den Reinheitsgrad des Stahles bestimmt. Je feiner das Korn und je reiner der Stahl, um so dünner ist die Zwischenschichte und um so beständiger ist diese Zone gegen die Warmrißbildung.

O. D. Moldavskij und A. B. Pronov (7) untersuchten den Einfluß der Primärkristallisation des Stahles auf seine Neigung zur Warmrißbildung und bestätigten, daß sich die Warmrißanfälligkeit mit Verfeinerung der Primärstruktur vermindert. Stähle mit ausgeprägter dendritischer Erstarrung sind auf Grund größerer Kerbempfindlichkeit durch ihre starke Anisotropie warmrißempfindlicher. Die Arbeit behandelt weiters den Einfluß der Elemente Aluminium, Silizium und Chrom auf die Warmrißbildung.

Grundlegende Erkenntnisse über den Mechanismus der Warmrißbildung vermittelt die Untersuchung von A. Sabé (8), der u. a. auch auf den ungünstigen Einfluß von Schwefel und Phosphor verweist.

M. A. Orehovskij und Mitarbeiter (9) haben in Betriebsschmelzen und Laborversuchen bei Stählen mit Kohlenstoffgehalten von 0,18 bis 0,23 % beobachtet, daß Warmrisse in Gußblöcken vor allem bei der Erstarrung während des Vergießens und durch Wirbel, welche der Gießstrahl in der Kokille hervorruft, entstehen.

Mit Hilfe von Tiefätzproben an Blockscheiben, parallel zur Blockachse, konnte nachgewiesen werden, daß nahe der Blockoberfläche wellenartige Linien auftreten. Wo diese Linien nahe an die Blockoberfläche heranreichen sowie an Stellen, wo Durchwachungen mit dendritischen Kristallen erkennbar sind, kommt es zu Schwächungen der Randschichte. Spannungen, die während der Erstarrung durch Schrumpfung oder durch den ferrostatischen Druck entstehen, wirken sich in diesen Schwachstellen bevorzugt aus und verursachen bereits während des Gießvorganges Risse.

### Block-Längsrisse

Nach F. Beiter (10) sind die Längsrisse u. a. von der Querschnittsform des Blockes abhängig. Rundblöcke stellen dabei den rißempfindlichsten Querschnitt dar, weil die Kreisform, als kleinste Begrenzung einer Fläche, in Bezug auf Spannungskräfte am ungünstigsten ist. Die Rißempfindlichkeit erhöht sich mit zunehmendem Blockdurchmesser. Die im Rundblock radial angeordneten Transkristalliten mit ihren ausgeprägten Korngrenzen stellen schwache Flächen, in welchen sich Spannungskräfte bevorzugt auswirken, dar. Einen Widerstand gegen die Bildung von Längsrissen bildet die fein globulitische Randzone durch ihre günstigere Verformungsfähigkeit.

Über den Einfluß der Stahlbegleiter Kupfer und Zinn haben P. Björnson und H. Nathorst (11) bei Quadratblöcken mit einem Querschnitt von 280x280 mm<sup>2</sup> aus basischen Elektrostählen mit Kohlenstoffgehalten von 0,30 bis 0,80 % festgestellt, daß Kupfergehalte von 0,50 bis 0,68 % und Zinnwerte von 0,016 bis 0,032 % die Bildung von Längsrissen begünstigen. Die Risse treten bei Blockoberflächentemperaturen von etwa 500 bis 600 °C auf und fol-

gen den Korngrenzen, in welchen ein Ferritnetzwerk vorliegt. Je dünner der die Perlitkörner umhüllende Ferrit ist, um so weniger besteht für diese Gefüge die Möglichkeit, Spannungen durch Verformung abzubauen. Einer Spannungsverminderung entgegen wirken besonders die im Ferrit angereicherten Verunreinigungen von Kupfer und Zinn, welche die Festigkeit des Ferrites bei den angegebenen Temperaturen herabsetzen. Im Ferritnetzwerk längsgerissener Blöcke konnten im Mikroskop rundliche, reihenförmig angeordnete Ausscheidungen beobachtet werden, die bei den erwähnten Kupfer- und Zinngehalten aus einem binären Eutektoid aus Ferrit und einer Kupfer-Zinn-Phase bestehen. Durch die vom Blockrand ausgehende und in das Blockinnere fortschreitende  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung nehmen die Spannungen an der Blockoberfläche ständig zu, bis sie schließlich zum Reißen des Korngrenzenferrites, der durch die Kupfer-Zinn-Phase geschwächt ist, führen.

B. L. Biggs (12) beschäftigt sich in einer umfangreichen Untersuchung mit Blockfehlern, die bei der Erschmelzung von Stählen mit kontrollierter Korngröße auftreten. Es handelt sich um Flächenlängsrisse in 1200-kg-Quadratblöcken aus unlegierten Stählen mit Gehalten von 0,40 bis 0,70 % Kohlenstoff und aus legierten Stählen mit etwa 0,30 % Kohlenstoffgehalt. Basische Elektrostähle neigen besonders zu Längsrissen, basische Siemens-Martin-Stähle sind dagegen etwas unempfindlicher, während in sauren Siemens-Martin-Stählen Risse kaum vorkommen.

Ungünstigstenfalls können sämtliche Blöcke der Schmelze längsrissig sein. Bei Quadratblöcken treten die Längsrisse bevorzugt in einer Fläche und nur selten in mehreren Flächen auf. Es hat den Anschein, daß die Rißbildung auf Grund innerer Spannungen, die während der Abkühlung des Blockes entstehen, von innen ausgeht und zur Oberfläche fortschreitet. Die Risse bilden sich entlang des Ferritnetzwerkes, so daß sie bei Temperaturen unter der Ferritausscheidung entstehen müssen.

Die Rißbildung steht in deutlichem Zusammenhang mit dem Aluminiumgehalt des Stahles und die Rißneigung selbst verstärkt sich mit dessen Zunahme. Es wird angenommen, daß sich die Warmfestigkeit des Ferrites mit steigendem Aluminiumgehalt vermindert und die Möglichkeit der Bildung einer Aluminium-Nitrid-Phase in den Korngrenzen Bedingungen schafft, die durch Umwandlungsspannungen die Längsrissigkeit begünstigen. Da basische Elektrostähle gegenüber basischen Siemens-Martin-Stählen höhere Stickstoffgehalte aufweisen, wird die Annahme des schädlichen Einflusses von Aluminium-Nitriden auf die Rißempfindlichkeit erhärtet.

Über die Wirkung von Aluminium und Stickstoff auf die Rißbildung berichtet weiters S. C. Desai (13). Um die Eigenschaften rißanfälliger Stähle etwa im Temperaturbereich der Rißbildung zu bestimmen, wurden Warmzerreißeversuche mit Stählen verschiedener Aluminium- und Stickstoffgehalte durchgeführt. Stähle mit niedrigem Stickstoffgehalt, mit hohem Aluminium- und ebenso hohem Stickstoffgehalt oder nur hohem Aluminiumgehalt ergeben bei

Raum- und höheren Temperaturen nur geringe Unterschiede in der Festigkeit; dagegen wird die Dehnung durch Aluminiumzusätze bei Temperaturen um 600 °C stark vermindert. Offenbar ist die geringe Dehnung bei diesen Temperaturen der Grund für die Anfälligkeit dieser Stähle zu Flächenrissen. Eine Bestätigung hierfür besteht im Unterschied der Dehnungswerte von gerissenen und nichtgerissenen Blöcken.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Längsrißempfindlichkeit des Blockes übt, wie bereits erwähnt, die Stärke des Ferritnetzwerkes, das vom Kohlenstoff bestimmt wird, aus. Maßgebend für das Auftreten von Längsrissen ist der dünne Ferritstreifen an den Korngrenzen, der durch einen hohen Aluminiumzusatz oder durch Ausscheidungen von Aluminium-Nitrid bzw. bei hohen Kupfer- und Zinngehalten in seinen Dehnungseigenschaften vermindert wird. Versuche haben gezeigt, daß bei breiteren Ferritstreifen und niedrigeren Kohlenstoffwerten die Warmdehnung durch Aluminium nicht sonderlich beeinflußt wird. Es bestätigt sich daher, daß unlegierte Stähle mit Gehalten von etwa 0,45 % Kohlenstoff oder legierte Stähle mit annähernd 0,30 % Kohlenstoffgehalt, die ein dünnes Ferritnetzwerk aufweisen, bevorzugt zur Flächenrissigkeit neigen.

Aus dem Schrifttum (14) (15) ist weiters bekannt, daß der im Stahl gelöste Wasserstoff eine erhebliche Versprödung des Werkstoffes verursacht. Wasserstoff erhöht wohl die Festigkeit, setzt aber die Zähigkeitseigenschaften, besonders die Biegezahl, die Einschnürung und Dehnung herab. Es kann daher angenommen werden, daß höhere Wasserstoffgehalte die Anfälligkeit für Längsrisse begünstigen.

### Betriebsverfahren

Bei Walzblöcken bis 500 kg Gewicht aus niedriggekohlten Stählen traten mitunter Querrisse auf, während Flächenlängsrisse so gut wie unbekannt waren. Mit Erhöhung des Blockgewichtes nahm besonders die Häufigkeit letzterer Fehler zu.

Die Blockrissigkeit wurde seinerzeit mit einer ungünstigen Schmelzföhrung, z. B. ungenügendes Kochen, hoher Endsauerstoffgehalt im Bad, starke Silizium-Verschlackung während der Desoxydation, sehr hohe Gießtemperatur und rasches Vergießen, in Zusammenhang gebracht. Ebenso bestand zwischen gerissenen und guten Blöcken ein Unterschied im Gießbild des in der Kokille aufsteigenden Stahles.

In Abb. 3 ist die Blockrißempfindlichkeit von basischen SM-Stählen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt dargestellt. Unterschieden wird zwischen Querrissen, deren ausgeprägter Höchstwert bei etwa 0,16 % Kohlenstoff liegt, und Längsrissen, die am häufigsten bei einem Gehalt von ungefähr 0,30 % Kohlenstoff bei legierten und bei etwa 0,45 % Kohlenstoffgehalt bei unlegierten Stählen auftreten. Unter günstigen Gießbedingungen sind Querrisse vereinzelt noch bis 0,60 % Kohlenstoff festzustellen. Das Gebiet der Längsrisse erstreckt sich bei Kohlenstoffstählen von ungefähr 0,35 % bis 0,60 %, bei legierten von etwa 0,25 % bis 0,40 % Kohlenstoff. Bei basisch erschmolzenen Elektrostählen erweitert sich der Kohlenstoff-

bereich, in dem Längsrisse auftreten können, zu niedrigeren und höheren Werten.

Nachstehende Untersuchungen beziehen sich ausschließlich auf basische Siemens-Martin-Stähle, die in Generatorgas- und Erdgas-Öl-beheizten Öfen von 30 und 40 t Fassungsvermögen erzeugt wurden.

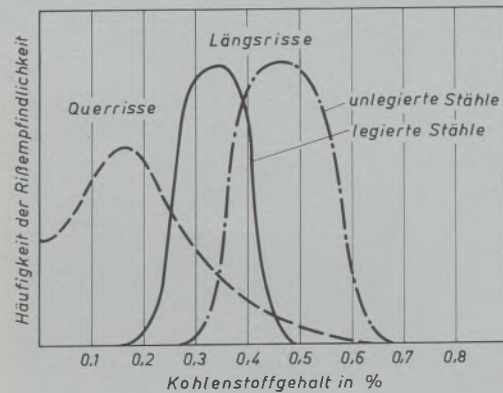


Abb. 3

Rißeempfindlichkeit von basischen SM-Stählen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

Zur Auswertung gelangten unlegierte Stähle in den Kohlenstoffgrenzen von 0,07 bis 0,70 % und legierte mit Chromgehalten bis 1,50 %, ferner höherlegierte Mangan-Silizium-Baustähle und manganlegierte Federstähle. Das Vergießen der Schmelze erfolgt im Gesspann zu je vier Blöcken, der Schmelzenrest wird in Blöcke von oben vergossen.

#### a) Block-Querrisse

Die Querrisse treten bevorzugt in der unteren Blockhälfte auf und ihre Anordnung ist meist senkrecht zur Blocklängsachse. Die Rißtiefe beträgt etwa 20 bis 40 mm.

Abb. 4 stellt den Längsschnitt in der unteren Blockhälfte eines 1725-kg-Blockes dar; die durch Pfeile gekennzeichneten Risse und ihre Tiefe sind deutlich erkennbar. Abb. 4a zeigt eine Vergrößerung des Rißverlaufes. Bemerkenswert sind in beiden Abbildungen die an den Rißstellen eingezogenen Blockoberflächen.

Die Risse erscheinen bei warmgelieferten Blöcken erst nach den ersten Stichen im Walzgut als helle Streifen, im Knüppel- oder Stabstahl liegen sie, je nach Verformungsgrad, in Haken- oder Y-Form vor.

Unter den in Kapfenberg herrschenden Betriebsbedingungen werden die Blöcke für einhitzige Abmessungen einer Kaltbearbeitung durch Fräsen oder Putzen unterzogen. Bei einer querrissanfälligen Schmelze sind die Risse an der rohen und selbst bearbeiteten Blockoberfläche nicht erkennbar und können mit Sicherheit erst durch ein Aufmeißeln der Blockflächen in Längsrichtung freigelegt werden. Der Span wird dabei durch den oxydierten Querriss unterbrochen.

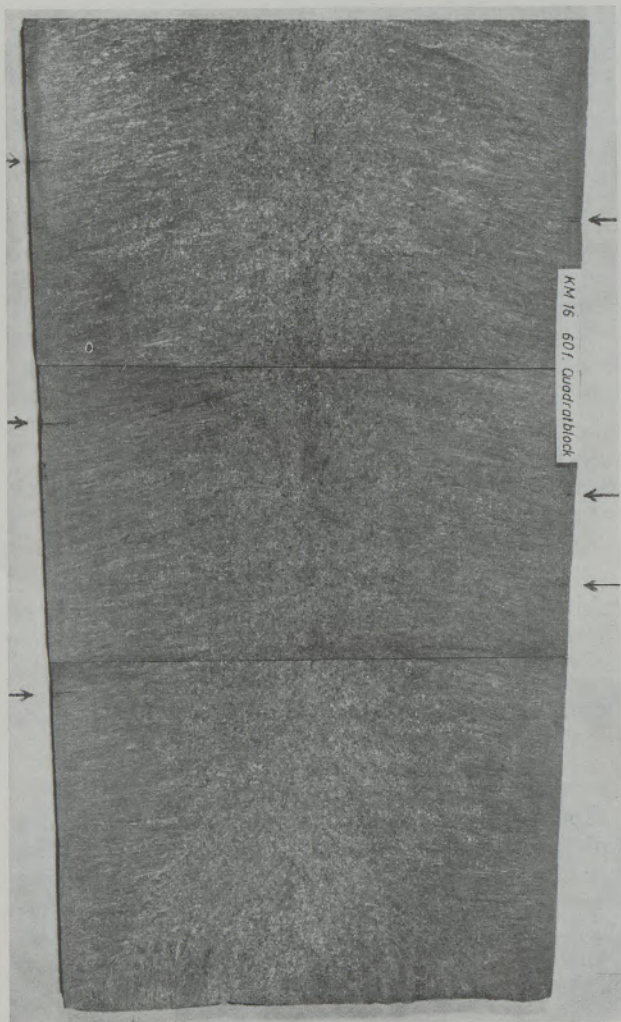


Abb. 4

Querrisse in der unteren Blockhälfte von Ck 15  
Blockgewicht: 1725 kg

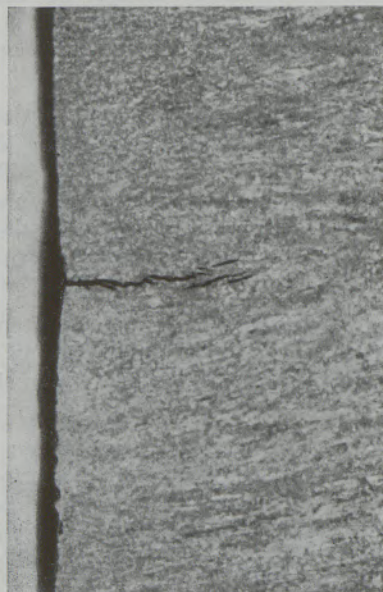


Abb. 4a

Vergrößerter Querriß von Abb. 4

Einen wesentlichen Einfluß auf die Quer- und Hakenrissigkeit übt unter gleichen Gießbedingungen das Blockformat aus. Die Häufigkeit der Querrisse nimmt mit der Blockhöhe zu, wie Abb. 5 zeigt.

Weiters wurde festgestellt, daß eine Abhängigkeit zwischen der Querrissigkeit und der Lage der Blockflächen zum Gießtrichter besteht. Blockflächen, die im Gespann außen liegen, sind querrissanfälliger, da der schräg austretende Gießstrahl in der Kokille die

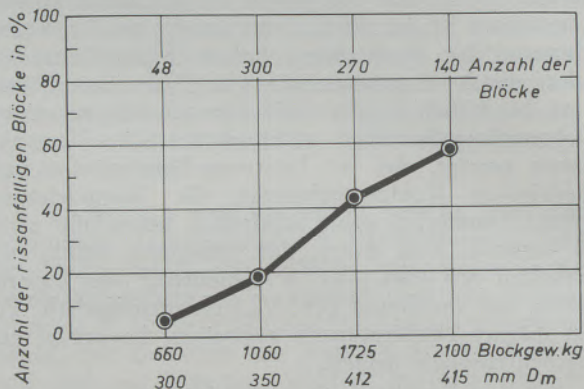


Abb. 5

Abhängigkeit der Querrißempfindlichkeit vom Blockformat

erstarrende Randschicht stört und die entstandenen Schwachstellen aufreißen können.

Ein Unterschied des Knüppelausbringens in Abhängigkeit von der Gespannfolge ist in Abb. 6 wiedergegeben. Dabei ändert sich das durchschnittliche Knüppelausbringen der 1725-kg-Blöcke (mit Schamottehauben vergossen) aus Ck 16 von 80% auf 66% im ersten Gespann und steigt bis zum letzten auf 78% an. Diese Feststellung ließ auf einen Temperatureinfluß schließen.

Die untersuchten Stähle wurden bei Gießstrahltemperaturen zwischen 1430 bis 1480 °C (Pyroptomessung) vergossen. Diese Temperaturen beim Ver-

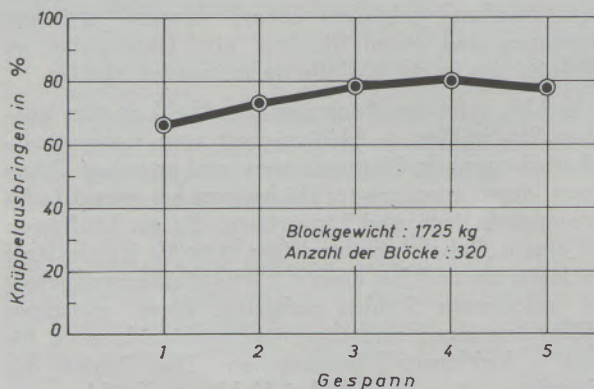


Abb. 6

Abhängigkeit der Blockquerrissigkeit von der Gespannfolge

gießen entsprechen Abstichtemperaturen (TT-Messung) von 1610 bis 1660 °C. Die Reißempfindlichkeit nahm bei Schmelzen mit Abstichtemperaturen von über 1640 °C stark zu, woraus der Einfluß der Schmelzüberhitzung auf das Knüppelausbringen hervorgeht.

Die Reißempfindlichkeit stark überhitzter Schmelzen kann durch langsames Vergießen vermindert werden. Dies geht aus dem Knüppelausbringen von 1725-kg-Blöcken, die verschieden rasch bei einer Abstichtemperatur von über 1640 °C von unten vergossen wurden, hervor (Abb. 7). Eine Gießdauer von mehr als drei Minuten bzw. eine Gießgeschwindigkeit von weniger als 40 cm/min bedingt eine Abnahme der Querrissigkeit, wogegen ein rasches Vergießen bei gleicher Temperatur zu deren Zunahme führt.

Versuche, mittels verschiedener Desoxydationsmaßnahmen die Querrissigkeit zu beeinflussen, hatten keinen Erfolg.

Vorliegende Untersuchungen bestätigen den beherrschenden Einfluß der Gießtemperatur auf die Querrissigkeit, was aus dem Schrifttum nicht eindeutig hervorgeht.

Um den Reinheitsgrad bzw. den Gehalt an nicht-metallischen Einschlüssen im Stahl zu verbessern, sind erfahrungsgemäß erhöhte Abstichtemperaturen notwendig, die jedoch andererseits die Querrissigkeit begünstigen. Eine Maßnahme, die eine höhere Gießtemperatur bei geringster Querrißanfälligkeit gestattet, stellt das Vergießen mit sogenannten Düsensteinen in Verbindung mit Abdeckpulver dar. Der Düsenstein ermöglicht eine zentrische Führung des Gießstrahles in der Kokille und vermeidet dadurch die ungünstige Wirkung des schräg aufsteigenden Gießstrahles auf die erstarrende Randschicht, während das Abdeckpulver die Oxydation des flüssigen Stahles in der Kokille verhindert und dadurch bei erhöhter Gießtemperatur eine Senkung der Gießgeschwindigkeit ohne Beeinträchtigung der Blockoberfläche erlaubt. Beide Gießbehelfe wirken der Querrißbildung entgegen.

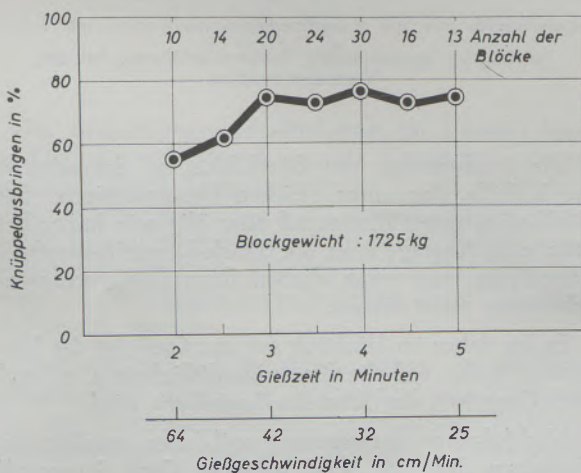


Abb. 7

Zusammenhang zwischen Gießzeit und Querrißempfindlichkeit



Abb. 8

Längsriß in einem 1600 kg-Block aus Ck 45

#### b) Block-Längsrisse.

Die an Blockkanten auftretenden Längsrisse sind vorwiegend auf sehr heißes und rasches Vergießen zurückzuführen und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Bekannt ist, daß zwischen den Verunreinigungen Kupfer und Zinn und der Kantenrissigkeit ein Zusammenhang besteht (16).

Folgende Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf Block-Flächenlängsrisse, die bei unlegierten Stählen bevorzugt im Bereich von etwa 0,35 bis 0,60 % Kohlenstoff und bei legierten Stählen zwischen ungefähr 0,25 bis 0,40 % Kohlenstoff auftreten.

Es können sämtliche Blöcke der Schmelze oder nur wenige längsrissig sein. Kohlenstoffstähle sind meist nur an einer Blockfläche, legierte Stähle ungünstigenfalls an mehreren Flächen rissig. Bei einer rißanfälligen Schmelze neigt erfahrungsgemäß jene Blockfläche zur Rissigkeit, die am längsten warm bleibt. Von heißgestrippten und im Stapel gelagerten Blöcken bleiben die im Inneren befindlichen rißfrei, während die äußeren an ihren heißesten Flächen rissig sind.

Abb. 8 zeigt einen klaffenden verästelten Längsriß in einem 1600 kg-Block aus Ck 45 und Abb. 9 des-

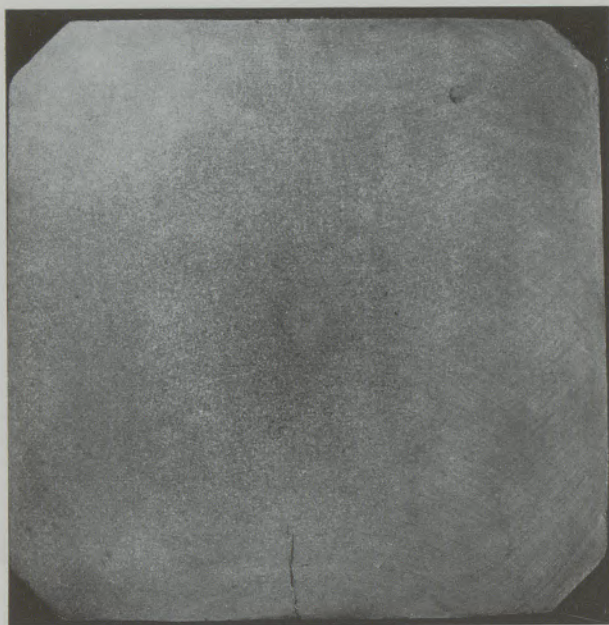


Abb. 9

Rißtiefe bei einem 1600 kg-Block Ck 45

sen Querschnitt, aus dem die Rißtiefe hervorgeht. In Abb. 10 ist dieser Längsriß, der den Korngrenzen entlang des Ferritnetzwerkes folgt, deutlich erkennbar.

Die Schmelzföhrung hat auf die Blocklängsrisigkeit insofern Einfluß, als kurze Kochzeiten bei einem Kohlenstoffabbrand von weniger als 0,40 %/h diesen Fehler begünstigen. Schmelzen, die im Kohlenstoffgehalt niedrig einlaufen und mit Hilfe von Kohlungsmitteln, wie Elektrodenbruch, oder Einblasen von feinst gemahlenem Elektrodenmehl, aufgekohlt werden bzw. in der Pfanne eine Korrektur des Kohlenstoffgehaltes erfahren, sind längsrißempfindlicher. Die Kohlungsmittel sind organische Verbindungen, die Stickstoff an die Schmelze abgeben. Von Wichtigkeit für die Erschmelzung rißfreier Blöcke ist auch

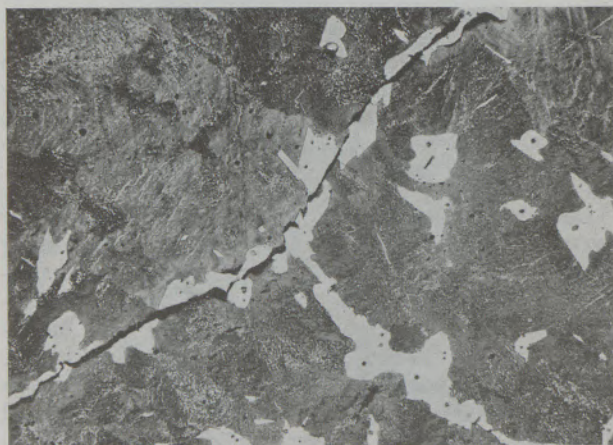


Abb. 10

Verlauf eines Längsrisisses entlang der Korngrenzen aus Ck 45

der Zeitpunkt der ersten Erzzugabe, die z. B. bei Ck 45 über 1560 °C erfolgen soll.

Bei Generatorgas-gefeuerten Öfen war die Anfälligkeit für die Block-Längsrisigkeit größer als bei Erdgas-Öl-beheizten, weil die Erdgas-Öl-, gegenüber der Generatorgas-Flamme, eine höhere Temperatur besitzt. Die bessere Beherrschung der Verbrennung bei Erdgas-Öl gestattet während des Frischens eine Temperaturführung, die hohe Entkohlungsgeschwindigkeiten ermöglicht.

Die analytische Untersuchung rißfreier und längsrisiger Blöcke aus 60 Schmelzen aus Ck 45 ergab einen Unterschied in den Aluminium- und Stickstoffgehalten. Die geringen Kupfer- und Zinnwerte der untersuchten Schmelzen schließen eine Beeinflussung dieser Elemente auf die Rißbildung aus.

Die Stickstoffwerte von rißfreien Blöcken lagen im Durchschnitt unter 0,005 %, das säurelösliche Aluminium im Mittel bei 0,0045 %. Längsgerissene Blöcke wiesen Stickstoffgehalte über 0,005 % und ein säurelösliches Aluminium von im Mittel 0,0055 % auf.

Die Höhe der Abstichttemperatur hat keinen Einfluß auf die Blocklängsrisigkeit (weil sowohl sehr heiß als auch matt vergossene Schmelzen diese Fehler aufweisen).

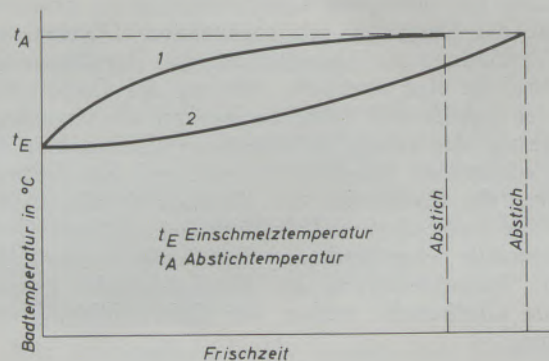


Abb. 11

Schema der angewendeten Temperaturführung bei den Versuchsschmelzen

Die Beobachtung des Gießbildes der Schmelze in der Kokille, das unter gleichen Desoxydations- und Gießbedingungen flimmernd oder ölig sein kann, ließ etwa eine Aussage über die Block-Längsriß-Empfindlichkeit zu, und zwar blieben flimmernd vergossene Schmelzen meist rißfrei.

Es lag daher im Hinblick auf das Gießbild die Vermutung nahe, daß die Blockrißanfälligkeit u. a. auch vom Gasgehalt der Schmelze beeinflusst wird.

Nachfolgende Untersuchung soll daher vor allem das Verhalten der im Stahl gelösten Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperaturführung im Ofen und ihre mögliche Beziehung zur Rissigkeit aufzeigen.



**Die Abhängigkeit der Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte in der Schmelze von der Temperaturführung bei niedrig-, mittel- und höhergeköhlten basischen Siemens-Martin-Stählen**

Die Untersuchung umfaßt 50 Schmelzen aus einem Erdgas-Öl-beheizten basischen Siemens-Martin-Ofen von 40 t Fassungsvermögen (17). Bei einer Zahl von Schmelzen wird die Wärmebeaufschlagung so gewählt, daß nach dem Verflüssigen des Einsatzes ein rascher Temperaturanstieg und gegen den Abstich eine langsame Annäherung an die geforderte Abstichtemperatur erfolgt (Temperaturkurve 1), während die Vergleichsschmelzen zunächst langsam und knapp vor dem Abstich sehr rasch auf die Gießtemperatur aufgeheizt werden (Temperaturkurve 2). Beide Temperaturkurven sind aus Abb. 11 ersichtlich.

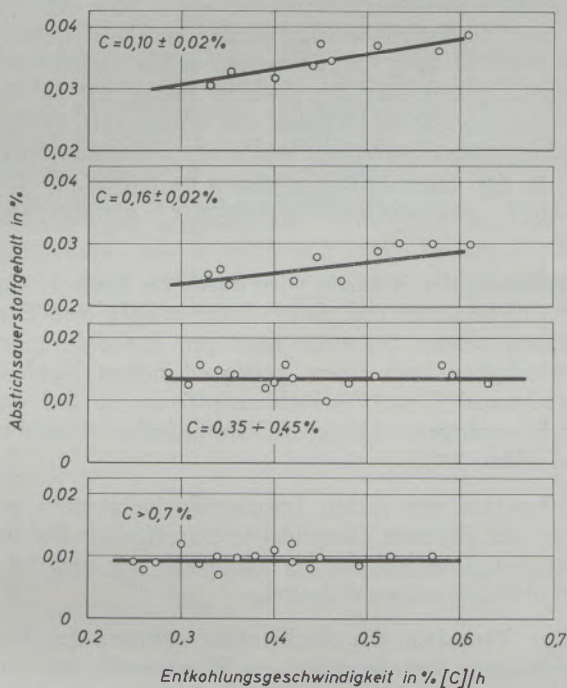


Abb. 12

Einfluß der Entkohlungsgeschwindigkeit auf den Abstichsauerstoffgehalt

Die Entkohlungsgeschwindigkeit im Siemens-Martin-Ofen ist weitgehend von der Temperaturführung bestimmt. Nach Temperaturkurve 1, mit einer Aufheizgeschwindigkeit über 12 °C/10 min für die ersten 50 °C Temperaturzunahme, beträgt die Entkohlungsgeschwindigkeit über 0,40 ‰/h und für Schmelzen unter dieser Aufheizgeschwindigkeit, nach Temperaturkurve 2, weniger.

Nachstehend wird die Abhängigkeit der im Stahl gelösten Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff von der Temperaturführung für unlegierte Stähle in den Kohlenstoffgrenzen von 0,07 bis 1,50 ‰ untersucht und das Verhalten dieser Gase während der Frischperiode bis zum Abstich und Vergießen beobachtet. Um den Einfluß des Kohlenstoffes herauszu-

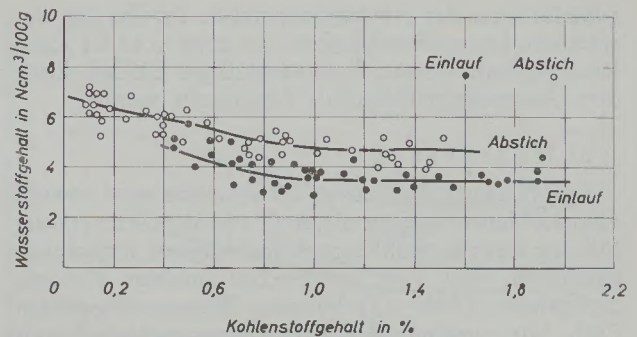


Abb. 13

Abhängigkeit des Einschmelz- und Abstichwasserstoffgehaltes vom Kohlenstoffgehalt

schälen, wird dabei eine Trennung der Stähle in eine Gruppe unter 0,70 ‰ Kohlenstoff und eine darüberliegende vorgenommen.

a) Sauerstoff

Der Sauerstoffgehalt in der Schmelze wird im wesentlichen vom Kohlenstoff bestimmt (18) (19). Lediglich für niedriggeköhlte Stähle mit Kohlenstoffgehalten unter 0,20 ‰ ist eine deutliche Erhöhung des Abstichsauerstoffgehaltes mit steigender Frischgeschwindigkeit, wie aus Abb. 12 hervorgeht, festzustellen. Für Stähle mit Kohlenstoffgehalten über 0,20 ‰ übt die Frischgeschwindigkeit keinen Einfluß auf den Abstichsauerstoffgehalt aus. Die Beaufschlagung der Schmelze nach Temperaturkurve 1 führt da-

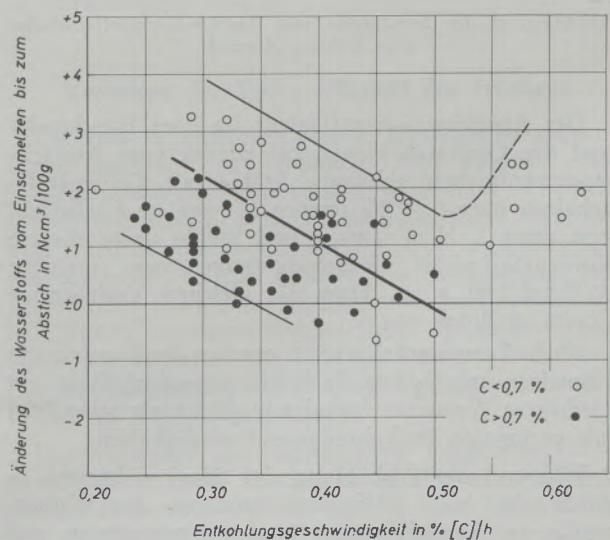


Abb. 14

Abhängigkeit der Änderung des Wasserstoffes vom Einschmelzen bis zum Abstich von der Entkohlungsgeschwindigkeit

her nur bei Stählen mit Gehalten unter 0,20 ‰ Kohlenstoff zu höheren Sauerstoffgehalten. Ebenso besteht keine Abhängigkeit des Gesamtsauerstoff-

gehaltenes von der Abstichtemperatur. Im Bereich der stärksten Längsrißanfälligkeit, bei etwa 0,45 % Kohlenstoffgehalt, konnte kein nachteiliger Einfluß durch den Gesamtsauerstoffgehalt festgestellt werden.

### b) Wasserstoff

Der Wasserstoffgehalt in der Schmelze wird sowohl vom Kohlenstoffgehalt als auch von der Temperaturführung bzw. Entkohlungsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst, und zwar entsprechen niedrige Kohlenstoffgehalte (Abb. 13) höheren Wasserstoffgehalten (20). Mit zunehmender Entkohlungsgeschwindigkeit nimmt die Begasung aus der Ofenatmosphäre ab; Stähle mit Kohlenstoffgehalten über 0,70 % weisen nach Abb. 14 bei gleicher Entkohlungsgeschwindigkeit eine geringere Begasung als Stähle unter diesem Wert auf. Dieses Verhalten wird durch das geringe Absorptionsvermögen des Stahles für Wasserstoff bei hohen Kohlenstoffgehalten erklärt.

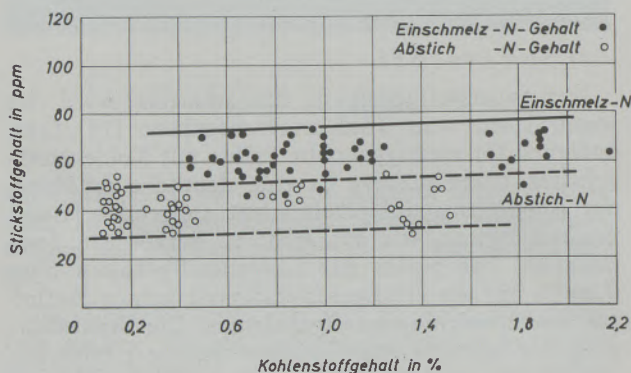


Abb. 15

Abhängigkeit des Einschmelz- und Abstich-Stickstoff-Gehaltes vom Kohlenstoffgehalt

Der Abstichwasserstoffgehalt ist vom Einschmelz- und der Gießstrahlwasserstoff wieder vom Abstichwasserstoffgehalt abhängig. Stähle mit Kohlenstoffgehalten über 0,70 % streben Werten im Gießstrahl von etwa 5 Ncm<sup>3</sup>/100 g und Stähle unter diesem Kohlenstoffgehalt Gießstrahlwerten von ungefähr 6 Ncm<sup>3</sup>/100 g zu. Etwa die gleichen Verhältnisse liegen im Block vor.

Nach Temperaturkurve 1 ergeben heiß gefahrene Schmelzen mit hohen Entkohlungsgeschwindigkeiten niedrigere Wasserstoffgehalte im Block als Schmelzen mit geringeren Entkohlungsgeschwindigkeiten.

Während der Abkühlung des Blockes kommt es durch das hohe Diffusionsvermögen des Wasserstoffes zu Anreicherungen in den Korngrenzen und daher zu Druckstellen. Liegt der Wasserstoff gelöst vor, so wirkt er auf das Gefüge verspröden. Ein hoher Wasserstoffgehalt im Stahl kann daher zur Längsrisigkeit beitragen (15).

### c) Stickstoff

Einen wesentlichen Einfluß auf die Block-Längsrißbildung übt der Stickstoffgehalt der Schmelze aus.

Der Stickstoffgehalt in der Einschmelzprobe von Siemens-Martin-Stählen ist vor allem von der Höhe des Stickstoffgehaltes in den Einsatzstoffen, wie Roheisen und Schrott, abhängig.

Der Zusammensetzung der Gasphase im Ofenraum kommt kein merkbarer Einfluß auf den Stickstoffgehalt der Schmelze zu.

Der Stickstoffgehalt in Siemens-Martin-Stählen ist sowohl in der Einschmelz-, Abstich- und auch Gießstrahlprobe nur geringfügig vom Kohlenstoffgehalt abhängig, wie aus den Abb. 15 und 16 hervorgeht. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt erhöht sich der Stickstoffgehalt der Einschmelz-, Abstich- und Gießstrahlprobe nur geringfügig. Im Durchschnitt wird während des Frischens eine Entstickung von im Mittel 25 ppm erreicht. Die Einschmelzwerte liegen etwa zwischen 45 bis 75 ppm und die Abstichgehalte schwanken zwischen 30 und 50 ppm. Vom Abstich bis zum Gießstrahl erfolgt wieder eine Aufstickung um etwa 20 ppm. Im Gießstrahl selbst erreicht der Stickstoffgehalt fast die gleichen Werte wie in der Einschmelzprobe. Es ist daher von Wichtigkeit, bei der Erschmelzung rißanfälliger Stähle eine besondere Sorgfalt in der Auswahl des Schrottes zu treffen, so daß niedrige Stickstoffeinschmelzgehalte gewährleistet sind.

Während des Frischens wird durch die Spülwirkung der CO-Bläschen eine Entstickung erzielt. Die Entstickung nimmt bei einer niedrigen Entkohlungsgeschwindigkeit und einem genügend hohen Kohlenstoffabbbrand (>0,5 % Kohlenstoff) zu, so daß dadurch niedrigere Abstichstickstoffgehalte erreichbar sind (Abb. 17).

Schmelzen mit hohen Frischgeschwindigkeiten ergeben bei gleichem Einschmelzstickstoffgehalt höhere Abstichstickstoffgehalte als Schmelzen mit niedrigen Entkohlungsgeschwindigkeiten.

Das Verhalten des Stickstoffes während des Frischens zeigt, im Gegensatz zu Wasserstoff, mit zunehmender Entkohlungsgeschwindigkeit eine deutliche Verminderung der Entstickung.

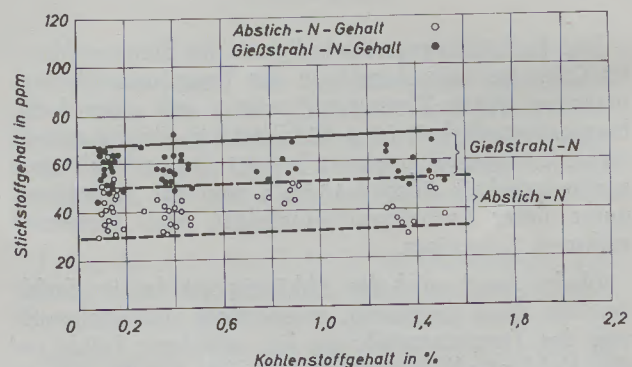


Abb. 16

Abhängigkeit des Abstich- und Gießstrahl-Stickstoff-Gehaltes vom Kohlenstoffgehalt

Vom Abstich bis zum Gießstrahl findet wieder eine Aufstickung statt, die um so größer wird, je niedriger der Abstichstickstoffgehalt ist. Ein Abstichstickstoffgehalt von z. B. 35 ppm erfährt bis zum Gießstrahl eine mittlere Erhöhung um 20 ppm, hingegen erhöht sich der Abstichstickstoffgehalt von 50 ppm bis zum Gießstrahl um nur durchschnittlich 12 ppm.

In Abb. 18 wird die Änderung des Stickstoffgehaltes im Gießstrahl bis zum Block in Abhängigkeit vom Gießstrahlstickstoffgehalt wiedergegeben. Es ist zu entnehmen, daß Gießstrahlstickstoffgehalte unter 60 ppm bis in den Block eine Zunahme erfahren, während Stickstoffgehalte im Gießstrahl von über 60 ppm bis in den Block erhalten bleiben.

Die Zufälligkeit, daß ein hoher Stickstoffeinschmelzgehalt mit einem geringen Kohlenstoffabbrand zusammentrifft, führt unweigerlich zu einem hohen Abstichstickstoffgehalt. Unter diesen Bedingungen genügt schon ein geringer Überschuß an säurelöslichem Aluminium, um die Bildung von Aluminium-Nitrid zu bewirken. Die Temperatur der Aluminium-Nitrid-Ausscheidung wird durch die Konzentration von Aluminium und Stickstoff bestimmt. Die in der Untersuchung festgestellten Aluminium- und Stickstoffgehalte von je im Mittel 0,005 % ergeben auf Grund ihres Lösungsproduktes eine Ausscheidungstemperatur von etwa 840 °C. Bei dieser Temperatur

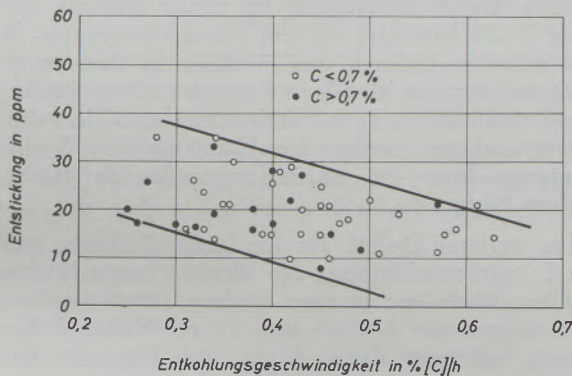


Abb. 17

Abhängigkeit der Entstickung von der Entkohlungsgeschwindigkeit

setzt die Ausscheidung des Aluminium-Nitrides an den Korngrenzen ein und dessen Menge wird von der Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflusst. Bei der Abkühlung des Blockes wird diese Temperatur sehr rasch durchlaufen und bis zur Umwandlung des Stahles kommt es unter diesen Bedingungen nur zu geringen Aluminium-Nitrid-Ausscheidungen.

Erfahrungsgemäß konnte jedoch die Längsrissigkeit bei Schmelzen mit hoher Aufheizgeschwindigkeit (Temperaturkurve 1) und daher Entkohlungsgeschwindigkeiten über 0,40 %/h weitgehend vermieden werden, obwohl nach dieser Arbeitsweise höhere

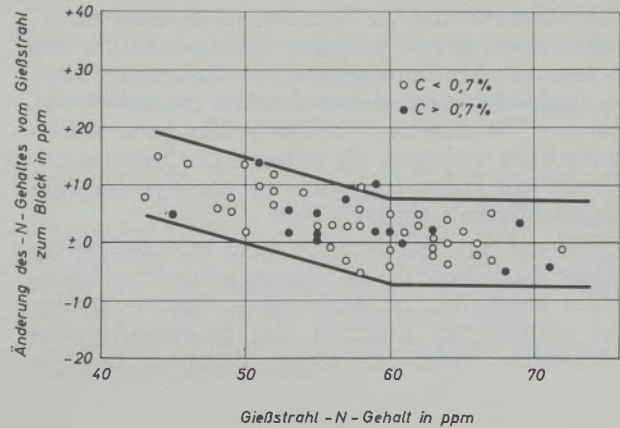


Abb. 18

Änderung des Stickstoffes vom Gießstrahl zum Block in Abhängigkeit vom Gießstrahlstickstoffgehalt

Stickstoffgehalte anfallen, die in Verbindung mit Aluminium die Ribbildung fördern.

Die im Schrifttum angegebenen möglichen Einflüsse von schädlichen Beimengungen auf die Längsribbildung, wie Kupfer und Zinn, von Aluminium, das die Warmfestigkeit des Ferrites verringert, von spröden Aluminium-Nitrid-Ablagerungen an den Korngrenzen sowie von den im Stahl gelösten Gasen, waren für die Deutung dieses Stahlfehlers nicht ausreichend.

Es wird daher im folgenden versucht, ebenso den Einfluß der im Stahl feinst verteilten oxydischen Einschlüsse, als Trübe bezeichnet, auf die Längsrissigkeit zu untersuchen.

#### Verhalten der Trübe während des Frischens

Um den in nichtmetallischen Einschlüssen gebundenen Sauerstoff zu ermitteln, sind während des Frischverlaufes Tauchproben nach K. G. Speith (21), jedoch unberuhigt, ohne Aluminiumzusatz, entnommen worden. Aus diesen, auf 8 mm  $\phi$  ausgeschmiedeten Proben erfolgt sowohl die Bestimmung des Sauerstoffes nach dem Hochvakuumschmelzverfahren bei 1700 °C in einem Balzers-Gerät als auch des an Silizium gebundenen mit Hilfe der Rückstandsanalyse. Der an Manganoxid und Eisenoxid gebundene Sauerstoff wird nicht berücksichtigt.

Das Verhalten der sogenannten Trübe vom Einschmelzen bis zum Abstich in Stählen mit Kohlenstoffgehalten von 0,10 bis 0,18 %, 0,35 bis 0,50 % und 0,90 bis 1,50 % wird im folgenden beschrieben.

In Abb. 19 sind, in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt, die während des Frischens vorhandenen Gesamtsauerstoffgehalte (aluminiumberuhigte Proben) und die Gleichgewichtssauerstoffgehalte bei 1600 °C nach J. F. Elliott dargestellt. Die Summe der Sauerstoffgehalte aus den unberuhigt gezogenen Proben liegt in einem Streuband unter der Gleichgewichtslinie.

Die Gehalte des an Silizium gebundenen Sauerstoffes bewegen sich in einem Streubereich, das sich an jenes der Sauerstoffgehalte in unberuhigten Stählen anschließt. Es ist weiters deutlich zu ersehen, daß nach dem Einschmelzen verhältnismäßig hohe Kieselsäuregehalte vorliegen, die während des Frischens abnehmen und Endwerten zustreben, die vom Abstichkohlenstoffgehalt abhängig sind.

Während bei hoch- und auch mittelgeköhlten Stählen die Gehalte des an Silizium gebundenen Sauerstoffes abnehmen, ist bei niedriggeköhlten Stählen eine geringfügige Zunahme des Sauerstoffgehaltes festzustellen, ohne für dieses Verhalten eine Er-

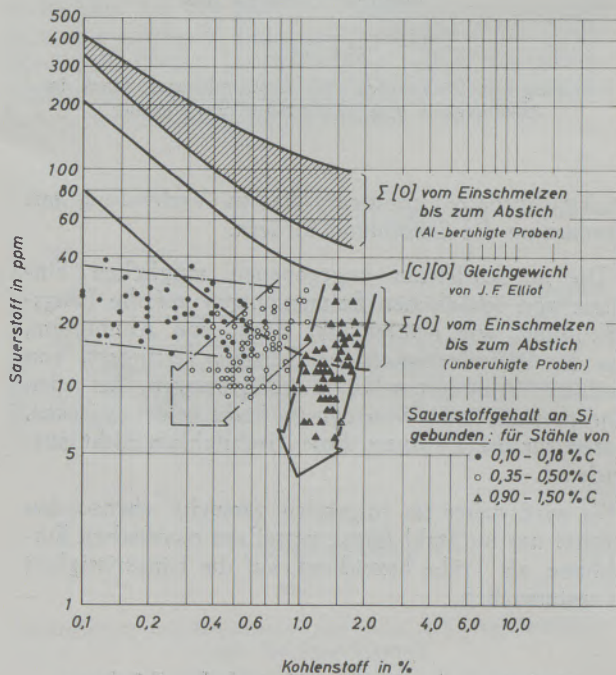


Abb. 19

Verhalten der Trübe während des Frischens

klärung geben zu können. Die Problematik der Probenahme selbst und die stark streuenden Werte der Rückstandsanalyse erschweren die Aussagefähigkeit.

Versuche, eine Abhängigkeit der Trübe von der Entkohlungsgeschwindigkeit zu finden, zeigen, daß bei hochgeköhlten Stählen der Gehalt des an Silizium

gebundenen Sauerstoffes bei Entkohlungsgeschwindigkeiten von über 0,35  $\text{‰}/\text{h}$  einem Mittelwert von 9 ppm und bei Entkohlungsgeschwindigkeiten darunter einem Durchschnittswert von 14 ppm zustrebt.

Bei mittelgeköhlten Stählen ist eine ähnliche Tendenz festzustellen, und zwar ergibt der Gehalt des an Silizium gebundenen Sauerstoffes bei Entkohlungsgeschwindigkeiten von über 0,35  $\text{‰}/\text{h}$  einen Mittelwert von 11 ppm, während bei niedrigeren Entkohlungsgeschwindigkeiten ein Durchschnittswert von 16 ppm erreicht wird.

Bei niedriggeköhlten Stählen ist eine Abhängigkeit der Trübe von der Entkohlungsgeschwindigkeit nicht erkennbar.

Es hat den Anschein, daß bei Schmelzen mit hohen Entkohlungsgeschwindigkeiten, gegenüber Schmelzen mit niedrigeren, durch das intensive Kochen an der Phasengrenze Schmelze-Schlacke eine größere Reaktionsfläche erzielt wird, die günstige Abscheidungsbedingungen für die als Trübe vorliegenden oxydischen Einschlüsse ermöglicht.

Bei der Desoxydation des Stahles in der Pfanne kommt es zum Teil zu einer Reduktion der vorhandenen Trübe durch Desoxydationsmetalle, die eine stärkere Bindung zu Sauerstoff besitzen als Silizium. Die Zusammensetzung der im Ofen befindlichen Trübe erfährt daher bei der Desoxydation in der Pfanne eine Änderung.

Beim Erstarrungsvorgang im Block scheidet sich diese Trübe bevorzugt in den Primärkorngrenzen ab und schwächt dadurch den metallischen Zusammenhang zwischen den einzelnen Kristallen. Diese Störung des Kristallverbandes in Verbindung mit Umwandlungsspannungen sowie der Aluminium-Nitrid-Ausscheidung kann zu einem Längsreißen der Blockflächen führen.

Ein weiterer Einfluß auf die Längsrißbildung muß der Primärkristallisation des Blockes zugeschrieben werden. Stähle, die zu einer starken Transkristallisation neigen, wie Nickel- und Chrom-Nickel-Stähle, weisen bevorzugt diesen Fehler auf; hingegen sind Molybdän- und Vanadin-hältige Baustähle weniger transkristallin und daher rißunempfindlicher. Die Stärke der globalen Randzone, die einen Schutz gegen die von innen ausgehende Rißneigung bildet, kann auch von Einfluß auf die Rißbildung sein.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Quer- und Flächenlängsrisse bei 1700-kg-Walzblöcken aus basischen Siemens-Martin-Öfen behandelt.

Die Querrissigkeit tritt bei unlegierten Stählen bevorzugt bei Kohlenstoffgehalten zwischen 0,12 bis 0,18  $\text{‰}$  im unteren Blockdrittel auf. Eine entscheidende Maßnahme zur Vermeidung dieses Stahlfehlers besteht in der Einhaltung einer Gießtemperatur von höchstens 1640  $^{\circ}\text{C}$  und einer Gießgeschwindigkeit von

weniger als 40 cm/min. Das Vergießen mit Düsensteinen in Verbindung mit Abdeckpulver wirkt der Querrissigkeit entgegen.

Die Flächenlängsrisigkeit tritt bei unlegierten Stählen vornehmlich bei Kohlenstoffgehalten zwischen 0,35 und 0,60  $\text{‰}$  und bei legierten Stählen zwischen 0,25 und 0,40  $\text{‰}$  Kohlenstoff auf.

Die Untersuchung beschränkt sich auf einen mittelgeköhlten Stahl der Normbezeichnung Ck 45. Die

Schmelzföhrung hat insofern Einfluß auf die Längsrisigkeit, als kurze Kochzeiten bei geringem Kohlenstoffabbrand diesen Fehler begünstigen. Es besteht ein Unterschied im Gehalt an säurelöslichem Aluminium und Stickstoff von gerissenen und nichtgerissenen Blöcken. Das Gießbild in der Kokille ließ einen Einfluß der im Stahl gelösten Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff auf die Flächenrisigkeit vermuten. Das Verhalten dieser Gase, in Abhängigkeit von der Temperaturföhrung der Schmelze bzw. der Entkohlungsgeschwindigkeit, zeigt, daß bei Entkohlungsgeschwindigkeiten von über 0,40 ‰/h bei Stählen mit Kohlenstoffgehalten unter 0,20 ‰ der

Sauerstoffgehalt ansteigt, der Wasserstoffgehalt abnimmt und der Stickstoffgehalt beim Abstich eine Zunahme erfährt. Erfahrungsgemäß blieben jedoch Schmelzen mit hohen Entkohlungsgeschwindigkeiten rißfrei.

Der bereits während des Niederschmelzens und Frischens an Silizium gebundene Sauerstoff, der als sogenannte „Trübe“ in der Schmelze feinst verteilt ist, wird durch hohe Entkohlungsgeschwindigkeiten vermindert. Die Ausscheidung von Aluminium-Nitrid und der Trübe in den Korngrenzen kann in Verbindung mit Umwandlungsspannungen ein Reißen der Blockflächen verursachen.

### Summary

In this paper the transversal- und longitudinal surface cracks of 1700 kg blooms of basic open hearth steel are discussed. Transversal cracks appear in non-alloyed steels preferably with carbon contents from 0,12 to 0,18 per cent in the lower thirds of the blooms. One successful measure to avoid these faults in the steel is to maintain the casting temperature at max. 1640 °C and the casting speed at no more than 40 cm/min. Casting with nozzle brick and the use of covering powder also reduces transversal cracking.

Longitudinal surface cracks appear with non-alloyed steel preferably with carbon contents of 0,35 t 0,60 per cent and with alloyed steel with carbon contents from 0,25 to 0,40 per cent.

The investigation was restricted on a medium-carburized steel of the standard type Ck 45. The longitudinal cracking is influenced by the conduct of the melting operation insofar, as short reaction times with low carbon loss favor this fault. The contents

of acid-soluble aluminum and nitrogen of cracked and non-cracked blooms are differing also. The appearance of the cast in the mould indicated an influence of the gases dissolved in the steel, oxygen, hydrogen, and nitrogen, on the surface cracks. The reactions of the gases depending from the temperatures of the melt show that at decarburization velocities of more than 0,40 ‰/hr with steel of carbon contents lower than 0,20 per cent the oxygen content is rising, the hydrogen content is falling, and the nitrogen content during casting increases. Experience showed, however, that melts with high decarburization velocities remained free of cracks.

The oxygen, which has reacted during the melting and refining with silicon and is extremely fine-dispersed in the "pulp", is reduced by high decarburization velocities. Separation of aluminium-nitride and "pulp" at the grain-surfaces, combined with transformation tensions may cause the cracking of the surfaces of the blooms.

### Résumé

On a étudié dans le présent travail les criques transversales et les criques longitudinales sur les faces de lingots de laminage de 1700 kg en aciers Martin basiques. Le criquage transversal se produit préférentiellement dans les aciers au carbone dont les teneurs en cet élément sont comprises entre 0,12 et 0,18 ‰ dans le tiers inférieur du lingot. Une mesure radicale permettant d'éviter ce défaut consiste à maintenir la température de coulée en lingotières à 1640 °C au plus et la vitesse de coulée à moins de 40 cm/mn. La coulée avec emploi de porte-busettes et de poudre exothermique permet de lutter également contre le criquage en travers.

Le criquage longitudinal des faces intervient dans le cas des aciers au carbone, surtout pour les teneurs en cet élément comprises entre 0,35 et 0,60 ‰ et dans le cas d'aciers alliés tenant 0,25 à 0,40 ‰ de carbone.

L'étude est limitée à un acier à moyen carbone de nuance normalisée Ck 45. La conduite de la coulée influe sur le criquage en long pour autant que de courtes durées de travail du bain accompagnées d'une faible décarburation favorisent ce défaut. Il existe une différence de teneurs en aluminium soluble dans l'acide et en azote entre les lingots affectés de criques et de ceux qui ne le sont pas. La progression de la coulée en lingotière a permis de supposer une influence des gaz dissous (oxygène, hydrogène et azote) sur le criquage des faces. Le comportement de ces gaz, étudié en fonction de l'évolution de température du bain ou de la vitesse de décarburation montre que pour des vitesses de décarburation supérieures à 0,40 ‰/h des aciers à teneurs en carbone inférieures à 0,20 ‰, la teneur en oxygène augmente, la teneur en hydrogène s'abaisse et la teneur en azote subit une augmentation lors de la coulée en poche. Mais l'expérience a montré

que des coulées effectuées avec de grandes vitesses de décarburation peuvent donner des lingots non criques.

„Le nuage“ formé par l'oxygène lié au silicium depuis la fusion et l'affinage et qui est finement

réparti dans le bain, peut-être réduit par de grandes vitesses de décarburation. La précipitation de nitrure d'aluminium et de „nuage“ aux joints de grains peut provoquer, en liaison avec des tensions de transformation un criquage des faces de lingots.

#### Literaturverzeichnis

1. Benedicks, C., N. Ericsson u. G. Ericsson, Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929/30), S. 473/486.
2. Esser, H., u. G. Müller, Arch. Eisenhüttenwes. 7 (1933/34), S. 265/268.
3. Körber, F., u. G. Schitzkowski, Stahl und Eisen 48 (1928), S. 129/135 u. 172/178.
4. Lyass u. Chou Yao-Huo, Brucher-Translation Nr. 4864.
5. Guglin, N. N., u. B. B. Gulyaev, Stal (1961), S. 830/836.
6. Savejko, V. N., Litejnoje proizvodstvo 1961, Heft 10, S. 29/32.
7. Moldavskij G. D., u. A. P. Pronov, Metallurgija i toplivo, 1959, Heft 3, S. 47/52.
8. Sabé, A., Gießerei, Techn.-Wiss. Beihefte, 14. Jg., Heft 1 (1962).
9. Orehoski, M. A., N. R. Arant u. J. A. Pusateri, Journal of Metals 1954, S. 891/899.
10. Beiter, F., Stahl u. Eisen 69 (1949), S. 585/600.
11. Björnson, P., u. H. Nathorst, Jernkont. Ann., 139 (1955), S. 412/438.
12. Biggs, B. L., Journal of the Iron and Steel Institute 192 (1959), S. 361/377.
13. Desai, S. C., Journal of the Iron and Steel Institute 192 (1959), S. 250/256.
14. Schumann, H., „Metallographie“, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964.
15. Povolockij, D. J., u. O. A. Bakši, Černaja metallurgija 1965, Heft 6, S. 54/59.
16. Umschau, Stahl u. Eisen 71 (1951), S. 891.
17. Bretfeld, H., Diplomarbeit Montanistische Hochschule Leoben 1964.
18. Chipmann, I., u. S. Marshall, Trans. ASM 1942, S. 695/746.
19. Speith, K. G., u. H. vom Ende, Stahl u. Eisen 76 (1956), S. 1161/1167.
20. Schöberl, A. u. E. Pink, Radex-Rundschau, 1964, Heft 3, S. 162/174.
21. Speith, K. G., u. H. vom Ende, Stahl u. Eisen 72 (1952), S. 1521/1523.

DK 666.763.4 : 539.434 : 620.192.46

DEC : E 14/ 46

## Die Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit basischer Steine mittels Luftabschreckung bei verschiedenen Temperaturen

Von A. Starzacher, Radenthein

*(Bestimmung der Temperaturverteilung basischer Steine in Abhängigkeit von Steintiefe und Abblasdauer durch Luftabschreckung bei 950 °C; Beschreibung eines Luftabschreckverfahrens mit beliebigen, bis 1700 °C reichenden Temperaturen bei weitgehender Variationsmöglichkeit; Prüfung von Gittersteinen und Steinen aus Simultansinter; Vergleich eisenreich — eisenarm; Einfluß des Kornaufbaues; Temperaturverlauf im Steininneren während der Abschreckung; Beschreibung von Spallingrissen durch Bildbeispiele; Hinweis auf Faktoren, die für das Spallingverhalten wesentlich sind.)*

*(Determination of the temperature-distribution in basic brick depending from the depth and time of cold-air-spalling of 950 centigrade; description of an air-spalling-test using temperatures up to 1700 °C with a wide range of variations; testing of checker brick and brick made of simultan-sinter; comparison: high iron — low iron; influence of grain-sizing; temperature gradient inside the brick during chilling; description of spalling cracks with photos; some factors, which are essential for the spalling behavior of the brick.)*

*(Détermination de la répartition des températures dans des briques basiques en fonction de la profondeur de briques traitées et de la durée de soufflage au cours d'une trempe à l'air à 950 °C; description d'un procédé de trempe à l'air à partir de n'importe quelle température jusqu'à 1700 °C, avec de larges possibilités de variations; essais de briques d'empilages et de briques en mélange fritté simultan; comparaison entre briques à faible et à forte teneur en fer; influence de la structure du grain; évolution des températures à l'intérieur de la brique au cours de la trempe; description des fissures de chocs thermiques à l'aide d'exemples photographiques; indication des facteurs importants pour le comportement aux chocs thermiques.)*

### Einleitung

Die Ursachen für die Zerstörung basischer Steine in den verschiedenen Ofenaggregaten können von mannigfacher Natur sein. Von den vielen Möglichkeiten, die für den Verschleiß bzw. für die Zerstörung von basischen feuerfesten Steinen verantwortlich sind, wird in der folgenden Arbeit nur das Problem der Beanspruchung durch Temperaturwechsel herausgegriffen. Entsprechend der Wichtigkeit dieses Themas beschäftigen sich zahlreiche Autoren sowohl theoretisch als auch praktisch mit diesem Fragenkomplex (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7). Es werden auch viele verschiedene Prüfmethoden zur Überprüfung der Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) angewendet, wovon die wichtigsten Verfahren in den vorhergehenden Jahrgängen dieser Zeitschrift zusammengefaßt sind (8), (9), (10). Im Radentheiner Forschungslabor hat man sich bis vor kurzem auf das in (1) beschriebene Luftabschreckverfahren, welches schon im Jahre 1931 eingeführt wurde, beschränkt. Die Tatsache, daß dieses Verfahren nunmehr schon seit über 30 Jahren angewendet wird, kann als Hinweis für die Bewährung dieser Methode angesehen werden. Die Normung dieses Verfahrens steht unmittelbar bevor (DIN 51068).

Die Forderungen, die man vernünftigerweise an eine Temperaturwechselbeständigkeits-Prüfung stellen muß, die aber mittels eines einzigen Verfahrens nie alle gleichzeitig erfüllt werden können, sind etwa folgende. Die Prüfung soll reproduzierbare Ergebnisse liefern, praxisnahe sein, ohne allzu großen Aufwand durchzuführen und sie soll auch relativ rasch eine Aussage liefern. Von den hier aufgezählten Punkten erfüllt das Luftabschreckverfahren bei 950 °C 3 Punkte recht gut, den 4. Punkt allerdings kaum. Die Prüftemperatur von 950 °C bringt diesem Verfahren

häufig den Vorwurf ein, nicht praxisnahe zu sein, da diese Temperatur wesentlich unter den in der Praxis üblichen Temperaturen liegt. Dieser Vorwurf besteht wohl zu recht, doch zeigten die Versuche, daß die TWB bei 950 °C doch gewisse brauchbare Rückschlüsse auf höhere Temperaturen liefert. Zur praxisnahen Prüfung wäre zu bemerken, daß durch die Vielfalt der in der Praxis vorkommenden Arten der TWB-Beanspruchungen eine bestimmte Prüfmethode immer nur für einige wenige Spezialfälle wirklich praxisnah ist, für die Vielzahl der anderen Beanspruchungen jedoch kaum. Außerdem ist die Beanspruchung basischer Steine in den einzelnen Öfen von sehr komplexer Natur, wobei meistens mehrere nicht voneinander trennbare Verschleißfaktoren gleichzeitig auf die Steine einwirken. Häufig ist der Verschleiß von kombiniert thermisch, mechanisch, chemischer Natur. Es scheint daher vernünftig und zweckmäßig, nur die reinen TWB-Eigenschaften zu untersuchen, um nicht durch Überlappung der einzelnen Verschleißfaktoren die Übersicht zu verlieren. Zur Erweiterung des Wissens um die TWB war eine Erhöhung der Prüftemperatur unter Beibehaltung des Prinzips der Prüfung nahe liegend. Bevor jedoch darauf näher eingegangen wird, werden einige Ergänzungen zum Luftabschreckverfahren bei 950 °C gebracht, die auch zum Verständnis des Hochtemperaturspallings beitragen können.

### Das Luftabschreckverfahren von basischen Steinen bei 950 °C

Das Prinzip der sogenannten österreichischen Methode zur Bestimmung der TWB wird im folgenden kurz wiederholt. Für die Prüfung werden Normalsteine (250x125x65 mm) herangezogen, die durch

60 Minuten in einem elektrisch beheizten Muffelofen auf 950 °C erhitzt werden. Danach werden die heißen Steine auf eine wassergekühlte Kupferplatte flach aufgelegt und mittels einer sich in 100 mm Abstand befindlichen Luftdüse durch 5 Minuten mit kalter Preßluft von 1 atü abgeblasen, wobei sich die Steine sehr stark abkühlen. Danach erfolgt eine neue Erwärmung auf 950 °C. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis der Stein in mindestens zwei nicht zusammenhängende Teile zerfällt bzw. bis er 30 oder 50 solcher Abschreckungen widersteht. Im 2. Fall ist die TWB als hinreichend groß anzusehen. Die Prüfung ist sehr streng, da die in der Praxis vorkommenden Temperaturschwankungen meistens wesentlich geringer sind. Dennoch widersteht eine große Anzahl von Steinen dieser Prüfung, wodurch bei Steinen guter TWB keine Differenzierung möglich ist. Wie die Abschreckversuche bei wesentlich höheren Temperaturen zeigen werden, ist hierbei auch eine Differenzierung dieser Qualitäten möglich. Um den Verlauf und den Grad der Abkühlung der Steine durch

das Abblasen besser verfolgen zu können, wurden in einzelne Steine vor dem Aufheizen Thermoelemente eingebaut und die Abhängigkeit der Abkühlung einzelner Steinbereiche sowohl von der Abblasdauer als auch von der Lage der Thermoelemente im Stein bestimmt. Um die exakten Abkühlverhältnisse zu eruieren, müßte man wohl eine komplette Bestimmung der Isothermen im Stein in Abhängigkeit von der

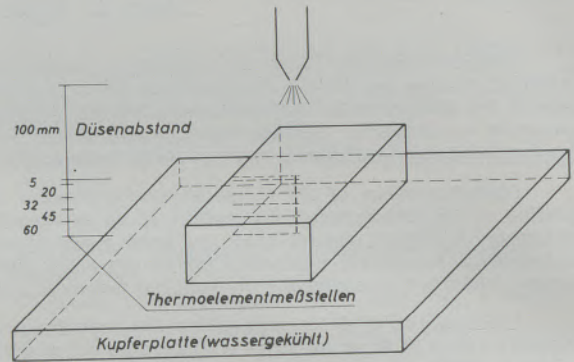


Abb. 1

Versuchsanordnung zur Messung der Temperaturverteilung im Stein während des Abschreckvorganges

Tabelle 1

Physikalisch-chemische Prüfwerte: A u. B

	A	B
Raumgewicht (R), g/cm <sup>3</sup>	2,95	3,00
Gasdurchlässigkeit (DZ)	0,70	0,65
Spezifische Wärme (Cp) kcal/kg	0,23	0,21
KDF (kp/cm <sup>2</sup> )	500	200
λ 900 °C (kcal/mh °C)	2,8	1,8
Chemische Analyse:		
SiO <sub>2</sub>	2,6	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	8,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6	9,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	16,4
CaO	1,4	1,3
MgO	87,0	60,0

Abschreckzeit vornehmen, was aber eine überaus langwierige und schwierige Aufgabe darstellt, da die Form der Isothermen sowohl von der Lage der Luftdüse als auch von den Ecken- und Kanteneffekten beeinflusst wird. Hierzu kommt noch der Kühleffekt von unten durch den Kontakt des Steines mit der wassergekühlten Kupferplatte. Für eine ungefähre Orientierung haben wir uns mit der Bestimmung der Temperatur im Inneren der Steine in verschiedenen Abständen von der abgeblasenen Oberfläche begnügt. Verwendet wurden 2 Steinqualitäten, und zwar ein reiner Magnesitstein, der durch den Tonerdezusatz eine ausgezeichnete TWB aufweist, sowie einen Stein mit 30 Prozent Chromerz. Der reine Magnesitstein zeigt bei 950 °C eine relativ hohe Wärmeleit-

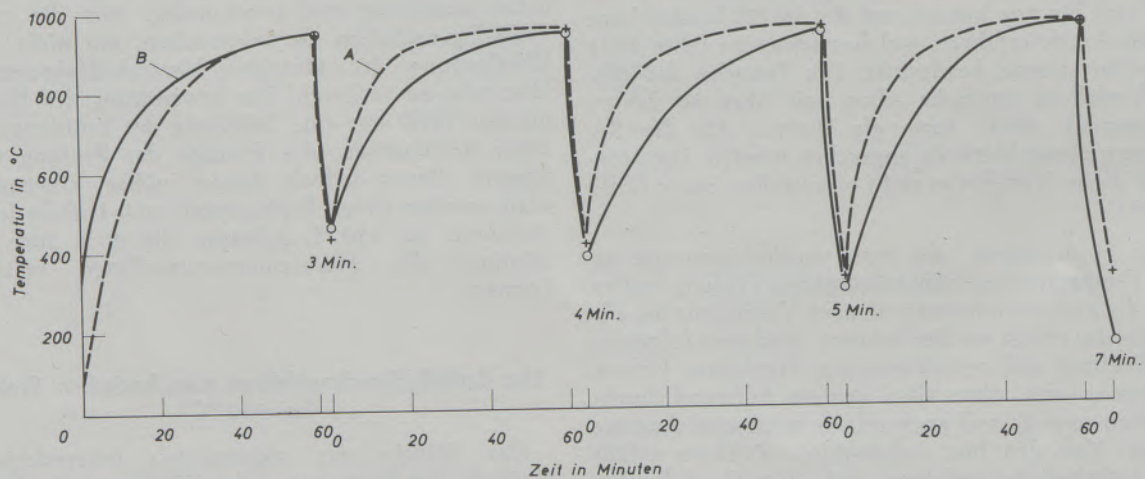


Abb. 2

Temperaturverlauf im Stein in 5 mm Abstand von der Oberfläche



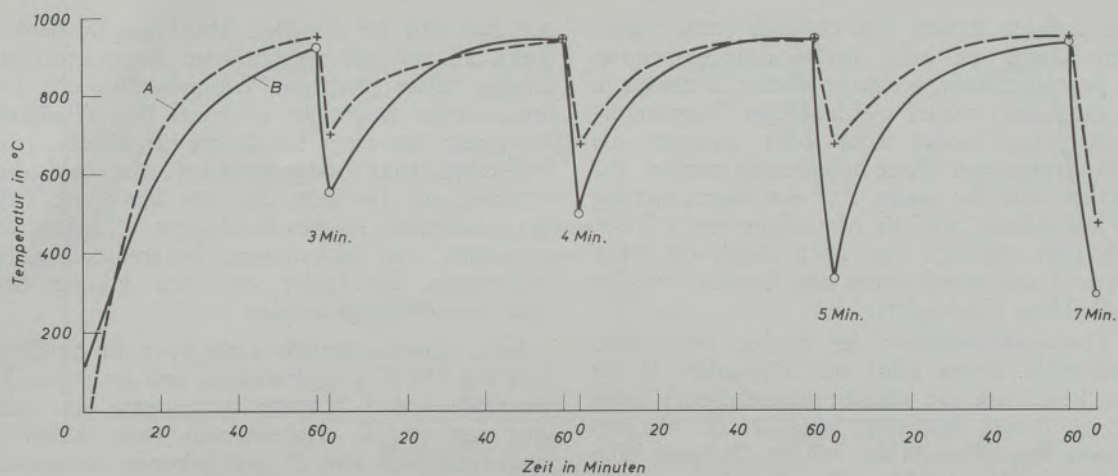


Abb. 3

Temperaturverlauf im Stein in 20 mm Abstand von der Oberfläche

fähigkeit ( $\lambda = \sim 3 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$ ), der Magnesitchrom eine WLF von etwa  $1,8 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$  bei  $900^\circ\text{C}$ . Zur Charakterisierung der im folgenden mit A und B bezeichneten Steine werden einige physikalische und chemische Richtwerte in Tabelle 1 angeführt.

Die Meßstellen im Stein sind in einer kleinen Skizze angedeutet (Abb. 1). Die Thermolementöffnungen wurden abweichend von der Skizze nicht in einem einzigen Stein gebohrt, da dies eine zu große Inhomogenität in das Steingefüge bringen würde, sondern es wurde in mehreren Steinen mit identischen Herstellungsbedingungen nur jeweils eine Bohrung in einem bestimmten Abstand angebracht, unter der Voraussetzung, daß alle Steine identische physikalische Prüfwerte und damit auch dieselbe Temperaturverteilung zeigen. Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt-PtRh-Thermolementen; die Temperatur wurde mit einem Mehrfarbenpunktschreiber aufgezeichnet. Analog zu der üblicher Weise gehandhabten Prüfung wurde jeweils ein Stein eine Stunde aufgeheizt und anschließend durch 3, 4, 5 und 7 Minuten mittels kalter Preßluft von 1 atü abgeschreckt.

Die Thermolementbohrungen befanden sich in 5, 20, 32, 45 und 60 mm Abstand von der Steinoberfläche. Der Normvorschlag sieht bekanntlich eine Abblaszeit von 5 Minuten vor. Die Ergebnisse der Versuche sind in 6 Diagrammen eingetragen (Abb. 2–7). Die oberflächennahen Meßstellen zeigen naturgemäß die größten Temperaturdifferenzen vor und nach dem Abschrecken, wobei die längste Abschreckzeit von 7 Minuten die tiefsten Temperaturen brachte. Nach 5 Minuten, der üblichen Abblasdauer, hat sich die Oberfläche beim reinen Magnesitstein auf  $380^\circ\text{C}$ , die des chromerzhältigen Normalsteines auf  $250^\circ\text{C}$  abgekühlt. In der oberflächennahen Meßstelle in 5 mm Tiefe liegen die entsprechenden Temperaturen nicht wesentlich höher. Bei kurzen Blaszeiten ist der Temperaturgradient zwischen der Oberfläche und der oberflächennahen Schicht wohl etwas höher, jedoch nicht höher als der Temperaturgradient im Inneren der Steine. Dies gilt für beide Qualitäten. Demnach scheint es nicht so wesentlich zu sein, daß bei dieser Art der Spallingbeanspruchung die äußerste Schicht gegenüber dem Inneren sehr stark abgekühlt ist,

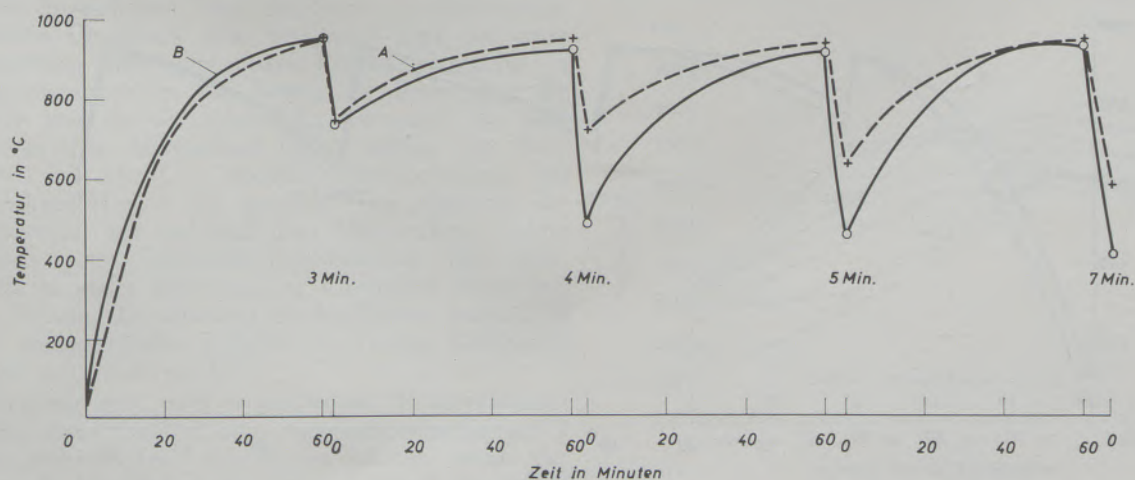


Abb. 4

Temperaturverlauf im Stein in 32,5 mm Abstand von der Oberfläche

also der äußeren kalten und dadurch stark zugespannten Schicht ein sehr heißes druckgespanntes Inneres gegenübersteht, vielmehr scheint es ein bis in 50 mm reichendes relativ gleichmäßiges Temperaturgefälle zu geben, wobei mehr oder weniger alle Zonen in gleichartiger Weise beansprucht werden. Die Verhältnisse sind bei dieser Art der Beanspruchung deshalb kompliziert, weil die Abkühlung von 2 Seiten vor sich geht, nämlich von oben durch die kalte Preßluft und von unten durch den Kontakt mit der wassergekühlten Kupferplatte.

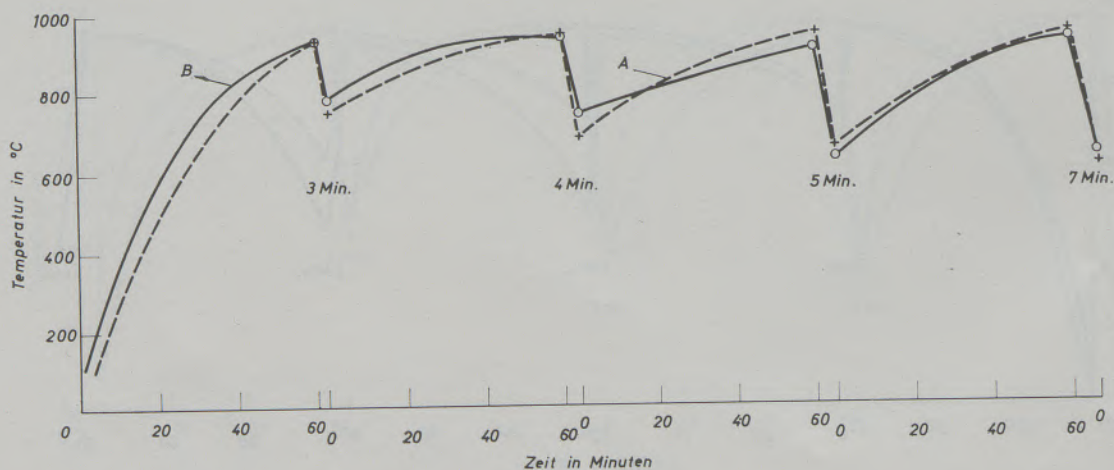
Der Temperaturvergleich der beiden verschieden wärmeleitenden Steine lehrt uns folgendes: Wider Erwarten kühlt sich der schlecht wärmeleitende Stein tief bis ins Innere durchwegs schneller ab, als dies beim reinen Magnesitstein der Fall ist. Die gute WLF spielt bei dieser Art der Abkühlung keine wesentliche Rolle. Viel wesentlicher ist anscheinend hierbei der Wärmetransport durch Konvektion. Der Magnesitchromstein B erlaubt möglicherweise auch durch seine etwas größere Gasdurchlässigkeit ein rascheres Eindringen der kalten Luft in das Steininnere als der relativ dichte Stein A. Erst in einer Tiefe von 45 mm beginnt auch die Wärmeleitfähigkeit eine Rolle zu spielen. Bei einem Abstand von 5 mm bezogen auf die Kupferplatte (60 mm von der abgeblasenen Oberfläche) zeigt nach 5 bzw. 7 Minuten der Stein A eine tiefere Temperatur als der Stein B, vermutlich eine Folge der etwas höheren Wärmeleitfähigkeit der ersten Qualität, die aber erst nach 5 Minuten wirksam wird. Nach jeder Abkühlung der Steine wurden diese wiederum in den auf 950 °C erhitzten Spallingofen eingeschoben, eine Stunde darin belassen und erneut einer Abschreckung unterworfen. Hierbei zeigt sich, daß die Temperatur des Steines B in der Steinmitte in 32 mm Tiefe etwas der Oberflächentemperatur nachhinkt. Die Temperaturwerte liegen nach einer Stunde im Vergleich zum Stein A durchschnittlich um 20 °C niedriger, nicht so in der oberflächennahen Schicht, wo praktisch eine Übereinstimmung beider Temperaturen gegeben ist. Im Falle der Wiedererwärmung, die verhältnismäßig langsam vor sich geht, spielt die Wärmeleitfähigkeit im Gegen-

satz zum Fall der schnellen Abkühlung insofern eine Rolle, als sich der vergleichbare Magnesitchromstein infolge seiner niedrigen Wärmeleitfähigkeit im Inneren etwas langsamer erwärmt. Die Wiedererwärmungszeit von einer Stunde ist für schlecht leitende Prüfsteine etwas knapp bemessen. Man muß aber im Hinblick auf die Zeit, die eine komplette Prüfung mit mindestens 30 Abschreckungen erfordert, darauf verzichten, die vollkommene Erwärmung der Steine abzuwarten. Der Fehler, den man hiermit begeht, kann vernachlässigt werden.

Kurz zusammengefaßt kann über die Spallingprüfung bei 950 °C gesagt werden, daß die Steine hierbei innerhalb von 5 Minuten außenseitig eine Abkühlung von 650 °C erfahren, was einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 2° pro Sekunde entspricht. Im Steininneren geht die Abkühlung langsamer vor sich. Die relativ am wenigsten auf Temperaturwechsel beanspruchte Zone in etwa 45 mm Tiefe zeigt nach der Abschreckung eine Temperatur von etwa 650 °C. Die Abkühlungsgeschwindigkeit verringert sich auf etwa 1 °C pro Sekunde. Es ist anscheinend keine Zone mit einem besonders hohen Temperaturgradienten gegeben, was aus Abb. 7 hervorgeht. Die Spallingprüfung ist zufolge der Raschheit der hierbei ablaufenden Vorgänge kaum von der Wärmeleitfähigkeit der Steine abhängig, sondern von anderen, die TWB bestimmenden Faktoren. Es sind dies die thermische Dehnung, der Elastizitätsmodul und die Kerbfestigkeit. Möglicherweise spielt auch der Wärmetransport durch Konvektion eine merkbare Rolle. Mehr über einige die TWB beeinflussenden Faktoren wird in einem späteren Kapitel berichtet.

#### Luftabschreckverfahren bei hohen Temperaturen

Als maßgebliche Faktoren für die Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel wurden schon die thermische Dehnung, die elastischen Konstanten und die Kerbfestigkeit neben der WLF erkannt. Diese Faktoren, deren Definition im Falle der Kerbfestigkeit gar nicht einfach ist, zeigen auch eine



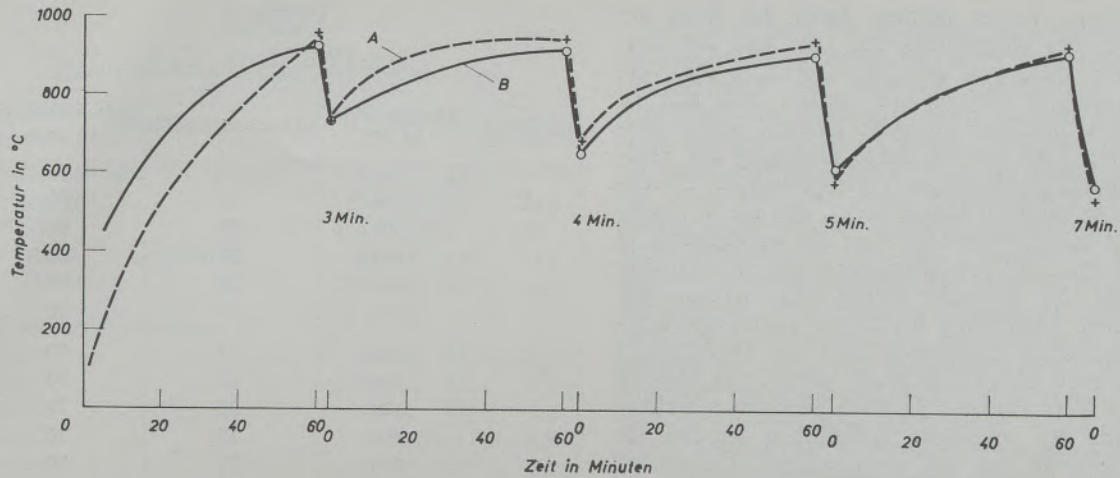


Abb. 6

Temperaturverlauf im Stein in 60 mm Abstand von der Oberfläche

Temperaturabhängigkeit. Man wird demnach nicht erwarten können, daß eine Abkühlung von  $950^{\circ}\text{C}$  auf  $650^{\circ}\text{C}$  im Stein dieselben Wirkungen hervorruft, wie etwa eine Abkühlung von  $1700$  auf  $1400^{\circ}\text{C}$ . Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen die TWB bestimmenden Faktoren ist nicht in allen Fällen bekannt und entzieht sich teilweise einer Berechnung, weshalb es zweckmäßig erscheint, diesbezüglich experimentelle Erfahrungen zu sammeln. In unserem Labor wurden deshalb Abschreckversuche bei höheren Temperaturen unter Beibehaltung des bisherigen Prinzips vorgenommen. Die Praxis der Versuchsdurchführung wird im folgenden beschrieben; sie ist auch in einer Skizze angedeutet (Abb. 8). Die für die Spallingprüfung vorgesehenen Steine im Normalformat ( $250 \times 125 \times 65$  mm) werden in einem entsprechenden leistungsfähigen ölbeheizten, nach dem Regenerativprinzip arbeitenden Ofen mit U-förmiger Flammenführung auf 2 in etwa 200 mm Entfernung befindlichen 2 cm hohen Unterlagsplättchen liegend eingebaut und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Danach wird von oben durch eine geeignete Öffnung eine wassergekühlte Preßluftlanze in den Ofen eingeschoben und der Stein mit dem vorgesehenen Überdruck eine bestimmte Zeit aus einer definierten Entfernung mittels Preßluft abgekühlt. In unserem speziellen Fall betrug die Entfernung der Lanze von der Steinoberfläche entweder 70 oder 50 mm. Die Abblasdauer betrug analog zum Verfahren bei  $950^{\circ}\text{C}$  5 Minuten; ebenso wurde ein Überdruck von 1 atü gewählt. Die Messung der Temperatur vor und nach dem Abschrecken erfolgte mittels eines Teilstrahlungs-pyrometers. Die Meßwerte nach der Abschreckung schwanken etwas und die Messung ist schwierig durchzuführen, weshalb in den entsprechenden Tabellen nur einige Richtwerte hierfür angeführt werden.

Zeigten sich nach wiederholten Abschreckungen Risse, die schließlich zum Auseinanderbrechen in 2 oder mehrere Teile des Steines führten, wurde der Versuch abgebrochen und der Stein durch eine vorne am Ofen befindliche Türe entfernt und ein neuer Stein, der in einem Kammerofen auf  $950^{\circ}\text{C}$  vor-

gewärmt wurde, durch diese Türe in den Ofen gebracht. Bei der Beurteilung, ob der Stein bereits gebrochen ist oder nicht, können sich gewisse Schwierigkeiten ergeben, die mit der mangelnden Beobachtungsmöglichkeit durch die obere Einblicksöffnung zusammenhängen. Es ist nicht zweckmäßig zur genauen Beurteilung immer die vordere Ofentüre zu öffnen. Deshalb wird nach einer entsprechenden Prüfdauer durch Beklopfen des Steines mittels einer geeigneten Stahlstange von oben getestet, ob der Stein an der Ribstelle nur mehr lose zusammenhängt oder noch einen guten Zusammenhalt zeigt. Diese mechanische Prüfung ist wesentlich, da sich ansonsten ein falsches Bild des Spallingverhaltens ergeben kann. Steine, die an Ribstellen nur mehr lose zusammenhängen, können u. U. noch einer beachtlichen Anzahl von Abschreckungen widerstehen, ohne ganz auseinanderzubrechen, obwohl sie de facto schon zerstört sind. Die oben beschriebene Methode hat mehrere Vorteile, die hier aufgezählt werden. Man kann die Temperatur, bei der abgeschreckt wird, innerhalb weiter Grenzen wählen und sich so der

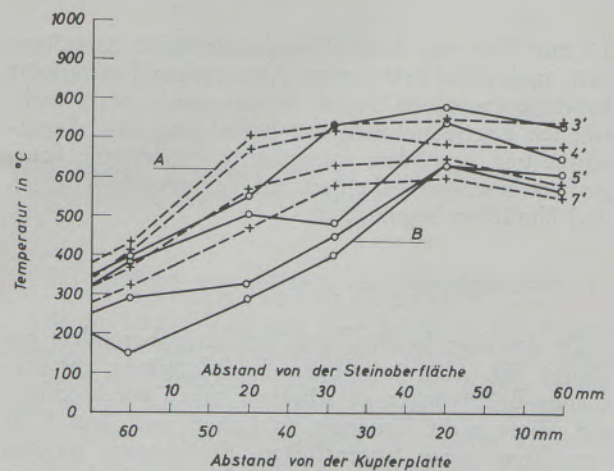


Abb. 7

Temperaturgefälle im Stein

Praxis nähern. Ferner können durch die Wahl der Abblaszeit, des Überdrucks der Luft und der Entfernung der Düse von der Steinoberfläche die Versuchsbedingungen weitgehend variiert und den zu prüfenden Qualitäten angepaßt werden. Steine ausgezeichnete TWB werden durch Erhöhung der Prüftemperatur bei gleichzeitiger Verringerung des Düsenabstandes so intensiv abgeschreckt, daß sie in absehbarer Zeit zerstört werden. Man hat es demnach in der Hand, die Zahl der Abschreckungen zu variieren. Im Verlauf der Versuche stellte sich heraus, daß trotz rascher Abkühlung bestimmte hochtemperaturwechselbeständige Qualitäten sehr oft abgeschreckt werden müssen, bis es zum Bruch kommt und dadurch eine lange Versuchsdauer in Kauf genommen werden muß. Nach der jeweiligen Abkühlung werden die Steine wiederum auf die ursprüngliche Temperatur aufgeheizt, was durchschnittlich etwa 30 Minuten dauert. Widersteht ein Stein 50 solcher Abschreckungen, was im Verlauf der Versuche öfters vorkam, so beansprucht dies mindestens drei 8-Stunden-Schichten, eine für einen einzigen Stein doch zu lange Prüfzeit, weshalb man sich teilweise zur Verschärfung der Bedingungen entschließen mußte, obwohl, wie dies später gezeigt wird, dadurch Abkühlverhältnisse entstehen, die wesentlich strenger sind als die in der Praxis. Die in den folgenden Tabellen angeführten Ergebnisse beziehen sich immer auf eine Abblaszeit von fünf Minuten bei einem Überdruck von 1 atü. Der Düsendurchmesser der Preßluftlanze beträgt

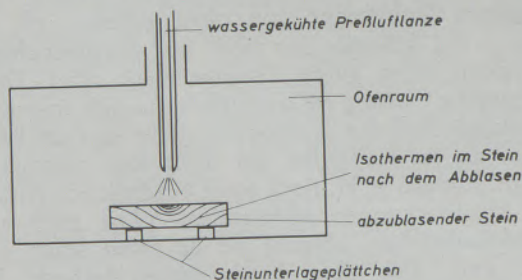


Abb. 8  
Versuchsanordnung für HT-Spalling

10 mm. Die aus dem Ofen genommenen zerstörten bzw. nach einer bestimmten Abschreckzahl unzerstört herausgenommenen Steine werden auch noch nachträglich augenscheinlich auf Ribbildung usw. begutachtet und besonders interessante Probesteine fotografiert bzw. mikroskopisch auf Texturveränderungen und ähnliches begutachtet.

#### Versuchsergebnisse:

Da das eben beschriebene Verfahren besonders geeignet ist, den jeweiligen Erfordernissen entsprechende Bedingungen zu schaffen, haben wir beschlossen, diese nicht konstant zu halten und darauf zu verzichten einen wesentlichen Prozentsatz unserer Steinqualitäten relativ miteinander vergleichen zu können, sondern beschränken uns darauf, Detailfragen zu klären, so z. B. welche der verschiedenen

Tabelle 2  
HT-TWB-Werte: C-E

Qualität	Temperatur in °C	Abschreckzahl	Düsenabstand in mm
C	1600	5	50
	1500	25	50
	1500	25	50
	1500	25	70
	1500	25	70
D	1600	14	50
	1600	17	50
	1600	25	70
	1600	25	70
	1500	25	70
	1500	25	70
E	1600	6	70
	1600	3	70
	1500	4	50
	1500	9	50
	1500	9	70
	1500	25	70
	1500	5	70
	1400	25	70
	1400	24	70
	1300	25	70
1300	11	70	

Abschrecktemperaturen: 850—950 °C  
bei 1300 °C unter 850 °C  
vorgegebene Abschreckzahl: 25

Gittersteinqualitäten vergleichsweise besonders beständig gegen Temperaturwechsel sind, oder ob die Verwendung von Simultansinter die TWB-Eigenschaften verschlechtert usw. Ein unmittelbarer Vergleich zwischen der TWB von Gittersteinen und Gewölbsteinen ist nicht zweckmäßig, denn einerseits müßte man, wie die folgenden Testwerte zeigen, bei den relativ niedrigen Temperaturen, bei denen die Gittersteine entsprechend ihrer praktischen Verwendung geprüft werden, die zum Vergleich herangezogenen Gewölbsteine unzumutbar lange prüfen. Umgekehrt brechen Gittersteine bei 1700 °C, einer noch normalen Gewölbtemperatur häufig beim ersten Mal, doch ist es kaum sinnvoll, Gittersteine bei 1700 °C zu prüfen.

#### HT-Spallingverhalten verschiedener Gittersteinqualitäten

Gittersteine, wie sie in Regenerativkammern von Glas- oder Siemens-Martin-Öfen verwendet werden, stellen besonders geeignete Objekte zur Prüfung auf TWB bei hohen Temperaturen dar (HT-TWB). Neben dem Angriff von korrodierenden Ofengasen und Flugstaub ist der Temperaturwechsel als weitere Verschleißursache für Gittersteine anzusehen. Aus rein technischen Gründen ist es nicht möglich, die Prüfung

**Tabelle 3**  
Physikalisch-chemische Prüfwerte: C—E

Qualität	C	D	E
Raumgewicht (R), g/cm <sup>3</sup>	2,90	2,90	2,90
Porosität	17,0	12,5	20,0
KDF	470	870	300
$\lambda$ (1200 °C) kcal/mh °C	3,5	3,0	2,7
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	13,7	14,3	12,6
Chemische Analyse:			
SiO <sub>2</sub>	3,4	2,9	1,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	3,8	6,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,8	3,6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	5,0
CaO	1,9	1,7	2,2
MgO	94,2	88,0	81,5
Glv.	< 0,5	< 2,2	< 0,5

in einer der Praxis entsprechenden Weise durchzuführen, da in Glasgitterungen z. T. mit einer Lebensdauer von einigen Jahren entsprechend einem mehrtausendfachen, wenn auch ziemlich milden Temperaturwechsel, zu rechnen ist. In den obersten Lagen einer Glaswannengitterung betragen die Temperaturschwankungen im Verlauf einer Umsteuerperiode, die zwischen 10 und 30 Minuten dauern kann, nicht mehr als 200 °C. Deshalb wurden, um in absehbarer Zeit Aussagen zu erhalten, die Bedingungen soweit verschärft, daß es schon nach relativ wenigen Abschreckungen zu einer Zerstörung der Steine kommt. Die Versuchstemperaturen betragen 1400, 1500 und 1600 °C, wobei 1600 schon etwas über dem Maximum des in einem Glasofen in den obersten Lagen der Gitterung Erzielbaren darstellt. Die auf diese Temperatur erhitzten Steine wurden anschließend mittels kalter Preßluft von 1 atü aus einer Entfernung von 50 bzw. 70 mm durch 5 Minuten abgeblasen, wobei sie sich auf relativ tiefe Temperaturen abkühlten. Untersucht wurden 3 verschiedene Qualitäten. Ein chemisch gebundener Magnesitstein, ein gebrannter, etwas Chromerz enthaltender Stein sowie eine eisenarme gebrannte Qualität. Die erzielten Abschreckzahlen sind in Tabelle 2 eingetragen, in Tabelle 3 einige weitere die Steine charakterisierende physikalisch-chemische Prüfwerte.

Die angeführten Abkühltemperaturen in Tabelle 3 stellen nur sehr grobe Richtwerte dar und sollen über die Größenordnung der Abkühlung Auskunft geben. In einem späteren Kapitel wird die Temperaturverteilung im Inneren der Steine noch etwas näher behandelt werden. Die Prüfung der Hochtemperaturwechselbeständigkeit (HT-TWB) beschränkt sich nicht nur auf die Bestimmungen derjenigen Abschreckzahlen, bei denen die Steine in 2 oder mehrere Teile zerbrechen, sondern umfassen, wie schon erwähnt, auch die Begutachtung der Ribbildung und sonstige Beobachtungen zur Abrundung des Bildes. Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, wenn bei jeder Versuchsreihe die Ribbildung besonders beschrieben würde, weshalb dieses Problem ebenfalls einem eigenen Kapitel vorbehalten bleibt.

Vergleicht man die Ergebnisse der einzelnen Gittersteinqualitäten miteinander, zeigt sich eine gewisse Überlegenheit der chemisch gebundenen Qualität gegenüber den beiden anderen Steinen. Die eisenarme Qualität C ist im Spallingverhalten dem etwas Chromerz enthaltenden E-Stein ein wenig überlegen. Die reine HT-TWB unter oxydierenden Erhitzungsbedingungen scheint vom Eisengehalt des Sinters nicht abzuhängen, da die Qualität C in ihrem Spallingverhalten zwischen der Qualität D und E einzustufen ist. Entsprechende Messungen ergaben, daß zwei das Spallingverhalten beeinflussende Faktoren, nämlich die thermische Dehnung und die Wärmeleitfähigkeit, innerhalb der Fehlergrenze vom Eisengehalt unabhängig sind. Die KDF-Werte liegen bei eisenarmen Steinen vergleichsweise etwas niedriger. Über die Kerbfestigkeit kann keine Aussage gemacht werden.

**Tabelle 4**  
HT-TWB-Werte: F—I

Qualität	Temperatur in °C	Abschreckzahl	Düsenabstand in mm
F	1600	25	70
	1600	25	70
	1600	25	70
G	1600	24	70
	1600	25	70
	1600	25	70
F	1700	16	50
	1700	6	50
G	1700	20	50
	1700	25	50
H	1700	25	70
	1700	25	70
	1700	25	70
H	1700	17	50
	1700	14	50
I	1700	25	70
	1700	25	70
	1700	25	70
I	1700	14	50
	1700	15	50

Vorgegebene Abschreckzahl 25  
Abschrecktemperatur 850 — 950 °C

#### HT-Spalling von Steinen aus Simultansinter

Die in letzter Zeit mit viel Erfolg in der Praxis eingesetzten Simultansintersteine zeigen sehr gute physikalisch chemische Prüfwerte. Sehr häufig ist es nun so, daß besonders gute Eigenschaftswerte auf der einen Seite Verschlechterungen in anderer Hinsicht bringen können. Gerade bei Steinen aus Simultansinter, die sehr dicht aufgebaut sind und auch eine sehr gute KDF aufweisen, liegt die Möglichkeit nahe, daß sich dadurch die TWB etwas verschlechtert. Des-

Tabelle 5

Physikalisch-chemische Prüfwerte: F—I

Qualität	F	G	H	I
Raumgewicht (R), g/cm <sup>3</sup>	3,05	3,16	3,13	3,06
Porosität	17,5	18,5	17,7	21,0
KDF	540	400	530	280
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	12,5	11,7	11,0	9,9
Chemische Analyse:				
SiO <sub>2</sub>	3,3	3,5	3,5	3,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	7,0	9,0	9,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	7,5	8,0	8,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5	11,5	22,0	24,5
CaO	1,0	1,5	0,8	1,0
MgO	70,0	69,0	57,0	53,0
Glv.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

halb wurde in einer Versuchsreihe die HT-TWB von Simultansinterqualitäten derjenigen vergleichbarer Steine aus normalem Sinter gegenübergestellt. In der Tabelle 4 sind die bei der Spallingprüfung erhaltenen Abschreckzahlen eingetragen. In der Tabelle 5 sind einige charakteristisch physikalisch chemische Prüfwerte angegeben. Obwohl der Aufbau der chemisch gebundenen und gebrannten Simultansintersteine nicht völlig identisch ist, kann man doch bei der HT-TWB davon absehen, ob sie gebrannt oder ungebrannt sind, weil spätestens nach dem 1. Abschrecken beide Qualitäten einander entsprechen, da die HT-TWB-Prüfung einen Vorbrand bei der für die Spallingprüfung vorgesehenen Temperatur bedingt.

Wie die Tabelle 4 zeigt, reicht die Temperatur von 1600 °C noch nicht aus, um die Steine durch 25maliges Abschrecken auf etwa 900–950 °C zu zerstören. Nach 25 Abschreckungen sind die Steine wohl teilweise von stärkeren Rissen durchzogen, aber der Zerfall der Steine in einzelne Teile ist noch nicht vollständig. Auch bei 1700 °C und 70 mm Düsenabstand ist die Spallingbeständigkeit noch gut. Erst wenn der Abstand Düse Steinfläche auf 50 mm verkleinert wird,

Tabelle 6

HT-TWB-Werte: K u. L

Qualität	Temperatur in °C	Abschreckzahl	Düsenabstand in mm
K	1500	10	70
	1500	25	70
	1600	19	70
	1700	18	70
L	1400	25	70
	1500	3	70
	1500	4	70
	1600	3	70

Abschrecktemperatur 800 — 1000 °C  
vorgegebene Abschreckzahl 25

kommt es zu einem vorzeitigen Brechen der Spallingsteine im Ofen. Zu vergleichen sind jeweils die Qualitäten F und G bzw. H und I. Das Spallingverhalten der Qualitäten H und I ist als gleichwertig einzustufen, die Steine F und G mit dem etwas niedrigeren Chromoxidgehalt zeigen ein etwas schlechteres Verhalten, bei einer kleinen Überlegenheit des Normalsintersteines gegenüber dem Simultansinterstein. Der Unterschied ist nicht gravierend. Weitere hier nicht angeführte Versuche ergaben keine Unterschiede im Spallingverhalten zwischen chemisch gebundenen und TO-gebrannten gleichwertigen Simultansinterqualitäten. Der HT-Brand vor dem Versuch gleicht etwaig vorhandene Unterschiede aus.

#### HT-Spallingverhalten von Steinen gleichen Materials jedoch verschiedenen Kornaufbaues

Es ist im allgemeinen bekannt und auch bei vielen Steinrezepten von Herstellern ff. Produkten berücksichtigt, daß bei Vorliegen einer gröberen Körnung die TWB im Vergleich zu Steinen des gleichen Materials, jedoch einer feineren Körnung, ansteigt. Diese Tatsache konnte in einer Versuchsreihe auch

Tabelle 7

Physikalisch-chemische Prüfwerte: K u. L

Qualität	K	L
Raumgewicht (R), g/cm <sup>3</sup>	3,0	3,05
Porosität	17,3	17,1
KDF	370	790
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	12,8	
Chemische Analyse:		
SiO <sub>2</sub>	2,0	2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	6,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	3,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	9,0
CaO	3,0	3,0
MgO	77,0	77,0
Glv.	< 0,5	< 0,5

für die HT-TWB bestätigt werden. Verwendet wurden hierzu Steine, bestehend aus einem Spezialsinter, der aus einer hochwertigen Sintermagnesia und etwas Chromerz im elektrischen Lichtbogen erschmolzen wird, wobei der Stein mit der Bezeichnung K ein max. Korn von 4 mm, der Stein L ein solches von 2 mm aufweist (Tabelle 6). Die charakteristischen Daten sind in der Tabelle 7 angeführt. Die KDF des feinkörnigen Steines ist höher, das Raumgewicht etwas niedriger. Die chemische Analyse ist in beiden Fällen identisch. Keineswegs gleichwertig ist das Spallingverhalten, wie dies die Tabelle 8 erkennen läßt. Ganz deutlich spiegelt sich hierbei die Abhängigkeit der TWB vom Kornaufbau wieder. Der Stein K mit dem groben Korn und dem gedrückten Mehnteil zeigt sich der feinkörnigen Qualität im Punkte HT-TWB wesentlich überlegen. Die Qualität L zeigt bei

Tabelle 8  
HT-TWB-Werte: M—O

Qualität	Temperatur in °C	Abschreckzahl	Düsenabstand in mm
M	1600	6	50
	1500	13	50
	1500	24	50
	1500	7	50
	1500	25	50
	1500	25	70
	1500	25	70
	1400	15	70
N	1600	16	50
	1500	25	50
	1500	19	50
	1500	25	50
	1500	8	50
	1500	25	70
	1500	25	70
	1400	14	70
O	1600	9	50
	1500	25	50
	1500	9	50
	1500	25	50
	1500	24	50
	1500	25	70

Abschrecktemperatur 800 — 1000 °C  
vorgegebene Abschreckzahl 25

1400 °C eine befriedigende Resistenz gegen Temperaturwechsel, nicht mehr bei 1500 und 1600 °C. Die Qualität K hingegen zeigt bis 1700 °C eine recht befriedigende TWB. Dies bedeutet nicht unbedingt, daß in jedem Fall der Stein K dem Stein L vorzuziehen ist, sondern weist nur darauf hin, daß in Ofenaggregaten, wo es zu besonderen TWB-Beanspruchungen kommt, der Stein K dem Stein L vorzuziehen ist. Auch die wesentlich höhere KDF des Steines L wird zu beachten sein. In vielen Fällen kann es zweckmäßig sein, trotz der schlechteren HT-TWB den L-Stein zu verwenden, da er andere für die Bewährung ebenfalls maßgebende Vorzüge, wie etwa verringerte Infiltrationsfreudigkeit, bessere mechanische Festigkeit, gute Kantenbeschaffenheit usw. aufweist. Die HT-TWB darf nach wie vor nur einer von vielen zu berücksichtigenden Faktoren sein, kann aber u. U. wertvolle Hinweise auf eine etwaige Minderhaltbarkeit bringen.

#### HT-Spallingverhalten reiner Magnesitsteine mit Tonerdezusatz

Nach einem schon vor dem 2. Weltkrieg in Radenthein entwickelten Patent werden Magnesitsteine unter Beigabe von reiner Tonerde hergestellt, die neben anderen Vorteilen eine ausgezeichnete TWB bei 950 °C bringen. Diese Steine haben sich vor allem in der Zement- und Metallindustrie be-

währt. Eine schon vor längerer Zeit durchgeführte Versuchsreihe ließ erkennen, daß diese Qualität einer 1000fachen Luftabschreckung bei 950 °C widerstehen kann ohne zu brechen. Die folgend beschriebenen Versuche beschäftigen sich mit dieser Qualität, wobei der Tonerdegehalt etwas variiert und außerdem für eine Steinsorte eisenarmer Sinter herangezogen wurde. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 8 eingetragen, die die Steine charakterisierenden physikalisch-chemischen Prüfwerte in Tabelle 9. Die guten TWB-Werte der Qualität M konnten bei hohen Temperaturen nicht ganz bestätigt werden, jedoch ergab sich bei 1400 °C und 1500 °C und 70 mm Düsenabstand noch eine hinreichende Beständigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel. Bei 1600 °C und auch bei 1500 °C bei einem Düsenabstand von 50 mm ist ein TWB-Abfall zu erkennen. Die kleine Verminderung des Tonerdegehaltes machte sich auf die HT-TWB nicht nachträglich bemerkbar, denn es wurden z. T. sogar etwas bessere Werte erhalten. Hierbei muß aber die gerade bei diesen Qualitäten nicht unbeträchtliche Streuung berücksichtigt werden. Die Anzahl der Versuche ist etwas knapp bemessen. Die HT-TWB der eisenarmen Qualität O ist der der Qualitäten M und N gleichzusetzen. Alle 3 Qualitäten sind normalerweise kaum einer höheren Temperatur als 1500 °C ausgesetzt, weshalb die Beständigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel auch bei hohen Temperaturen in allen Fällen hinreichend groß ist, zumal die in der Praxis vorkommenden Temperaturunterschiede nicht in so kurzer Zeit auftreten und auch nicht so groß wie bei dieser Prüfmethode sind.

#### HT-Spalling an Magnesitchromsteinen höchster TWB

Dieses Kapitel ist Steinqualitäten vorbehalten, die eine ganz hervorragende HT-TWB aufweisen. Es handelt sich um gebrannte bzw. chemisch gebundene Steine, die hauptsächlich in Stirnwänden und Gewölben von SM-Öfen verwendet werden. Die Charakterisierung der Steine erfolgt durch Bekanntgabe einiger physikalisch-chemischer Prüfwerte (Tab. 11). Der Aufbau ist bei allen Steinen durch ein relativ

Tabelle 9

Physikalisch-chemische Prüfwerte: M—O

Qualität	M	N	O
Raumgewicht (R), g/cm <sup>3</sup>	2,90	2,92	2,89
Porosität	17,6	16,8	17,0
KDF	480	550	440
Chemische Analyse:			
SiO <sub>2</sub>	2,7	2,7	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	3,5	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	4,5	5,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
CaO	1,5	1,4	1,8
MgO	86,5	88,0	90,0
GlV.	< 0,5	< 0,5	< 0,5

grobes Korn und durch das Vorhandensein einer Kornlücke gekennzeichnet. Die mit diesen Qualitäten erzielten Abschreckzahlen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Bedingt durch diese große Resistenz gegenüber schroffen Temperaturwechsel haben wir uns nicht darauf beschränkt, die Versuchsreihen bei 25 Abschreckungen abzubrechen, sondern sind teilweise auf 50 Abschreckungen gegangen. Dennoch widerstehen praktisch alle 4 Qualitäten einem 50fachen Temperaturschock bei 1700 °C. Bei der Qualität P, die zuerst geprüft worden war, hat man sich vorerst mit einer geringeren Anzahl von Abschreckungen begnügt. Die 4 Qualitäten sind demnach hervorragend temperaturwechselbeständig, obwohl, wie das die Abb. 9 (Qualität S nach 50 Abschreckungen) zeigt, die Beanspruchung nicht spurlos am Stein vorübergegangen ist. Die Steine werden mit zunehmender Spallingbeanspruchung relativ mürbe und verlieren an Kantenfestigkeit. Auf der abgeblasenen Oberfläche werden z. T. die Sinterkörner gelockert und danach durch den Preßluftstrahl weg-

Tabelle 10

HT-TWB-Werte: P—S

Qualität	Temperatur in °C	Abschreckzahl	
		vorgegeben	erzielt
P	1700	20	20
	1700	30	28
Q	1700	50	50
R	1300	50	50
	1700	50	50
S	1300	50	50
	1700	50	50

Düsenabstand 70 mm

Abschrecktemperatur 950 — 1050 °C

geblasen. Es bildet sich im Laufe der Zeit eine trichterförmige Ausnehmung, die auch auf der Abb. 9 zu erkennen ist. Zu solchen Erosionsspuren kann es auch bei Qualitäten geringerer TWB kommen. In diesem Fall entstehen, falls der Stein nicht vorher bricht, größere Löcher.

Innerhalb gewisser Grenzen ist das Spallingverhalten von der Temperatur, bei der abgeschreckt wird, nicht abhängig. Die Zerstörungen, die an den Steinen zu beobachten sind, hängen demnach in erster Linie von der Temperaturdifferenz ab. Meistens ist es so, daß höhere Abschrecktemperaturen auch höhere Abkühltemperaturen bedingen und die Temperaturdifferenz annähernd gleich bleibt. Leider lassen sich zufolge der inhomogenen Temperaturverteilung im Stein und wegen der relativ niedrigen Temperaturen, die sich nach dem Abschrecken ergeben und die sich außerdem nach dem Abblasen rasch wieder erhöhen, keine exakten Angaben machen. Nähert man sich allerdings dem Temperaturbereich, in dem mit einer Erweichung der Steinmatrix zu rechnen ist, zeigt sich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Spal-

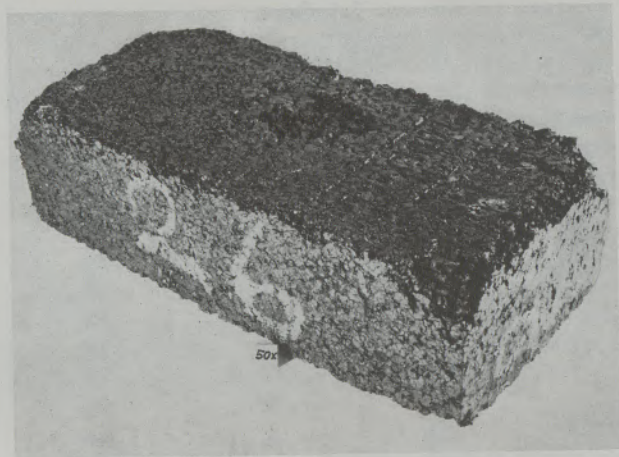


Abb. 9

50fach abgeschreckter Stein

lingsverhaltens. Über die Frage, warum gerade die oben behandelten Steinqualitäten eine so ausgezeichnete TWB aufweisen, soll in einem späteren Kapitel diskutiert werden.

Bevor im nächsten Abschnitt auf die Temperaturverteilung in den Steinen eingegangen wird, soll noch eine Bemerkung zur Art des Abblasens gemacht werden. Prinzipiell bietet das beschriebene Verfahren auch die Möglichkeit, die Steine nicht auf einer Breitseite abzublasen, sondern stirnseitig und die Steine so einzubauen, daß sie einen Temperaturgradienten aufweisen. Dies wäre für alle Fälle praxisnäher. Es wurden auch solche Versuche durchgeführt, jedoch keine besonders guten Erfahrungen aus folgenden Gründen gemacht: Die Steine verschleifen hierbei nur an der Stirnseite, wobei es zu kleineren bzw. größeren Absplitterungen kommt und dadurch nur eine beschreibende qualitative Beurteilung möglich ist. Bei der Vielzahl der zu prüfenden verschiedenen Qualitäten verliert man dadurch leicht die Übersicht. Da aber im Prinzip hierbei die Beanspruchung gleich bleibt, besteht keine Notwendigkeit, die Prüfung, nur um vielleicht etwas praxisnäher zu sein, zu erschweren. In Spezialfällen kann sie aber als Er-

Tabelle 11

Physikalisch-chemische Prüfwerte: P—S

Qualität	P	Q	R	S
Raumgewicht (R), g/cm <sup>3</sup>	2,90	2,96	3,10	3,05
Porosität	17,7	15,6	9,8	10,8
KDF	190	210	800	600
Chemische Analyse:				
SiO <sub>2</sub>	0,7	0,6	0,7	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	9,5	9,0	9,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	3,0	2,5	3,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	8,5	6,0	8,5
CaO	2,0	2,1	2,0	2,1
MgO	77,0	75,0	77,0	75,0
Glv.	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5



gänzung zu der in der üblichen Weise gehandhabten Prüfung sicher wertvolle Dienste leisten. Es soll hierbei besonders an die Prüfung chemisch gebundener Steine, die im Temperaturgefälle entsprechend den Verhältnissen in der Praxis nur einen teilweisen Brand erfahren, gedacht werden. Die Verschleißerscheinungen sind dann aber nicht mehr allein durch den Temperaturwechsel bedingt, sondern werden auch von der Zwischenzonenfestigkeit beeinflusst.

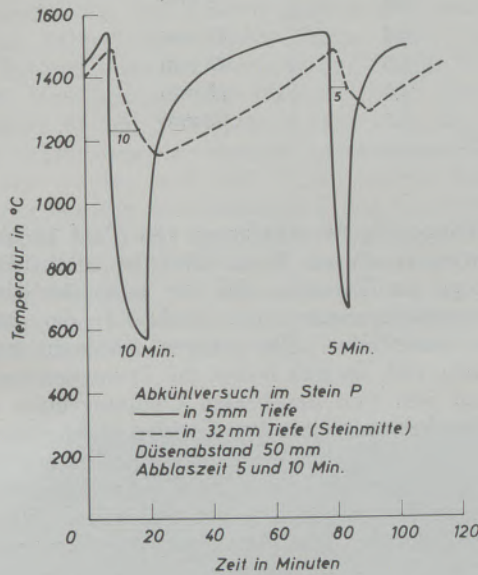


Abb. 10

Abkühlverlauf beim HT-Spallingversuch bei 50 mm Düsenabstand

In diesem Kapitel sind die experimentellen Ergebnisse behandelt worden. Neben den bisher angeführten Qualitäten wurden auch viele andere untersucht, wobei sich herausstellte, daß diese Art Prüfung eine hinreichend gute Differenzierung in solchen Fällen erlaubt, wo die normale Spallingprüfung zu milde ist. Diese Prüfmethode ist hauptsächlich Steinen guter TWB vorbehalten. Es können aber auch Versuche an Steinen geringer TWB durchgeführt werden. Man braucht hierzu nur die Abschreckbedingungen entsprechend milde zu gestalten.

Da, wie schon erwähnt, die Angabe der Abschreckzahl allein für die Charakterisierung des Spallingverhaltens nicht genügt, sondern auch das Aussehen der Steine berücksichtigt werden muß, ergeben sich z. T. Gesichtspunkte, die aus den Tafeln allein nicht zu entnehmen sind.

**Über die Temperaturverteilung in den Steinen während des Abblasvorganges**

Bedingt durch die merklich höheren Temperaturen beim HT-Spalling ist es nicht möglich, ausführliche Temperaturanalysen beim Abschrecken und Aufheizen der Steine in Abhängigkeit von Steintiefe, Düsenabstand und Abblasdauer durchzuführen. Man hat sich auf 2 Meßstellen im Stein beschränkt, und zwar

eine oberflächennahe in etwa 10 mm Tiefe und eine in der Steinmitte. Variiert wurde die Abblasdauer und der Düsenabstand. Da in den Versuchsofen jeweils nur ein Stein eingebaut und abgeschreckt werden kann, ist die Kapazität gegenüber der normalen Spallingprüfung, bei der in 2 Kammeröfen zu je 6 Kammern gleichzeitig 12 Steine erhitzt und abgeblasen werden, nur sehr gering. Man mußte sich deshalb bemühen, die zu prüfenden Steine relativ rasch auf Temperatur zu bringen, so daß die einzelne Prüfung nicht zu lange währt. Die abgeschreckten Steine, konnten meistens innerhalb von 20 Minuten auf Temperatur gebracht werden und sind danach 10 Minuten konstant gehalten worden, jedoch war hierbei von vornherein klar, daß die Temperatur im Steininneren der Außentemperatur etwas nachhinkt. Es wurde dies bewußt in Kauf genommen und man hat sich darauf beschränkt, eine relative Vergleichsbasis zu schaffen. Testversuche haben ergeben, daß eine vollkommen homogene Steintemperatur nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur, die an der Oberfläche gemessen wird, auch nach etwa 2 Stunden nicht erreicht wird. Es ist dies offensichtlich eine durch die Ölfeuerung bedingte Erscheinung. Diese schafft nicht so homogene Verhältnisse, wie sie etwa in einem widerstandsbeheizten Muffelofen vorliegen. Wie es aber diesbezügliche Versuche mit der Qualität D zeigten, spielt die Erhitzungsdauer wider Erwarten für das Spallingverhalten keine negative, sondern eine positive Rolle. Die Qualität D hielt bei 1600 °C und 50 mm Düsenabstand unter den üblichen Bedingungen 17 und 18 Abschreckungen aus. Zum Vergleich wurden D-Steine nach Erreichung der gewünschten Temperatur 100 Minuten konstant erhalten, um eine möglichst homogene Steindurchwärmung zu erzielen. Dies wurde nach jedem Wiederaufheizen eingehalten. Die auf diese Weise geprüften Steine hielten nunmehr 25 Abschreckungen aus und zeigten ein noch gutes Aussehen, so daß sicher noch weitere Abschreckungen

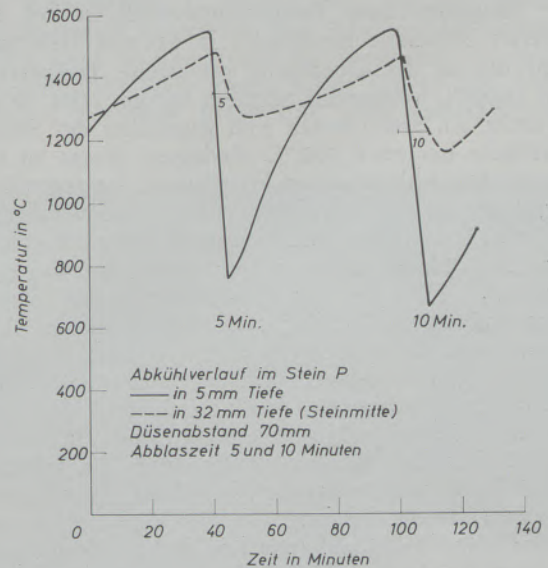


Abb. 11

Abkühlverlauf beim HT-Spallingversuch bei 70 mm Düsenabstand

Tabelle 12

## Abkühlgeschwindigkeiten im Stein P

Abblaszeit	Düsenabstand	Temperatur			Abkühlgeschwindigkeit °C/sek.	Meßstellenabstand von der Oberfläche
		vor	nach	$\Delta T$		
10	50	1550	560	990	1,6	5 mm
5	50	1540	670	870	3,0	5 mm
10	70	1550	680	870	1,5	5 mm
5	70	1540	750	790	2,6	5 mm
10	50	1490	1150	340	0,6	32 mm
5	50	1480	1180	300	1,0	32 mm
10	70	1460	1150	310	1,0	32 mm
5	70	1480	1270	210	0,7	32 mm

möglich gewesen wären. Die gewählten Versuchsbedingungen sind demnach strenger als sie es wären, wenn die Temperatur im Stein homogener wäre.

Die höchst beanspruchte Zone bei unserer Art der Prüfung stellt die äußerste Steinzone dar. Ein Vergleich mit den Versuchen bei 950 °C ist nur bedingt möglich, weil die Abkühlverhältnisse hierbei andere sind. Beim normalen Spallingversuch bei 950 °C werden die Steine aus dem heißen Ofen genommen, auf eine wassergekühlte Kupferplatte gelegt und anschließend mittels kalter Preßluft abgeblasen. Bei der HT-TWB bleiben die Steine im heißen Ofen, der sich während des Abblasens als ganzes nicht sehr wesentlich abkühlt. Die Abkühlung erfolgt im Gegensatz zum normalen Spalling in heißer Umgebung. In den Abb. 10 und 11 ist der Abkühlverlauf bei der Steinqualität P graphisch dargestellt. Dadurch, daß die beiden Abkühlkurven getrennt erhalten wurden, ist die zeitliche Synchronisation etwas schwierig. Im Gegensatz zu den Versuchen bei 950 °C hinkt die Temperatur im Steininneren der der Oberfläche nach. Der hauptsächlichste Temperaturwechsel ist auf die äußerste Steinzone beschränkt. In 50 mm Tiefe war nicht die an der Oberfläche gemessene Temperatur von 1600 °C vorhanden, sondern lag um etwa 50 °C darunter. Im Steininneren sind gegenüber der Steinoberfläche um etwa 200 °C niedrigere Werte zu erwarten. Die Abkühlung im Steininneren ist gegenüber derjenigen an der Oberfläche etwas phasenverzögert. Die oberflächennahe Schicht reagiert praktisch sofort auf das Abblasen, nicht so das Steininnere, das sich erst nach 1 bis 2 Minuten abzukühlen beginnt. Dafür setzt sich die Abkühlung nach dem Ende des Abblasens noch etwas fort, ein durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Temperaturänderung (Temperaturleitfähigkeit) bedingter Effekt. Die gemessenen Abschrecktemperaturen sind in einer eigenen Tabelle zusammengefaßt und die sekundlichen Temperaturänderungen berechnet (Tabelle 12). Demnach ist die Prüfung der HT-TWB nicht nur wegen der hierbei auftretenden hohen Temperatur strenger, sondern auch deshalb, weil die dem Stein aufgezwungene Temperaturänderung in den äußersten Schichten etwa 3,0° pro Sekunde betragen können. Bei 950 °C betrug das Maximum 2,0 °C pro Minute.

Die Verlängerung der Abblaszeit von 5 auf 10 Minuten verringert diesen Wert. Dies ist offensichtlich eine Folge der Tatsache, daß die hauptsächlichsten Temperaturänderungen schon während der ersten Minuten stattfinden. Das weitere Abblasen bringt nicht mehr viel, da sich hierbei die Temperaturen der Steine zu sehr von der heißen Ofenumgebung entfernen, wobei sich eine Art Gleichgewicht einstellt. Im Steininneren bleiben die Temperaturschwankungen in mäßigen Grenzen, die sekundlichen Temperaturänderungen bewegen sich in der Größenordnung von 0,3° pro Sekunde. Die Messungen der Temperaturänderungen im Stein dienen hauptsächlich dazu, den Bereich, in dem die Temperaturschwankungen auftreten, einzugrenzen. Die normalerweise mittels eines Teilstrahlungs-pyrometers gemessenen Abschrecktemperaturen sind, wie schon erwähnt, nicht sehr genau, doch liegen die angeführten Richtwerte noch etwas zu hoch. Entsprechende Messungen zeigten nämlich, daß in der letzten Phase des Abkühlens die Temperaturen noch tiefer als angeführt liegen, weil sich in der kurzen Zeit, die zwischen dem Herausnehmen der Preßluftlanze und dem Messen mit dem Teilstrahlungs-pyrometer vergeht, die Steinoberfläche bereits wieder merklich erwärmt.

#### Über die Art und Entstehung der bei HT-Spallingprüfung auftretenden Risse

Wie schon in einem früheren Teil der Arbeit angekündigt, wollen wir uns in einem eigenen Kapitel mit der Art des Verschleißes und der Rißbildung beschäftigen. Die zu beobachtenden Zerstörungserscheinungen und die Rißbildung werden sicher z. T. auf die besonders geartete Beanspruchungsweise zurückzuführen sein. Vielleicht ist es aber doch möglich, einige für die TWB-Beanspruchung typische Erscheinungen herauszuarbeiten. Eine Frage, nämlich, ob die TWB-Risse in basischen Steinen inter- oder transgranular verlaufen, läßt sich relativ leicht zugunsten der 1. Möglichkeit klären. Abb. 12 zeigt eine durch Spalling beanspruchte Oberfläche eines eisenarmen Steines, wobei sehr deutlich zu erkennen ist, daß die Risse den einzelnen Körnern ausweichen, was z. T. größere Umwege bedingt. Der eisenarme Stein wurde nur deshalb gewählt, weil sich hier der Rißverlauf

besonders gut verfolgen läßt. Dies bedeutet aber eine starke Aufwertung der Steinmatrix in bezug auf sein Spallungsverhalten. Da in den überwiegenden Fällen die Spallingrisse dem groben Korn ausweichen, dürfte die Zusammensetzung und der Aufbau desselben keine so ausschlaggebende Rolle spielen. Die an und für sich bekannte Tatsache, daß grobkörnige Steine ein besseres Spallingverhalten aufweisen, kann nur so erklärt werden, daß durch den gewählten Kornaufbau keine besonders starke Bindung in der Steinmatrix vorhanden ist. Dies kommt auch in den relativ niedrigen KDF-Werten solcher Steine zum Ausdruck. Als Beispiel seien die Werte in der Tabelle 10 angeführt. Man darf sich aber nicht durch die Zahlen der Qualität R und S irreführen lassen, da die hohen KDF-Werte nur in chemisch gebundenem Zustand erreicht werden und nach dem ersten Aufheizen festigkeitsmäßig den Qualitäten P und Q entsprechen. Die gute TWB hat eine etwas erniedrigte KDF zur Folge. Sind solche Steine in der Praxis an solchen Stellen eingebaut, in denen sie keinen besonderen mechanischen oder Erosionsbeanspruchungen ausgesetzt sind, kann die etwas mäßigere KDF vollkommen hinreichen.

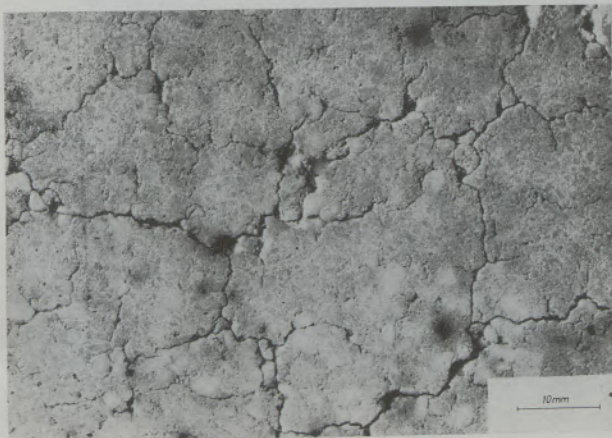


Abb. 12

Intergranularer Rißverlauf bedingt durch das HT-Spalling

Im Verlauf der Begutachtung von Steinen, die durch Spallingbeanspruchung zerstört wurden, haben wir uns bezüglich der HT-TWB-Rißbildung eine bestimmte Meinung gebildet, die hier zur Diskussion gestellt sei. Die Beständigkeit eines feuerfesten Steines gegen TWB hängt stark von der Fähigkeit ab, Risse, die an Stellen entstanden sind, wo die thermisch-mechanischen Spannungen die Zerreißfestigkeit überschritten haben, nach einem relativ kurzen Weg zu stoppen. Diese Fähigkeit hängt innig mit der auch in der Arbeit von Klasse und Heinz erwähnten Kerbfestigkeit zusammen (4). In Stoffen geringster Kerbfestigkeit wie etwa im Glas, können sich die durch Überschreitung der maximalen Zug- oder Druckspannung an sogenannten Kerbstellen entstehenden Risse sehr weit, meist bis an eine Außengrenze fortpflanzen und führen so zum Zerfall der Proben. Bei feuerfesten Steinen ist das Problem viel komplexer, da solche Steine aus einem vielkristal-

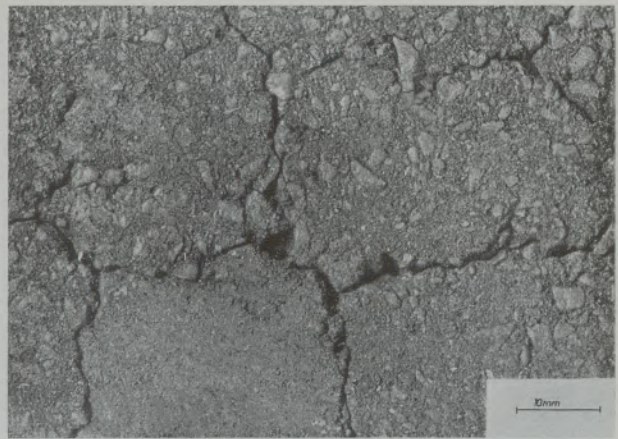


Abb. 13

Rißverlauf in einem Stein mäßiger HT-TWB

linen Aggregat mit vielen Korngrenzen und zahlreichen dazwischen liegenden Poren bestehen. Gut TWB-beständige Steine haben demnach die Fähigkeit, entstehende Risse nach einem verhältnismäßig kurzen Wege zu stoppen, etwa in einer Pore oder im Mehlanteil, wo die zur Rißbildung erforderlichen Spannungen nicht weiter übertragen werden können. Die durchschnittliche Rißlänge wird kurz sein. Bei Steinen geringer Kerbfestigkeit (etwa gut durchgesinterte Magnesitsteine) ist mit relativ langen Rissen zu rechnen. Die Steine großer TWB haben demnach die Tendenz in sehr kleine Stücke zu zerfallen, Steine kleiner TWB in größere Fragmente. Als Beispiel hierfür werden 4 Bilder gezeigt (Abb. 13–16). Es handelt sich um Abbildungen von Steinoberflächen verschiedener Steine, darunter einen Fe-armen, die 3, 6, 19 und 50 Abschreckungen bei 1600 °C widerstanden haben. Beim letzten Stein wurde der Versuch nach 50 Temperaturschocks abgebrochen, ohne daß es hiebei zum Bruch kam. Sehr deutlich ist in diesen Abbildungen die Rißverteilung in Abhängigkeit von der Spallingbeständigkeit ausgeprägt. Der Stein mit der kleinsten TWB zeigt wenige Risse, der Stein mit der besten Beständigkeit viele kleine Risse. Die in den Abbildungen gezeigten Risse sind wohl oberflächennah,

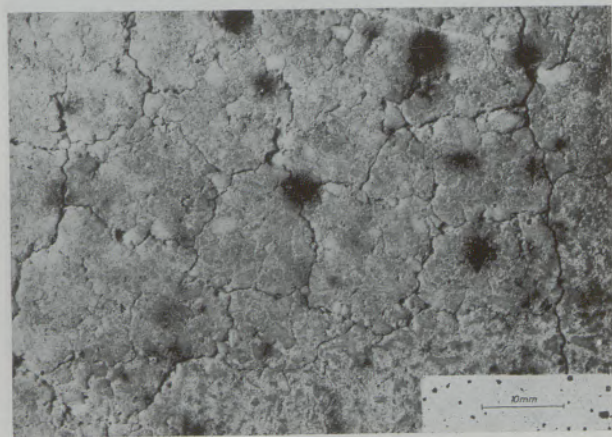


Abb. 14

Rißverlauf in einem Stein mittlerer TWB

dürfen aber nicht mit Brennhautrissen gleichgesetzt werden, da diese von der Oberfläche abgeschliffen wurden. Da man von solchen Rissen weiß, daß sie nicht nur oberflächlich auftreten, sondern sich auch ins Steininnere fortsetzen, werden sie den Stein in würfelartige Zellen unterteilen. Diese „Elementarzellen“ sind bei Steinen schlechter TWB groß (Größenordnung einige cm Kantenlänge), bei Steinen her-

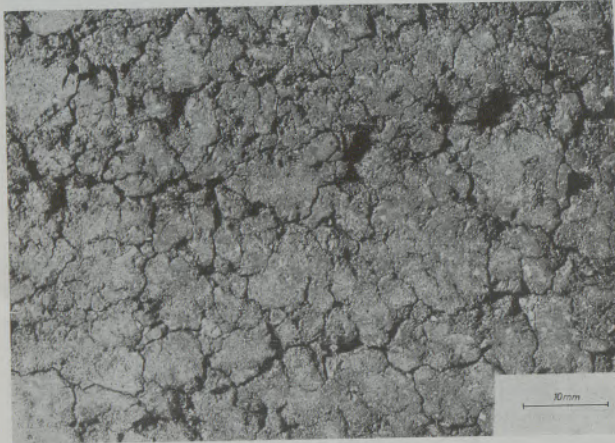


Abb. 15

Rißverlauf in einem Stein guter HT-TWB

vorragender TWB klein (Größenordnung 5–10 mm). In der Abb. 17 sind in der oberen Reihe Steine guter HT-TWB abgebildet, in der unteren Reihe solche, die nur wenige Abschreckungen aushielten. In der unteren Reihe sind deutlich die wenigen großen Risse zu erkennen. Beispielsweise tendiert der Stein links unten dazu in 8 ungefähr gleich große Teile zu zerfallen. Der Bruch der Steine erfolgt meistens nicht in der Mitte, sondern es entstehen 2 Hauptrisse, die den Stein ungefähr dreiteilen. Die feinen Risse der Steine in der oberen Reihe sind weniger gut zu sehen, wohl aber die durch das Abblasen bedingten Erosions Spuren der Oberfläche. In Abb. 18 sind die Schmalseiten der Steine abgebildet. Es sei an dieser Stelle nicht verschwiegen, daß die Abbildungen 13–16 aus-

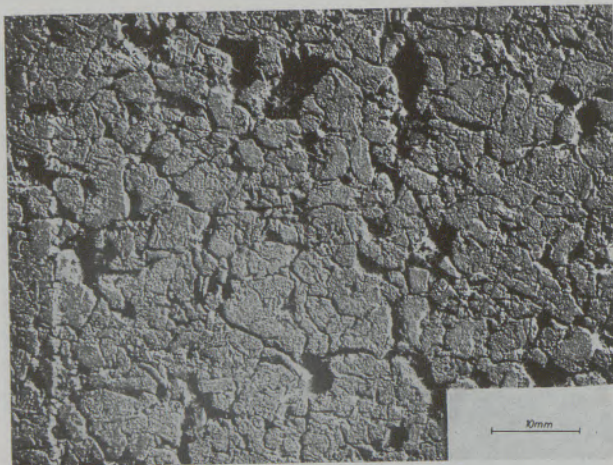


Abb. 16

Rißverlauf in einem Stein sehr guter HT-TWB

gesuchte Beispiele zeigen, denn das Verhalten ist keineswegs immer so klar erkennbar. Die in den Abb. 17 und 18 gezeigten Steine hingegen entstammen einer normalen Versuchsreihe und sind keineswegs besonders ausgewählt. Wir wollen für den Augenblick obige Hypothese als richtig ansehen und diese Rißverteilung als gegeben voraussetzen. Dann muß für jede Steintypen statistisch betrachtet eine bestimmte Rißlänge am wahrscheinlichsten sein. Steine guter TWB werden kurze Risse aufweisen. Die Ursache des Beginns eines Risses mag vorderhand ungeklärt bleiben. Der Riß endet erstens, wenn er auf einen anderen stößt, die zweite Möglichkeit ist die, daß der Riß an eine Steinstelle kommt, die die thermoelastischen Spannungen nicht mehr auf den benachbarten Bezirk übertragen kann. Es muß sich hierbei um

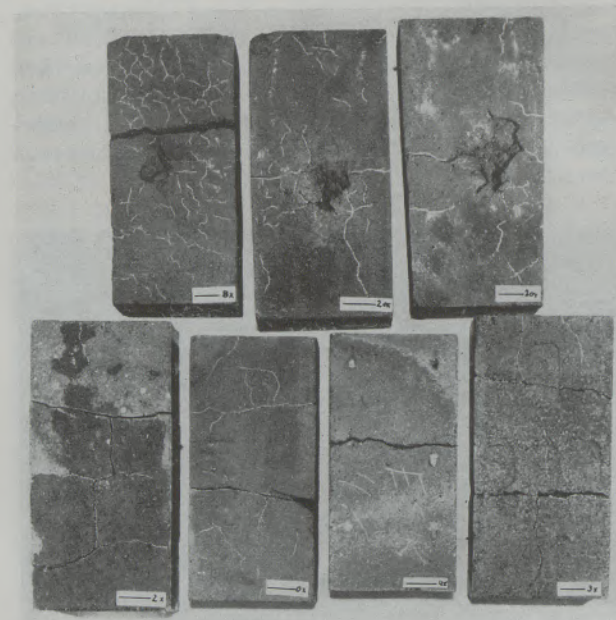


Abb. 17

Steine mäßiger und guter HT-TWB, abgeschreckte Oberfläche

eine „Schwächestelle“ im Stein oder eine Pore handeln. Je mehr solche „Schwächestellen“ im Stein vorhanden sind, desto kleiner bleiben durchschnittlich die Risse. In gewisser Weise wird dies auch durch die KDF-Werte der einzelnen Steine bestätigt, denn das Vorhandensein von Schwächestellen wird andererseits eine KDF-Verschlechterung bringen. Der KDF von etwa 650 kp/cm<sup>2</sup> eines Steines mit dem Spallingwert 0 steht eine solche von etwa 200 kp/cm<sup>2</sup> für die Qualität der höchsten TWB gegenüber. Es handelt sich aber nur um eine Tendenz, denn Steine mit einer mittleren TWB können noch ganz beachtliche KDF-Werte zeigen.

Bedingt durch die Verschiedenartigkeit der möglichen Risse wird es u. E. schwierig sein, durch die in letzter Zeit sehr in den Vordergrund tretenden Messungen der Resonanzfrequenz der Steine nach dem Abschrecken sichere Aussagen über die TWB zu treffen, denn viele kleinere Risse bzw. Zermürbungserscheinungen werden die Eigenfrequenz der Steine

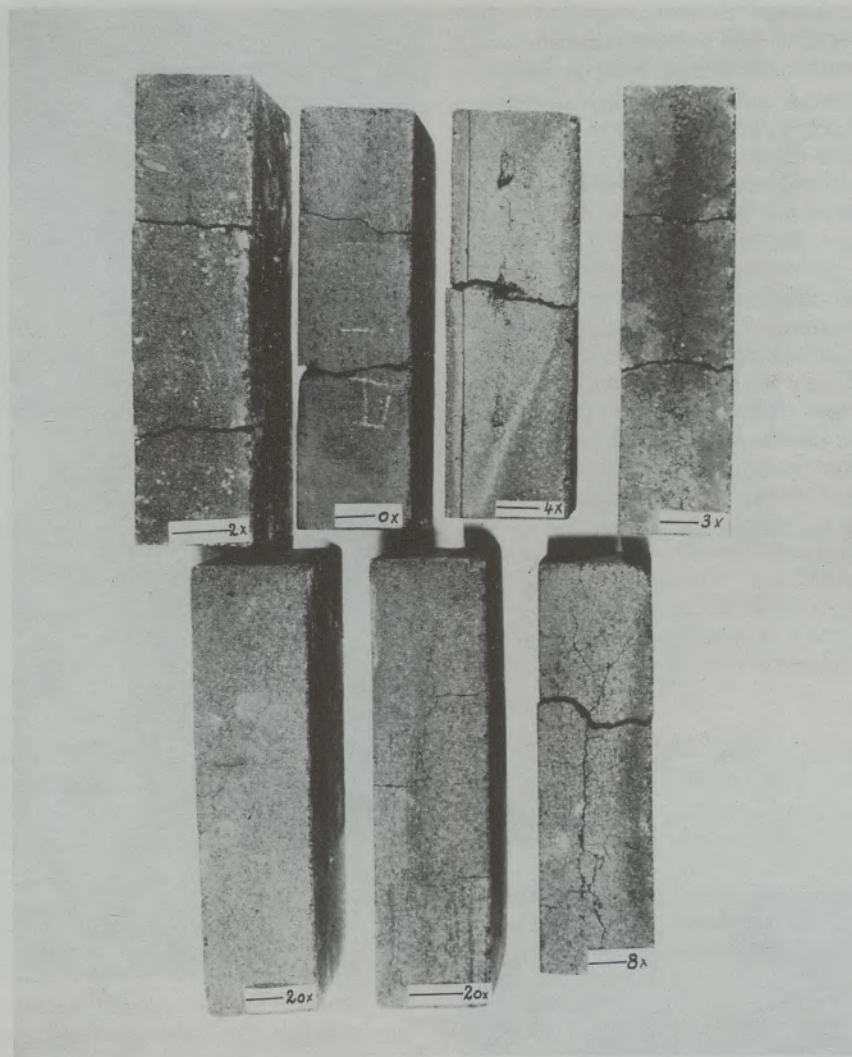


Abb. 18

Steine mäßiger und guter HT-TWB, Seitenansicht

sicher wesentlich verändern. Wie es aber die bisherigen Versuche zeigten, können solche Steine mit vielen kleinen Rissen dennoch eine ganz hervorragende TWB aufweisen.

Nun zur Entstehung von Rissen:

Zu Beginn des Abschreckens kühlt sich die Außenhaut des Steines rasch ab, das Innere bleibt heiß und setzt dadurch die Außenhaut unter Zugspannung, die unter sonst gleichen Bedingungen von der thermischen Dehnung und der den Bruch auslösenden maximalen Zugfestigkeit abhängt. Im allgemeinen wird die erforderliche Spannung in Steinen guter keramischer Bindung höher sein. Dies wird aber teilweise in einem Stein dadurch etwas kompensiert, daß dafür die thermische Dehnung etwas größer ist. Vermutlich wird zufolge der geringen keramischen Bindung in einem Stein geringerer Festigkeit öfters ein Riß beginnen, aber bald wieder in einer Schwächestelle enden. Steine guter Temperaturwechselbeständigkeit ergeben, wie es schon die Praxis zeigt, viele dafür

relativ kleine Risse, die nicht zum Bruch aber nach einer größeren Anzahl von Abschreckungen zum Mürbewerden der Steine führen. In der Kristallphysik unterscheidet man nach Smeal strukturempfindliche und strukturempfindliche Eigenschaften. Strukturempfindlich ist z. B. die spezifische Wärme. Strukturempfindlich ist u. a. die KDF und selbstverständlich auch die TWB. Feuerfeste Stoffe stellen wie schon erwähnt ein sehr komplexes Gefüge von verschiedenen Kristallen verschiedener Orientierung dar, weshalb eine strenge theoretische Ableitung von Stoffeigenschaften praktisch unmöglich wird, einer Schwierigkeit, der man bei der Untersuchung von Stoffeigenschaften feuerfester Steine immer wieder begegnet und deshalb das Hauptgewicht immer auf experimentelle Tatsachen zu legen sein wird. In vielen die TWB von ff. Steinen betreffenden Arbeiten wird der Versuch unternommen, aus einigen physikalischen Prüfwerten Kennzahlen zu bilden, die die TWB charakterisieren. Solche Zahlen sind meistens nur als Richtwerte aufzufassen, da zur Berechnung immer viele

nicht ganz zulässige Vereinfachungen gemacht werden müssen bzw. Faktoren unberücksichtigt bleiben, die sich nicht in eine math. Beziehung bringen lassen.

Obwohl schon etwas ins Detail führend, sei bezüglich der Rißbildung darauf hingewiesen, daß es nach Griffith'scher Bruchtheorie und nach Smeal auch auf die Form und Größe der Fehlstellen ankommt (11). Es gibt besonders wirksame und weniger wirksame Kerbstellen. Bei vielkristallinen Aggregaten ist das ganze fast undurchschaubar, aber sehr wahrscheinlich hängt der Beginn der Risse auch von der Porenform ab. An einer runden Pore werden die thermoelastisch bedingten Spannungen nicht so hoch sein, als an einer länglichen oder spitzen Pore. Ähnlich wie sich in einem elektrischen Spannungsfeld an einer Spitze die Feldlinien häufen und es so zu erheblichen Feldstärken kommen kann, häufen sich an

Örtliche Spannungsverteilung  
an A) spitzer B) runder Kerbstelle

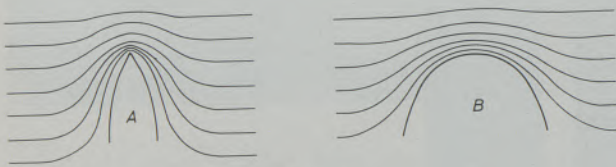


Abb. 19

Örtliche Spannungsverteilung an Kerbstellen

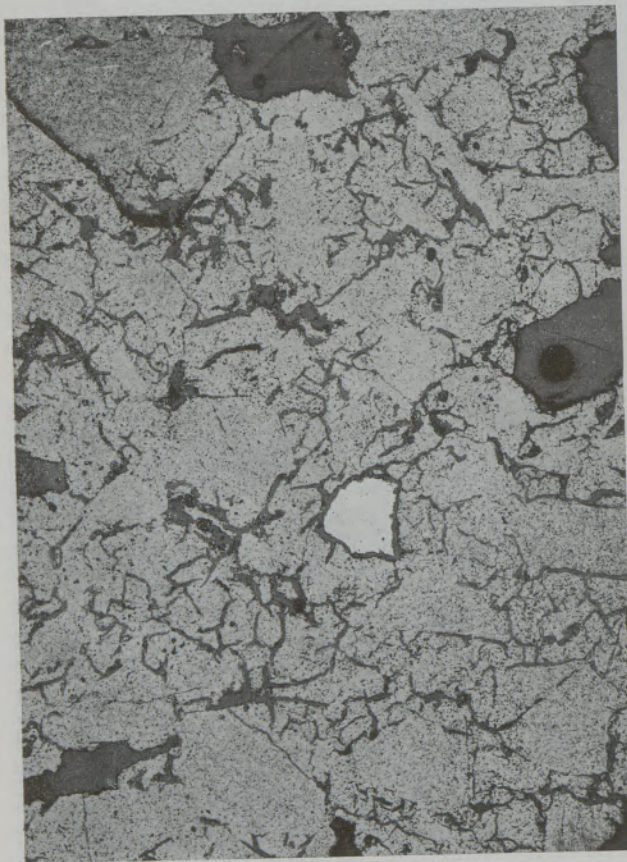


Abb. 20

P-Stein TO-gebrannt, Texturaufnahme 6x

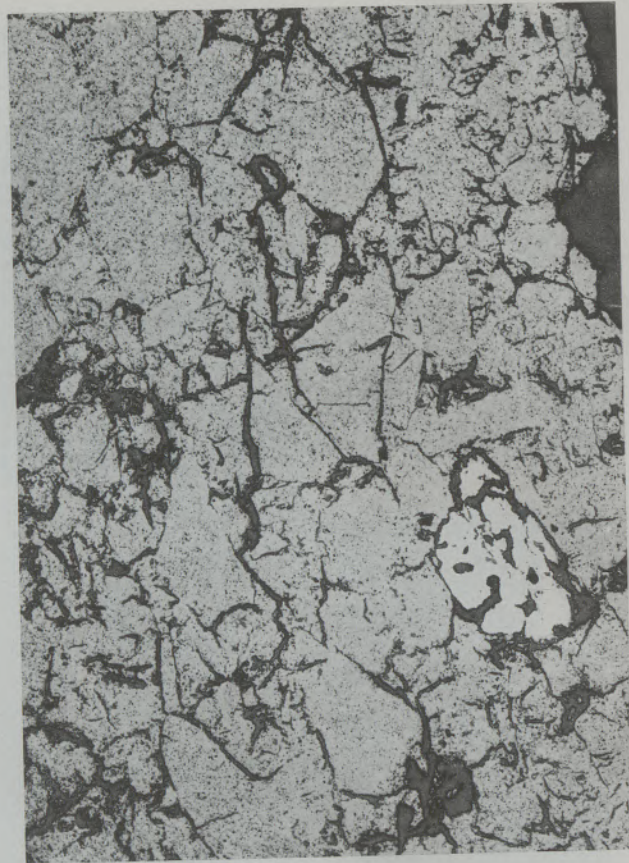


Abb. 21

P-Stein 40x HT-Spalling bei 1700°C, 6x

einer spitzen Pore die Spannungslinien, wobei dieser Vergleich mit der Elektrizität nur cum grano salis zu betrachten ist. Eine kleine Skizze soll die Wirksamkeit von spitzen bzw. runden aber volumsgleichen Poren in einem sonst ungestörten zuggespannten Bereich demonstrieren (Abb. 19). Die Spannungslinien stellen hierbei die Orte von differentiell kleinen Flächenelementen mit normal darauf stehenden Kraftvektoren dar. In der Nähe der Spitze kommt es zu einer Häufung der Spannungslinien. Betrachtet man

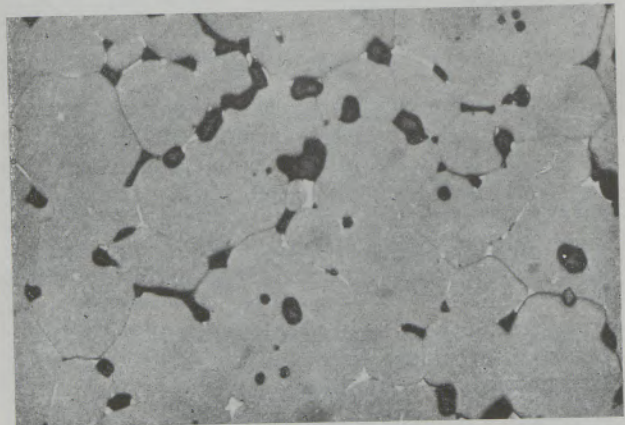


Abb. 22

P-Stein TO-gebrannt, Texturaufnahme, 330x

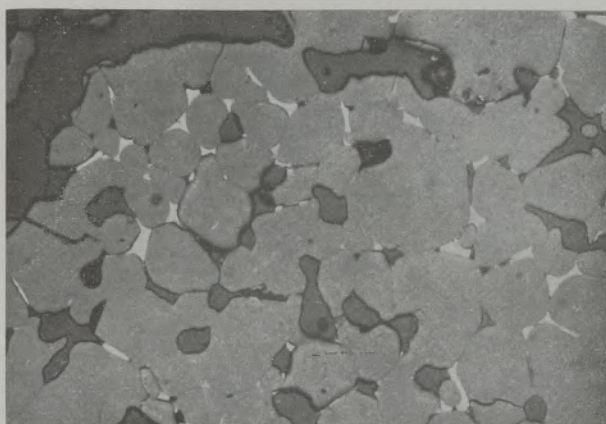


Abb. 23

P-Stein TO-gebrannt, Texturaufnahme, 330x

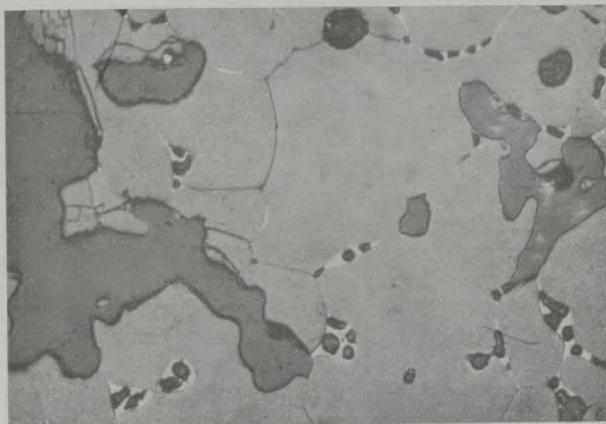


Abb. 24

P-Stein 40x HT-Spalling, 1700°C, Texturaufnahme, 330x

ein kleines Volumselement in der Umgebung der Spitze, kann darin die gespeicherte Energie die Bruchenergie im Falle der Spitze überschreiten, im Falle der runden Pore aber noch nicht. Zur genaueren Orientierung sei auf die entsprechenden Handbücher der Kristallphysik verwiesen. Demnach kann auch eine im Stein, vielleicht nur statistisch bevorzugte Porenform die Rißbildung und damit auch die TWB beeinflussen.

Einen weiteren die TWB in ungünstiger Weise beeinflussenden Faktor stellt die Sammelkristallisation und die daraus resultierende Verdichtung der Steine dar. Durch die Spallingbeanspruchung bei hohen Temperaturen ist gleichzeitig ein intensives Brennen der Steine bedingt. Als Beispiel sind 2 Übersichtsaufnahmen eines Steines der Qualität P nach einem TO-Brand bzw. nach 40 Abschreckungen bei 1700°C gezeigt (Abb. 20–21). In der Textur sind schon Unterschiede vorhanden, jedoch sind diese nicht sehr gravierend, und das ist wohl mit ein Grund, warum sich diese Steine als gut temperaturwechselbeständig erweisen. Bei starker Vergrößerung erkennt man wohl die Sammelkristallisation, die makroskopisch schon erkennbare Zermürbung der Steine ist im mikroskopischen Bereich jedoch nicht zu beobachten (Abb. 22

bis 25). Der durch das Spalling bedingte HT-Brand bewirkt im Falle unseres speziellen Beispiels u. a. wegen der Aufnahme von Silikaten aus dem Chromerz auch eine Veränderung der zwickelfüllenden Phasen. Vor dem HT-Brand überwiegt Dikalziumferrit vor Dikalziumsilikat, nach dem Brand überwiegt Dikalziumsilikat. Es ist aber neben wenig Dikalziumferrit auch etwas Merwinit vorhanden. In Abb. 26 ist zum Vergleich die Textur eines Steines geringster TWB wiedergegeben.

Es ist zu hoffen, daß damit für die Kenntnis der TWB wichtige Faktoren aufgezeigt wurden. Leider war es bedingt durch den komplexen Aufbau von Magnesitsteinen nicht möglich an die experimentellen Versuche Berechnungen anzuschließen, wie es etwa in den Arbeiten von Clark, Sambell und Miles über die Temperaturwechselbeanspruchung an MgO-Einkristallen geschehen ist (12), (13), (14). Die bisher durchgeführten Versuche machen es sehr wahrscheinlich, daß es trotz des Überwiegens von Periklasen in Magnesitsteinen kaum auf die Thermoschockigenschaften derselben ankommt, sondern hauptsächlich auf die Textur der Steine. Bevor es noch zur Entstehung von Rissen oder Gleitebenen an Periklasen selbst bzw. an

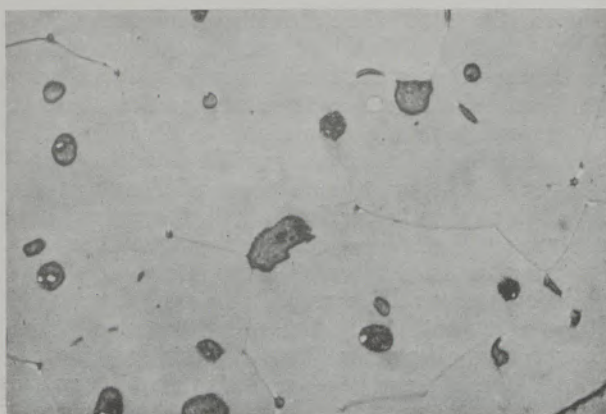


Abb. 25

P-Stein 40x HT-Spalling, 1700°C, Texturaufnahme, 330x

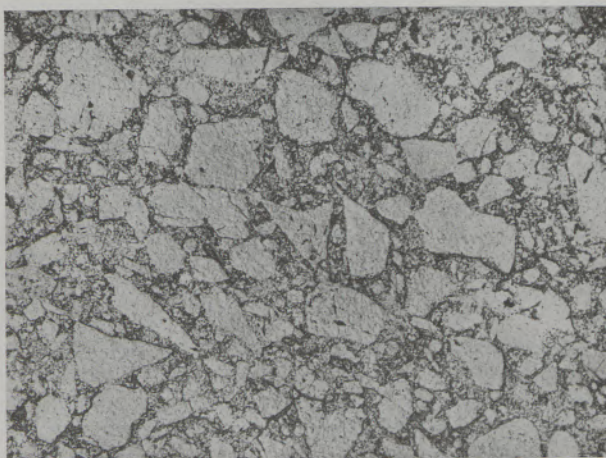


Abb. 26

H. ü.-Magnesitstein TO-gebrannt, Texturaufnahme, 6x

wirksamen Kerb- oder Fehlstellen derselben kommt, wird in der mechanisch sicher schwächeren Matrix die örtliche Bruchfestigkeit überschritten. Für die Bruchspannungen von MgO-Einkristallen führen Clark et al. einen Wert von  $10^9 \text{ dyn/cm}^2$  an. C. O. Hulse und A. Pask bzw. J. E. May und M. L. Kronberg geben von der Temperatur abhängige Werte zwischen 10 und 20.000 lb/sq in an. Dies entspricht etwa  $700\text{--}1400 \text{ kp/cm}^2$  (15), (16). Die untere Grenze dieser Festigkeiten wird auch von gut gesinterten reinen Magnesitsteinen, deren TWB-Wert 0 ist, nicht in allen Fällen erreicht.

Abschließend sei noch eine Tatsache über die TWB-Beanspruchung bei hohen Temperaturen angeführt, die zeigt, daß bei Bedingungen, die der Praxis entsprechen, sehr hohe Abschreckzahlen erzielt werden können. Die bisherigen Prüfungen wurden immer in dem gleichen Ofen durchgeführt. Im Gewölbe dieses Ofens ist die Qualität P eingebaut, die trotz der nun schon wesentlich über 1000 durchgeführten Abblasversuchen, bei denen sich der gesamte Ofen merklich, wenn auch nicht in diesem Ausmaß wie im Stein selbst abkühlt, keine wesentlichen Verschleißerscheinungen zeigt.

### Zusammenfassung

Es werden die Temperaturverhältnisse in Steinen in Abhängigkeit von der Tiefe und der Abblaszeit aufgezeigt, wenn sie nach der sogenannten österreichischen Methode, welche in Kürze als DIN-Norm heraus kommt, abgeschreckt werden. Die Auswertung der Diagramme ergab nicht die erwartete Abhängigkeit des Isothermenverlaufes von der WLF, da hierfür die erzwungene Abkühlung anscheinend zu rasch verläuft. Weiters wird ein Luftabschreckverfahren beschrieben, das die Prüfung basischer Steine bei beliebigen, bis  $1700^\circ\text{C}$  reichenden Temperaturen, erlaubt. Durch die Wahl der geeigneten Temperatur, des Düsenabstandes und der Abblaszeit selbst, können die Versuchsbedingungen in einem großen Ausmaß variiert und je nach der untersuchten Qualität milde oder schroffe Bedingungen gewählt werden, wobei aber auch die als mild beschriebenen Bedingungen im Vergleich zu dem in der Praxis vorkommenden Temperaturwechsel noch als sehr streng bezeichnet werden müssen. Anschließend werden einige Versuchsergebnisse von vergleichbaren Qualitäten gebracht. Bei Gittersteinen mit und ohne Chromerzzusatz bzw. Verwendung eisenarmer Sintermagnesia ist eine gewisse Differenzierung gegeben. Steine aus eisenarmem Sinter sind der normalen Fe-reichen Qualität praktisch gleichwertig. Interessant war die Feststellung, daß Magnesitchromsteine aus Simultansinter sowohl chemisch gebunden als auch gebrannt, die auf Grund ihres Aufbaues eher eine etwas schlechtere TWB erwarten ließen, im HT-Spallingversuch im Vergleich zu den entsprechenden Qualitäten aus Normalsinter praktisch gleichwertig sind und eine gute TWB aufweisen. In einem weiteren Abschnitt wird der Einfluß des Kornaufbaues bei Vorliegen des gleichen Grundmaterials aufgezeigt, wobei Steine, hergestellt aus elektrisch geschmolzenem Material, herangezogen wurden. Spallingversuche an Fe-armen und Fe-reichen

Steinen mit Tonerdezusatz ergaben bei  $1500^\circ\text{C}$  befriedigende TWB-Werte. Magnesitchromsteine groben Kornaufbaues weisen sowohl chemisch gebunden als auch gebrannt eine hervorragende Hochtemperaturwechselbeständigkeit auf und sind auch nach 50fachen Temperaturwechsel zwischen  $1700^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  nicht gebrochen. In 2 Diagrammen wird der Temperaturverlauf während der Spallingversuche in der Nähe der Oberfläche und im Steininneren bestimmt. Der Temperaturwechsel ist hauptsächlich auf die äußere Zone des Steines beschränkt. In der Außenhaut ergeben sich bis in eine Tiefe von 15 mm Abschreckgeschwindigkeiten um  $3^\circ$  pro Sekunde, Werte, die das Maximum bei den  $950^\circ\text{C}$ -Versuchen, das hier etwa  $2^\circ$  pro Sekunde beträgt, übertreffen. Die HT-Spallingprüfung ist demnach sowohl wegen der dabei auftretenden Temperaturen als auch wegen der durch das Abblasen bedingten Abkühlgeschwindigkeiten als sehr streng zu bezeichnen. Im letzten Kapitel wurde versucht an Hand von Bildbeispielen den Verlauf von Spallingrissen zu erläutern und auf einige für das Spallingverhalten maßgebliche Faktoren hinzuweisen. Wesentlich sind anscheinend nicht so sehr die Eigenschaften, der den Stein hauptsächlich aufbauenden Periklase, sondern die Matrix und die Porenverteilung. Das Problem der TWB läßt sich unseres Erachtens rein theoretisch und rechnerisch, wie dies etwa für Periklaseinkristalle und Vielkristalle in einigen Arbeiten geschehen ist, für Steine nicht berechnen, da zu viele Faktoren zu berücksichtigen sind, weshalb man sich mehr auf die experimentellen Aussagen stützen muß. Das beschriebene Spallingverfahren ist gut geeignet, die reine TWB, losgelöst von den anderen Verschleißfaktoren, beurteilen zu können und bei der Entwicklung neuer Qualitäten wichtige Rückschlüsse auf die Bewährung in der Praxis zu liefern.

### Summary

The temperature conditions in the brick depending from the depth and time of blowing are described using the so called "Austrian method" of chilling which will be published soon as a DIN standard. The evaluation of the diagrams did not give the expected dependence of the development of the isotherms from the thermal conductivity, since the forced

cooling process is too fast. Also, an air-chilling process is described which permits testing of basic refractory brick at various temperatures up to  $1700^\circ\text{C}$ . By choosing special temperatures, air-jet to brick distances, and blowing times, it is possible to vary the testing conditions within a wide range, and, depending from the brick quality use mild or hard con-



ditions. Compared with temperature shocks in practical brick use, the so called "mild" conditions may be considered very severe. Also, some test data of comparable brick qualities are listed. There was found a certain differentiation with checker brick with and without chrome ore addition, and low iron sinter magnesite respectively. Brick made of low iron magnesia are giving practically equal results compared with brick made of magnesia higher in iron. It was interesting to find that magnesite-chrome-brick made of SIMULTAN-sinter, as well chemically bonded as burned, which, according to their respective grain sizing would show a rather low spalling resistance, would give excellent spalling resistance of the magnitude of spalling resistant standard brick. In another chapter the influence of grain-sizing using the same raw material is described. For these tests brick made of electrically fused magnesia were used. Spalling tests of brick low and high in iron with addition of alumina at 1500 °C gave satisfying results. Magnesite-chrome brick made of coarse grains, as well chemically bonded as burned, showed excellent high-temperature spalling resistance and did not even crack after fifty cooling cycles from 1700 to 900 °C. In two diagrams the temperature gradient during spalling tests near the surface and inside the brick is determined. The temperature changes are mostly re-

stricted to the outer zone of the brick. Within the outer layers there are chilling speeds of about 3 °C per second, values, which surpass the maximums of the 950 °C-tests rating appr. 2 °C/sec. The high-temperature spalling tests may be considered very severe, as well because of the temperature used, as also because of the chilling speed caused by the air-jet. In the last chapter it was tried to explain the spalling cracks with photos and to mention some of the properties of brick responsible for the spalling behavior of the same. Obviously, it seems that the properties of the periclase of which the brick is made are not as essential as those of the matrix and the distribution of pores. According to our opinion, it seems impossible to theoretically calculate the spalling problem of refractory brick, as it has been done in some papers for periclase single- and poly-crystals, since too many factors have to be considered. It therefore is necessary to rely on experimental data mostly. The spalling test described here is well apt to be used for the judgement of the spalling resistance of refractories independently from other wear factors, and to obtain important data for the development of new brands of refractory brick, permitting conclusions regarding their respective service life expectations.

### Résumé

On étudie la répartition des températures en fonction de la profondeur et de la durée de soufflage dans des briques trempées selon la méthode dite autrichienne, devant paraître prochainement sous forme de norme DIN. L'interprétation des diagrammes n'a pas permis de trouver la relation prévue entre l'allure de l'isotherme et la conductibilité thermique, car le refroidissement forcé est probablement trop rapide pour qu'on puisse la déceler. On décrit ensuite un procédé de trempe à l'air permettant d'effectuer des essais avec des briques basiques à n'importe quelle température jusqu'à 1700 °C. On peut, par un choix approprié de température de distance de la buse et de la durée même du soufflage, faire varier largement les conditions d'essais et appliquer des conditions douces ou sévères selon la qualité de brique étudiée, les conditions douces devant être considérées encore comme très sévères par rapport aux variations de température observées dans la pratique. On donne ensuite quelques résultats d'essais obtenus sur des qualités comparables. Dans le cas de briques d'empilages avec ou sans minerai de chrome ou lors de l'emploi de magnésie frittée pauvre en fer, on observe une certaine différenciation. Les briques en magnésie frittée pauvre en fer sont pratiquement identiques à la qualité normale riche en fer. Il a été intéressant de remarquer que les briques de magnésie-chrome en mélange fritté SIMULTAN, aussi bien celles à liant chimique que celles ayant subi une cuisson, pour lesquelles on pouvait prévoir en raison de leur structure une résistance aux chocs thermiques plus faible, ont donné au cours des essais des résultats identiques à ceux de mélanges fritté courants mon-

trant que leur résistance aux chocs thermiques était bonne. Dans une autre partie du travail, on étudie l'influence de la structure du grain dans le cas d'un même matériau de base, en considérant également les briques en réfractaire électro-fondu. Des essais de choc thermique de briques à faible ou haute teneur en Fe additionnées d'alumine ont donné à 1500 °C des résultats satisfaisants. Les briques de magnésie-chrome à grains grossiers, à liant chimique ou cuites, présentent une résistance exceptionnelle aux chocs thermiques et ne se rompent pas au bout de 50 cycles thermiques entre 1700 et 900 °C. Deux diagrammes indiquent l'évolution des températures au cours de l'essai de chocs thermiques, au voisinage de la surface et à l'intérieur de la brique. Les variations de température sont principalement limitées à la zone extérieure de la brique. Jusqu'à une profondeur de 15 mm les vitesses de refroidissement dans la peau extérieure sont d'environ 3 °C par seconde, valeurs qui dépassent le maximum réalisé au cours des essais à 950 °C, qui est d'environ 2 °C par seconde. L'essai de trempe à haute température doit être par conséquent considéré comme très sévère aussi bien en raison des températures que l'on y atteint que des vitesses de refroidissement obtenues par soufflage. Dans le dernier chapitre on a essayé de montrer, au moyen de photographies, la propagation des fissures dues aux chocs thermiques et d'indiquer quelques facteurs déterminants influençant ce phénomène. Apparemment, le rôle important ne revient pas tellement aux propriétés des cristaux de périclase dont la brique est principalement formée, mais à la matrice et à la répartition des pores. Le problème de la résistance aux

chocs thermiques ne peut à notre avis être résolu par la voie purement théorique et mathématique, comme il en a été dans certains travaux sur les monocristaux et polycristaux de périclase, car il faudrait tenir compte d'un trop grand nombre de facteurs, mais il faut pour cette raison s'appuyer principalement sur

les résultats expérimentaux. Le procédé de trempe décrit est tout à fait indiqué pour permettre d'évaluer la résistance aux chocs thermiques isolées des autres facteurs d'usure et pour tirer des conclusions importantes sur la tenue en service lors du développement de nouvelles qualités de briques.

#### Literaturverzeichnis

1. Radex-Rundschau, H. 2, S. 72—74, 1951.
2. Radex-Rundschau, H. 7/8, S. 296—97, 1954.
3. Skalla, N., Radex-Rundschau, H. 3, S. 596—598, 1957.
4. Klasse, F., A. Heinz, TIZ. Zbl. 1955, S. 296—302.
5. King, D. F., F. H. Walther, Ceram. Bull. 40, 1961, H. 7, S. 456—459.
6. Harjes, Radex-Rundschau, 1957, H. 2, S. 501—507.
7. Haase, Th., K. Petermann, Silikattechnik, 7, S. 505—510, Dez. 1956.
8. Artelt, P., Keram. Z. 15, S. 340—341, 1963.
9. Lecrivain, L., B. Lambert, M. Risse, L'industr. Ceram. 1963, Nr. 548, S. 15—21.
10. Späth, W., Radex-Rundschau, 1961, H. 5, S. 673—688, 1962, H. 1, S. 3—13; 1962, H. 5, S. 221—230.
11. Griffiths, A. A., Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A. 221, 1963, 1911.
12. Clark, F. J. P., G. D. Miles, R. A. J. Sambell, Metall. Div. Atomic Energy, Res. Est. Harwell, 1961.
13. Miles, G. D., F. J. P. Clark, Phil. Magazin, Vol. 6, No 72, p. 1449, Dezember 1961.
14. Clark, F. J. P., R. A. Sambell, G. D. Miles, Trans. of Brit. Ceram. Soc. Vol. 60, Nr. 5, 1961.
15. Hulse, C. O., and J. A. Pask, Journ. Am. Ceram. Soc. Vol. 43, 1960, Nr. 7, p.373—378.
16. May, J. E., M. L. Kronberg, Journ. Am. Ceram. Soc. Vol. 43, 1960, Nr. 10, p. 525—530.

DK 543.4.062 : 535.24 : 546.623-31 : 546.723-31 : 546.824-31 : 666.763  
DEC D 311 — D 34

## Photometrische Bestimmung von Aluminiumoxid, Eisenoxid und Titanoxid in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen

Von F. Budán, Donawitz

(Es werden die Grundlagen der photometrischen Bestimmung von  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und  $TiO_2$  in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen, die hierzu nötigen Sonderlösungen sowie die Durchführung der Analyse beschrieben; Dauer; Beleganalysen; Herstellung der Eichlösungen zwecks Aufstellung der Eichkurven bzw. Berechnungsformeln zur Ermittlung des Prozentgehaltes an  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und  $TiO_2$ .)

(The principles of the photometric determination of  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  and  $TiO_2$  in clay, chamotte and refractories made of the same, as well as the necessary special solutions are described; time, proof analyses, standard solutions for plotting the calibration curves and respective equations for the determination of the percentages of  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  and  $TiO_2$ .)

(Principes du dosage photométrique d' $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $TiO_2$  dans l'argile, la chamotte et les produits réfractaires constitués de ces matériaux, solutions spéciales nécessaires et mode opératoire de cette analyse, durée, analyses de vérifications, préparation des solutions pour la construction des courbes d'étalonnage ou formules de calcul de la teneur en pourcent en  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $TiO_2$ .)

### 1. Photometrische Bestimmung des Aluminiumoxids

#### Grundlage des Verfahrens

Aluminiumion ( $Al^{3+}$ ) bildet mit Eriochromcyanin in schwefelsaurer Lösung bei  $pH = 3,80$  einen rot-orange gefärbten Aluminiumlack, dessen Farblackmaximum bei Zimmertemperatur nach 70 min. erreicht ist und wonach die photometrische Messung ausgeführt wird. Die starke Eigenfärbung des Eriochromcyanins gleichfalls stark  $pH$ -abhängig, ist dabei zu berücksichtigen. Von den beiden Elementen Titan und Eisen, wie sie in den zu untersuchenden Materialien vorhanden sind, ist das Titan ohne Einfluß auf die Farblackbildung, während hingegen die Eisen (3)-Salzlösung mit Eriochromcyanin reagiert nicht jedoch die Eisen (2)-Salzlösung. Man verwendet daher als Maskierungsmittel Thioglykollösung,  $HOOC \cdot CH_2 \cdot SH$ , die das  $Fe(3)$  in  $Fe(2)$  überführt und es somit für die Farblackbildung unwirksam macht.

#### Sonderlösungen

Eriochromcyanin p. a. Reagens auf Aluminium von Merck Darmstadt. 0,5 %ige Lösung. 5 g Eriochromcyanin + 5 ml 1/10 n  $H_2SO_4$  (als Stabilisator) auf 1000 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung bleibt monatelang konstant. Im Dunkel aufbewahren.

Pufferlösung mit dem  $pH$ -Wert 3,80 bestehend aus: 19,32 g Natriumacetat p. a. + 49,50 ml Eisessig 96 % p. a. Merck mit destilliertem Wasser auf 3000 ml aufgefüllt. Der  $pH$ -Wert wird elektrometrisch eingestellt.

Thioglykollösung  $HOOC \cdot CH_2 \cdot SH$  reinst 80 %ig, Merck Darmstadt.

1/10 n  $H_2SO_4$  (hergestellt durch Lösen von 5 ml  $H_2SO_4$  ( $s = 1,84$ ) in destilliertem Wasser und aufüllen auf 1000 ml).

### Ausführung der Bestimmung

Sie erfolgt durch Aufschluß von 0,5 g des feinst gepulverten Materials in einer Platinschale (200 ml Inhalt, 9 cm Durchmesser und 4,5 cm Tiefe) mit 25 ml konzentrierter Flußsäure und 2,5 ml konzentrierter Schwefelsäure ( $s = 1,84$ ). Man dampft die Probe auf der Heizplatte (auf dünnem Asbest) bis zur vollständigen Vertreibung der Schwefelsäure ab und gibt dann auf den erkalteten schwarzgrauen Trockenrückstand 5 g gepulvertes Kaliumpyrosulfat ( $K_2S_2O_7$ ) und schließt bei offener Flamme auf, indem man zur Vermeidung von Spritzverlusten zunächst nur schwach erhitzt bis das Kaliumpyrosulfat geschmolzen ist. Erst dann erhitzt man unter ständigem Umschwenken der Schale allmählich stärker bis zur Rotglut bzw. bis zum klaren Schmelzfluß, steigert dann anschließend die Temperatur bis zur hellen Rotglut, bis in der Schmelze Kaliumsulfat kristallisiert und dieselbe erstarrt. Dann wird die erkaltete Schmelze in 1/10 n  $H_2SO_4$  in der Wärme gelöst und danach in einem 250 ml-Meßkolben überleert. Platinschale mit 1/10 n  $H_2SO_4$  4 bis 5 mal gut ausspülen und Probe bis zur Marke mit der 1/10 n  $H_2SO_4$  auffüllen und schütteln (Die 1/10 n  $H_2SO_4$  ist nötig, um die Konstanz des  $pH$ -Wertes bei der photometrischen  $Al_2O_3$ -Bestimmung zu gewährleisten).

#### Blindlösung und Probe

In einem 250 ml Meßkolben wird mit 5 ml 1/10 n  $H_2SO_4$  die Blindlösung angesetzt. Dann werden der Reihe nach aus Büretten 20 ml Eriochromcyaninlösung\*) und 50 ml Pufferlösung\*) zufließen gelassen, gut geschüttelt und

\*) Anmerkung: Eriochromcyanin-, Pufferlösung und Wasser stets an der Kolbenwand zufließen lassen um ein Schäumen der Lösung zu verhindern. Entleeren der Pipetten durch freies Abfließen und Abstrich. Nicht ausblasen! Zur Erzielung richtiger Ergebnisse sind die Pipetten bzw. Büretten und die 0,1 cm Küvetten peinlichst rein zu halten!

danach wird mit destilliertem Wasser\*) bis zur Marke aufgefüllt. Gut schütteln. Zeit notieren und von da ab nach 70 min. photometrieren. Während dieser Wartezeit Blindprobe öfters umschütteln.

Aus der Lösung des Aufschlusses, 0,5 g/250 ml werden mit einer geeichten Pipette oder geeichten 5 ml Mikrobürette 4 ml bei Schamotte bzw 5 ml bei Tonen der Analysenlösung in 4 oder 5 250 ml Meßkolben eingemessen. Hierauf setzt man je Probe aus einer 1 ml Meßpipette mit 0,01-Teilung 0,02 ml Thio glykollsäure zur Maskierung des Fe (3) zu, schüttelt gut durch und läßt danach aus der Bürette genau 20 ml der Eriochromcyaninlösung\*) zufließen. Danach schütteln. Hierauf läßt man aus einer Bürette 50 ml Pufferlösung\*) zufließen und schüttelt wiederum gut durch. Nun Auffüllen mit destilliertem Wasser\*) bis zur Marke und abermals schütteln. Zeit notieren und von da ab nach 70 min. photometrieren. Während dieser Wartezeit Proben öfters umschütteln.

(Dauer der Bestimmung von  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und  $TiO_2$  einschließlich Aufschluß 5–6 Stunden).

Berechnung für die 4 ml Vorlage  
 $42,97 \cdot e + 0,07 = \% Al_2O_3$  (bis 45 %  $Al_2O_3$ )  
 $e =$  Extinktion

Berechnung für die 5 ml Vorlage  
 $34,38 \cdot e + 0,07 = \% Al_2O_3$  (bis 38 %  $Al_2O_3$ )  
 gemessen mit Filter S53E  
 Küvette 0,1 cm  
 mit dem Zeiß-Photometer Elko II.

#### Photometrische Bestimmung des $Fe_2O_3$ und $TiO_2$ in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Stoffen

Sie erfolgt in je einem aliquoten Teil der Aufschlußlösung.

##### a) Bestimmung des Eisens mit Sulfosalicylsäure

###### Grundlage des Verfahrens.

In ammoniakalischer Lösung geben Eisen (III)- und Eisen (II)-Salze mit Sulfosalicylsäure eine Gelbfärbung. Die ammoniakalische Lösung zeigt immer die gleiche gelbe Farbe, gleichgültig, ob sie mit Eisen (II)- oder Eisen (III)-Salz hergestellt wird. Dies erklärt sich daher, daß der Eisen (II)-Komplex durch den Luft-sauerstoff sehr schnell zu gelben Eisen (III)-Komplex oxydiert wird. Die zeitliche Beständigkeit der Färbung ist so groß, daß innerhalb von einigen Stunden keine Veränderung der Farbintensität bemerkbar ist.

\*) Anmerkung: Siehe Seite 129

Die Eisenbestimmung in ammoniakalischer Lösung erfährt daher das Gesamteisen, das als Eisen (III)-Komplex vorliegt, gleichgültig, ob es ursprünglich als Eisen (II)- oder Eisen (III)-Salz vorhanden war.

###### Sonderlösungen:

Ammonchlorid p. a. (10,7 g  $NH_4Cl$  zu 100 ml Wasser)  
 Sulfosalicylsäure p. a. 20 %ig.

Ammoniak 10 %ig (40 ml Ammoniak  $s = 0,910 = 24,99 \% NH_3 + 60$  ml  $H_2O$ )

1/10 n  $H_2SO_4$  (5 ml  $H_2SO_4$  konz.  $s = 1,84$  gelöst zu 1000 ml  $H_2O$ ).

###### Ausführung der Bestimmung.

Aus der Lösung des Aufschlusses werden 50 ml = 0,1 g der Einwaage in einen 100 ml Meßkolben abpipettiert. Es werden nacheinander 2 ml Ammonchloridlösung, 2 ml Sulfosalicylsäure und 4 ml 10 %iges Ammoniak unter gutem Umschütteln zugegeben. Bei Zusatz von Sulfosalicylsäure tritt Rotfärbung ein, da Fe (III)-Salz in saurer Lösung vorliegt. Nach Zugabe von Ammoniak schlägt die Farbe nach gelb um. Hierauf wird der Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt, gut geschüttelt und gegen Vergleichslösung aus 50 ml 1/10 n  $H_2SO_4 + 50$  ml destilliertes Wasser/100 ml nach 10 Minuten die Extinktion ermittelt.

###### Berechnungsformel

$$(8,624 \cdot \text{Extinktion}) - 0,027 = \% Fe_2O_3$$

Gemessen wird mit Filter S45E  
 Küvette 0,2 cm  
 Zeiß-Photometer Elko II

##### b) Bestimmung des Titandioxid ( $TiO_2$ ) mit Perhydrol

###### Sonderlösungen

1/10 n  $H_2SO_4$  (5 ml konz.  $H_2SO_4$   $s = 1,84$  zu 1000 ml mit  $H_2O$  verdünnt); Perhydrol 30 %ig.

###### Ausführung der Bestimmung.

Von der Lösung des Aufschlusses werden 50 ml = 0,1 g Einwaage in einen 100 ml Meßkolben abpipettiert. Man setzt 5 ml Perhydrol zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und ermittelt gegen eine Vergleichslösung, bestehend aus 50 ml 1/10 n  $H_2SO_4 + 2$  ml 30 %iges Perhydrol + Rest bis zur Marke Wasser nach 10 min. die Extinktion.

###### Berechnungsformel

$$(5,226 \cdot \text{Extinktion}) - 0,017 = \% TiO_2$$

Gemessen mit Filter S45E  
 Küvette 3 cm  
 Zeiss-Photometer Elko II

Tabelle 1  
Beleganalysen

		Photometrisch	klassisches Verfahren
1.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,70 %	40,98 % Berechnet aus Summe Sesquioxide — (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> )
	Schamotte		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,01 %	2,10 % (mit TiCl <sub>3</sub> -titriert)
	TiO <sub>2</sub>	1,82 %	1,90 % (phot. m. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
2.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,75 %	40,69 % Berechnet aus Summe Sesquioxide — (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> )
	Schamotte		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96 %	2,05 % (mit TiCl <sub>3</sub> -titriert)
	TiO <sub>2</sub>	1,90 %	1,81 % (phot. m. H <sub>2</sub> O)
3.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,67 %	36,73 % Berechnet aus Summe Sesquioxide — (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> )
	Ton gebrannt		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,83 %	2,00 % (mit TiCl <sub>3</sub> -titriert)
	TiO <sub>2</sub>	1,21 %	1,22 % (phot. m. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
4.*)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,81 %	49,51 % Berechnet aus Summe Sesquioxide — (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> )
	Cowper-Stein		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,36 %	1,40 % (als FeS abgeschieden verascht u. a. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	TiO <sub>2</sub>	2,17 %	2,17 % (photo. m. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Dauer 5 — 6 Stunden			Dauer 3 Tage

\*) 0,25 g / 250 ml / 4 ml /

### Ermittlung der Eichkurve für die photometrische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen

#### Herstellung der Al-Eichlösung

0,1000 g Al-Blech reinst, 99,99 %ig (v. E. Merck) wird in der Kälte in 2 ml KOH (45 %ig) + 2–3 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Danach wird bis zur vollständigen Auflösung erwärmt und mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 + 4) neutralisiert. Diese Testlösung wird in einem geeichten 1000-ml-Meßkolben überleert, das Becherglas mit destilliertem Wasser ausgewaschen und damit bis zur Marke aufgefüllt und gut geschüttelt.

Die gravimetrische Kontrolle des Al-Gehaltes in 200 ml obiger Testlösung ergab eine Auswaage von 0,0379 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d. s. im Liter = 0,1000 g Al.

Da nun im feuerfesten Material bis zu 3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und auch darüber enthalten sind, wurde bei der Aufstellung der Eichkurve eine 3 %ige Fe-3-Chloridlösung zugesetzt, die 3 % des Al-Standards ausmacht.

Da die Al-Eriochromcyaninreaktion in Gegenwart von Fe-2 und Fe-3 nur dann spezifisch ist, wenn Thioglykollsäure zugegen ist, werden je Probe 0,02 ml davon zugesetzt. In Anwesenheit von Ti-4 wird die Reaktion auch ohne Zusatz von Thioglykollsäure nicht gestört.

Die Eriochromcyaninlösung ist 0,5 %ig (5 g Eriochromcyanin, Merck) + 5 ml 1/10 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Stabilisator in destilliertem Wasser lösen und auf 1000 ml auffüllen.

Nur in sauren Lösungen (pH = 3,80) wird bei Normaltemperatur nach 70 Minuten ein konstantes Farbmaximum für den gebildeten Al-Farblack erreicht, wonach die Messung erfolgt.

Ein Salzfehler, herrührend vom Aufschluß mit 5 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsprechend 3,5 g gebildeten K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/250 ml Lösung ist ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Als Blindlösung werden in einen 250-ml-Meßkolben 5 ml 1/10 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit der Pipette eingegeben, danach aus einer Bürette 20 ml der Eriochromcyaninlösung, hierauf 50 ml Pufferlösung ebenfalls aus einer Bürette unter jedesmaligem Schwenken des Kolbens zugesetzt und zum Schluß mit H<sub>2</sub>O bis zur Marke aufgefüllt. Schütteln! Zeit notieren!

Nach 70 Minuten wird photometriert. Filter S 53 E, 0,1 cm Küvette, Glühlampe. Weiter über die Aufstellung der Eichkurve mittels Testlösungen (siehe Tabelle 2).

### Zur photometrischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen

#### Ermittlung der Berechnungsformeln bei 5 ml bzw. 4 ml Vorlage

Ansatz aus 2 Punkten der Versuche:

$$\begin{array}{l} 2000 = a + 1,060 \cdot b \\ 500 = a + 0,236 \cdot b \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{aus 2 Punkten} \\ \text{der Versuche} \end{array} \right\}$$

$$1500 = 0,824 b$$

Tabelle 2  
Bestimmung der Eichkurve des Aluminiums

v. 250 ml abgem. ml Testlösung	entspr. Gamma bzw. g Al	ml 3%ige FeCl <sub>3</sub> -Lösung	5 ml $\frac{1}{10}$ n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02 ml Thyoglykoll-säure	20 ml Eriochromcyanin	50 ml Pufferlösung	Rest H.O auf 250 ml	Extinktion*)	ph-Wert (elektrometrisch)
Blind	—	—	5	—	20	50	„	—	3,75
5	500 γ Al = 0,0005 g Al	0,30	5	0,02	20	50	„	0,236	3,77
10	1000 γ Al = 0,001 g Al	0,60	5	0,02	20	50	„	0,520	3,80
15	1500 γ Al = 0,0015 g Al	0,90	5	0,02	20	50	„	0,790	3,78
20	2000 γ Al = 0,002 g Al	1,20	5	0,02	20	50	„	1,060	3,79

\*) gemessen nach 70 Minuten

$b = 1820,3884 =$  Steigungsmaß oder Regressionskoeffizient

Berechnung der Gleichungskonstante a:

$2000 = a + 1,06 \cdot 1820,3884 = 1929,6117$

$2000 = a + 1929,6117$

$a = 2000$

$- 1929,6117$

$a = 70,3883$

Gleichung der Geraden:

$Al = 1820,3884 \cdot E + 70,3883$

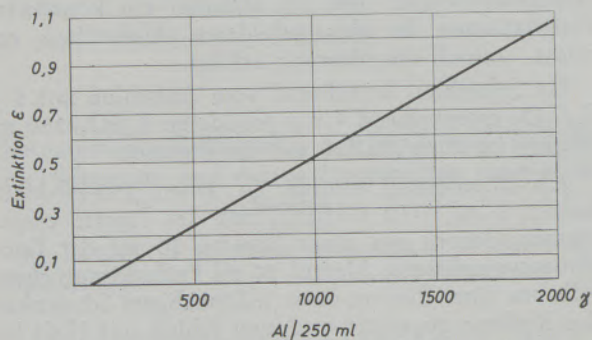


Abb. 1

Photometrische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung mit Eriochromcyanin

(5 g + 5 ml  $\frac{1}{10}$  n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgefüllt auf 1000 ml)

Filter S 53 E: 0,1 cm-Küvette, in Ton, Schamotte, und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen

Berechnungsformel bei 5 ml Vorlage  
 $34,38 \cdot \epsilon + 0,07 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3$  bis 38,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Berechnungsformel bei 4 ml Vorlage  
 $42,97 \cdot \epsilon + 0,07 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3$  bis 45,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Gamma Aluminium/250 ml (1 Gamma = 10 <sup>-6</sup> g)	Extinktion ε
500 Gamma	0,236
1000 „	0,520
1500 „	0,790
2000 „	1,060

(Messung 70 min. nach Farbstoffzugabe!)

$Al_2O_3 : 2 Al = \frac{101,94}{53,94} = 1,889$

E = Extinktion bezogen auf 0,1 cm - Küvette  
10 = bezogen auf die Einwaage von 0,5 g.

Probe:

$E = 0,236$

$Al = 1820,3884 \cdot 0,236 = 429,6116624$   
 $70,3883$   
 $499,9999624$  Gamma Al

Daraus ergeben sich die Berechnungsformeln:

für 5 ml Vorlage:  $1,82 \cdot 1,889 \cdot 10 E + 0,07 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3$

(bis 38,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $34,38 \cdot E + 0,07 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3$

für 4 ml Vorlage:  $1,82 \cdot 1,889 \cdot 12,5 E + 0,07 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3$

$42,97 E + 0,07 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3$   
(bis 45,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Ermittlung der Eichkurve für die photometrische Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen mit Sulfosalicylsäure.

Bei der Aufstellung der Eichkurve handelte es sich darum, unter den gleichen Bedingungen zu arbeiten, wie sie die Aufschlüsse der feuerfesten Erzeugnisse und deren Rohstoffe liefern. Diese Aufschlüsse sind alle in  $\frac{1}{10}$  n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und daher stark sauer.

Herstellung der Eichlösung:

Es wurden 0,2807 g FeSO<sub>4</sub> · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O p. a. zu 1000 ml  $\frac{1}{10}$  n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Mohr'sches Salz.

$$392,14 : 55,84 = 0,2807 : x.$$

$$x = \frac{55,84 \cdot 0,2807}{392,14} = 0,03997 \text{ g Fe in 1000 ml Lösung}$$

1 ml enthält 0,00004 g Fe = 40 gamma ( $\gamma$ ) Fe.

In vier 100 ml Meßkolben wurden je 12,5 ml, 25 ml, 37,5 ml und 50 ml obiger Eisenlösung eingemessen, die mengenmäßig folgenden Eisengehalten entsprechen:

$$12,5 \cdot 40 = 500 \gamma \text{ Fe}$$

$$25 \cdot 40 = 1000 \gamma \text{ Fe}$$

$$37,5 \cdot 40 = 1500 \gamma \text{ Fe}$$

$$50 \cdot 40 = 2000 \gamma \text{ Fe}$$

Die bei den ersten drei Proben auf 50 ml fehlende Menge wurde an  $\frac{1}{10}$  n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt um in allen Kolben den gleichen pH-Wert zu erhalten.

Danach wurden unter gutem Umschütteln die in der Tabelle angeführten Reagenzien zugegeben und die Meßkolben mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Gemessen wurde nach 10 Minuten, unter Anwendung des Filters S 45 E und der 0,2 cm Küvette.

Farbbeständigkeit so groß, daß innerhalb einiger Stunden keine Extinktionsänderung eintritt.

Reagenzien:

1. Ammonchloridlösung (10,7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ )
2. Wäßrige 20 %ige Sulfosalicylsäure
3. Ammoniak 10 %ig.

Zur photometrischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Bestimmung in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen mit Sulfosalicylsäure

Ermittlung der Berechnungsformel:

Ansatz aus 2 Punkten der Versuche:

$$\left. \begin{aligned} 500 &= a + 0,087 b \\ 1500 &= a + 0,252 b \end{aligned} \right\} \text{aus 2 Punkten der Versuche}$$

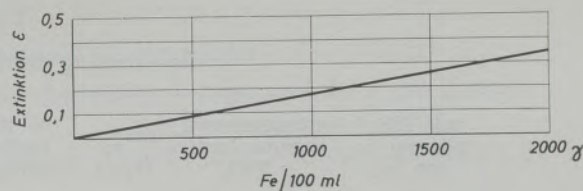


Abb. 2

Photometrische  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Bestimmung in Ton, Schamotte, und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen mit Sulfosalicylsäure Filter S 45 E 0,2 cm Küvette

$$\text{Berechnungsformel: } 8,664 \cdot \epsilon - 0,027 = \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Eisenmenge in /100 ml (1 Gamma = $10^{-6}$ g)	Extinktion $\epsilon$
500 Gamma	0,087
1000 "	0,172
1500 "	0,252
2000 "	0,345

$$1000 = 0,165 b$$

$$b = 6060,6061 = \text{Seigerungsmaß oder Regressionskoeffizient}$$

Berechnung der Gleichungskonstante a:

$$1500 = a + 0,252 \cdot 6060,6061 = 1527,2727$$

$$1500 = a + 1527,2727$$

$$a = 1500$$

$$- \frac{1527,2727}{27,2727}$$

$$- \frac{27,2727}{27,2727}$$

Gleichung der Geraden:

$$\text{Fe} = 6060,6061 E - 27,2727$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : 2 \text{ Fe} = \frac{159,68}{111,68} = 1,4298$$

(Umrechnungsfaktore von Fe auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

E = Extinktion bezogen auf die 0,2 cm = Küvette

Daraus ergibt sich die Berechnungsformel für %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei einer Einwaage 0,5 / 250 ml / 50 ml / 100 ml / 0,1 g / gemäß der Formel

$$6,06 \cdot 1,4298 E - 0,027 = \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$8,664 \cdot E - 0,027 = \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Tabelle 3

Bestimmung der Eichkurve des Eisens  
(Meßbereich bis 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pro 100 ml Lösung)

Eisenmenge in gamma/100 ml bzw. g/100 ml	ml Fe-Lösung	ml $\frac{1}{10}$ n $\text{H}_2\text{SO}_4$	ml $\text{NH}_4\text{Cl}$	ml Sulfosalicylsäure	ml $\text{NH}_4\text{OH}$ 10 %ig	Rest mit $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 ml aufgefüllt	Extinktion	ph-Wert elektrometrisch ermittelt
Blindprobe	—	50	—	—	—	"	—	—
500 $\gamma$ Fe = 0,0005 g Fe	12,5	37,5	2	2	4	"	0,087	8,84
1000 $\gamma$ Fe = 0,001 g Fe	25	25	2	2	4	"	0,172	8,85
1500 $\gamma$ Fe = 0,0015 g Fe	37,5	12,5	2	2	4	"	0,252	8,84
2000 $\gamma$ Fe = 0,002 g Fe	50	—	2	2	4	"	0,345	8,85

Tabelle 4  
Bestimmung der Eichkurven des Titans

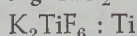
ml TiO <sub>2</sub> -Lösung in 100 ml	entsprechend gamma bzw. g TiO <sub>2</sub>	ml $\frac{1}{10}n$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ml Perhydrol (30%ig)	Rest mit H <sub>2</sub> O auf 100 ml aufgefüllt	Extinktion	ph-Wert elektrometrisch ermittelt
Blind O	—	50	2	„	—	1,21
1 ml	500 $\gamma$ = 0,0005 g TiO <sub>2</sub>	*49	5	„	0,087	1,20
2 ml	1000 $\gamma$ = 0,001 g TiO <sub>2</sub>	*48	5	„	0,186	1,20
4 ml	2000 $\gamma$ = 0,002 g TiO <sub>2</sub>	*46	5	„	0,386	1,22
6 ml	3000 $\gamma$ = 0,003 g TiO <sub>2</sub>	*44	5	„	0,580	1,22
8 ml	4000 $\gamma$ = 0,004 g TiO <sub>2</sub>	*42	5	„	0,775	1,20
10 ml	5000 $\gamma$ = 0,005 g TiO <sub>2</sub>	*40	5	„	0,960	1,23

\*) Jeweilige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugaben wegen Konstanz des ph-Wertes

#### Aufstellung der Eichkurve für die photometrische TiO<sub>2</sub>-Bestimmung in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen

(Meßbereich bis 5 % TiO<sub>2</sub> in 100 ml Lösung)

Zur Herstellung der Eichlösung diente Kalium-Titan (IV)-fluorid K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> p. a. (Merck) entsprechend 0,5000 g TiO<sub>2</sub>/1000 ml bzw. 0,29975 g Ti/1000 ml.



$$240,10 : 47,90 = 100 : x$$

$$x = \frac{47,90 \cdot 100}{240,10} = 19,95 \% Ti$$



$$100 : 19,95 = x : 0,29975$$

$$x = \frac{100 \cdot 0,29975}{19,95} = 1,5025 K_2TiF_6/1000 ml$$

1,5025 g K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> wurden in einer 200 ml Platinschale eingewogen mit 6 ml H<sub>2</sub>O + 12 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. (S 1,84) versetzt und abgeraucht.

Nach dem Erkalten wurde mit 5 %iger Schwefelsäure verdünnt und die Lösung in einem 1000 ml Meßkolben, worin sich 400 ml 5 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befanden, eingegossen. Die Platinschale wurde danach 5–6 mal mit 5 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgewaschen und danach der Meßkolben mit obiger Säure bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Die Lösung war vollkommen klar. Die gewichtsanalytische Kontrolle ergab einen TiO<sub>2</sub>-Gehalt von 0,5000 g TiO<sub>2</sub>/1000 ml, 1 ml Eichlösung enthält 0,0005 g TiO<sub>2</sub>.

Gemessen wurde nach 10 Minuten, mit Filter S 45 E und 3 cm Küvette. Die Farbbeständigkeit ist so groß, daß innerhalb einiger Stunden keine Extinktionsänderung eintritt!

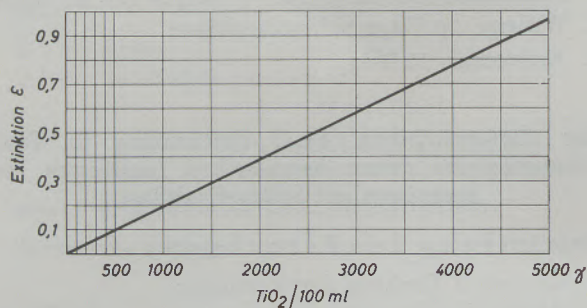


Abb. 3

Photometrische TiO<sub>2</sub>-Bestimmung in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen mit Perhydrol (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Filter S 45 E. 3 cm-Küvette

Berechnungsformel:  $5,226 \epsilon = 0,017 \% TiO_2$

Gamma Titandioxid/100 ml (1 Gamma = 10 <sup>-6</sup> g)	Extinktion ε
500 $\gamma$	0,087
1000 „	0,186
2000 „	0,386
3000 „	0,580
4000 „	0,775
5000 „	0,960

#### Zur photometrischen TiO<sub>2</sub>-Bestimmung in Ton, Schamotte und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen

Ermittlung der Berechnungsformel:

Ansatz aus 2 Punkten der Versuche:

$$\left. \begin{array}{l} 2000 = a + 0,386 b \\ 5000 = a + 0,960 b \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{aus 2 Punkten} \\ \text{der Versuche} \end{array}$$



$$a = 2000 - 0,386 b$$

$$5000 = 2000 - 0,386 b + 0,960 b$$

$$3000 = 0,574 b$$

$$b = 5226,481 = \text{Steigungsmaß oder} \\ \text{Regressionskoeffizient}$$

$$a = 2000$$

$$- 2017,4216 \text{ erhalten aus:}$$

$$5226,481 \cdot 0,386 = 2017,4216$$

$$- 17,4216 = \text{Gleichungskonstante } a$$

## Gleichung der Geraden:

$$\text{Gamma TiO}_2 = 5226,481 E - 17,4216.$$

E = Extinktion bezogen auf die 3 cm Küvette

$$5,226 \cdot E - 0,017 = \% \text{ TiO}_2$$

(Einwaage 0,5 g / 250 ml / 50 ml / 100 ml / 0,1 g).

Für die mathematische Auswertung der Extinktionen zwecks Erstellung der Eichkurven bzw. Berechnungsformeln danke ich den Herren der technischen Betriebswirtschaft der Hütte Donawitz.

## Zusammenfassung

Es wird ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  in Schamotte, Ton und daraus hergestellten feuerfesten Erzeugnissen beschrieben, welches ermöglicht, diese drei Bestandteile in 5–6 Stunden zu bestimmen, während man nach

dem klassischen Verfahren mit Natriumkaliumkarbonat-Aufschluß und 2–3 maliger  $\text{SiO}_2$  Abscheidung dazu 3 Tage benötigte. Die ermittelten Ergebnisse sind in ihrer Genauigkeit und Reproduzierbarkeit den rein chemisch ermittelten Werten gleichzusetzen.

## Summary

A photometric method for the determination of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  in chamotte, clay and refractories made thereof is described, according to which it is possible to determine the three components within five to six hours, while, according to

the classical method with opening of the sample with sodium-potassium-carbonate and two to three-fold precipitation of  $\text{SiO}_2$  a period of three days is required. The analytical results are equal to the results obtained by the plain chemical method.

## Résumé

On décrit un procédé photométrique pour la détermination des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  dans la chamotte, l'argile et les produits réfractaires constitués de ces matériaux, qui permet de doser ces trois constituants en 5 à 6 heures, alors qu'avec la méthode classique de décomposition par le carbonate

de sodium et de potassium et 2 ou 3 séparations de  $\text{SiO}_2$ , cette analyse dure 3 jours. Les résultats obtenus sont comparables, tant au point de vue de leur précision que de leur reproductibilité à ceux obtenus par analyse chimique pure.

## Literaturverzeichnis

- Lange, B., Kolorimetrische Analyse, S. 130–131 (1956).  
 Mayr, C., u. A. Gebauer, Zeitschrift f. analyt. Chemie 113 189 (1938).  
 Millner, Th., Zeitschrift f. analyt. Chemie 113 83 (1938).  
 Millner, Th. u. F. Kunos, Zeitschrift f. analyt. Chemie 92 260 (1933).  
 Millner, Th., u. F. Kunos, Zeitschrift f. analyt. Chemie 113 112 (1938).  
 Richter, F., Zeitschrift f. analyt. Chemie 126 426 (1943).  
 Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie Bonn, Forschungsbericht Nr. 59 (1954).  
 Lange, B., Kolometrische Analyse (1956).  
 Bestimmung des Eisens mit Sulfosalicylsäure, S. 149, 150, 151.  
 Bestimmung von Titan mit Wasserstoffsperoxid, S. 224, 225, 226, 227.

---

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten  
Verantwortlicher Schriftleiter: Direktor Dipl.-Ing. Karl Leitner, Radenthein, Kärnten  
Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt

# RADDEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM JUNI 1966

### INHALT

	Seite
Neue Erkenntnisse und Erfahrungen bei der Reinhaltung der Luft in Hüttenwerken <i>Von K. Guthmann, Düsseldorf</i> . . . . .	139
Einige Gesichtspunkte zur Dimensionierung der Vorwärm- und Kühlzone von Kalkschachtöfen <i>Von G. Balázsovics, Budapest</i> . . . . .	163
Beitrag zur Polierbarkeit rostfreier Stähle <i>Von A. Schöberl, E. Horst und W. Schwarz, Kapfenberg</i> . . . . .	170
Die mikroanalytische Bestimmung oxidischer Stahleinschlüsse <i>Von A. More, Ternitz</i> . . . . .	184
Das Magnesiumsalz der Ligninsulfonsäure als Bindemittel für feingemahlene Rohmagnesit <i>Von G. Mlaker, Radenthein</i> . . . . .	189
Aus der Literatur Aufbereitungskunde, Band I, „Allgemeine Aufbereitung“ <i>Von V. Weiss, Radenthein</i> . . . . .	201

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

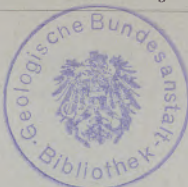
Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

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.



DK 628.511.512 : 669.18.013 : 614.71 : 613.155  
DEC 37/A 865

## Neue Erkenntnisse und Erfahrungen bei der Reinhaltung der Luft in Hüttenwerken\*)

Von K. Guthmann, Düsseldorf

*(Bundesrechtliche Vorschriften: Deutsches Luftreinhaltegesetz 1960 und „Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft“ 1964; Immissionsschutzgesetze der Bundesländer; genehmigungsbedürftige Anlagen; Richtlinien der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft; Immissionsgrenzwerte für Stäube, Gase und Dämpfe; Staub- und SO<sub>2</sub>-Meßprogramm; Smog-Warndienst; Verbesserungsprogramme in Nordrhein-Westfalen; Hüttenwerksemissionen; — Forschungsarbeiten der Hohen Behörde Luxemburg; Grundlagenforschung über Staubbmessungen; Beseitigung des braunen Rauches in Thomas- und Sauerstoffaufblas-Stahlwerken; Konvertergasrückgewinnung; Verwertungsmöglichkeiten des anfallenden Staubes; fluorhaltige Stahlwerksabgase; geruchsbelästigende Abgase.)*

*(Regulations appointed by the Federal Law: German Law requiring maintenance of clean air 1960 and „Technical Instruction on maintaining the air clean“ 1964; protective laws of the Federal States against immission; plants subject to authorization; instruction of the VDI-committee maintaining the air clean; limiting immission values for dusts, gases and smokes; measuring program for dust and SO<sub>2</sub>; warning service for smog; improvement programs in the district of Nordrhein-Westfalen; steelwork emissions; — projected research of the High Authority Luxemburg; basic research on dust measurements, removal of the brown smoke in basic steelworks (Thomas steel plants) and oxygen blowing steelworks; recovery of converter gas, possibilities of utilizing accumulated dust; exhaust gases of steelworks containing fluorine; odor-annoying exhaust gases.)*

*(Législation de l'Allemagne Fédérale: loi allemande de 1960 sur la pureté de l'air et „Introduction technique sur le maintien de la pureté de l'air“ 1964; lois de protection contre les immissions dans les provinces; installations sujettes à des autorisations; directives de la Commission de la VDI sur le maintien de la pureté de l'air; valeurs limites des immissions pour les poussières, gaz et vapeurs; programme de mesure des teneurs en poussières et en SO<sub>2</sub>; service d'alarme anti-smog; programmes d'amélioration dans la province de Nordrhein-Westfalen; émissions des usines sidérurgiques; projet de recherches de la Haute Autorité, Luxembourg; recherches fondamentales sur la mesure des poussières; élimination des fumées rouges des aciéries Thomas et des aciéries à l'oxygène; récupération des gaz de convertisseurs; possibilités de valorisation des poussières déposées; fumées d'aciérie contenant du fluor; fumées à odeur incommode.)*

Auf der Fachtagung der Eisenhütte Südwest im Jahre 1960 berichtete der Verfasser zum Thema „Reinhaltung der Luft — ein Anliegen und Problem unserer Tage“ (1) unter Hinweis auf das damals gerade verabschiedete Bundesgesetz zur Änderung der Gewerbeordnung und Ergänzung des Bürgerlichen Gesetzbuches (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7), kurz als Luftreinhaltegesetz bezeichnet. Diese gesetzliche Neuregelung vom Juni 1960 auf Bundesebene setzte technisch-wissenschaftliche Unterlagen voraus, die beschleunigt geschaffen, oder — soweit schon vorhanden — den wesentlich veränderten wirtschaftlichen und technischen Verhältnissen angepaßt werden mußten.

Bei der Eröffnungsansprache des Kongresses und der Ausstellung Reinhaltung der Luft am 5. April 1965 in Düsseldorf wies Frau Bundesgesundheitsminister Dr. Schwarzhaupt darauf hin, daß die bundesrechtlichen Vorschriften zur Reinhaltung der Luft — insbesondere die „Technische Anleitung“ — heute zu den bedeutsamsten in der Welt zählen. Sie sind auf den Grundsatz abgestellt, daß alle Anlagen mit den dem jeweiligen Stand der Technik entsprechenden fortschrittlichen Entstaubungs- oder Gasreinigungsanlagen auszurüsten sind, unabhängig davon, ob im Einzelfall nachteilige Einwirkungen zu befürchten sind. Dieser Grundsatz trägt der Erkenntnis Rechnung,

daß ohne prophylaktische Maßnahmen kein ausreichender Schutz gegen luftverunreinigende Stoffe zu erzielen ist. Würden die Vorschriften zur Luftreinhaltung nur auf festgelegte Höchstwerte für Immissionen ausgerichtet sein, so würde die Luft eines Tages so schmutzig wie zulässig werden und nicht, wie es gewünscht wird, so rein wie möglich!

Die Forderungen des Bundes zur Verhütung von Luftverunreinigungen sind hoch. Wirtschaftliche Gesichtspunkte können unter Umständen die Verwirklichung der gesundheitspolitischen Forderungen erschweren. Die Bundesregierung will sich darum bemühen, daß ähnliche hohe Anforderungen an die Reinhaltung der Luft auch in den anderen europäischen Ländern gestellt werden, um Wettbewerbsverzerrungen zu vermeiden. Zur Erleichterung der Durchsetzung der gesundheitspolitischen Forderungen leistet der Bund in zunehmendem Maße finanzielle Hilfen. Die steuerliche Bewertungsfreiheit von Anlagen zur Reinhaltung der Luft wurde erweitert, 15 Millionen DM Kredite wurden für 1965 aus Mitteln des ERP-Sondervermögens bereitgestellt und in einem Rahmen von 50 Mill. DM gewährt der Bund künftig eine Bürgschaftshilfe.

Die Bundesregierung ist der Ansicht, daß mit den gesetzlichen Maßnahmen allein das Problem der Reinhaltung der Luft nicht zu lösen ist: „Das Ziel, die Luft rein zu halten, ist eine Gemeinschaftsaufgabe. Angesichts der Problematik muß auch die Selbstverantwortung der Beteiligten angesprochen werden. Die „VDI-Kommission Reinhaltung der Luft“ hat diese

\*) Erweiterte Fassung eines Vortrages auf der Fachtagung der Eisenhütte Südwest in Saarbrücken am 3. Juni 1965, sowie am 5. Juli 1966 vor dem österr. Energieausschuß, Montan. Hochschule in Leoben.

Aufgabe rechtzeitig erkannt und in freiwilliger Selbstverantwortung und in Gemeinschaftsarbeit aller Beteiligten die wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen geschaffen, die es ermöglichen, geeignete Maßnahmen zur Bekämpfung bzw. Abstellung der Luftverunreinigungen zu treffen.“

Soweit aus der Ansprache der Frau Bundesgesundheitsminister auf der Eröffnungssitzung des Kongresses in Düsseldorf.

Im Zusammenwirken mit den Regierungen und der Interparlamentarischen Arbeitsgemeinschaft des Bundestages (IPA) in Bonn, der Abgeordnete aller Parteien angehören, hatte der VDI 1955 zunächst innerhalb seiner Fachgruppe Staubtechnik einen Ausschuß gebildet, der sich mit der Reinhaltung der Luft zu befassen hatte. Schon bald ergab sich, daß Aufgaben in den Tätigkeitsbereich dieses Ausschusses einbezogen werden mußten, die weit über das Gebiet der Staubtechnik hinausgingen, wie z. B. die meteorologischen Aspekte der Ausbreitung von Stäuben, Gasen und Dämpfen, die Probleme der biologischen Wirkung luftfremder Stoffe, die Verfahren zur Messung und Analyse von Spurenstoffen in der Atmosphäre. Inzwischen war auch die Zahl der ehrenamtlichen Mitarbeiter, die aus allen Wissensgebieten gewonnen werden konnten, stetig gewachsen. Es ergab sich eine Vielzahl von Einzelaufgaben, die nur von Spezialisten in Sonderausschüssen gelöst werden konnten. Der Ausschuß Reinhaltung der Luft wurde daher schon bald von der VDI-Fachgruppe Staubtechnik abgetrennt und zu einer selbständigen Fachgliederung der „VDI-Kommission Reinhaltung der Luft“ erweitert.

Die Aufgaben der „VDI-Kommission Reinhaltung der Luft“ erstrecken sich im einzelnen auf folgende Gebiete:

Feststellen der Ursachen, der Art und des Umfanges von Luftverunreinigungen.

Festlegung von Grenzwerten für den Auswurf von Staub und Gasen.

Untersuchung der Ausbreitungsbedingungen für Stäube und Gase in der Atmosphäre und Ermittlung von Schornsteinhöhen.

Untersuchung der biologischen und chemischen Wirkungen luftverunreinigender Stoffe auf Mensch, Tier, Pflanze und Sachwerte sowie Festlegung von Immissionsgrenzwerten, sogenannten Maximalen Immissions-Konzentrationen (MIK).

Festlegung bzw. Entwicklung von Standardverfahren für die Messung von Stäuben und Gasen sowohl beim Austritt in die Atmosphäre als auch im Immissionsgebiet.

Entwicklung und Verbesserung von Verfahren zur Verminderung von Emissionen und zur Reinigung von Abgasen.

In der Kommission arbeiten zurzeit 280 unabhängige Sachverständige und Wissenschaftler ehrenamtlich in 5 Haupt- und 50 Unterausschüssen. Sie setzen sich aus folgenden Fachrichtungen zusammen:

Human-Mediziner  
Veterinär-Mediziner  
Botaniker  
Landwirte

Forstleute  
Chemiker  
Physiker  
Meteorologen  
Bergleute  
Eisen- und Metallhüttenleute  
Fachleute aus Behörden, Bundes- und Landesregierung  
Ingenieure verschiedener Fachrichtungen und Industriegruppen  
Sonstige.

Schon im Jahre 1956 stellte der damalige VDI-Ausschuß „Reinhaltung der Luft“ einen umfangreichen Vorbericht für die Bundesregierung und die Landesregierung Nordrhein-Westfalen zusammen, der über die Organisation der Arbeit und bisher durchgeführte Arbeiten dieses Ausschusses berichtete, die vor allem in der Aufstellung eines Kataloges der Luftverunreinigungen und in den ersten Merkblättern, den jetzigen VDI-Richtlinien über Staub- und Abgasauswurf-Begrenzung, bestanden. Für die Eisen- und Stahlindustrie waren schon damals Richtlinien für Hochöfen, Sinteranlagen, Windfrischverfahren (Thomas- und Sauerstoffaufblas-Konverter, Schmelzöfen (Siemens-Martin- und Lichtbogenöfen sowie Kupolöfen) vorgesehen worden.

Im April 1957 erschien auf Grund eines Landtagsbeschlusses vom 13. Dezember 1955 ein erster Zwischenbericht der Landesregierung Nordrhein-Westfalen über Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft, ein Exposé, das in engem Kontakt mit den Arbeiten in der VDI-Kommission zusammengestellt worden war.

Schließlich wurde im Juni 1957 ein im Auftrag der Bundesregierung erstellter Abschlußbericht der VDI-Kommission veröffentlicht, der u. a. schon die Entwürfe der ersten 5 Richtlinien enthält, davon allein 2 der Eisen- und Stahlindustrie, nämlich über die Staubauswurfbegrenzung

der Erzsinteranlagen . . 800 mg/Nm<sup>3</sup> Sinterabgase  
Hochöfen . . . . . 50 mg/Nm<sup>3</sup> verbranntes  
Hochofen-Gichtgas.

Zum wichtigsten Aufgabengebiet der Kommission gehört die Erstellung von Richtlinien für die Begrenzung des Staub- und Abgasauswurfs, wobei die Höchstwerte mit den betroffenen Industriegruppen in Selbstverantwortung abgesprochen und festgelegt wurden. Sie gelten ausschließlich für Neuanlagen.

Veröffentlicht wurden bisher über 60 Richtlinien (8), u. a. für den Bereich der Eisen- und Stahlindustrie und dazugehöriger Betriebe:

Kokereien, einschl. Hüttenkokereien	7	Richtlinien
Sieb- und Brechanlagen in Kokereien und Hüttenwerken	1	„
Eisen- und Stahlindustrie (Sinteranlagen, Hochöfen, brauner Rauch) VDI 2095, 2099, 2112	3	„
Eisengießereien (Kaltwind- und Heiß- windkupolöfen) VDI 2288	1	„
Dampfkessel bzw. Kraftwerke	12	„
SO <sub>2</sub> -Auswurf	9	„

Zementwerke (alle Ofensysteme nach den Naß- und Trockenverfahren) 1 Richtlinie  
 Meßtechnik und Meßvorschriften für Staub, Abgase, insbesondere SO<sub>2</sub> und Fluor 6 Richtlinien

Am 1. Juni 1960 trat das vom Bundestag mit Zustimmung des Bundesrates beschlossene

Gesetz zur Änderung der Gewerbeordnung und Ergänzung des Bürgerlichen Gesetzbuches

in Kraft (2) (3) (7).

Wesentlicher Inhalt dieses Gesetzes (auch als „Deutsches Luftreinhaltungsgesetz“ oder „Deutsches Staubgesetz“ bezeichnet) ist die Neufassung der §§ 16 und 25 der Gewerbeordnung sowie die Änderung des § 906 des Bürgerlichen Gesetzbuches. Wichtig ist die Formulierung im § 16 (genehmigungspflichtige Anlagen), daß die Bundesregierung mit Zustimmung des Bundesrates als Technische Anleitung allgemeine Verwaltungsvorschriften über die Grundgesetze, die die Genehmigungsbehörden bei der Prüfung der Genehmigungsanträge zu beachten haben, erlassen wird. Die Bundesregierung hat zu ihrer ständigen Information einen „Beratenden Ausschuß“ berufen, der von Erlaß der Rechtsverordnungen und der allgemeinen Verwaltungsvorschriften zu hören ist. Dem Ausschuß gehören insgesamt 40 Vertreter der Behörden, der kommunalen Spitzenverbände, der Wissenschaft und Technik, der technischen Überwachung (TÜV), des Gesundheitswesens, des Bergwesens, der Industrie, der Land- und Forstwirtschaft sowie des Haus- und Grundbesitzes an.

Die Mitgliedschaft ist ehrenamtlich.

Dieses Luftreinhaltegesetz hat eine wesentliche Verschärfung der öffentlich-rechtlichen Vorschriften der Gewerbeordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen gebracht, die als Neuanlage grundsätzlich mit Anlagen zur Luftreinhaltung nach den Bestimmungen der VDI-Richtlinien ausgerüstet werden müssen, bei den Altanlagen nach §§ 24 u. 25 Gewerbeordnung von Fall zu Fall. Einer grundsätzlichen Genehmigung zum Bau bzw. zur Errichtung bedürfen nach § 16 der GewO dieses Gesetzes folgende Anlagen, die hier als wichtigste hervorgehoben seien, da die aufgeführten Feuerungsanlagen praktisch in allen Industrien vorkommen können, gleichgültig, ob es sich um Dampferzeuger, Ofenanlagen usw. handelt. Dieser sogenannte „Katalog der genehmigungsbedürftigen Anlagen“ nach § 16 GewO umfaßt u. a. (2) (3)

1. Feuerungsanlagen für feste oder flüssige Brennstoffe mit einer Leistung von 800.000 Kalorien und mehr pro Stunde; bilden mehrere Einzelfeuerungen eine gemeinsame Anlage oder führen mehrere Einzelfeuerungen zu einem gemeinsamen Schornstein mit einem oder mehreren Zügen, so ist die Summe der Leistungen der Einzelfeuerungen maßgebend. Hiervon sind alle Dampferzeuger, Wärmöfen, Glüh- und Trockenöfen usw. erfaßt mit einem Brennstoffverbrauch z. B. über 90 kg Heizöl/h oder über 200 m<sup>3</sup> Koksofengas/h.

2. Anlagen zur Verbrennung von Müll oder ähnlichen Abfällen.
3. Anlagen zum Brennen von Dolomit, Kalk, Zement und sonstigen Rohstoffen.
4. Hochöfen.
5. Röst- und Sinteranlagen.
6. Anlagen zur Stahlerzeugung.
7. Gießereien.
8. Feuerflüssige Bäder aus Blei, Zinn und Zink.
9. Gasbereitungsanstalten.
10. Anlagen zum Trocknen usw.
11. Anlagen zur Destillation oder Raffination oder sonstigen Weiterverarbeitung von Erdöl und Erdöl-Erzeugnissen.
12. Kokereien und Schwelereien.
13. Anlagen zur Herstellung von Glas.

Der Katalog umfaßt insgesamt 52 Anlagen.

Durch Runderlaß des Arbeits- und Sozialministers NRW vom 7. 3. 1962 wurden die Richtlinien der VDI-Kommission bei den genehmigungsbedürftigen Anlagen für verbindlich erklärt, so daß die z. T. sehr scharfen Grenzwerte für den Staub- und Abgasauswurf für dieses Bundesland schon seit 4 Jahren Anwendung finden.

Zu den weiteren Vorschriften des Luftreinhaltegesetzes gehört die Einführung der kostenpflichtigen Überwachung der Emissionen durch Sachverständige, insbesondere durch Staub- und Abgasmessungen in festgelegtem Turnus, sowie die Möglichkeit zur Anordnung nachträglicher Auflagen für bereits genehmigte Anlagen, oder — was inzwischen schon zu besonderen Schwierigkeiten geführt hat — auch bei Altanlagen.

In diesem Zusammenhang ein Hinweis auf die steuerlichen Abschreibungen für Luftreinigungsanlagen (9), (10), (11). Sonderabschreibungen können nach § 75, Abs. 5 Einkommensteuer-Durchführungsverordnung bei Luftreinigungsanlagen vorgenommen werden, die bis zum 31. Dezember 1970 angeschafft oder hergestellt werden. Außerdem ist die Ermächtigung in § 51, Abs. 1, Ziff. 2 EStO, nach der unter bestimmten Voraussetzungen für Anlagen zur Luftreinhaltung Sonderabschreibungen zugelassen werden können, dahin erweitert worden, daß diese Sonderabschreibungen künftig bereits für Anzahlungen auf Anschaffungskosten und für Teilherstellungskosten zugebilligt werden können. Hierdurch soll erreicht werden, daß bei größeren Anlagen, deren Erstellung sich über mehrere Jahre erstreckt, die mit den Sonderabschreibungen verbundene Finanzierungshilfe dem Steuerpflichtigen schon während der Herstellungszeit zuteil wird.

Inzwischen hat die Bundesregierung mit Zustimmung des Bundesrates die schon im Gesetz des Jahres 1960 angekündigten „Allgemeinen Verwaltungsvorschriften über genehmigungsbedürftige Anlagen nach § 16 der GewO, Technische Anleitung für die Reinhaltung der Luft (TAL)“ am 8. Septem-





Für Kupolöfen wurden folgende Grenzwerte vorgeschrieben:

für Anlagen geringer Schmelzleistung und Betriebsstundenzahl bei vertretbarem technischem Aufwand 1,5 kg Staub/t Eisen (lt. Runderlaß Nordrhein-Westfalen vom 18. 11. 1965);

für große Heißwindkuppelöfen bis 45.000 t/Jahr Abscheidegrad 98 ‰.

Diese Mindestanforderungen beruhen auf dem heutigen Stand der wissenschaftlichen und technischen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Reinhaltung der Luft. Die Materie ist jedoch nicht abschließend geregelt. So fehlen für eine Reihe von Anlagen und luftverunreinigenden Stoffen noch spezielle Vorschriften. Die technische Anleitung wird deshalb im Laufe der nächsten Jahre noch mehrfacher Ergänzungen bedürfen, deren Erarbeitung aber längere Zeit in Anspruch nehmen wird.

Die Technische Anleitung enthält nicht nur Vorschriften über die Grundsätze, die die zuständigen Behörden im Interesse der Reinhaltung der Luft bei der Prüfung der Anträge auf Genehmigung zur Errichtung einer Betriebsstätte (§§ 16 u. 18 GewO), zur Veränderung einer Anlage sowie zur wesentlichen Veränderung in dem Betrieb einer Anlage (§ 25 GewO) zu beachten haben. Sie enthält vielmehr auch Vorschriften für nachträgliche Anordnungen über Anforderungen an die technische Einrichtung und den Betrieb einer Altanlage (§ 25 GewO) und Vorschriften für die Anordnung über Feststellungen von Art und Ausmaß von Rauch, Ruß, Staub, Gasen, Dämpfen und Gerüchen, die von einer Anlage ausgehen (§ 25, Abs. 2 GewO).

Für die Begrenzung des Staubgehalts von Rauch, Gas, Abgas oder Abdampf ist ein Diagramm (Abb. 2) aufgestellt worden, in dem die höchstzulässige Staubkonzentration in Abhängigkeit von der stündlichen Rauchgas-, Abgas- oder Abdampfmenge aufgezeichnet ist. An die Begrenzung des Auswurfs von feinen Stäuben mit einer Korngröße unter 10 µm werden besonders hohe Anforderungen gestellt, da diese lungengängigen Feinstäube die Gesundheit gefährden können und maßgeblich an der Bildung der Dunstglocke über den industriellen Verdichtungsgebieten beteiligt sind. Hierunter fällt auch der braune Stahlwerksrauch.

Die nachträgliche Anordnung über Anforderungen nach § 25, Abs. 2 GewO setzt voraus, daß kein ausreichender Schutz vor Gefahren, Nachteilen oder Belästigungen durch luftverunreinigende Stoffe vorliegt. Diese Voraussetzung ist insbesondere als erfüllt anzusehen, wenn eine Überschreitung der folgenden Werte im Dauerbetrieb einer Altanlage festgestellt wird:

- der Immissionsgrenzwerte durch Messung oder durch Berechnung aus den Emissionen,
- des in der TAL festgelegten Grauwertes von Rauchfahnen aus Feuerungsanlagen (Ringelmann-Skala),
- des Schwärzungsgrades der Abgase von Ölfeuerungen (Bacharach-Ruß-Zahl),

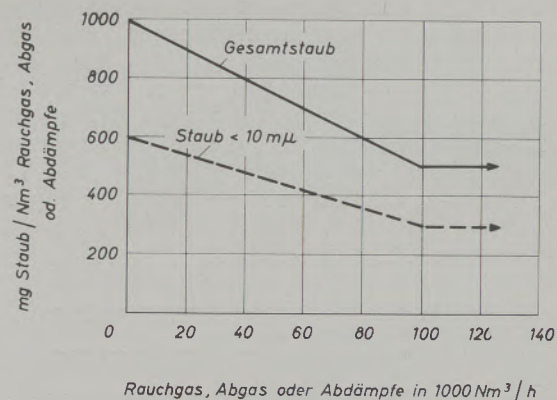


Abb. 2

Staubauswurfbegrenzung für Altanlagen

d) der doppelten in Abs. 2.332 und Nr. 3 festgelegten Mengen- und Konzentrationswerte staubförmiger Emissionen oder

e) der in dem Diagramm (Abb. 2) festgelegten Konzentrationswerte für Stäube.

Diese Formulierung bedeutet, daß bei Altanlagen bei nachträglicher Anordnung nach § 25, Abs. 3 (durch Staubmessungen) festgestellt sein muß, daß die im Schaubild festgelegten Konzentrationswerte überschritten wurden.

Ist dies der Fall, so liegen die Voraussetzungen für eine nachträgliche Anordnung vor. Es sollen dann lt. TAL Maßnahmen angestrebt werden, die für neue Anlagen (nach § 16 GewO) vorgesehen sind, d. h. die Mindestanforderungen nach Nr. 3 der TAL, also die Vorschriften der VDI-Richtlinien.

Für diejenigen Anlagen, für die noch keine VDI-Richtlinien vorliegen, ist das Schaubild der Technischen Anleitung „Staubförmige Emissionen bei Neuanlagen“, heranzuziehen (Abb. 3).

In der Technischen Anleitung sind weiter genaue Angaben zu finden, wie die Grundbelastung von Gebieten zu ermitteln und wie die Schornstein-Mindesthöhen zu berechnen sind. Das Berechnungsverfahren wird durch ein besonderes Beispiel eingehend erläutert.

In einem weiteren Abschnitt der Technischen Anleitung werden die Behörden angehalten, bei Anlagen von einer gewissen Größe an den Einbau registrierender Staub- und SO<sub>2</sub>-Meßgeräte zu fordern.

Immissionsschutzgesetz des Landes Nordrhein-Westfalen (4) (5) (6)

In Nordrhein-Westfalen (NRW)\*, insbesondere für das Ruhrgebiet, reichen infolge seiner starken Industrialisierung diese schon geschilderten Maßnahmen der Bundesregierung zum Schutz der Nachbarschaft und der Allgemeinheit nicht aus. Daher hat der Land-

\*) in Abkürzung: NRW.

tag ein Gesetz zum Schutz vor Luftverunreinigungen (sowie Geräuschen und Erschütterungen), das sogenannte Immissionsschutzgesetz vom 30. April 1962 erlassen, dessen Bestimmungen am 1. Juli 1962 in Kraft traten. In Ergänzung wurden im gleichen Jahr Verwaltungsvorschriften zu diesem Gesetz herausgegeben. Dieses Landesgesetz gilt aber nur für Anlagen und Emissionsquellen von

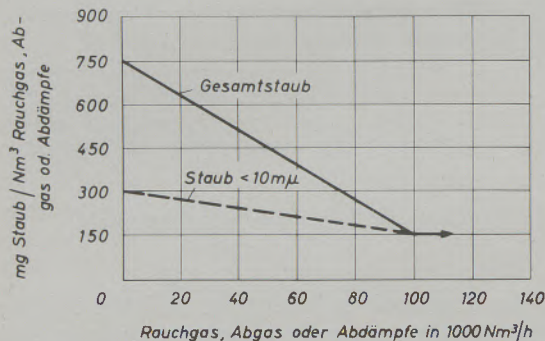


Abb. 3  
Staubauswurfbegrenzung für Neuanlagen

untergeordneter Bedeutung. Es erfaßt vornehmlich das Kleingewerbe, den Hausbrand, öffentliche Gebäude, Schulen, Universitäten usw. Betroffen sind insbesondere von diesem Gesetz:

Feuerungsanlagen mit einer Leistung unter 800.000 kcal/h (Hausbrand, Bäckereien, Brotfabriken, Brennereien, Emaillierwerke, Schmieden, Härtereien und andere industrielle Trocknungs-, Glüh- und Schmelzanlagen).

Die gesamten Anlagen der Großindustrie, also vor allem der Unternehmen der Eisen- und Stahlindustrie, der Chemie, Zementfabriken, Raffinerien usw., die schon der Genehmigungserlaubnis oder Überwachungspflicht nach §§ 16 und 24 GewO unterworfen sind, unterliegen nicht diesem Landesgesetz.

Die gesamten Luftreinigungsmaßnahmen des Landes Nordrhein-Westfalen sind nach Ausführungen von Frau Bundesgesundheitsminister Dr. Schwarzhaupt auf der 5. Sitzung des Landesbeirates für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen am 8. Juli 1964 in Bonn als richtungweisend für die anderen Bundesländer anzusehen.

Das im Saarland zu erwartende Immissionsschutzgesetz dürfte ähnlich wie das schon erörterte Immissionsschutzgesetz in Nordrhein-Westfalen aussehen, d. h. es berührt nicht die Anlagen der Eisen- und Stahlindustrie, die sämtlich zum Geltungsbereich der erwähnten TAL der Bundesregierung gehören.

Im Rahmen der Luftüberwachung wird auf Grund mehrerer Runderlässe des Arbeits- und Sozialministers für Nordrhein-Westfalen unter dem Stichwort „I. Meßprogramm“ die Belastung durch Luftverunreinigungen an einer großen Zahl von Meßorten im rheinisch-westfälischen Industriegebiet mit seinen angrenzenden Bezirken festgestellt. Zuständig für

diese gesamten Untersuchungen ist die neu gegründete Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz in Essen unter der Leitung von Professor Dr. Dr. H e t t c h e, dem früheren Leiter des Hygiene-Institutes Hamburg, die aus der früheren Landesanstalt für Bodennutzungsschutz in Bochum hervorgegangen ist. Aufgeteilt in 5 Abteilungen werden Emissions- und Immissionsmessungen durchgeführt, die Verminderung der Emissionen angestrebt und die Wirkungen der Immission auf Boden, Pflanzen, Tier und Sachgüter untersucht.

Die Durchführung von Staubbiederschlagsmessungen ist durch die Richtlinie VDI 2119 festgelegt. Auf Grund eines Runderlasses im Land Nordrhein-Westfalen vom 15. Mai 1963 wurden inzwischen 2.715 Meßstellen mit dem Bergerhoff-Gerät auf 6.100 km<sup>2</sup> Größe ausgerüstet.

In einem weiteren Runderlaß vom 13. September 1964, dessen Programm am 1. November 1964 angelaufen ist, wurden zur SO<sub>2</sub>-Messung 5.400 registrierende Woesthoff-Geräte im Ruhrgebiet auf 5.400 km<sup>2</sup> Gesamtfläche aufgestellt. Auch die Betreuung und Auswertung dieser Messungen führt die Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz durch.

Am 18. Mai 1965 trat außerdem ein Bundesgesetz über „Vorsorgemaßnahmen zur Luftreinhaltung“ in Kraft, das Messungen der genannten Art auf Bundesebene vorschreibt mit Durchführungs- sowie Auswertungsbestimmungen. Hierbei werden allerdings Zuständigkeitsfragen durch Überschneidung von Bundes- und Länderrecht aufgeworfen.

Die Staubkonzentrationsmessung in Luft und Abgasen an emittierenden Industrieanlagen (Entstaubern) ist durch die TAL auf Bundesebene geregelt:

Bei der Genehmigung von Anlagen wird in der Regel gefordert, daß geeignete Meßplätze (Probentnahmestellen) zur technisch einwandfreien und gefahrlosen Durchführung der Staub- und Gasemissionsmessungen eingerichtet werden.

#### Messung der Staubemission und der Rauchdichte

Jede Feuerungsanlage für feste Brennstoffe mit Leistung von 10.000.000 kcal und mehr je Stunde soll, sobald ein geeignetes Gerät zur Verfügung steht, mit einem Meßgerät ausgerüstet werden, das die Konzentration der staubförmigen Emission anzeigt.

Jede Anlage mit einer Emission von mehr als 25 kg Staub/h (einschließlich Verbrennlichem) soll, sobald ein geeignetes Gerät zur Verfügung steht, mit einem Meßgerät ausgerüstet werden, das die Konzentration der staubförmigen Emission in mg/m<sup>3</sup> laufend aufzeichnet.

Nach dem Runderlaß des Arbeits- und Sozialministers im Land Nordrhein-Westfalen von 26. Juni 1963 (Smog-Warndienst) wird seit November 1962 in 12 Großstädten des Ruhrgebietes mit registrierenden Meßgeräten der Luftverunreinigungsstatus stän-

dig überwacht. Als Indikator wird die  $\text{SO}_2$ -Konzentration herangezogen. Das für Nordrhein-Westfalen aufgebaute Warnsystem zur „Verhinderung smogähnlicher Erscheinungen bei austauscharmen Wetterlagen“ wurde vom Unterausschuß „Warndienst Reinhaltung der Luft“ im Rahmen der VDI-Kommission ausgearbeitet. In diesem Unterausschuß sind vertreten: der Deutsche Wetterdienst, die betroffenen Industriezweige, Wissenschaftler und Behörden.

In den letzten 10 Jahren sind allerdings in Nordrhein-Westfalen nur 4 extreme Inversionswetterlagen aufgetreten:

Zweimal im Winter 1953,

das dritte Mal mehrere Wochen im Februar 1959, das letzte Mal vom 3. bis 6. Dezember 1962, wo an der Ruhr bis max. 5 mg  $\text{SO}_2$  gegenüber dem Höchst-Grenzwert von 0,4 mg/m<sup>3</sup> Luft festgestellt wurden.

Nach einem Runderlaß vom 23. Oktober 1963 ist bei Smogalarm eine sofortige Umstellung auf schwefelarme Rohstoffe (bei Erzsinteranlagen z. B. Verbot des Einsatzes von Schwefelkies-Abbränden) sowie eine Umstellung auf schwefelarme Brennstoffe bei Schmelz- und Wärmöfen sowie unter Dampfkesseln angeordnet, die zu schwerwiegenden Folgen

bis zur Betriebsstilllegung führen können. Die Umstellung muß durchgeführt werden:

1. an allen Einzelöfen, die einen höheren Auswurf als 200 kg  $\text{SO}_2$ /h haben,
2. an einer Gruppe von Öfen, die zusammen mehr als 200 kg  $\text{SO}_2$ /h emittieren (auch wenn einzelne Öfen dieser Gruppe wesentlich unter diesem Wert liegen),
3. in kleineren Werken von örtlich begrenztem Umfang mit mehreren schwerölbeheizten Öfen in verschiedenen Betriebsabteilungen, die insgesamt mehr als 200 kg  $\text{SO}_2$ /h emittieren (auch wenn die einzelnen Öfen wesentlich unter diesem Wert liegen).

Ein Auswurf von 200 kg  $\text{SO}_2$ /h wird z. B. erreicht bei einem Schwefelgehalt im Heizöl von 2,5 ‰ bei einer Heizölmenge von 4 t/h.

Als Smoggebiet kommt ausschließlich das in Abb. 4 gezeigte eigentliche Ruhrgebiet in Betracht. Die Gebiete um Düsseldorf, Köln, Wuppertal und auch insbesondere das Siegerland gehören nicht zu den betroffenen Smoggebieten. Mit Smog ist nur in den Wintermonaten zu rechnen.

Die Warnstufe I (Vorwarnung) tritt bei einer  $\text{SO}_2$ -Konzentration von 2,5 mg/m<sup>3</sup> Luft in Kraft.



Abb. 4

Smoggebiet in Nordrhein-Westfalen

Warnstufe II mit  $5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  Luft sieht ein auf die Hauptverkehrszeiten beschränktes grundsätzliches Betriebsverbot für Kraftfahrzeuge in 17 Großstädten des obengenannten Smoggebietes vor, darunter Dortmund, Bochum, Hagen, Oberhausen, Gelsenkirchen, Mülheim/Ruhr, Essen\*).

Die Warnstufen werden vom Arbeitsministerium im Einvernehmen mit dem Innenministerium sowie dem Ministerium für Wirtschaft, Mittelstand und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen\*\* durch Rundfunk, Fernsehen oder Presse ausgerufen, wobei das Ministerium in Verbindung mit einem Warndienst-Ausschuß steht, dem u. a. fünf Vertreter der betroffenen Industriegruppen angehören.

Abschließend sei noch auf den Runderlaß des Landes Nordrhein-Westfalen vom 7. März 1962 über sogenannte Verbesserungsprogramme hingewiesen, wonach mit den Betreibern Zeitpläne auszuarbeiten sind, nach denen die nachfolgend genannten Altanlagen hinsichtlich der Abgasreinigung den für Neuanlagen zu stellenden scharfen Anforderungen anzupassen sind. Betroffen hiervon werden

- alle Zementwerke,
- alle Thomasstahlwerke,
- alle Dampfkesselanlagen, so daß die Verwendung aschereicher Kohlen und hochschwefelhaltiger Heizöle schwierige Probleme auslöst.
- alle Kupolöfen\*\*\*).

Für die Thomasstahlwerke wurde inzwischen in Nordrhein-Westfalen ein Termin vom 31. Dezember 1967 festgelegt. Bis zu diesem Tag sind alle Thomaskonverter auf eine Reinheit im Abgas von  $150 \text{ mg/Nm}^3$  zu entstauben. Stahlwerke, die

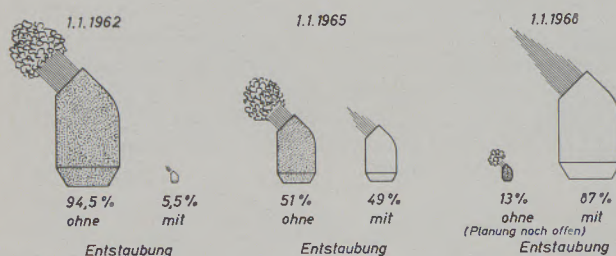


Abb. 5

Entstaubung der Konverter von 1962 bis 1968 in Nordrhein-Westfalen (nach einer Aufstellung der Wirtschaftsvereinigung Eisen- und Stahlindustrie in Düsseldorf)

diesen Termin der Beseitigung des braunen Rauches nicht einhalten, werden stillgelegt. Während andere Bereiche, wie z. B. Hochöfen, bereits restlos staubfrei gemacht wurden, waren am 1. 1. 1962 in Nordrhein-Westfalen noch 52 Thomaskonverter mit einem Fassungsvermögen von 1718 t vorhanden. Gleichzeitig waren erst 4 Aufblaskonverter (davon

zwei Rotoranlagen) mit einem Fassungsvermögen von 100 t fertiggestellt und vollkommen entstaubt. Bezogen auf die Kapazität aller 56 Konverter waren damals 5,5 Prozent (Abb. 5) entstaubt (13) (14). Am 1. Jänner 1965 waren bereits in Nordrhein-Westfalen 49 Prozent aller Konverter mit Entstaubungsanlagen ausgerüstet. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß dieser Fortschritt fast ausschließlich auf den Neubau entstaubter Oxygenstahlwerke zurückzuführen ist. Von den am Anfang 1965 noch vorhandenen 31 Thomaskonvertern (1165 t Fassungsvermögen) war nur einer entstaubt, während bei den Aufblaskonvertern alle 8 Gefäße (965 t) völlig staubfrei arbeiteten. Der relativ hohe Anteil der entstaubten Konverterkapazität (1035 t) an der Gesamtkapazität (2130 t) ist also hauptsächlich eine Folge der neu errichteten großen und staubfrei arbeitenden Aufblaskonverter (13).

Dennoch muß die Entwicklung bei Thomas- und Aufblaskonvertern zusammen betrachtet werden, weil die Oxygenstahlkapazitäten vielfach an Stelle alter Thomasstahlkapazitäten treten. Darauf weist auch die Entwicklung der Erzeugungsanteile hin. So wurden im Jahre 1960 noch 9,9 Millionen Tonnen Thomasrohstahl in Nordrhein-Westfalen hergestellt. Das entspricht einem Anteil an der Rohstahlerzeugung von 40,7 %. Dagegen war der Anteil des staubfrei erzeugten Oxygenstahls mit 3,1 % und 760.000 t noch relativ gering. Inzwischen haben sich die Anteile stark verschoben, Thomasrohstahl ist auf 30 % zurückgefallen, Oxygenstahl auf 20 % gestiegen.

Nach den derzeitigen vorläufigen Planungen der Hüttenwerke wird diese Entwicklung anhalten. Bis Anfang 1968 werden zahlreiche Thomaskonverter stillgelegt sein und neue entstaubte Aufblaskonverter werden ihren Betrieb aufgenommen haben. Nach Durchführung der jetzigen Entstaubungspläne werden Anfang 1968 wahrscheinlich 87 % der dann vorhandenen Konverterkapazität staubfrei arbeiten, vergl. Abb. 5 (14).

Vier Hüttenwerke in Nordrhein-Westfalen, die von den zuständigen Gewerbeaufsichtsamtern Entstaubungsauflagen erhielten, haben Widerspruch eingelegt und damit zum Ausdruck gebracht, daß sie eine Verlängerungsfrist über das Jahr 1967 hinaus wünschen (13). Inzwischen haben sich jedoch drei dieser Werke zum Bau neuer und damit staubfreier Sauerstoffblas-Stahlwerke entschlossen (13a).

Ein weiterer Runderlaß\*) sieht Verbesserungsprogramme für alle diejenigen Erzsinteranlagen vor, die noch mit mechanischen Entstaubern ausgerüstet sind (Staubkammern, Zyklone) und deren Staubauswurf  $150$  (bzw.  $300$ )  $\text{mg/Nm}^3$  Sinterabgas übersteigt.

#### Hüttenwerks-Emissionen

Über die Gesamtemission der Hüttenwerke liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor, so daß keine grundsätzlichen Aussagen gemacht werden können. Die wenigen, bisher bekannt gewordenen Meßergeb-

\*) Runderlaß vom 16. 12. 1965.

\*\*) Bekanntmachung vom 14. 1. 1965 sowie Runderlaß vom 4. 11. 1965.

\*\*\*) Runderlaß vom 18. 11. 1965.

\*) vom 6. August 1965 [Min. Blatt NRW 18 (27. 8. 1965), S. 1061].

nisse aus der Bundesrepublik, aus England und aus den USA lassen darauf schließen, daß zum Teil recht erhebliche Schwankungen qualitativer Art und auch in der Größenordnung der emittierten Staube und Abgase vorhanden sein müssen. Durchschnitts- oder Mittelwerte können daher kaum genannt werden. Es liegen jedoch einige quantitative Untersuchungen und Einzelmessungen vor, die einen gewissen Überblick über die mengenmäßige Verstaubung selbst (Immission und ihre Verteilung) geben.

Einen Gesamtüberblick über die möglichen Emissionen in einem gemischten Hüttenwerk gibt die nachstehende Aufstellung (15 (16):

Hüttenkokerei	Teer, Qualm, Kohlen- und Koksasche, Gase
Füllen	Abgase
Garungszeit	Abgase
Ausstoßen des Kokses	Abgase und Staub
Kohlenwertstoff-Betriebe	Schwefel-Wasserstoff H <sub>2</sub> S
Im gesamten Bereich der Kokerei	Geruchsbelästigung
Hochofen-Betrieb	Erzstaub (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Alkalien) und in Ausnahmefällen Hochofengas, das bei Betriebsstörungen kurzzeitig ins Freie ausströmt
Hochofen-Abstich	Bleidämpfe verdampfte Alkalien Schwefeldioxid
Hochofengas	Gichtstaub Zyan-Verbindungen Blei und Zink
Abwasser der Gichtgasreinigung	Zyan, Blei, Zink
Im gesamten Bereich des Hochofens, insbesondere beim Abstich	Geruchsbelästigung
Hochofengicht	Staub und Gas mit 30 % CO
Gasreinigung	Staub, Gas und tox. Abwasser
Schlackenanlage	Staub, geruchsbelästigende Abgase, SO <sub>2</sub>
Masselgießerei	Staub, geruchsbelästigende Abgase, SO <sub>2</sub>
Erzvorbereitung	
Brech- und Siebanlagen	Staub, Silikosegefährdung *)
Erztrocknung	Staub, Silikosegefährdung *)
Sinteranlage	Erzstaub, insbes. freier Quarz*) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Alkalien, Bleioxide, Zinkoxide, Arsen, Fluor, Chloride, SO <sub>2</sub>
Abgaskamin	Staub und Abgase
Kippstelle und Siebung	Staub, Silikosegefährdung *)
Sinterkühlung	Staub, Silikosegefährdung *)

\*) Am Arbeitsplatz durch freien Quarz

Stahlwerke	Eisenoxid, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CaO, MgO, Manganoxid feste und gasförmige Fluorverbindungen (brauner Rauch)
Siemens-Martin-Öfen	Staub und Abgas mit SO <sub>2</sub> brauner Rauch SO <sub>2</sub> -Auswurf bei Ölbeheizung Fluor Silikosegefährdung bei Ofenabbrucharbeiten
Konverterstahlwerk	wie oben
Elektrostahlwerk	wie oben
Walzwerke	brauner Rauch bei Flämmanlagen Abgase aus Wärmöfen meist staubfrei, aber SO <sub>2</sub> -haltig bei Ölbeheizung
Brechanlage für feuerfeste Steine	Staub, Silikosegefährdung
Gießerei-Betriebe	brauner Rauch bei Heißwind-Kupolöfen
Kupolöfen	Staub und Gichtgase
Putzerei	Silikosegefährdung
Kerntrocknung	Geruchsbelästigung
Sandaufbereitung	Staub, Silikosegefährdung
Kesselhaus	Staub, Abgase, SO <sub>2</sub> , Vanadin

Bei sämtlichen dieser Betriebe ist außerdem eine Gefährdung durch Schweißdämpfe bei Schweißarbeiten möglich:

bei Produktionsabteilungen (Zusammenbau bzw. Montage)  
Instandhaltung  
Reparaturen.

Der Staubausswurf in Hüttenwerken liegt bei etwa 1 bis 2 % der Erzeugung.

Spezifische Staubmenge, bezogen auf die Erzeugung (ohne Gasreinigung oder Entstaubung des Betriebes)

	kg/t	in der Entstaubung abgeschieden (%)
Hochofen	20 — 100 <sup>1)</sup>	bis 99,9
Sinteranlage	15 — 25 <sup>2)</sup>	über 98
Thomaskonverter	10 — 25	über 98
Siemens-Martin-Ofen	3 — 10	
Lichtbogenofen	2 — 10	über 98
Heißwind-Kupolofen	5 — 10	z. B. 65 g/t Eisen <sup>3)</sup>

1) bezogen auf Roheisen

2) bezogen auf Sinter. Alle anderen Angaben bezogen auf Rohstahl

3) Reststaubgehalt nach Entstaubung

Nach der vorgenannten Übersicht sind somit zwei große Probleme bei den Hüttenwerks-Emissionen zu betrachten:

## A. Emissionen, die unmittelbar

am Arbeitsplatz (MAK-Werte) oder innerhalb der Werksräume oder Werkshallen belästigend oder gesundheitsschädlich wirken (17):

Gase geruchsbelästigende Abgase

toxische Abgase wie

Kohlenmonoxid CO

Schwefeloxid  $SO_2 + SO_3$

Schwefelwasserstoff  $H_2S$

Fluorverbindungen

nitrose Gase, wie Stickoxide bei Verbrennungsprozessen, z. B. bei Schweißarbeiten

Abgasbestandteile von Diesel- oder Ottomotoren (Werksbahnbetrieb)

Feuerungsabgase

krebserregende Abgase (Bronchialkrebs)

z. B.

aus Schmelzbetrieben, wie Kokereien, Pechkokereien

Braun- und Steinkohlenschwelereien

Gaserzeuger mit Kohlevergasung

kohlegefeuerte Kleinöfen

Lichtbogenöfen, die mit Söderberg-Elektroden arbeiten (bei Erzeugung von Spezial-Ferrolegierungen, Elektrohoheisen u. a.)

Elektroschweißrauche, insbesondere bei Verwendung kalkbasischer Elektroden

Chlorhaltige Abgase

Zyanwasserstoff, insbes. in Hochofenbetrieben

Hochofen-Gichtgas (bis 30 % CO)

Kupolofen-Gichtgase

Konvertergase aus Blasstahlwerken (bis 70 % CO)

Teflon (eine Fluorverbindung): Verarbeitung in Meßgeräten

Staub Zinkstaub sowie Zinkdämpfe und Zinkoxidnebel

Bleistaub sowie Bleidämpfe und Bleirauch

Arsenstaub

Beryllium und seine Verbindungen

Flußspat

Aschen

Kalk, insbesondere Branntkalkstaub

Zementstaub

Fluorverbindungen

Manganverbindungen

Schlacken aus Schmelzöfen, insbesondere Thomasschlacke

freie Kieselsäure (Silikosegefährdung)

aus ff. Steinen, Erzen, Sinterrohstoffen, Hochofen-Gichtstaub, beim Sandstrahlen, Schleifen, Formen und Putzen

Vanadin-Stäube und Dämpfe aus Ölf Feuerungen, insbesondere aus Kesselfeuerungen

Spritzlackieren (toxische Farbnebel)

Vergleiche hierzu die maßgebenden MAK-Werte für gesundheitsschädliche Stoffe (17).

B. Emissionen bzw. Immissionen, die auf die nähere Umgebung der Hüttenwerke belästigend oder gesundheitsschädlich wirken.

Gase: Die meisten der obengenannten Gase, mit Ausnahme der nur am Arbeitsplatz unmittelbar einwirkenden gasförmigen Verbindungen, wie Schweißrauch, Gießdämpfe, Dämpfe aus Söderberg-Elektroden, Teflon-Dämpfe.

Staub: Die meisten der obengenannten Staubarten, mit Ausnahme der nur am Arbeitsplatz unmittelbar einwirkenden Staube.

#### Forschungsvorhaben der Hohen Behörde der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl, Luxemburg (Montanunion)

Die Verfasser des Vertrages über die Gründung der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl (EGKS) haben den Wert der Förderung des wissenschaftlichen Fortschrittes für den Schutz der Gesundheit und die Sicherheit der Arbeitskräfte im Bergbau und in der Eisen- und Stahlindustrie erkannt. Nach Art. 55 hat die Hohe Behörde in Luxemburg als Exekutive der Gemeinschaft Forschungen auf diesem Gebiet anzuregen und zu begünstigen sowie geeignete Kontakte zwischen den bestehenden Instituten herzustellen. Die Hohe Behörde hatte es angesichts dieser Aufgabe für nützlich erachtet, Forschungen im Rahmen klar umrissener und finanziell gesicherter Programme zu fördern.

Im Bereich der Eisen- und Stahlindustrie ist die Verunreinigung der Luft wegen der gesundheitlichen Beeinträchtigung und Belästigung am Arbeitsplatz oder in der Umgebung des Emissionsortes durch Einwirkung von Abgasen, Rauchen, Dämpfen und Staub zu einem besonders kritischen Problem für die Arbeiter im Betrieb, aber auch für die Bevölkerung in der Umgebung der Hüttenwerke herangewachsen und in den Blickpunkt der Öffentlichkeit gerückt. Staub- und Gasemissionen wurden sichtbar Anlaß zu einem Kampf, der sich gegen unzumutbare oder gesundheitsschädliche Luftverunreinigungen wendet. Damit sind sowohl die Fragen der Staub- und Gasmessung wie die praktischen Fragen der Silikosegefährdung am Arbeitsplatz als auch der gesundheitsgefährdenden oder überaus belästigenden metallurgischen Dämpfe und Abgase, insbesondere durch den braunen Rauch bei den mit Sauerstoff betriebenen Stahlwerks-Schmelzöfen, in den Konverter-Blasstahlwerken und in den Sauerstoff-Flämanlagen der Walzwerke zu einem akuten und überaus dringlichen Anliegen geworden.

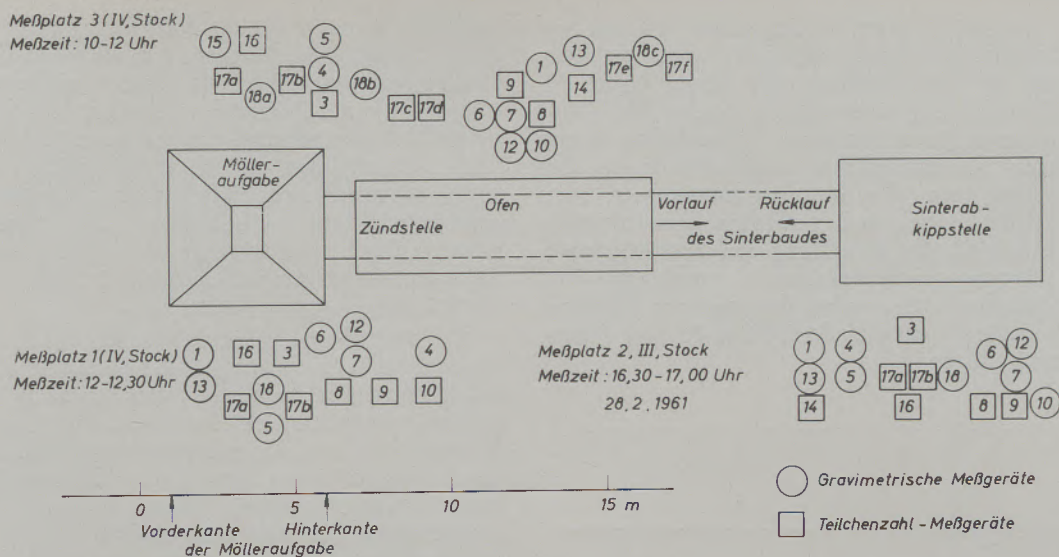


Abb. 6

Aufstellung der Staubmeßgeräte längs des Sinterbaudes

Das Ziel der Staub- und Abgasbekämpfung in der Eisen- und Stahlindustrie stellt sich unter dem dreifachen Ausblick eines sozialen, technischen und wirtschaftlichen Problems dar. Was die an erster Stelle stehende soziale Seite angeht, so ist hier nicht nur an die gefürchtete Silikosegefahr zu denken, der in der Stahlindustrie glücklicherweise nur wenige Arbeiter ausgesetzt sind, sondern tatsächlich an den Begriff der Luftverunreinigung schlechthin. Insbesondere die durch den braunen Stahlwerksrauch verstärkte Dunstglocke über den Industriegebieten kann nicht allein durch unmittelbare Einwirkung der in ihr enthaltenen Stäube und Gase, sondern auch mittelbar durch Behinderung der Sonneneinstrahlung zu ernstesten Schäden führen.

Bezüglich der technischen Seite sei vor allem das Problem einer einwandfreien Entstaubung der braunen Konverterrauche hervorgehoben.

Begreiflicherweise erfordern die Anlagen zur Kühlung und Entstaubung dieser Gase viel Platz. Ihre Unterbringung in älteren, meist beengten Hüttenwerken ist ein technisches Problem für sich.

Was die wirtschaftliche Seite der Forderung nach Reinhaltung der Luft betrifft, so steht fest, daß der finanzielle Aufwand für die betreffenden Anlagen zum Auffangen, Kühlen und Entstauben der Hüttenwerksabgase, insbesondere des „braunen Rauches“, außerordentlich hoch ist. Die Bedeutung dieses Problems ist derart, daß es sogar ein unstreitiges politisches Interesse erlangen konnte.

In dem großen Kreis der unterstützten Vorhaben hielt man es für unerlässlich, auch Grundlagenforschungen über Staubmessungen aufzunehmen, weil in den einzelnen Ländern so verschiedenartige Meßverfahren angewendet werden, daß es praktisch unmöglich, jedenfalls aber schwierig ist, Versuchsergebnisse zu vergleichen. Dementsprechend

wurde für die Jahre 1961/64 ein Antrag auf finanzielle Beihilfe für eine Gemeinschaftsforschung zur Harmonisierung der Staubmeßverfahren eingereicht.

An den Messungen beteiligten sich 8 Institute aus der Bundesrepublik (u. a. Energie- und Betriebswirtschaftsstelle (Wärmestelle Düsseldorf) des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute), ferner aus Frankreich, Italien, den Niederlanden und Österreich, wobei 20 verschiedene Staubmeßgeräte untersucht wurden. Die Messungen wurden an 2 Sinteranlagen (Niederrheinische Hütte in Duisburg und Koninkl. Hoogovens in Staalabrieken NV in IJmuiden), Abb. 6, und in einer großen Staubkugel von 18 m  $\phi$  des „Institut National de Recherche Chimique Appliquée“ in Le Bouchet bei Paris durchgeführt. In die Staubkugel wurde Quarzstaub genau dosiert (250 g) in feinsten Verteilung eingeblasen, wobei nach etwa 2 Stunden eine

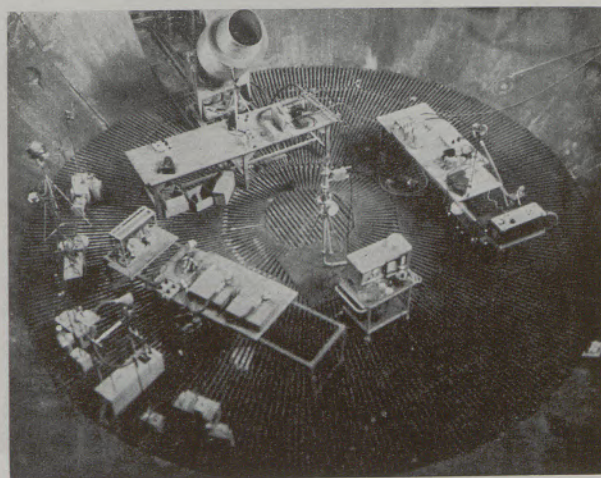


Abb. 7

Messungen in der Staubkugel (18 m  $\phi$ ) der IRCHA.

praktisch konstante Staubkonzentration mit nur geringer Aussedimentierung vorhanden war, als Voraussetzung für den innerhalb der Kugel (Abb. 7), durchgeführten Meßgerätevergleich. Nach Abb. 8 sind die eingesetzten gravimetrischen Meßverfahren streng vergleichbar. Sie ermöglichen somit gerade in der Betriebspraxis, wo die Staubkonzentrationen stets großen örtlichen und auch zeitlichen Schwankungen unterworfen sind, die Ermittlung und Bestimmung in jeder Beziehung repräsentativer Verstaubungs- und Emissionsdurchschnitte, wobei das von der „Wärme-stelle Düsseldorf“ entwickelte Meßgerät (18) besonders günstig liegt.

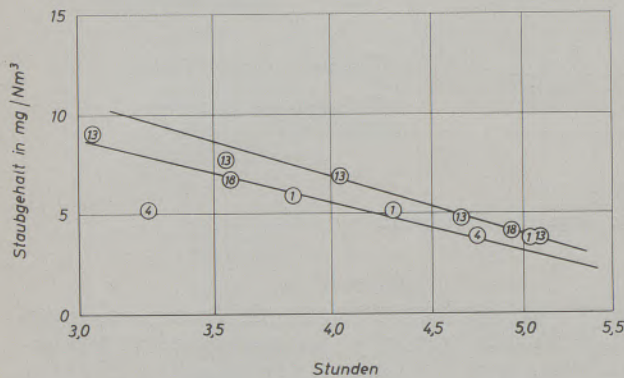


Abb. 8

Ergebnis der Vergleichsmessungen mit gravimetrischen Staubmeßgeräten

Im Gegensatz dazu sind die zahlenmäßigen Angaben der Teilchenzahl eindeutig nicht vergleichbar (Abb. 9). Sie ergeben ein sehr unregelmäßiges Bild. Die Meßwerte weichen für die verschiedenen Meßverfahren sehr stark voneinander ab (100 bis 7000 Teilchen/cm<sup>3</sup> an der gleichen Meßstelle), bedingt vor allem durch verschiedene Auswerte- und Zählverfahren. Es wurde daher ein zweites Forschungsvorhaben durchgeführt, das sich besonders auf einen Vergleich der Auswerteverfahren selbst sowie mehrtägigen Austausch der Institutsforscher untereinander erstreckte.

Ein weiteres Forschungsvorhaben befaßt sich mit der Weiterentwicklung eines neuartigen Staubmeßgerätes „Konitest“ (Abb. 10), das auch bei diesen Vergleichsmessungen eingesetzt wurde. Die auf kontaktelektrischer Basis arbeitende Staubgehaltsmeßanlage ermöglicht die kontinuierlich registrierende Messung von Absolutwerten des Staubgehaltes in industriellen Abgasen und in staubhaltiger Luft. Je nach den Eigenschaften des zu messenden Staubes und der gewählten Verstärkung der Einrichtung sind entsprechende Meßbereiche zu wählen (19) (20) (21) (22).

Die in dreijähriger Forschungsarbeit erzielten Ergebnisse rechtfertigen den Entschluß des Ausschusses „Grundlagenforschung“ bei der Hohen Behörde zur Fortführung dieser Versuche. Zur Erprobung der überaus hohen Empfindlichkeit wurde das Gerät (links oben) im September 1964 auf der Wetterwarte der Zugspitze (2963 m) aufgestellt (Abb. 11), wobei

Staubgehalte unter 0,1 mg/Nm<sup>3</sup> Luft gemessen wurde. Abb. 12 zeigt eine Eichkurve für Hochofen-Gichtstaub sowie Eisenoxid, Abb. 13 die Staubentwicklung während einer LD-Schmelze (brauner Rauch). Orientierende Untersuchungen in keramischen Betrieben ergaben an den Arbeitsplätzen vor zwei verschiedenen Pressen über mehrere Stunden, daß die Staubentwicklung erheblichen und kurzzeitigen Schwankungen unterworfen ist. Die Staubgehalte lagen im Mittel am Arbeitsplatz 1 bei 5, am Meßplatz 2 bei 15 mg/m<sup>3</sup> Luft (21).

Mit besonderem Vorrang wurden durch die EGKS mehrere Forschungsvorhaben zur Bekämpfung des braunen Rauches durchgeführt, insbesondere bei bodenblasenden Konvertern. Als mit der Sauerstoffanreicherung des Konverterwindes auch in den Thomasstahlwerken brauner Rauch emittiert wurde, entstand eines der schwierigsten Entstaubungsprobleme in der Eisen- und Stahlindustrie. Zahlreiche Forscher, wie L. v. Bogdandy (23), H. Kosmider (24), R. Meldau (25) u. a. (26) stellten beim Thomaskonverterstaub einen auffallend hohen Anteil allerfeinsten Teilchen mit einer Korngröße von 30 bis 80 Millimikron (millionstel mm), d. h. kleiner als Teilchen im Tabakrauch, fest. Abb. 14 zeigt die Körnungskennlinie braunen Rauches der verschiedenen Blasverfahren (26).

Dagegen unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung des Rohgasstaubes beim Thomaskonverter kaum von der des Sauerstoffaufblas-Konverters. Übrigens sind der viel feinere Thomaskonverterstaub, wie auch die verschieden hohen Anteile der sehr feinkörnigen Oxidstufen FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (braun bis rotbraun) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwarz bzw. schwarz-braun) die Ursache der unterschiedlichen Färbung der Abgasfahne (Abbildung 15). Insbesondere bei der Naßentstaubung der Thomaskonverterabgase ergeben sich infolge der schwierigen Benetzung dieser Staubteilchen große Schwierigkeiten (Abb. 16): Während bei der Hochofengas-Reinigung ein Druckverlust im Venturiwäscher von etwa 1000 mm WS eine Abscheidung auf Reststaubgehalte von etwa 10 mg/Nm<sup>3</sup> ermöglicht, reicht der gleiche Druckverlust beim Sauerstoffaufblaskonverter gerade aus, um den braunen Rauch auf die gesetzlich vorgeschriebenen 150 mg/Nm<sup>3</sup> zu entfärben, während beim Thomaskonverter bei dem gleichen Druckverlust mit 300 mg/Nm<sup>3</sup> noch keine Entfärbung des braunen Rauches eintritt, also die gesetzliche Auflage nicht erfüllt wird (26).

Angesichts dieser großen Schwierigkeiten wurde daher mit finanzieller Unterstützung der Windfrischgemeinschaft der deutschen Thomasstahlwerke und der EGKS im Jahre 1958 ein Trockenelektrofilter nach dem Vorbild der in jeder Beziehung bewährten Anlage im LD-Blasstahlwerk Donawitz, im Mannesmann-Hüttenwerk Huckingen mit Abhitze-kessel, Ruth's-Speicher und nachgeschaltetem Überhitzer errichtet (27). Der anfallende Staub wird hier in einer Pelletisieranlage in Pellets umgeformt.

Die Gewährleistung der Entstaubungsanlage von 100 mg/Nm<sup>3</sup> wurde voll erfüllt. Ein zur Beurteilung der Ergebnisse dieser mehrjährigen Forschung eingesetzter Sachverständigen-Ausschuß wies darauf hin, daß das



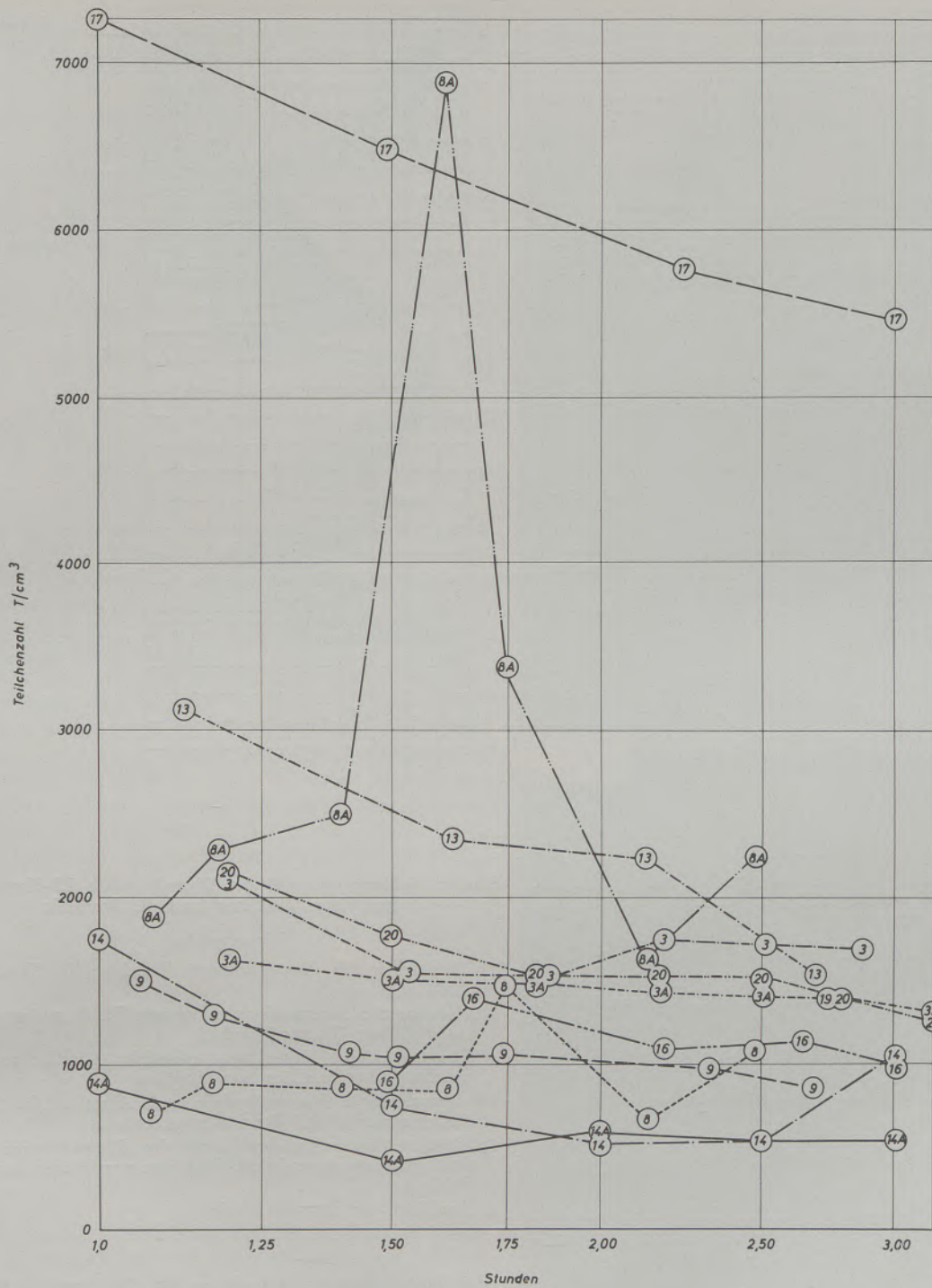


Abb. 9  
Teilchenzahlmessungen in der Staubkugel

Problem der Beseitigung des braunen Rauchs technisch zwar einwandfrei gelöst ist, jedoch ist der Platzbedarf der Anlage so groß, daß bei den alten Thomasstahlwerken, insbesondere an der Ruhr und Saar, die erforderliche große Grundfläche meist nicht gegeben ist. Die Übertragung des Huckinger Modells — die Gesamtkosten dieser Anlage betragen 4,5 Mill.

DM — auf andere bodenblasende Konverter stößt somit auf grundsätzliche Schwierigkeiten (27). Interessant ist in diesem Zusammenhang die Bemerkung aus dem Generalbericht von Dr. E. A. J. Mahler, Deputy Chief Alkali Inspector, Ministry of Housing and Local Government, Whitehall, London, auf der Europäischen Konferenz des Europarates in Straßburg

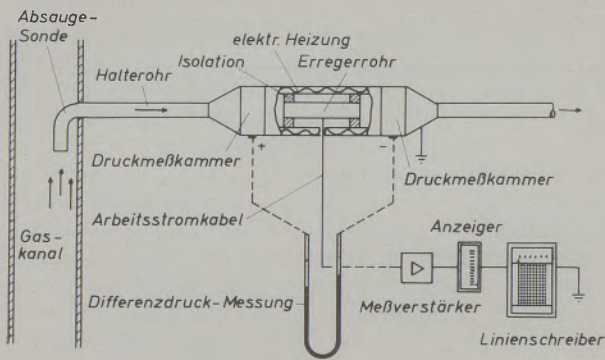


Abb. 10

Elektrostatistische Staubgehaltsmeßanlage KONITEST

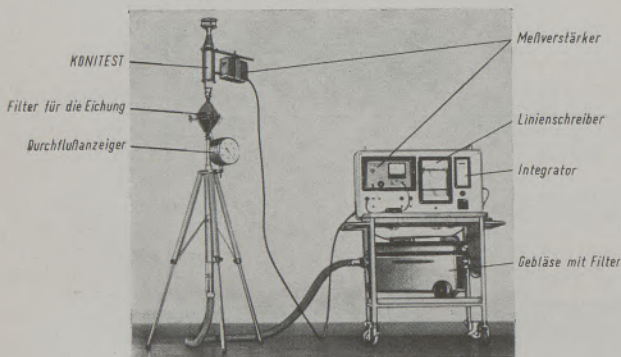


Abb. 11

Einsatz des Konitest zur Überwachung der Staubemission und des Staubgehaltes in der Luft

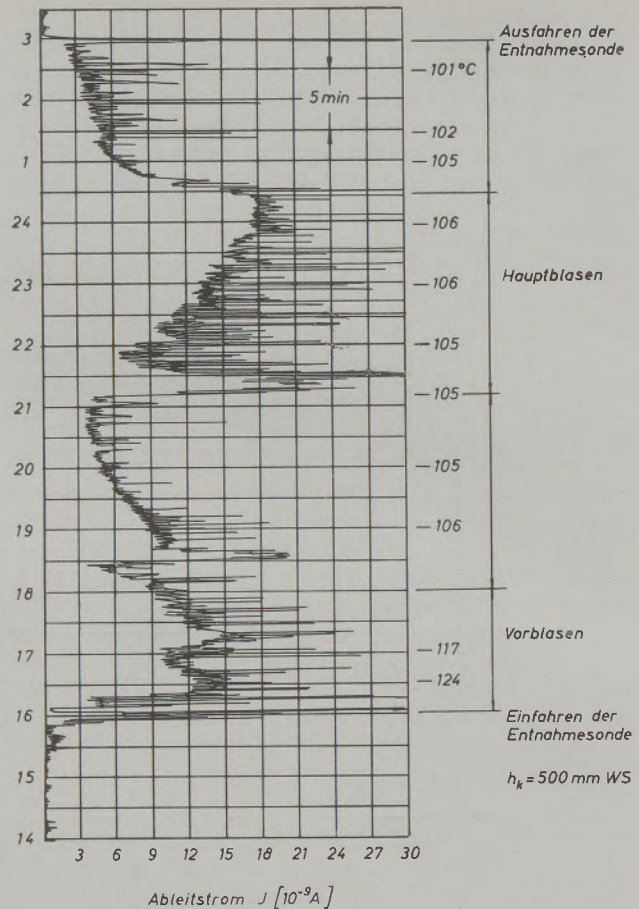


Abb. 13

Staubentwicklung während der Schmelze eines LD-Konverters hinter einem Naßfilter (nach R. Prochazka)

Versuchsablauf

- 1) Unmittelbar vor dem Vorblasen: Einfahren der Entnahmesonde
- 2) „Vorblasen“: Sauerstoffzufuhr, brauner Rauch strömt durch das Naßfilter (Venturi-Wäscher)
- 3) Zwischenperiode: Keine Sauerstoffzufuhr, Abschlacken, metallurgische Zuschläge zum Stahlbad
- 4) „Hauptblasen“: Sauerstoffzufuhr, nach Abstellen des Sauerstoffes steiler Abfall der Staubkonzentration
- 5) Konverterabgase streichen durch das Filter; Brenner des Abhitzekeßels eingeschaltet, Entnahme von Proben aus dem Stahlbad
- 6) Ausfahren der Entnahmesonde

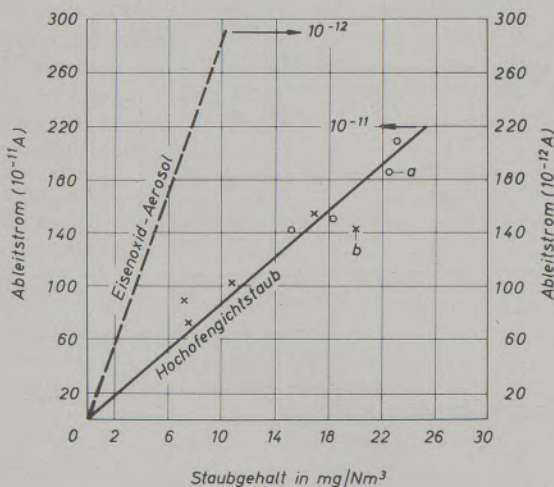


Abb. 12

Konitest-Eichung in dem französischen Hüttenwerk Knutange (Meßstelle: Gichtgasleitung hinter einem Naßelektrofilter) sowie Eichung für Eisenoxid (brauner Rauch nach R. Prochazka)

- a) Messungen im Dezember 1964.
- b) Messungen im November 1964

über Reinhaltung der Luft am 27. Juni 1964, die in Übersetzung lautet:

„Wegen des bei diesem Verfahren sehr hohen Auswurfs von metallischer Schmelze und Schlacke und der Schwierigkeiten durch die enorme Abgasmenge sehr hoher Temperatur, stellt das Thomasverfahren das schwierigste Problem der Reinhaltung der Luft dar, das von der Eisen- und Stahlindustrie gelöst werden muß.“

Auf einer Sitzung des Unterausschusses Thomasstahlbetrieb des VDEh am 14. Jänner 1964 in Düsseldorf (26) wurde dabei über neue technische Möglichkeiten diskutiert, wobei im Vordergrund der Aus-

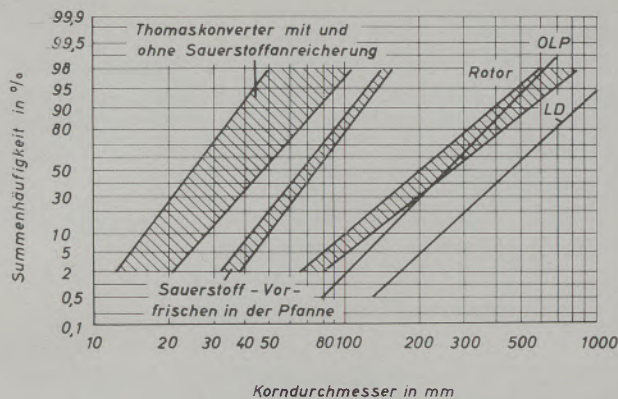


Abb. 14

Körnungskennlinien des Eisenkondensats verschiedener Blasstahlverfahren (nach L. von Bogdandy)

sprache grundsätzlich die Verringerung des Platzbedarfs stand. Baulich und wirtschaftlich ausschlaggebend ist die Wahl des Kühlaggregates für die gerade beim Thomaskonverter wegen des hohen Stickstoffballastes riesige Abgasmenge, die beim 30-t-Konverter fast 800.000 m<sup>3</sup>/h erreichen kann. Je nach der Dampfwirtschaft des betreffenden Hüttenwerkes stehen für die Abgaskühlung von etwa 1800 auf 500 °C Abhitzekeessel, Wärmespeicher mit feuerfestem Gitterwerk, doppelwandige Kühlkamine für Niederdruckdampf und andere Systeme zur Verfügung. Der Kühlkamin entspricht den in den Thomas-Stahlwerken Völklingen und DHHU, Werk Dortmund (28) (29) vor mehreren Jahren zur Grobentstaubung der Thomaskonverter eingesetzten BAMAG-Kaminen (Abb. 17). Ähnliche Bauarten sind bekannt von Dofasco/USA, Waagner-Biro und Maschinenfabrik Esslingen (26).

Auf Grund langjähriger Beobachtung, Betriebserfahrungen und Überlegungen am Trockenelektrofilter im Blasstahlwerk Donawitz sowie am Thomaskonverter in Huckingen wurden auf der genannten Sitzung mehrere Anordnungen gleicher Bauart unter Einsatz von Trocken- oder Naßelektrofiltern oder auch Hochleistungs-Venturiwäschern, denen jeweils wassergekühlte Doppelkamine vorgeschaltet sind, diskutiert (26):

Abb. 18 zeigt den Einbau der Entstaubung in einem alten Thomasstahlwerk mit vier 25-t-Konvertern, von denen jeweils nur einer bläst. Jeder Konverter ist mit Doppelmantel-Kühlkamin ausgerüstet mit gemeinsamer Rohgasleitung für alle 4 Konverter, die zu einem Trockenelektrofilter für rund 100.000 Nm<sup>3</sup> Stundenleistung führt. Die von der Lieferfirma genannte und lebhaft erörterte Gesamtinvestition einschließlich der vier Kühlkamine beträgt bei Einsatz von Trockenelektrofiltern, Naßelektrofiltern oder Hochleistungswäschern einschließlich Wasserklär- und Kühlanlagen etwa 4,5 Mill. DM. Nicht einbegriffen sind hierin die Kosten für werkeigene Leistungen, wie Änderungen bzw. Umbauten alter Stahlwerkshallen, die je nach den Werksverhältnissen ein Vielfaches der genannten Investitions-

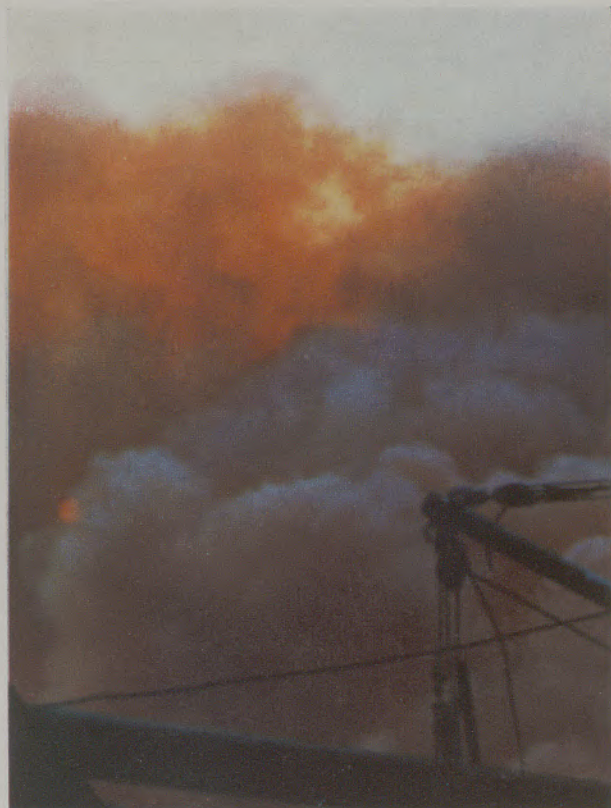


Abb. 15

Brauner Rauch

LD-AC-Konverter (oben)  
Thomas-Konverter (unten)

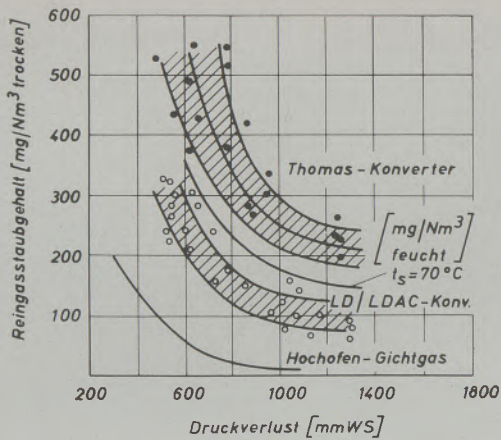


Abb. 16

Hochleistungswäscher im Stahlwerk (nach Untersuchungen der LURGI)

kosten ausmachen können, abgesehen von dem Produktionsausfall während der Umbauzeit, die von einem westfälischen Thomasstahlwerk allein mit 28 Mill. DM angegeben wurde.

In Abb. 19 ist eine Einbau-Anordnung für Naβelektrofilter in einem Thomasstahlwerk mit drei großen 80-t-Konvertern wiedergegeben. Die Gesamt-Abgasmenge bei abwechselndem Blasen (1 Konverter in Zustellung) beträgt  $355.000 \text{ m}^3/\text{h}$ . Rechts im Bild die 3 Konverter mit ihrem Kühlkamin, nach

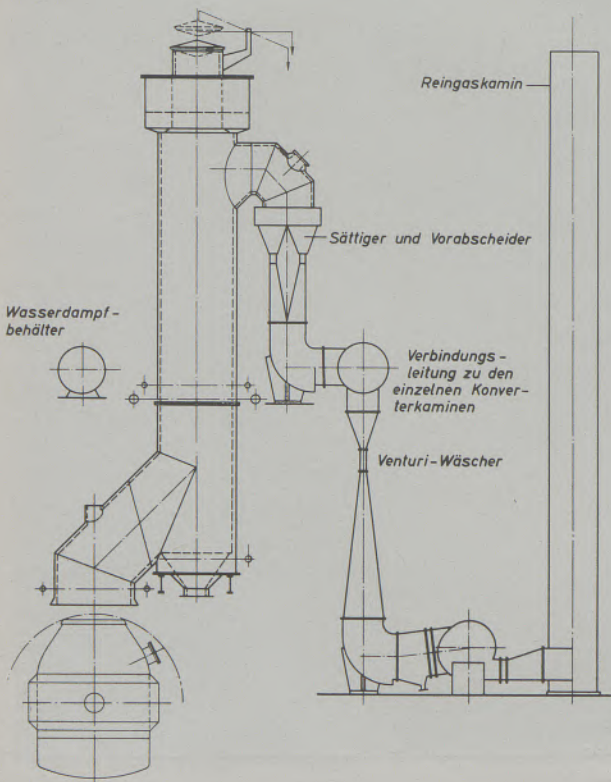


Abb. 17

Wassergekühlter Converterkamin (Bauart Pintsch-Bamag) mit Naβwäscher

links anschließend die Naβreinigung, in die die Gase mit etwa 200 bis  $350^\circ\text{C}$  eintreten.

Als Sättiger und Vorreiniger sind Venturiwäscher geringsten Druckverlustes vorgeschaltet, darunter liegt das Naβelektrofilter. Die Gesamtinvestitionen — jeweils auch hier ohne werkseigene Leistungen, Veränderungen und Umbauten — liegen

- für das Naβelektrofilter bei etwa 8,3 Mill. DM
- für Hochleistungs-Venturiwäscher bei etwa 7,5 „ „
- für Einsatz eines Trocken-Elektrofilters bei etwa 7,8 „ „

Bei den Naβwäschern sind die Kosten einschließlich Wasserklär- und Kühlanlage angegeben (26).

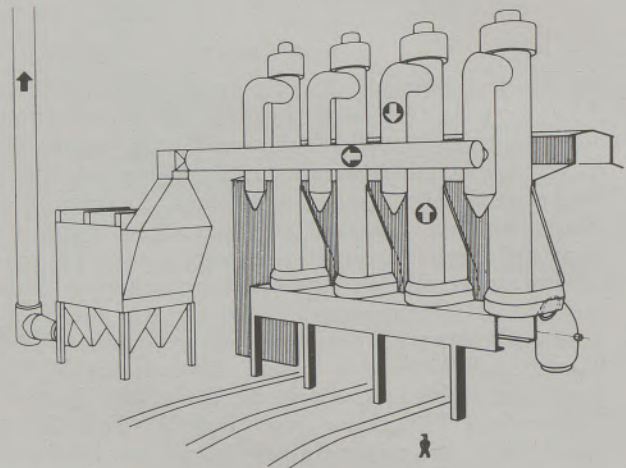


Abb. 18

Trockenelektrofilter im Thomas-Stahlwerk 4x25 t-Konverter (Bauvorschlag LURGI)

Die Gesamtbetriebskosten wurden auf der genannten Sitzung wie folgt angegeben, wobei unter Berücksichtigung der zum Teil schon sehr alten Thomasstahlwerke und auf Grund der lebhaften Aussprache ein Kapitaldienst von 20% zugrunde gelegt wurde (26):

Thomasstahlwerk mit vier 25-t-Konvertern

Trockenelektrofilter	2,36 DM/t Rohstahl
Naβelektrofilter	2,56 „ „
Hochleistungs-Venturiwäscher	3,15 „ „

Thomasstahlwerk mit drei 80-t-Konvertern

Trockenelektrofilter	1,52 DM/t Rohstahl
Naβelektrofilter	1,70 „ „
Hochleistungs-Venturiwäscher	2,41 „ „

Unter Hinweis auf Abb. 16 muß aber betont werden, daß mit Hochleistungs-Venturiwäschern bei Thomaskonvertern nach den bisherigen Erfahrungen nur eine Entstaubung auf etwa  $250 \text{ mg/Nm}^3$  möglich

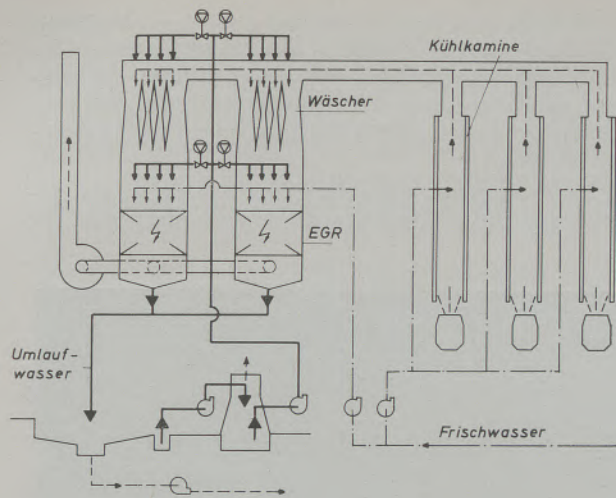


Abb. 19

Wasserschema — Nahelektrofilter,  
Thomas-Stahlwerk, 3x80-t-Konverter (Bauvorschlag LURGI)

ist, wenn man bei einem wirtschaftlich noch vertretbaren Druckverlust bleiben will. Dieser Reinheitsgrad würde aber der gesetzlichen Auflage von  $150 \text{ mg/Nm}^3$  keineswegs genügen.

Nach einer Erhebung durch die Wirtschaftsvereinigung Eisen- und Stahlindustrie in Düsseldorf (13) (14) ergeben sich Gesamtinvestitionskosten von 200 bis 250 Mill. DM allein für die Entstaubung der in Nordrhein-Westfalen noch vorhandenen Thomaskonverter bis Ende 1967, bei reinen Investitionskosten je Konverter in Höhe von 3 bis 3,5 Mill. DM. Die dadurch entstehenden Mehrkosten von 3.— bis 5.— DM/t Rohstahl einschließlich werkseigener Leistungen für Umbauten usw. sind ein Betrag, der im internationalen Wettbewerb mit dem nicht entstaubten ausländischen Thomasstahlwerken deutlich fühlbar wird.

Auf der schon genannten Thomasausschuß-Sitzung im Jänner 1964 wurde weiter über den Versuch einer neuartigen Lösung dieses Problems im Thomasstahlwerk Duisburg-Ruhrort der Phoenix-Rheinrohr AG. an einem 70-t-Konverter berichtet, ebenfalls ein mit finanzieller Beihilfe der Hohen Behörde durchgeführ-

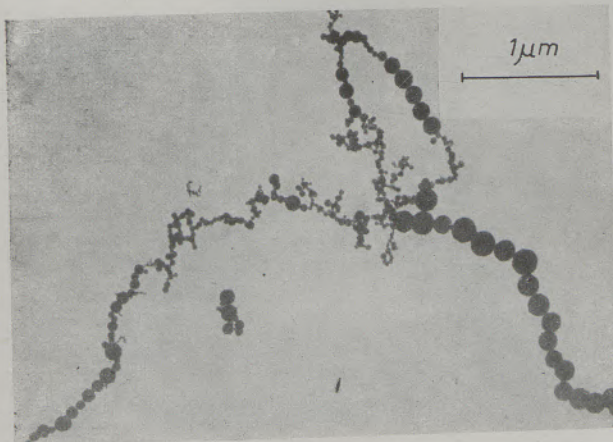


Abb. 20  
Kettenbildung im braunen Rauch (Thomas-Konverter)

tes mehrjähriges Forschungsvorhaben, dem umfangreiche Laboratoriumsversuche im Staubforschungsinstitut der gewerblichen Berufsgenossenschaften in Bonn vorausgingen (30). Der braune Rauch wird in einem neuartigen elektro-statischen Filter bei wesentlich niedrigerer Spannung (20 bis 30 kV) als beim üblichen Elektrofilter, aber bei höherer Strömungsgeschwindigkeit im Filter entstaubt. Die Verweilzeit im Filter beträgt nur 1,5 bis 3 s. Dadurch wird der Platzbedarf der Entstaubungsanlage wesentlich kleiner. Außerdem kann bei Gastemperaturen bis  $450^\circ\text{C}$  bei optimaler spezifischer Staubleitfähigkeit im Filter gearbeitet werden. Die Staubteilchen werden agglomeriert (Abb. 20), und dadurch ausgeschieden (30) (31) (32).

Abb. 21 zeigt die aus gestanzten Blechen oder aus Drahtnetzen bestehenden Elektroden, bei denen ein enger Abstand, etwa 30 mm von Netz zu Netz, eingehalten werden muß. Es tritt hierbei keine Korona-

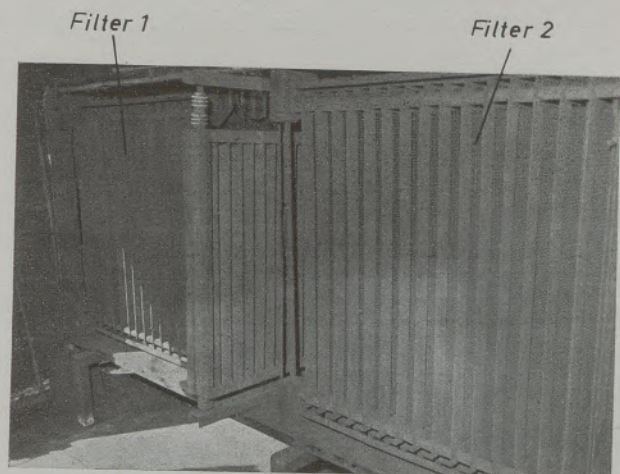


Abb. 21  
Elektrostatisches Filter (Bauart Phoenix-Rheinrohr)

Sprühentladung, also auch keine Funkenbildung wie beim üblichen Elektrofilter auf. Im Jänner 1964 ist die erste, nach dem elektro-statischen Prinzip arbeitende Anlage der Bauart Lurgi für eine Leistung von  $25.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  im Thomasstahlwerk Ruhrort, sowie im Februar 1964 eine gleich große Anlage französischer Bauart CEKA nach dem gleichen Prinzip, ebenfalls in Ruhrort, für diese Forschung in Betrieb genommen worden.

Im Gegensatz hierzu ist die Entstaubung der neuen Sauerstoffaufblas-Stahlwerke mit Trockenelektrofiltern oder Venturiwäschern heute ein technisch und auch baulich seit Jahren gelöstes Problem. Bisher arbeiten in der Welt

- |   |             |
|---|-------------|
| mit Naßwäschern   | 69 Anlagen, |
| 28 mit Pease-Anthony-Venturiwäschern, u. a. Bochumer Verein und August Thyssen-Hütte, |             |
| 25 mit Wagner-Biro-Kleinst-Venturis, u. a. VÖEST/Linz und Witten,                     |             |
| 15 sonstige, wie Bischoff-Dralldüsen- bzw. Ring-spaltwascher (Hörde, Peine),          |             |

1 mit Ventil-SOLIVORE (Dünkirchen),  
mit Elektrofiltern 31 Anlagen,  
(u. a. Donawitz).

Die Hohe Behörde hat trotzdem 4 großen Forschungsvorhaben auf diesem Sektor zugestimmt, davon 2 Forschungen über Absaugung und Entstaubung des braunen Rauchs und 1 Forschungsvorhaben über eine Gasverwertung nach der Gasreinigung, um neue Erkenntnisse zu verwirklichen, die zu einem wirtschaftlicheren Betrieb mit niedrigeren Betriebskosten führen könnten.

Abgeschlossen wurde im Jahre 1962 das erste von 4 Forschungsprojekten im französischen Blasstahlwerk Pompey. Hier wurde erstmals hinter einem 20-t-LD-Konverter ein Tuchfilter für 75.000 m<sup>3</sup>/h zur Erprobung eingesetzt (Abb. 22). An Stelle des bisher üblichen Abhitzekessels wurde hier zur Kühlung der Konvertergase von 850 auf 200 °C ein Cowperähnlicher Wärmespeicher mit einem Gitterwerk aus Silika-Tonerde-Steinen vor das Tuchfilter aus Poly-

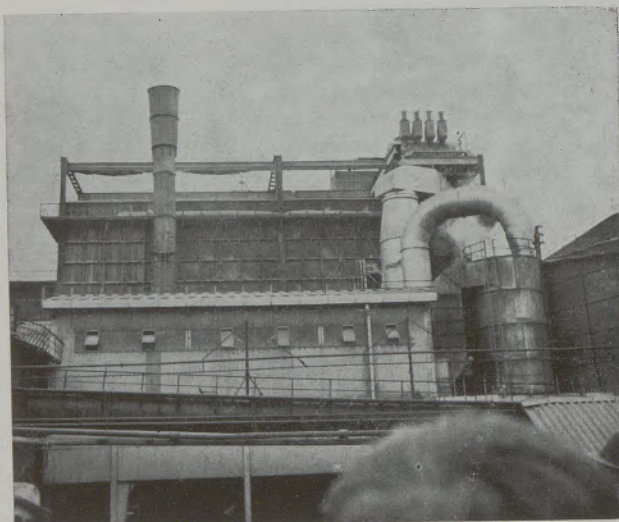


Abb. 22

Gaskühl- und Sackfilteranlage hinter LD-Konverter (Bauart Prat-Daniel)

esterfaser geschaltet. Die Investitionskosten für Kühl- und Entstaubungsanlage liegen bei etwa 45.000.— DM/t Konverterfassung. Zusätzliche Ersatzkosten in Höhe von etwa 26.000 DM (12 % der Filteranlagekosten) für die Filterschläuche treten etwa alle drei Jahre auf (33).

Gas-Rückgewinnungsverfahren

Das Idealziel wäre es, aus dem Konverter reines Kohlenoxid abzusaugen, um es unverbrannt, abgekühlt und gereinigt als Brennstoff verwerten zu können. Eine reine CO-Absaugung ist allerdings unmöglich, da am Anfang des Prozesses im Konverter nur wenig CO vorhanden und auch später, besonders zu Blasende, ein nicht unbeachtlicher CO<sub>2</sub>-Anteil durch Falschluffverbrennung beigemischt ist.

Bei Gasrückgewinnung ohne Verbrennung kann eine wesentlich kleinere Entstaubungsanlage als bei Abhitzekesselanlagen mit unmittelbarer Verbrennung der Gase hinter dem Konverter durch Falschluff vorgesehen werden, denn die Gasmengen sind wesentlich kleiner.

Die Hauptprobleme und Schwierigkeiten einer Gasrückgewinnungsanlage sind die

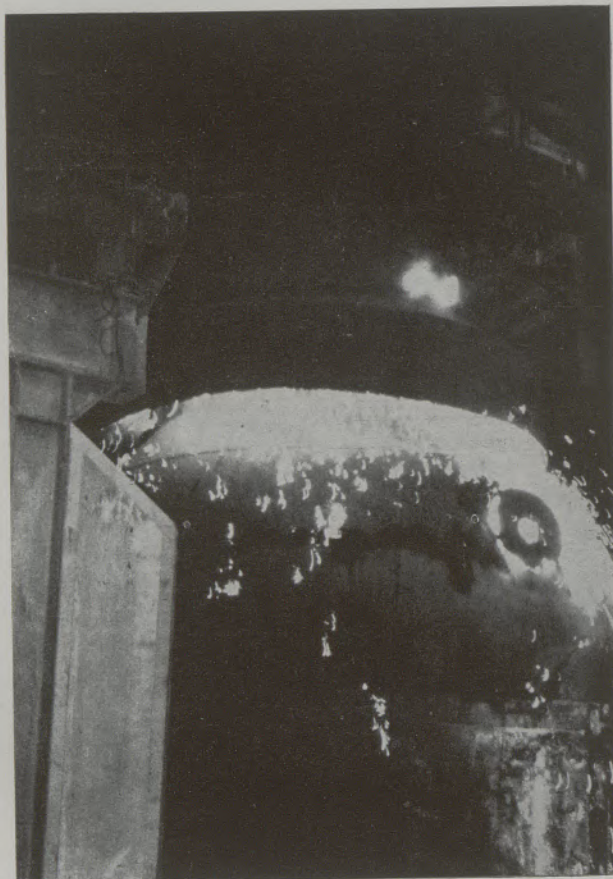


Abb. 23a

Gasauffanghaube am 140-t-Konverter im Blasstahlwerk Dünkirchen

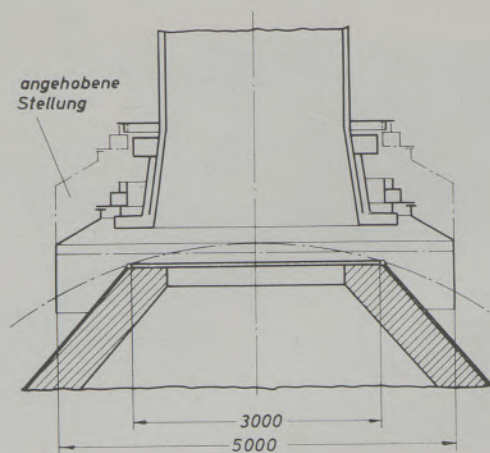


Abb. 23b

Gasauffanghaube im Blasstahlwerk Dünkirchen/USINOR

Verhinderung von Falschlufteintritt, die Explosionsgefahr, die den Einsatz von Elektrofiltern ausschließt und die Vergiftungsgefahr durch Kohlenoxid.

Wegen des großen Risikos bei der Errichtung und Inbetriebnahme einer solchen Erstanlage, die mit CO-Gehalten von 0 % bei Blasbeginn und bis max. 70 % am Blasende im braunen Rauch arbeitet, erhielten das neue französische Hüttenwerk der USINOR in D ü n k i r c h e n (34), das Anfang 1963 seinen Blasbetrieb mit drei 140-t-Konvertern (OLP) aufnahm sowie das Werk Hörde der DHHU (35), das im Juni 1963 in Betrieb kam, Risiko-Kredite und Forschungsbeihilfe von der EGKS.

In beiden Stahlwerken, wie übrigens auch im Blasstahlwerk Peine der Ilseder Hütte (36), wird das Konvertergas zum Teil weitgehend verbrennungslos mit CO-Gehalten bis 60 % in einer wassergekühlten Absaugehaube aufgefangen (Abb. 23). Die ursprüngliche Bauart des CAFL (Comp. des Ateliers et Forges de la Loire), St. Etienne (Abb. 23a und Abb. 23b) in D ü n k i r c h e n, bei der eine verschiebbare Manschette auf dem Konverter aufliegt und die Abdichtung gegen Falschluff durch einen Wasserdampfschleier, der aber die Sicht weitgehend behinderte, erreicht werden sollte, wurde zugunsten eines Vorschlages der IRSID verlassen. Das Eintreten von Falschluff und Auswülfungen von braunem Rauch werden heute durch eine vertikal bewegliche, in Zukunft wassergekühlte, z. Zt. noch mit ff. Steinen ausgemauerte Stahlblechschürze bei vollautomatischer Druckregelung oberhalb der Konvertermündung weitgehend verhindert. Abb. 24 zeigt ein Schema der Absaugung mit Haube und den maßgebenden wichtigen Druckmeßstellen, mit

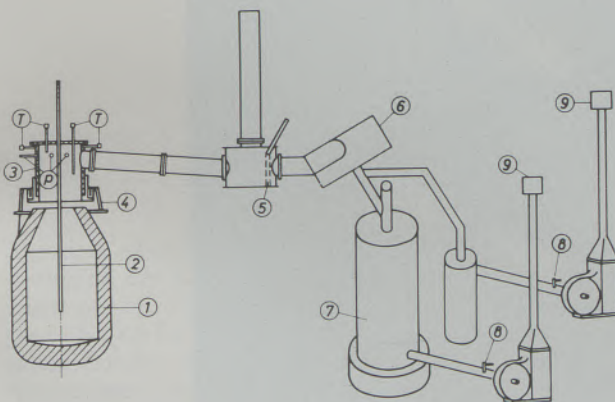


Abb. 24

Konvertergas-Absaugung und Entstaubung in D ü n k i r c h e n (Bauart CAFL)

- 1 Konverter
- 2 Sauerstoff-Lanze
- 3 Wassergekühlte Haube
- 4 Manschette
- 5 Drosselklappe
- 6 Kühler
- 7 Solivore-Venturiwäscher
- 8 Regel-Drosselklappen
- 9 Fackel
- p Druck-Meßstelle
- T Temperatur-Meßstelle

einer wassergekühlten Flugstaub-Vorabscheidung und mit der Entstaubung französischer Bauart, bestehend aus Einspritzkühler und venturiartigem Naßwäscher der Bauart SOLIVORE. Der Abscheidegrad dieser Anlage entspricht jedoch nicht den in der Bundesrepublik Deutschland geltenden gesetzlichen Bestimmungen von 150 mg/Nm<sup>3</sup>.

Das Hüttenwerk D ü n k i r c h e n beabsichtigt in einer weiteren Risiko-Forschung die Entwicklung und Ausarbeitung eines Vorhabens zur Wiedergewinnung und Nutzung der anfallenden brennbaren Gase zur Kesselbeheizung (Abb. 25). Das nicht befriedigende Ergebnis der Gasentstaubung in D ü n k i r c h e n macht allerdings die Aufstellung einer zweiten Gasreinigung vor dem 30.000 m<sup>3</sup> Gasbehälter erforderlich.

Abb. 26 zeigt die Konvertergasfackeln der drei Konverter, in denen vorerst noch das hoch CO-haltige Konvertergas verbrannt wird, bis eine Gasverwertung möglich ist.

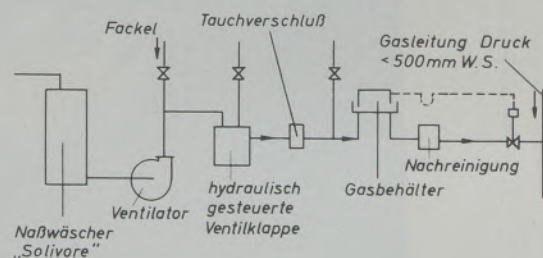


Abb. 25

Gewinnung und Verwertung der Konvertergase im Blasstahlwerk D ü n k i r c h e n (Bauart CAFL)

Das Forschungsvorhaben im Hüttenwerk Hörde der DHHU (35) befaßt sich mit Absaugung und Entstaubung CO-reicher Gase aus drei 160-t-LDAC-Konvertern, ebenfalls unter weitgehender Vermeidung der Falschluffansaugung. Die Zweckmäßigkeit, aber auch die Notwendigkeit, dieses Forschungsvorhaben ebenfalls zu befürworten, ergaben sich daraus, daß grundsätzliche Unterschiede gegenüber dem im Hüttenwerk D ü n k i r c h e n angewendeten Verfahren vorhanden sind.

Die Konstruktion der Gasfangehaube gestattet einen freien Spalt von etwa 500 mm Höhe zwischen Konvertermündung und Unterkante, was für die Kontrolle des metallurgischen Blasablaufs wichtig ist. Die Abgase, rd. 80.000 Nm<sup>3</sup>/h, strömen in einen Verdampfungskühler, anschließend in einen neuartigen Dralldüsen-Naßentstauber der Bauart Bischoff. Nach Entstaubung auf 150 mg/Nm<sup>3</sup> strömen die Abgase durch einen Wasserabscheider und einen 70 m hohen Kamin mit Gasfackeln, wo sie verbrannt werden, so daß das Abgas CO-frei in die Atmosphäre austritt.

Unabhängig von diesen Forschungsvorhaben wurde in den letzten Jahren in J a p a n, zum Teil gemeinsam mit der DEMAG und der Fa. Baumco, Essen, das BD-OG-Verfahren, eine Abkürzung für Baum-Demag-Oxygen-Converter-Gas-Recovery Process, entwickelt, auf das hier der Vollständigkeit halber hingewiesen sei (37), bei dem ebenfalls die Konvertergase mit hohem CO-Gehalt (im Mittel bis 74 %) in

einem nassen Gasbehälter gespeichert werden, Abb. 27. Die Absaughaube ist bis auf einen geringen Spalt geschlossen, wobei durch einen Stickstoffschiefer mit einem Verbrauch von etwa 6 bis 10 Nm<sup>3</sup> Stickstoff/t RSt bei Kosten von etwa 1 Dpf/m<sup>3</sup> Stickstoff keine Gasausschwallungen oder Falschluffverbrennungen oberhalb des Konverters festzustellen sind. Bei einem durchschnittlichen Heizwert des Konvertergases von 2300 kcal/Nm<sup>3</sup> wird heute in Japan schon bei 6 Blasstahlwerken die Gasspeicherung betriebsmäßig durchgeführt. Das Gas wird zur Beheizung von Dampfkesseln, sogenannter "process boiler" verwendet. Je t Rohstahl werden im Mittel 170.000 kcal nutzbar gemacht bzw. wiedergewonnen.

Was die Verwertungsmöglichkeit der im Thomaskonverter, in Sauerstoffaufblas-Stahlwerken sowie bei Lichtbogenöfen anfallenden, zum Teil sehr großen Mengen braunen Staubes mit 75 bis 90 %

Eisenoxiden betrifft, so wurde bei der wirtschaftlichen Bedeutung dieses Problems hierüber ebenfalls eine mehrjährige Forschung von Professor Dr. R. Meldau mit finanzieller Beihilfe der Hohen Behörde durchgeführt (38). Hervorgehoben sei als Ergebnis dieses Forschungsvorhabens die schon erwähnte Pelletisierung mit dem Einsatz grüner Pellets unmittelbar im Konverter oder Hochofen, so daß sich eine Sinterung des Staubes erübrigt, sowie der unmittelbare Einsatz im Konverter nach Abfüllung des im Elektrofilter trocken anfallenden Staubes in Papiersäcken, wie es in Donawitz bisher geschah. Jetzt wird der anfallende Staub dort unmittelbar in den Konverter eingeblasen. Außerdem die Brikettierung in einer Vierstufen-Drehtischpresse zur Herstellung wetterfester Briketts von 70 mm  $\phi$  und 30 mm Höhe.



Abb. 26

Konverterfackeln im Blasstahlwerk Dünkirchen (Bauart CAFL)



W. Muhrad, Paris, schätzt den Wert des aus Tuchfiltern (Pompey) zurückgewonnenen Staubes auf 30.— bis 90.— DM/t (33).

Schließlich wurde im Rahmen einer umfangreichen Forschungsarbeit auf einem Hüttenwerksgelände die Staubentwicklung beim Entladen feinkörniger Erze untersucht. Durch Besprühen und Benetzen des Feinerzes während des Entladevorganges konnte die Staubentwicklung — verstärkt durch Zusatz flächenaktiver Stoffe — herabgesetzt werden. Die Kosten der Berieselung lagen bei Zusatz von Texapon P als Benetzungsmittel bei 0,024 DM/t Feinerz (39).

Trockenelektrofilter zur Entstaubung des braunen Rauches aus einem 85-t-PL-LD-Konverter ein Forschungsvorhaben über die Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse des in den Konverterabgasen enthaltenen Fluors sowie zur Beseitigung der aus dem Flußspatzusatz mit den Konverter-Abgasen mitgeführten festen Fluorverbindungen durchgeführt. Bei 170 bis 200 mg Fluor/Nm<sup>3</sup> Rohgas ergeben sich im Kamin hinter dem Trockenelektrofilter Restfluormengen unter 2 mg Fluor/Nm<sup>3</sup>.

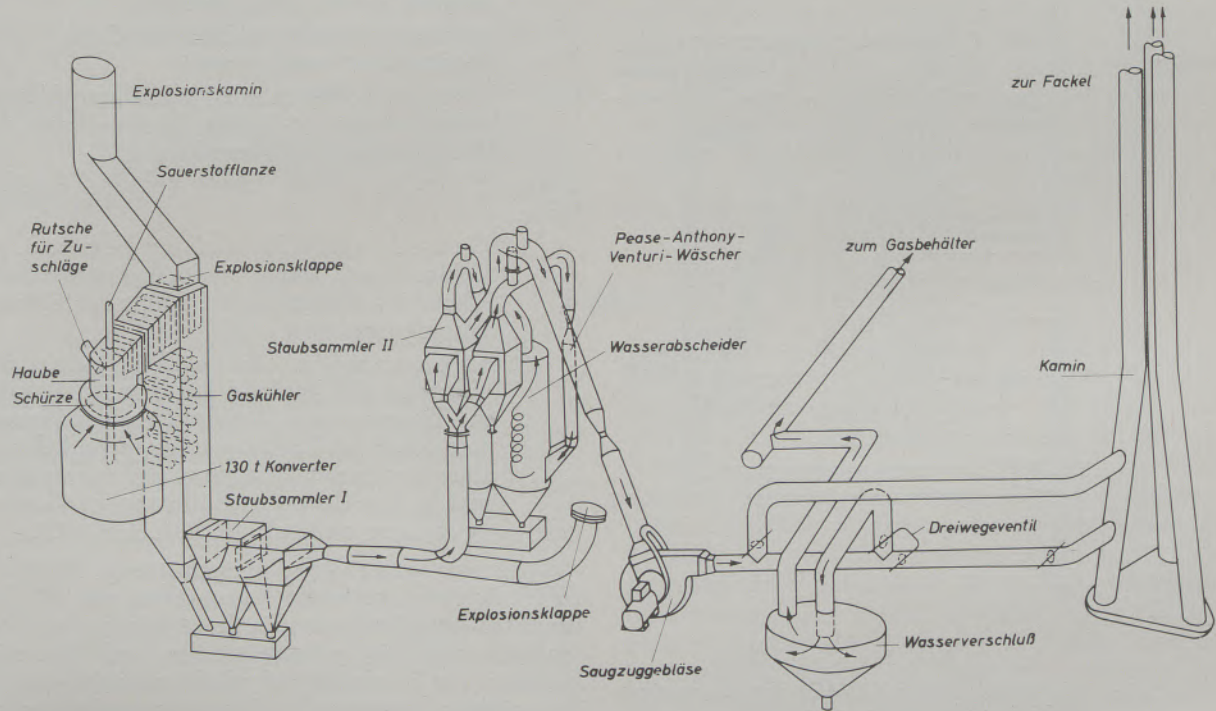


Abb. 27

O. G.-Anlage im Stahlwerk Wakayama

Vor dem Abschluß steht ein mehrjähriges Forschungsvorhaben der Klöckner-Georgsmarienwerke über die Emission und Immission SO<sub>2</sub> und fluorhaltiger Stahlwerksabgase und -stäube unter Einsatz eines amerikanischen registrierenden Meßgerätes (Mini-Adak) für elektro-fotometrische Fluorbestimmung. Dieses Gerät erlaubt nach einem völligen Umbau Messungen sowohl in Abgasen mit hohen Fluorgehalten als auch Messungen geringer Fluorgehalte in atmosphärischer Luft. Da die bisherigen Fluoranalysen in Gasen nicht miteinander vergleichbar waren, hatte die VDI-Kommission Reinhaltung der Luft mit ihrem Ausschuß „Messung von Fluorverbindungen“ in enger Verbindung mit dem Chemikerausschuß des VDEh als erstes Ergebnis dieser Gemeinschaftsarbeit die Richtlinie VDI 2452 „Messung der Fluor-Ionen-Konzentrationen“ herausgegeben (8).

Weiter wird im Sauerstoffaufblas-Stahlwerk Ruhrort der Phoenix-Rheinrohr AG. an einem Lurgi-

Veranlassung für diese Forschung waren Absprachen der Stahlwerke des Ruhrgebietes mit dem Arbeitsministerium Nordrhein-Westfalen zur Beseitigung von Fluor aus den Abgasen. Wie durch Versuche von W. Martin (40) an einem 80-t-Lichtbogenofen inzwischen festgestellt werden konnte, scheiden Naßwäscher, wie Nabelektrofilter oder Venturiwäscher das Fluor restlos aus den Ofenabgasen aus.

Das dritte Forschungsvorhaben dieser Art wird im Thomasstahlwerk der August Thyssen-Hütte durchgeführt. Es handelt sich um die Beseitigung des sehr stark geruchsbelästigenden teerhaltigen gelblich gefärbten Qualms aus den mit Koksofengas beheizten Bodenbrennöfen des Thomasstahlwerkes. In diesen werden Konverterböden aus einer Teer-Dolomitmischung bei etwa 550 °C gebrannt. Der Gehalt an Teer und Teerölen liegt im Mittel bei 350 mg/m<sup>3</sup> Abgas. Auf Grund einer behördlichen Auflage wurde im Jahre 1964 eine Anlage zur katalytischen Verbrennung (41) dieser Abgase er-

richtet (Abb. 28). Die teerhaltigen Abgase, etwa  $15.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , treten mit  $100$  bis  $120^\circ\text{C}$  in einen Wärmeaustauscher ein, werden durch einen Koksofen-gasbrenner auf die katalytische Temperatur von etwa  $350^\circ\text{C}$  aufgeheizt und anschließend durch die Katalysatormatten gedrückt. Diese bestehen aus Chrom-Nickel-Legierungen, die auf die Elemente der Platin-Gruppe aufgedampft sind. Schon bei der Inbetriebnahme verstopften sich die Katalysatoren durch Staub aus dem Brennofen, aus der Dolomitanlage und aus den Konvertern in der angesaugten Verbrennungsluft in kürzester Zeit derart, daß eine

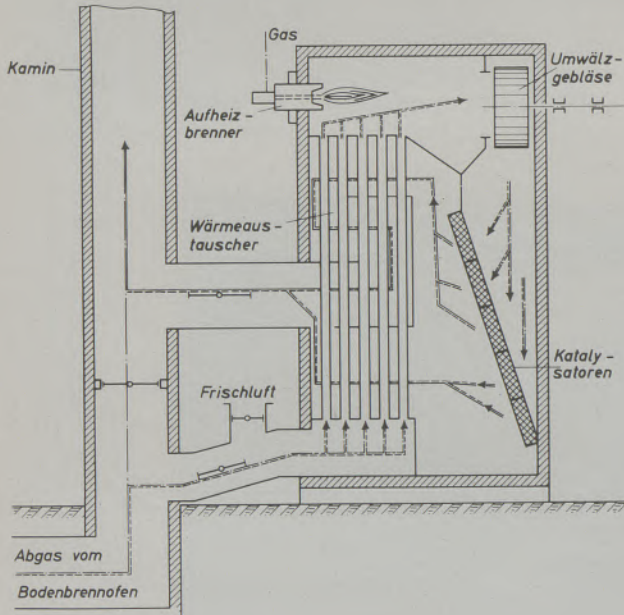


Abb. 28

Katalytische Verbrennung (Bauart KAVAG) von Abgas eines Konverterboden-Brennofens

Oxydation nicht mehr möglich war. Erst nach Einbau von Luftfilteranlagen konnte die Verstaubung der Katalysatoren beseitigt werden. Die Verbrennung der teerhaltigen Stoffe (bis  $97\%$ ) hat zur völligen Beseitigung der Geruchsbelästigung geführt.

Die Hohe Behörde in Luxemburg hat für das erste Rahmenprogramm 1958/64 folgende finanzielle Beihilfen für folgende Forschungsvorhaben zur Bekämpfung von Staub und Abgasen in der Eisen- und Stahlindustrie der Montanunion zur Verfügung gestellt:

für 28 Forschungsvorhaben ohne Rückzahlung, von denen

9 unmittelbar auf Hüttenwerken,

19 in Instituten und von Einzelforschern durchgeführt wurden sowie

für 5 Forschungsvorhaben mit Rückzahlungsklausel, wobei 60 bis  $70\%$  des Kredites von den Hüttenwerken zurückzuzahlen sind.

Insgesamt wurden in den Jahren 1958/64 durchgeführt:

16 Grundlagenforschungen, z. B. auf Gebieten der Staub- und Abgasmeßtechnik, Schutz des Arbeitsplatzes, Schutz vor Silikose-Erkrankungen usw., und

17 angewandte Forschungen, vor allem zur Bekämpfung des braunen Rauches in Thomas- und Sauerstoffaufblas-Konvertern sowie bei Lichtbogenöfen sowie Bekämpfung der Staubbelästigung in Feinerzlagern und in der Hochofen-Möllerung im Gesamtbetrag von mehr als 15 Mill. DM (42).

Dank der großzügigen Unterstützung durch die EGKS konnten wertvolle Erkenntnisse den Werken der Eisen- und Stahlindustrie der 6 Länder der Montanunion zugänglich gemacht werden und schwierige Probleme der Reinhaltung der Luft wesentlich schneller zu einer betriebsreifen Lösung gebracht werden.

### Zusammenfassung

Der Bericht gibt eine Übersicht über die bundesrechtlichen Vorschriften und Auflagen zur Reinhaltung der Luft, insbesondere über das Luftreinhaltegesetz des Jahres 1960 und die 1964 in Kraft getretenen Verwaltungsvorschriften bzw. die „Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft.“ Nach dieser wird die Genehmigung zur Errichtung neuer Anlagen heute grundsätzlich nur dann erteilt, wenn diese mit den dem jeweiligen Stand der Technik entsprechenden Einrichtungen zur Verbrennung und Beseitigung von Staub und Abgasen ausgerüstet werden.

Die von der Bundesregierung schon 1955 beauftragte VDI-Kommission Reinhaltung der Luft hat in freiwilliger Selbstverantwortung sowie in Gemeinschaftsarbeit von Wissenschaft, Industrie und Verwaltung die technischen Voraussetzungen durch Veröffentlichung von heute schon über 60 Richtlinien über Staub- und Abgasauswurfbegrenzungen — als Grundlage der im Bundesgesetz verankerten Verwaltungsvorschriften — geschaffen.

Über die möglichen Emissionen in einem gemischten Hüttenwerk — am Arbeitsplatz und in näherer Umgebung des Werkes — unterrichtet eine Aufstellung auf Grund bisheriger Untersuchungen und Messungen. Der braune Rauch der Stahlwerke nimmt hierbei eine Sonderstellung ein. Es wird über die Ergebnisse der bisher mit finanzieller Unterstützung der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl, Hohe Behörde der Montanunion in Luxemburg, durchgeführten Forschungsvorhaben berichtet, wobei von besonderer Bedeutung Gemeinschafts-Grundlagenforschungen zur Harmonisierung der Staubmeßverfahren, die technische Lösung der Entstaubung der Thomas-konverter, die Verkleinerung und damit Kostensenkung der Entstaubungsanlagen für Sauerstoffaufblas-Stahlwerke stehen. Weitere Forschungen befassen sich mit Untersuchungen über Emissionen und Immisionen von  $\text{SO}_2$ - und fluorhaltigen Stahlwerksabgasen und -stäuben, Abscheidung von Fluor aus dem braunen Rauch sowie über die Beseitigung geruchsbelästigender Abgase aus Bodenbrennöfen eines Thomasstahlwerkes.

### Summary

The report gives a survey on the regulations appointed by the federal law and contributions for maintaining the air clean, especially on the law concerning maintenance of clean air 1960 and on the administrative regulations enforced in 1964, the technical instruction for maintaining the air clean respectively. According to this the authorization for establishing new plants is principally only granted, if these are equipped with the adjustments adequate to the present state of the technology for combustion and removal of dust and exhaust gases. The VDI committee for maintaining the air clean already charged by the Federal Government in voluntary self-responsibility as well as in cooperation with science, industry and administration laid the technical foundation by publishing over 60 instructions on dust and gas emission limits, which were appointed the bases of the administrative regulations in the Federal Law.

A graph on the basis of hitherto-investigations and measurements informs about the emission possible in a combined steel works in the shop and in the closer surroundings of the plant. The brown smoke of the steel works is given special consideration. The results of the projected research hitherto carried out by financial support of the High Authority of the European Coal and Steel Community at Luxemburg are reported. Special emphasis is laid on the cooperative basic research for standardizing the dust measuring methods, the technical solution of dust removal from the basic Bessemer steel converter, on the reduction of the dust removal plants for oxygen blowing steelworks in order to reduce operating costs. Further research deals with investigations on emissions and immissions of  $\text{SO}_2$  and exhaust gases and dusts containing fluorine, precipitation of fluorine from the brown smoke as well as on removal of odor-annoying exhaust gases from bottom-drying kilns of a Thomas steel plant.

### Résumé

Ce rapport donne un aperçu de la réglementation législative allemande et des textes officiels sur le maintien de la pureté de l'air, notamment en ce qui concerne la loi de 1960 sur le maintien de la pureté de l'air et les prescriptions administratives entrées en vigueur en 1964, dont fait partie „L'Introduction technique sur le maintien de la pureté de l'air“. D'après ces lois, l'autorisation de construire de nouvelles installations ne peut plus être délivrée à l'heure actuelle, en principe, que si ces dernières sont équipées des dispositifs de combustion et d'élimination des poussières et des fumées conçus suivant les exigences de la technique moderne.

La commission VDI de maintien de la pureté de l'air, désignée par le Gouvernement Fédéral dès 1955, a mis au point, sous sa propre responsabilité, ainsi qu'à la suite de travaux réalisés en commun avec les organismes scientifiques, l'industrie et l'administration, les principes techniques publiés sous forme de directives dépassant aujourd'hui le nombre de 60, sur les limites des quantités de poussières et de gaz brûlés rejetés dans l'atmosphère constituant la base des prescriptions administratives fixées par la loi fédérale.

Une étude basée sur les essais et mesures effectués jusqu'à présent, donne des indications sur les émissions admissibles dans une usine sidérurgique complète; tant sur le lieu de travail que dans les environs immédiats de l'usine. Les fumées rousses des aciéries prennent une importance particulière dans cette étude. On donne des renseignements sur les résultats de projet de recherches mis en oeuvre avec l'aide financière de la C.E.C.A. et de la Haute Autorité à Luxembourg, dans lequel les recherches fondamentales entreprises en commun pour l'unification des méthodes de mesure des poussières, l'étude d'une solution technique pour le dépoussiérage du convertisseur. Thomas, la diminution du gabarit et par conséquent du prix de revient des installations de dépoussiérage des aciéries à l'oxygène, occupent une place de premier plan. D'autres recherches sont consacrées à l'étude des émissions et immissions de  $\text{SO}_2$  et des fumées d'aciéries contenant du fluor, de l'élimination du fluor des fumées rousses ainsi qu'à la lutte contre les fumées à odeur incommode des appareils chauffés par le bas d'une aciérie Thomas.

### Literaturverzeichnis

1. Radex-Rundschau (1961), Heft 1, S. 449/84.
2. Bönig, H., Die genehmigungsbedürftigen Anlagen, nach § 16 der Gewerbeordnung alphabetisch aufgliedert und zusammengefaßt nach Arbeitsstätten, 1965, 3. Auflage, 101 Seiten.
3. Bönig, H., Die Verwaltungsvorschriften zum Genehmigungsverfahren für genehmigungsbedürftige Anlagen nach § 16 ff. der Gewerbeordnung, 1962, 96 Seiten.
4. Bönig, H., Gesetz zum Schutz vor Luftverunreinigungen, Geräuschen und Erschütterungen (Immissionsschutzgesetz). Mit den dazugehörigen Verwaltungsvorschriften sowie allen maßgeblichen Nebenbestimmungen, 1962, 40 Seiten.
5. Boisserée, K. u. Fr. Oels, Immissionsschutzrecht in Nordrhein-Westfalen, Rechts- und Verwaltungsvorschriften des Bundes und des Landes NRW über den Schutz vor Luftverunreinigungen, Geräuschen und Erschütterungen mit Einführung und Anmerkungen. Kommentar zum Immissionsschutzgesetz vom 30. 4. 1962, Siegburg 1962, 335 Seiten.
6. Wiethaup, H., Schutz vor Luftverunreinigungen, Geräuschen und Erschütterungen, Kommentar zum Immissionsschutzgesetz NW., 216 Seiten.
7. Stephany, H., u. H. Oels, Reinhaltung der Luft, Abwehr von Arbeitslärm (Luftreinhaltgesetz der Bundesrepublik vom Jahre 1959).
8. VDI-Handbuch „Reinhaltung der Luft“, Herausg. v. d. VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf (1965), VDI-Richtlinien in 2 Ringmappen.
9. Keller, H., Stahl u. Eisen 78 (1958), S. 860/63.
10. Dr. H., Wasser, Luft, Betrieb 9 (1965), S. 400.

11. Wasser, Luft, Betrieb 9 (1965), S. 454 u. 59.
12. Gemeinsames Ministerialblatt (Bonn) 15 (1964), S. 433/48.
13. Seydel, P., Wirtschaftliche Nachr. Ind. u. Handelskammer Essen 19 (1965), S. 193/96.
- 13a. Betrieb (1965), Nr. 51/52, S. 1906.
14. Reinhaltung der Luft und Industrie. Herausgegeben von der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft mit Unterstützung des Bundesverbandes der Deutschen Industrie e. V. und seiner Mitgliedsverbände anlässlich der Veranstaltung „Reinhaltung der Luft — Kongreß und Ausstellung Düsseldorf“ vom 5. bis 9. April 1965, 47 S.
15. Lüth, F., Planung und Bau von Hüttenwerken (Berlin).
16. Iron Steel Inst. 61 (1958), S. 5/15.  
Guthmann, K., Techn. Mitt. (Essen) 55 (1962), S. 244/52.
17. Maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen gesundheitsschädlicher Stoffe 1963 (MAK-Werte): „Arbeitsschutz“ Nr. 9 (1963), Fachteil des Bundesarbeitsblattes techn. medizin. sozial. Arbeitsausschuß.
18. Guthmann, K., und H. Kahnwald, Stahl u. Eisen 82 (1962), S. 296/97.
19. Feifel, E., Staub 19 (1959), S. 139/43.
20. Prochazka, R., Zement, Kalk, Gips (1962), S. 490/95.
21. Prochazka, R., Keram. Z. (1963), S. 550/55.
22. Prochazka, R., Staub 24 (1964), S. 353/59.
23. Stahl u. Eisen 78 (1958), S. 792/98.  
Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961), S. 287/96.  
Arch. Eisenhüttenwes. 35 (1964), S. 193/201.
24. Stahl u. Eisen 74 (1954), S. 1045/54.
25. Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956), S. 149/52 u. 673/79.
26. Bekämpfung des braunen Stahlwerksrauches, Hrsg. v. Verein deutscher Eisenhüttenleute: Stahleisen-Sonderberichte, H. 6, Bearb. v. Kurt Guthmann und Alfred Mund.
27. Dehne, W., und H. G. Müller, Stahl u. Eisen 82 (1962), S. 762/71.
28. Stahl u. Eisen 79 (1959), S. 283/90 u. 291/94.
29. Klepzig Fachber. 68 (1960), S. 105/15.
30. Staub 19 (1959), S. 291/96, 22 (1962), S. 343/59.
31. Floßmann, R. u. A. Schütz, Staub 23 (1963), S. 76/83 u. 443/51.
32. Graue, H., u. R. Floßmann, Staub 23 (1963), S. 485/90.
33. Muhlrad, W., Stahl u. Eisen 82 (1962), S. 1579/84.
34. Guthmann, K., Stahl u. Eisen 85 (1965), S. 396/97.
35. Simon, R., Stahl u. Eisen 85 (1965), S. 385/91.
36. Lauff, H. P., Stahl u. Eisen 85 (1965), S. 391/96.
37. Guthmann, K., Stahl u. Eisen 85 (1965), S. 418/21.
38. Meldau, R., Arch. Eisenhüttenwes. 35 (1964), S. 203/08.
39. Staub 25 (1965), S. 218/21.
40. Trzensiok, H., u. W. Martin, Stahl u. Eisen 84 (1964) S. 1136/44.
41. Betz, H., Gießerei 52 (1965), S. 200/03.
42. Stahl u. Eisen 85 (1965), S. 949.

DK 666.92.046 : 666.92.041.53

## Einige Gesichtspunkte zur Dimensionierung der Vorwärm- und Kühlzone von Kalkschachtöfen

Von G. Balázsovcics, Budapest

(Die Grundformeln der Vorwärmzone; der Berechnungsvorgang; wirtschaftliche Überlegungen und graphische Methode zur Ermittlung der optimalen Zonenhöhe; der Kühlvorgang des Kalkes; Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Wärmeverbrauch sowie auf die Temperaturdifferenz Kalk — Luft.)

(The basic formulas of the pre-heating zone; calculation; discussion of the economy and graphic method for the determination of the optimal height of the zone; cooling process of the lime; influence of the humidity of the air on the heat consumption and the temperature-difference lime/air.)

(Formules fondamentales de la zone de préchauffage; méthode de calcul; considérations économiques et méthode graphique de détermination de la hauteur de zone optimale; processus de refroidissement de la chaux; influence de l'humidité de l'air sur la consommation de chaleur et sur la différence de température entre la chaux et l'air.)

### Einleitung

Um einen wirtschaftlichen Betrieb zu erreichen, wird ein Kalkschachtofen im allgemeinen mit einer Vorwärm- und einer Kühlzone gebaut, wodurch man eine teilweise Rückgewinnung des Wärmeinhaltes der Rauchgase sowie des glühenden Kalkes erreicht. Neben der Entsäuerungszone, die eine entscheidende Bedeutung für die Kalkqualität, den Wärmeverbrauch und die Leistung besitzt, beeinflussen auch die wärmerückgewinnenden Zonen die Wirtschaftlichkeit des Ofens.

Eine Art der Prüfung auf Wirtschaftlichkeit ist die Berechnung von optimaler Stärke und Isolierung der Ofenwand (1) (2) (3). Bei der Dimensionierung der Vorwärmzone, die nicht zum Hauptwärmesystem des Kalkofens gehört, spielt dieser Faktor überhaupt keine, bei der Kühlzone mit ihrer ziemlich niedrigen mittleren Temperatur nur eine untergeordnete Rolle. Deshalb beschränken sich die wirtschaftlichen Überlegungen nur auf die Bestimmung der optimalen Zonenabmessungen.

Zur Bestimmung der einzelnen Zonenhöhen muß man sich über die abspielenden Wärmeaustausch- und anderen Vorgänge ein richtiges Bild machen und zahlenmäßige Zusammenhänge festlegen.

Die Aufgabe dieses Artikels ist, einige Probleme in diesem Themenkreis aufzuwerfen und zum Teil zu lösen.

### Die Vorwärmzone

Die Erwärmung des Kalksteines von der Anfangstemperatur (Umgebungstemperatur) bis zum Beginn der Dissoziation findet in der Vorwärmzone statt. Das Rauchgas gibt seine Wärme an die Oberfläche des stückigen Kalksteines ab, welche sich in das Steininnere fortpflanzt. Bei der Erwärmung entsteht an der Oberfläche des Steines das Temperaturmaximum. Am Ende des Vorwärmvorganges beginnt die Zerlegung des  $\text{CaCO}_3$  an der Oberfläche, und zwar bei der Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck des  $\text{CO}_2$  im  $\text{CaCO}_3$  den  $\text{CO}_2$ -Partial-

druck des Rauchgases erreicht. Die Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck des Rauchgases und die Dissoziationstemperatur der Kalksteinoberfläche.

Die Erwärmung des stückigen Kalksteines kann man mit den gewöhnlichen Formeln des Erwärmungsvorganges berechnen. Nach W. Heiligenstaedt (4) kann man die unregelmäßige Steinform als kugelförmigen Körper annehmen. Die Oberflächenbelastung „g“ wird als  $580 \cdot d$  ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ) betrachtet. Der Zeitbedarf der Erwärmung des im Gegenstrom beheizten Kalksteines errechnet sich nach folgender Formel:

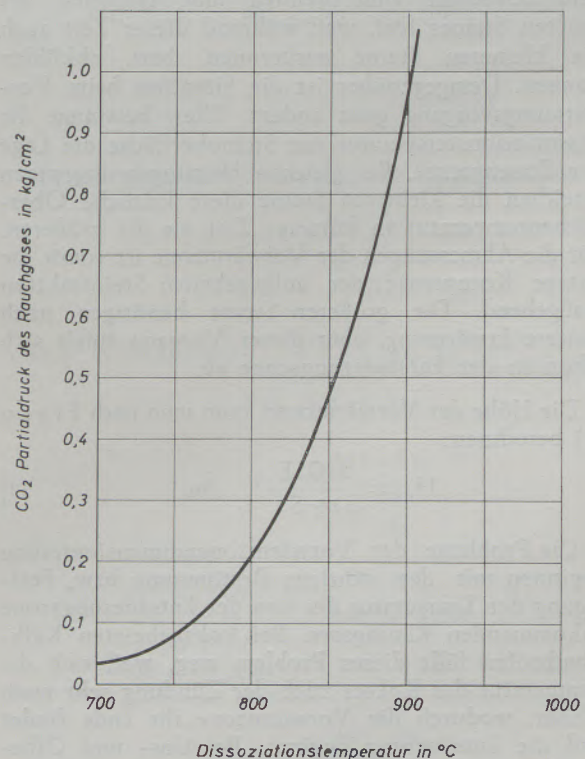


Abb. 1

$$z = \frac{g \cdot c}{\alpha \cdot \tau} \cdot \frac{t_e - t_a}{\Delta t_a - \Delta t_e} \cdot \ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_e} \dots h \quad [1]$$

Im Zusammenhang mit obiger Formel müssen zwei Umstände unbedingt berücksichtigt werden.

Zuerst muß man die durchschnittliche Endtemperatur  $t_e$  und die Oberflächenendtemperatur  $t_0$  des Steines unterscheiden. Die Grenze der Vorwärmzone — das heißt der Beginn der Dissoziation des  $\text{CaCO}_3$  — ist durch die Oberflächentemperatur bestimmt. Den Zeitbedarf der Vorwärmung jedoch berechnet man auf Grund der durchschnittlichen Endtemperatur. Der Zusammenhang zwischen den beiden Temperaturwerten bestimmt man nach den Grundformeln von Heiligenstaedt, wonach:

$$t_r - t_e = (t_r - t_a) \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot \tau \cdot z}{g \cdot c}}$$

$$\text{bzw. } t_r - t_0 = \tau \cdot (t_r - t_a) \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot \tau \cdot z}{g \cdot c}}$$

Ist  $t_0$  und  $t_r$  bekannt, kann man die obigen Formeln untereinander dividieren und man bekommt die durchschnittliche Endtemperatur

$$t_e = t_r - \frac{t_r - t_0}{\tau} \dots \text{ } ^\circ\text{C} \quad [2]$$

Einen Faktor, welchen man unbedingt berücksichtigen muß, ist die Korngrößendifferenz zwischen den gleichzeitig aufgegebenen Kalksteinen. Die Korngrößengrenzen der im Ofen ausbrennenden Kalksteinfraktion hängt von der Steinsortierung ab. Die Abmessungen des Ofens stellen wir im allgemeinen nach dem Zeitbedarf zum Brennen und Abkühlen des größten Steines fest, weil während dieser Zeit auch die kleineren Steine ausbrennen, bzw. abkühlen können. Demgegenüber ist die Situation beim Vorwärmvorgang ganz anders. Hier bestimmt die Dissoziationstemperatur der Steinoberfläche die Lage der Zonengrenze. Bei gleichen Heizungsbedingungen erreichen die kleineren Steine diese kritische Oberflächentemperatur in kürzerer Zeit als die größeren. Für die Abmessungen der Vorwärmzone ist somit die untere Korngrenze der aufgegebenen Steinfraktion maßgebend. Die größeren Steine benötigen noch weitere Erwärmung, aber dieser Vorgang spielt sich schon in der Entsäuerungszone ab.

Die Höhe der Vorwärmzone kann man nach Eigen (5) berechnen:

$$H_v = \frac{z \cdot G \cdot E}{24 \cdot S} \dots m \quad [3]$$

Die Probleme der Vorwärmzonendimensionierung beginnen mit der richtigen Bestimmung bzw. Festlegung der Temperatur des von der Entsäuerungszone ankommenden Rauchgases. Bei koksbeheizten Kalkschachtöfen fällt dieses Problem weg, weil sich die Temperatur des Kokes nach der Zündung sehr rasch erhöht, wodurch die Vorwärmzone ihr Ende findet und die Entsäuerung beginnt. Bei Gas- und Ölbeheizung wird aber das Maß der Vorwärmzone von dem zur Verfügung stehenden Raum bestimmt. Die

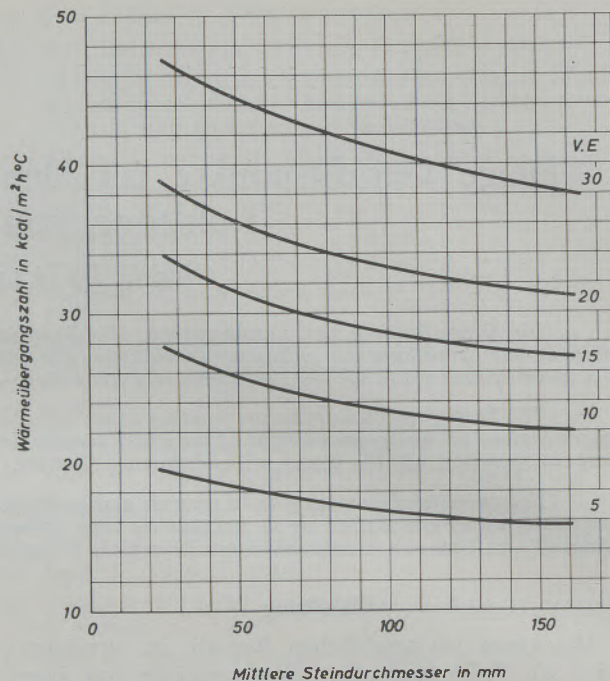


Abb. 2

Vorwärmzone ist also um so größer, je mehr sich die Oberflächentemperatur der Rauchgastemperatur nähert. Je kleiner dieser Temperaturunterschied ist, desto günstiger wird der Wärmeverbrauch des Ofens.

An Rechenbeispielen sei das oben Gesagte für einige vorkommende Fälle illustriert. Zur Erleichterung der Berechnungen stellen wir die Wärmeübergangszahl als Funktion der Rauchgasmenge  $V$ , Querschnittsleistung  $E$  und der mittleren Steinkorngröße  $d_m$  dar.

Gegeben sind:

Die Grenzen der Steinfraktion 90–150 mm.

Die mittlere Korngröße 120 mm.

Rauchgasmenge  $V = 2 \text{ Nm}^3/\text{kg Kalk}$ .

$\text{CO}_2$ -Partialdruck im Rauchgas ungefähr 30 %/o. Dementsprechend ist nach Abb. 1 die Dissoziations-Oberflächentemperatur  $820^\circ\text{C}$ .

Querschnittsleistung  $E = 10 \text{ t/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$

Die Wärmeübergangszahl nach Abb. 2 ist  $32 \text{ kcal/m}^2 \text{ h}^\circ\text{C}$ .

Der Korrektionsfaktor  $\tau$  wird bei kleinstem Steinkorn:

$$\text{Parameter: } \frac{\alpha \cdot d}{2 \cdot \lambda} = \frac{32 \cdot 0,09}{2 \cdot 1,1} = 1,3$$

Der Wert  $\tau$  nach Abb. 3 ist 0,79.

Die Temperaturdifferenz am Ende der Vorwärmung zwischen Rauchgas und Steinoberfläche sind im

1. Fall  $\Delta t_1 = 5^\circ\text{C}$
2. Fall  $\Delta t_2 = 10^\circ\text{C}$
3. Fall  $\Delta t_3 = 30^\circ\text{C}$

Die Temperaturdifferenzen am Anfang der Vorwärmung sind im

1. Fall  $\Delta t_{a1} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$
2. Fall  $\Delta t_{a2} = 385 \text{ }^\circ\text{C}$
3. Fall  $\Delta t_{a3} = 405 \text{ }^\circ\text{C}$

Die durchschnittliche Endtemperatur des Steines ist nach Gleichung [2] im

1. Fall  $\Delta t_{e1} = 825 - \frac{5}{0,79} = 819 \text{ }^\circ\text{C}$
2. Fall  $\Delta t_{e2} = 830 - \frac{10}{0,79} = 818 \text{ }^\circ\text{C}$
3. Fall  $\Delta t_{e3} = 850 - \frac{30}{0,79} = 812 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Oberflächentemperatur des kleinsten Kalksteines erreicht die Dissoziationstemperatur während der Zeit z:

$$z_1 = \frac{580 \cdot 0,09 \cdot 0,27}{32 \cdot 0,79} \cdot \frac{819 - 20}{380 - 6} \cdot \ln \frac{380}{6} = 5 \text{ h}$$

$$z_2 = \frac{580 \cdot 0,09 \cdot 0,27}{32 \cdot 0,79} \cdot \frac{818 - 20}{385 - 12} \cdot \ln \frac{385}{12} = 4,2 \text{ h}$$

$$z_3 = \frac{580 \cdot 0,09 \cdot 0,27}{32 \cdot 0,79} \cdot \frac{812 - 20}{405 - 38} \cdot \ln \frac{405}{38} = 2,9 \text{ h}$$

Dementsprechend sind die Zonenhöhen nach Gleichung [3]:

$$H_1 = \frac{5 \cdot 10 \cdot 1,75}{24 \cdot 1,4} = 2,6 \text{ m}$$

$$H_2 = \frac{4,2 \cdot 10 \cdot 1,75}{24 \cdot 1,4} = 2,2 \text{ m}$$

$$H_3 = \frac{2,9 \cdot 10 \cdot 1,75}{24 \cdot 1,4} = 1,5 \text{ m}$$

Wie ersichtlich, ist im 3. Fall die Vorwärmzone um ungefähr 40 % kürzer als im 1. Fall. Somit wird auch die Entsäuerungszone kürzer, weil die durchschnittliche Rauchgastemperatur schon in der Entsäuerungszone höher ist. Bezüglich Leistung ist dies also ein günstiger Fall.

Vom Gesichtspunkt des Wärmeverbrauchs ist die Lage vollkommen entgegengesetzt. Hier benötigen wir die durchschnittliche Endtemperatur des mittleren Steinkornes zur Bestimmung des Wärmeverbrauchs. Die gesuchte Endtemperatur nach Gl. [1] ist:

$$t_e = t_a + \frac{z \cdot \alpha \cdot \tau}{g \cdot c} \cdot \frac{\Delta t_a - \Delta t_e}{\ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_e}}$$

Die Formel enthält zwei Unbekannte:  $t_e$  und  $\Delta t_e$ . Da  $t_e = t_r - \Delta t_e$ , ergibt sich:

$$(t_r - t_a) \cdot \frac{g \cdot c}{z \cdot \alpha \cdot \tau} - \Delta t_e \cdot \frac{g \cdot c}{z \cdot \alpha \cdot \tau} = \frac{\Delta t_a - \Delta t_e}{\ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_e}} \quad [4]$$

Dieser transzendente Zusammenhang kann nur graphisch gelöst werden. In Abb. 4 stellen wir die

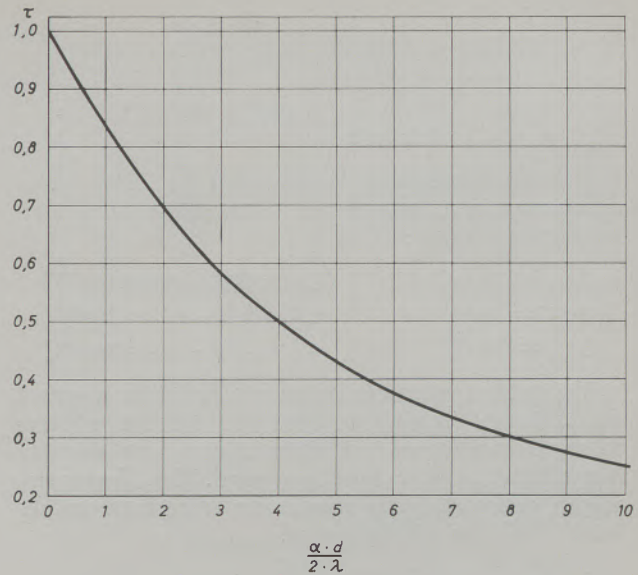


Abb. 3

linke und die rechte Seite der Gleichung [4] graphisch dar. Die Koordinaten sind „y“ und  $\Delta t_e$ .

Es ist die rechte Seite:  $y = \frac{\Delta t_a - \Delta t_e}{\ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_e}}$

und die linke Seite:

$$y = (t_r - t_a) \cdot \frac{g \cdot c}{z \cdot \alpha \cdot \tau} - \Delta t_e \cdot \frac{g \cdot c}{z \cdot \alpha \cdot \tau}$$

Da  $d_m = 120 \text{ mm}$ , wird die Oberflächenbelastung  $g = 580 \cdot 0,12 = 70 \text{ kg/m}^2$  und der  $\tau$ -Wert von Abb. 3.

$$\frac{\alpha \cdot d}{2 \cdot \lambda} = 1,75 \quad \tau = 0,73$$

In den gegebenen Fällen sind die konkreten Werte:

$$1. \quad y_1 = \frac{380 - \Delta t_e}{\ln \frac{380}{\Delta t_e}}$$

$$\text{und } y_1 = (825 - 20) \cdot \frac{70 \cdot 0,27}{5 \cdot 32 \cdot 0,73} - \Delta t_e \cdot \frac{70 \cdot 0,27}{5 \cdot 32 \cdot 0,73} = 131 - 0,162 \cdot \Delta t_e$$

$$2. \quad y_2 = \frac{385 - \Delta t_e}{\ln \frac{385}{\Delta t_e}}$$

$$\text{bzw. } y_2 = (830 - 20) \cdot \frac{70 \cdot 0,27}{4,2 \cdot 32 \cdot 0,73} - \Delta t_e \cdot \frac{70 \cdot 0,27}{4,2 \cdot 32 \cdot 0,73} = 156 - 0,193 \cdot \Delta t_e$$

$$3. \quad y_3 = \frac{405 - \Delta t_e}{\ln \frac{405}{\Delta t_e}}$$

$$\text{bzw. } y_3 = (850-20) \cdot \frac{70 \cdot 0,27}{2,9 \cdot 32 \cdot 0,73} - \Delta t_e \cdot \frac{70 \cdot 0,27}{2,9 \cdot 32 \cdot 0,73} = 233 - 0,28 \cdot \Delta t_e$$

Laut der graphischen Lösung sind die Temperaturdifferenzen und dadurch die durchschnittlichen Vorwärmtemperaturen:

$$\begin{aligned} \Delta t_{e1} &= 17^\circ\text{C} & t_{e1} &= 825 - 17 = 808^\circ\text{C} \\ \Delta t_{e2} &= 36^\circ\text{C} & t_{e2} &= 830 - 36 = 794^\circ\text{C} \\ \Delta t_{e3} &= 89^\circ\text{C} & t_{e3} &= 850 - 89 = 761^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Vergleichen wir diese Werte mit der Endtemperatur des kleinsten Steines, so sehen wir, daß bei größerer Korngrößendifferenz der Steinfraktion, die mittlere Vorwärmtemperatur niedriger wird. Die Ergebnisse zeigen, daß vom Gesichtspunkt des Wärmeverbrauches der 1. Fall der günstigste ist.

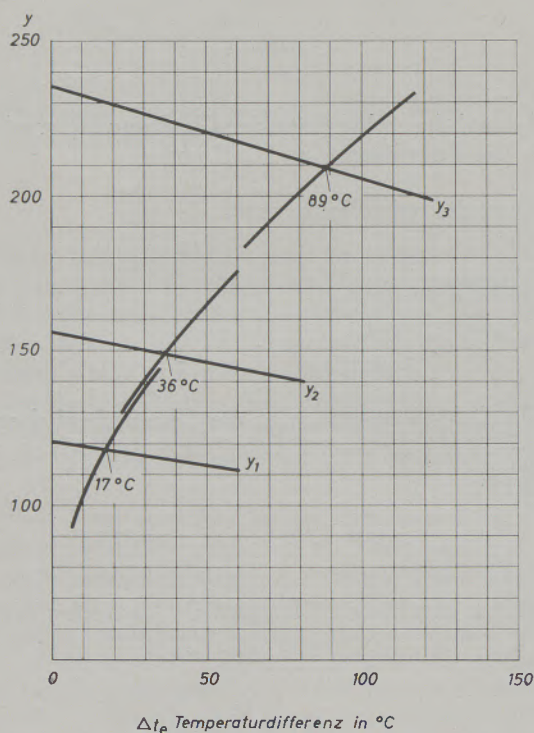


Abb. 4

Die Gesichtspunkte der Leistung und des Wärmeverbrauches stehen also miteinander in Widerspruch. Nun besteht die Frage: wie soll die optimale Vorwärmtemperatur bzw. Vorwärmzone sein?

Bei der Behandlung dieses Problems tritt die Wirtschaftlichkeit in den Vordergrund. Die Brennstoffkosten sind um so kleiner, je größer die Vorwärmtemperatur bzw. die Zonenhöhe ist. Aber es existieren noch weitere Kosten, welche von der Vorwärmzonenhöhe abhängen.

Nach jeder Ofenreise muß man die Auskleidung auswechseln. Diese Erneuerungskosten steigen mit der Höhe der Vorwärmzone.

Der strömungstechnische Widerstand des Rauchgases — somit die Energiekosten für die Absaugung — sind ebenfalls proportional der Zonenhöhe. Dieser Faktor ist bei größeren Querschnittsleistungen besonders bedeutsam.

Die Amortisation der Investitionskosten — infolge der größeren Gebäude, Skip, Ofenmantel, usw. nimmt auch mit der Zonenhöhe proportional zu.

Die letztgenannten Kostenfaktoren sind um so günstiger, je kürzer die Vorwärmzone ist. Eine solche Dimensionierung charakterisiert die wirtschaftlichste Zonenhöhe, bei welcher die folgenden Kostenfaktoren gemeinsam die niedrigsten Kostensummen ergibt.

1. Brennstoffkosten während einer Ofenreise.
2. Elektrische Energiekosten während einer Ofenreise.
3. Amortisation auf eine Ofenreise bezogen.
4. Kosten der Zustellungserneuerung der Vorwärmzone.

Bei Bestimmung der Brennstoffkosten soll man nur die Kalksteinvorwärmung berücksichtigen, da der Wandverlust keine Rolle spielt (Nebenwärmesystem).

Die Ermittlung der optimalen Zonenhöhe kann man am zweckmäßigsten auf graphischem Wege durchführen. Die einzelnen Kosten stellt man graphisch als Funktion der Vorwärmzonenhöhe dar. Durch Addition dieser Kosten-Kurven bekommt man eine Gesamtkostenkurve, deren Minimumpunkt leicht feststellbar ist. Der zu diesem Punkt gehörende Abszissenwert ist die wirtschaftlichste Zonenhöhe (s. Abb. 5).

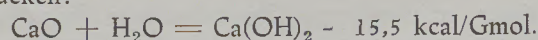
### Die Kühlzone

Die Abkühlung des gebrannten Kalkes bis nahe an die Umgebungstemperatur geschieht mittels Verbrennungsluft in der Kühlzone. Die Berechnung des Kühlvorganges kann man ähnlich ableiten wie beim Erwärmungsvorgang. Aus der Entsäuerungszone kommt der Kalk im allgemeinen mit der maximalen zulässigen Temperatur ( $t_z$ ) in der Kühlzone an. Die Kühlluft strömt im Gegenstrom zu dem sich nach unten bewegenden Kalk und wärmt sich auf. Gewöhnlicherweise berechnet man die Lufterwärmung mittels der abgegebenen Wärme des Kalkes. Der Wandverlust  $W$  ändert diesen Wert nur geringfügig.

$$t_L = \frac{(t_z - t_e) \cdot c - W}{V \cdot c_p} + t_u \dots \dots \dots ^\circ\text{C} \quad [5]$$

Diese gewöhnliche Rechenmethode berücksichtigt nicht den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Kühlvorgang des Kalkes (6). So kann es in der Praxis vorkommen, daß man den Kalk mit bedeutend höherer Temperatur aus der Kühlzone zieht als es auf Grund der Berechnung zu erwarten wäre.

Die Affinität des weichgebrannten Kalkes zum Wasser ist allgemein bekannt. Der im Freien gelagerte Kalk löscht sich durch die Einwirkung der nassen Luft. Die sich abspielende Reaktion ist exotherm. Den Vorgang kann man mit der folgenden Formel ausdrücken:





Das Kalkhydrat kann sich nur unter 540 °C bilden. Die Aufenthaltszeit des gebrannten Kalkes in der Kühlzone unter diesem kritischen Wert ist ziemlich lang. Die Verbrennungsluft enthält mehr oder weniger Wasserdampf in Abhängigkeit von ihrer Temperatur und relativer Feuchtigkeit. Der aktive, gebrannte Kalk bindet diese verhältnismäßig kleine Wassermenge im Laufe der zur Verfügung stehenden Zeit restlos, weil die Berührung zwischen der Kalkschüttung und der Kühlluft an großer Oberfläche und intensiv erfolgt. Die sich so abspielende Hydratation entwickelt eine Wärmemenge, welche die Wärme der Luft erhöht. Die Lufttemperatur wird also höher, als bei der Gleichung [5] vorausgesetzt wurde.

Die durch Hydratation entwickelte Wärmemenge kann man aus der oben aufgeschriebenen chemischen Gleichung berechnen. Mittels Hydratation des Kalkes entwickelt 1 Gramm Wasser  $\frac{15,5}{18} = 0,86$  kcal Wärmemenge, da das Molekulargewicht des Wassers 18 ist. Die Temperaturerhöhung der Kühlluft infolge Hydratation kann man bei Bekanntsein des Dampfgehaltes der Luft bestimmen. Der Dampfgehalt in gesättigtem Zustand ( $x$ ) bezogen auf 1 Nm<sup>3</sup> trockene Luft in Abhängigkeit von der Lufttemperatur zeigt folgende Aufstellung.

t °C	x g/Nm <sup>3</sup>
-15	1,311
-10	2,065
-5	3,196
0	4,877
+5	6,980
10	9,859
15	13,76
20	18,98
25	25,94
30	35,13
35	47,25
40	63,12

Der effektive Dampfgehalt der Luft hängt von der relativen Luftfeuchtigkeit ( $\varphi$ ) ab.

Die Temperaturerhöhung ist:

$$\Delta t_L = \frac{0,86 \cdot \varphi \cdot x}{c_p} \dots \text{°C} \quad [6]$$

Die Temperaturerhöhung der Luft infolge der Hydratation des Kalkes wäre nicht bedeutungsvoll, wenn sie über den ganzen Abkühlungsvorgang gleichmäßig verteilt wäre. Der aktive Kalk bindet jedoch den verhältnismäßig kleinen Anteil Wasserdampf im unteren Teil der Kühlzone. Die Hydratation spielt sich am intensivsten um 100 °C ab. Darum darf man voraussetzen, daß dieser Hydratationsvorgang schon bei einer Kalktemperatur von 150 °C beendet ist.

Üblicherweise erstrebt man eine möglichst gründliche Abkühlung des Kalkes, so daß sich im unteren Teil der Kühlzone ein verhältnismäßig kleiner Tem-

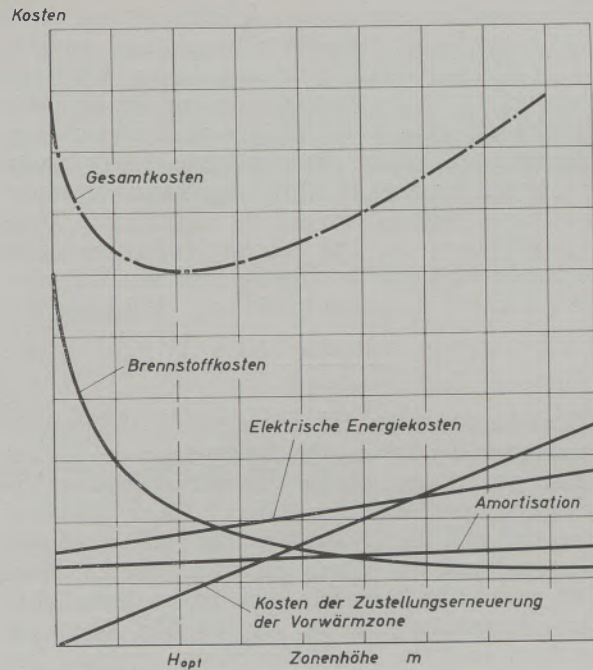


Abb. 5

peraturunterschied zwischen dem abgehenden Kalk und der eintretenden Luft bildet. Diese kleine Temperaturdifferenz ändert sich wegen des die Kühlung begleitenden Hydratationsvorganges außerordentlich langsam. Die Temperaturerhöhung der Luft kann man durch Erhöhung der Luftmenge vermindern. Diese Luftmengenänderung beeinflusst aber nicht die infolge des Hydratationsvorganges entstehende Temperaturerhöhung der Luft.

Laut des oben Geschriebenen muß man die Berechnung der Kühlzone auf zwei Abschnitte verteilen:

1. Kühlung des Kalkes von  $t_z$  bis 150 °C.

Der Kühlzeitbedarf wird ähnlich wie in Gl. [1] bestimmt:

$$z_1 = \frac{g \cdot c}{\alpha \cdot \tau} \cdot \frac{t_z - 150}{\Delta t_a - \Delta t} \cdot \ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t} \dots \text{h.}$$

2. Kühlung des Kalkes von 150 °C bis nahe der Umgebungstemperatur.

$$z_2 = \frac{g \cdot c}{\alpha \cdot \tau} \cdot \frac{150 - t_e}{\Delta t - \Delta t_e} \cdot \ln \frac{\Delta t}{\Delta t_e} \dots \text{h.}$$

Die Oberflächenbelastung entsprechend dem spezifischen Gewicht des Kalkes wird mit einem Wert von  $g = 330 \cdot d$  (kg/m<sup>2</sup>) berücksichtigt. Die Kühlzonenhöhe kann man nach H. Eigen mit der folgenden Formel berechnen:

$$H_k = \frac{E \cdot (z_1 + z_2)}{24 \cdot K} \dots \text{m.} \quad [7]$$

Den optimalen Wert der Endtemperatur des Kalkes bzw. der Kühlzonenhöhe bestimmt man in gleicher Weise wie für die Vorwärmzone abgeleitet.

Die Hydratation beschränkt die Kühlwirkung besonders in warmer, dampfreicher Umgebung. Solche

Erfahrungen hat man bei der Inbetriebsetzung eines Kalkschachtofens im Sommer in Jugoslawien gemacht. Der in üblicher Weise dimensionierten Kühlzone wurde bei 35 °C Umgebungstemperatur der Kalk mit 150 °C entnommen, während in anderen Ländern der Kalk mit 70 °C anfällt. Die verringerte Kühlwirkung ist nicht mit der etwa 15 °C höheren Tagestemperatur zu erklären, sondern nur mit der zusätzlichen Temperaturerhöhung der Luft infolge Hydratation. Die Temperaturerhöhung in diesem Fall war bei etwa 60 % relativer Luftfeuchtigkeit nach Gleichung [6]:

$$\Delta t_L = \frac{0,86 \cdot 0,6 \cdot 47,3}{0,312} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Bemerkenswert ist, daß der spezifische Wärmeverbrauch trotz der hohen Abziehtemperatur des Kalkes ebenso günstig war, wie bei dem mit niedrigerer Abziehtemperatur betätigten Ofen. Dieser Umstand zeigt, daß sich die Hydratation des Kalkes auf den Wärmeaufwand des Ofens auswirkt. Wenn dieser Wert auch nicht besonders groß ist, so kann aber seine Vernachlässigung ein falsches Bild über die einzelnen Faktoren der Wärmebilanz ergeben. Das folgende Beispiel zeigt, wie die Wirkung der Luftfeuchtigkeit bei der Berechnung berücksichtigt werden soll.

Die Daten der Wärmebilanz:

Der CaCO<sub>3</sub>-Gehalt des Kalksteines 95 %, Kalksteinaufwand 1,75 kg/kg Kalk, Brennstoff Generatorgas (H<sub>u</sub> = 1400 kcal/Nm<sup>3</sup>).

Verbrennungsluft 1,5 Nm<sup>3</sup>/Nm<sup>3</sup> Gas. Rauchgasmenge: 2,3 Nm<sup>3</sup>/Nm<sup>3</sup> Gas. Tagestemperatur 20 °C. Relative Feuchtigkeit 60 %.

#### W ä r m e e i n n a h m e

Der Wärmeinhalt des Kalksteines:

$$1,75 \cdot 0,265 \cdot (800 - 20) \quad 360 \text{ kcal}$$

Die mit X Nm<sup>3</sup> Generatorgas eingetragene  
Wärmemenge: 1400 · X kcal

Die mit 1,5 · X Nm<sup>3</sup> Luft entwickelte  
Hydratationswärme: 0,6 · 18,98 · 0,86 · 1,5 · X =  
14 · X kcal

Gesamteinnahme: 1414 · X + 360 kcal

#### W ä r m e a u s g a b e

Die Reaktionswärme: 0,95 · 753 715 kcal

Der Wärmeinhalt des abgehenden Kalkes:  
0,185 · (70 - 20) 9 kcal

Der Wandverlust: 30 kcal

Der CO-Verlust: 20 kcal

Die mit den Rauchgasen abgehende Wärmemenge:  
(830 - 20) · (0,365 · 2,3 · X + 0,37 · 0,513) =  
680 · X + 154 kcal

Gesamtausgabe: 680 · X + 928 kcal

Der spezifische Wärmeverbrauch aus der Wärmebilanz:

$$\frac{928 - 360}{1414 - 680} \cdot 1400 = 1080 \text{ kcal/kg Kalk.}$$

Ohne Berücksichtigung der Hydratationswärme wäre der Wärmeverbrauch:

$$\frac{928 - 360}{1400 - 680} \cdot 1400 = 1110 \text{ kcal/kg Kalk.}$$

Der Unterschied von ungefähr 30 kcal/kg bei Vernachlässigung der Hydratationswärme beträgt ganze 3 %.

Da man bei betriebenen Öfen den Wandverlust als ein Restglied der Wärmebilanz bestimmt, kann es vorkommen, daß sich bei Vernachlässigung der Hydratation ein viel kleinerer Wandverlust ergibt, als es die Praxis zeigt.

### Zusammenfassung

Bei der Bestimmung der Vorwärm- und Kühlzonenabmessungen muß man sich die Wirtschaftlichkeit vor Augen halten. Die Ungleichmäßigkeit der Korngrößen wirkt sich auf die Zonenhöhe und Kalksteinvorwärmung aus. Für die Vorwärmzone ist das kleinste Steinstück, für die Kühlzone das größte

Kalkstück maßgebend. Bei der Berechnung des Kühlvorganges und des Wärmeverbrauchs rechnet man mit dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Die angeführten Formeln zeigen wie diesen Umständen Rechnung getragen werden soll.

### Summary

Upon determining the dimensions of the pre-heating- and cooling-zones the economy has to be considered. Irregularities of the grains influence the height of the zone and the pre-heating of the limestone. For the pre-heating zone the smallest piece of limestone is of importance, for the cooling-zone it is

the biggest piece. When calculating the cooling process and the heat consumption, the influence of the humidity has to be taken into account, too. The formulas presented here show how these factors are combined.

## Résumé

Lors de la détermination des dimensions des zones de préchauffage et de refroidissement, il faut tenir compte de la rentabilité économique. L'irrégularité granulométrique se répercute sur la hauteur des zones et sur le préchauffage de la castine. Dans la zone de préchauffage, le rôle le plus important est joué par la plus petite particule de castine et dans la zone de

refroidissement ce rôle revient à la plus grosse particule de chaux. Pour le calcul du processus de refroidissement et de la consommation de chaleur on tient compte de l'influence de l'humidité de l'air. Les formules indiquées montrent comment on doit procéder pour tenir compte de ces facteurs.

## Formelverzeichnis

Zeichen	Dimension	Bedeutung
c	kcal/kg °C	Spez. Wärme des Steines bzw. des Kalkes,
c <sub>p</sub>	kcal/Nm <sup>3</sup> °C	Spez. Wärme der Luft bzw. des Rauchgases.
d	m	Nenndurchmesser des Steines
E	t/m <sup>2</sup> 24 h	Querschnittsleistung
g	kg/m <sup>2</sup>	Oberflächenbelastung
G	t/t	Steinverbrauch des Kalkes
H	m	Zonenhöhe
K	t/m <sup>3</sup>	Schüttgewicht des Kalkes
S	t/m <sup>3</sup>	Schüttgewicht des Kalksteines
V	Nm <sup>3</sup> /kg Kalk	Luft- bzw. Rauchgasmenge
t	°C	Temperatur
z	h	Zeitbedarf
x	g/Nm <sup>3</sup>	Dampfgehalt der Luft
y	—	Ordinate
α	kcal/m <sup>2</sup> h°C	Wärmeübergangszahl
λ	kcal/mh°C	Wärmeleitfähigkeit
φ	°/°	Relative Feuchtigkeit
τ	—	Korrektionsfaktor

## Indexverzeichnis

Zeichen	Bedeutung
a	Anfangs-
e	End-
k	Kühl-
L	Luft-
m	mittlere
o	Oberflächen-
r	Rauchgas-
u	Umgebungs-
v	Vorwärm-
z	zulässige

## Literaturverzeichnis

1. Traustel, S., Über die wirtschaftliche Ofenwandstärke. *Tonindustrie Zeitung*, 1959, S. 121—124.
2. Wuhrer, J., Erfahrungen an hochisolierten Kalkschachtöfen. *Zement-Kalk-Gips*, 1959, S. 141—151.
3. Balázsovcics, G., Die optimale Wandstärke der Schacht- und Drehöfen. *Építőanyag*, 1963, S. 178—183 (ungarisch).
4. Heiligenstaedt, W., *Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen*, 1951.
5. Eigen, H., *Der Hochleistungskalkschachtöfen*, *Tonindustrie Zeitung*, 1959, S. 25—30.
6. Balázsovcics, G., Vortrag an der VI. Konferenz der Silikateindustrie in Budapest, 1961.

DK 669.14.018.8 : 669.14.046.55 : 621.923 : 620.18

## Beitrag zur Polierbarkeit rostfreier Stähle

Von A. Schöberl, E. Horst und W. Schwarz, Kapfenberg

Mitteilung aus den Stahlwerksbetrieben und dem chemischen Betriebslaboratorium der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

*(Das Verhalten des Sauerstoffes in hochchromlegierten Stählen; Anwendung von sieben Desoxydationsmethoden zur Erreichung niedriger Sauerstoffgehalte; Sauerstoffverteilung in 1-t-Walzblöcken; Rückstandsisolierung und metallographische Untersuchung der Einschlüsse; kritische Beurteilung der Prüfverfahren.)*

*(The behavior of oxygen in high-chromium-alloyed steels; application of seven de-oxidizing methods to obtain low contents of oxygen; oxygen distribution in one-ton blooms; separation of residues and metallographic analysis of the inclusions; discussion of the testing methods.)*

*(Comportement de l'oxygène dans les aciers au chrome; application de sept méthodes de désoxydation pour l'obtention de faibles teneurs en oxygène; répartition de l'oxygène dans les lingots de 1 tonne; séparation des résidus et étude métallographique des inclusions; appréciation critique de la méthode d'essai.)*

Für Geräte aus rostfreiem Stahl wird vom Werkstoff vielfach eine gute Polierfähigkeit gefordert. Betriebliche Erfahrungen weisen darauf hin, daß zwischen dem Reinheitsgrad bzw. dem Gehalt an oxidischen Einschlüssen und der Polierfähigkeit des Stahles ein Zusammenhang besteht. Der Desoxydation von rostfreien Stählen kommt deshalb eine entscheidende Bedeutung zu.

Im Schrifttum finden sich nur wenige Hinweise über den Einfluß von oxidischen Einschlüssen auf die Polierbarkeit ferritischer Chromstähle (1), (2).

Die Tatsache, daß bei ein und derselben Probe sowohl ein guter als auch schlechter Polierbefund festgestellt werden kann, deutet auf Mängel der subjektiven Beurteilung hin, die in der bisher geübten Art nicht tragbar erscheint.

In vorliegender Untersuchung wird daher versucht, die metallurgischen Bedingungen für die Erzeugung polierfähiger rostfreier Stähle festzulegen sowie das Prüfverfahren über die Polierfähigkeit einer Kritik zu unterziehen.

Die Arbeit gliedert sich in mehrere Abschnitte und behandelt nach einer Beschreibung der Versuchsdurchführung und Probenahme das Verhalten des Sauerstoffes in rostfreien Chromstählen.

Im einzelnen wird eine kurze theoretische Abhandlung über die chemische Wirksamkeit des Sauerstoffes gegeben. Weiters werden das Verhalten und die Verteilung des Sauerstoffes während der Erschmelzung bei unterschiedlicher Desoxydationsführung behandelt und der Verteilung und Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse im Block gegenübergestellt. Abschließend wird auf Grund metallographischer Untersuchungen der nichtmetallischen Einschlüsse im Block ein Zusammenhang zwischen der Einschlußzahl, dem Sauerstoffgehalt und der Polierfähigkeit gesucht.

### Versuchsdurchführung

Die Untersuchung umfaßt eine größere Anzahl von Schmelzen eines Stahles der Normbezeichnung X 10 Cr 13, der nach verschiedenen Desoxydationsverfahren behandelt wird.

Für die Erschmelzung steht ein Lichtbogenofen mit 15 t Fassungsvermögen und einer Zustellung aus Dolomit zur Verfügung. Der feste Einsatz besteht aus etwa 35 % chromhaltigem Rücklaufschrott, der aus wirtschaftlichen Gründen zum Teil durch hochgekohltes Ferro-Chrom ersetzt wird sowie phosphorarmem Schrott. Diese Gattierung gewährleistet Einschmelzwerte von ungefähr 1 % Kohlenstoff und 10 % Chrom. Nach dem Verflüssigen des Einsatzes wird bei einer Tauchtemperatur von etwa 1580 °C mit gasförmigem Sauerstoff auf Werte von 0,06 bis 0,10 % Kohlenstoff gefrischt. Der Chromgehalt sinkt dabei auf ungefähr 8 % ab. Nach Zusatz von arteigenem Kühlschrott im Ausmaß von annähernd 12 % des Schmelzgewichtes wird die chromoxidreiche Schlacke reduziert. Nach dem Abziehen der sauren Reduktionsschlacke erfolgt die Aufgabe der Fertigschlacke üblicher Zusammensetzung, bestehend aus gebranntem Kalk und Flußmitteln. Bei dieser Arbeitsweise wird ein Silziumgehalt im Bad von ungefähr 0,30 % angestrebt und ein Chromausbringen von annähernd 90 % erreicht. Bei weißer Schlacke wird sodann auf die Endanalyse legiert und die Schmelze bei einer Temperatur von etwa 1590 °C im Ofen abgestochen.

Sämtliche Schmelzen werden im Gespann zu 1-t-Walzblöcken, unter Verwendung eines Abdeckpulvers, das zur Erzielung einer sauberen Blockoberfläche dient, vergossen.

### Probenahme

Während des Schmelzverlaufes werden folgende Sauerstoff- und Rückstandsproben entnommen:

1. unmittelbar nach dem Sauerstoffblasen
2. nach der Schlackenreduktion

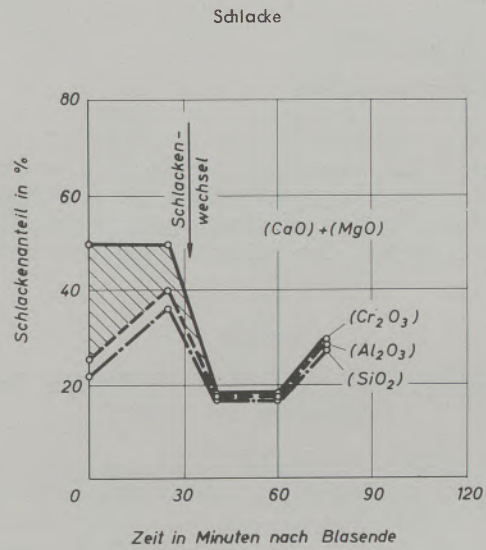
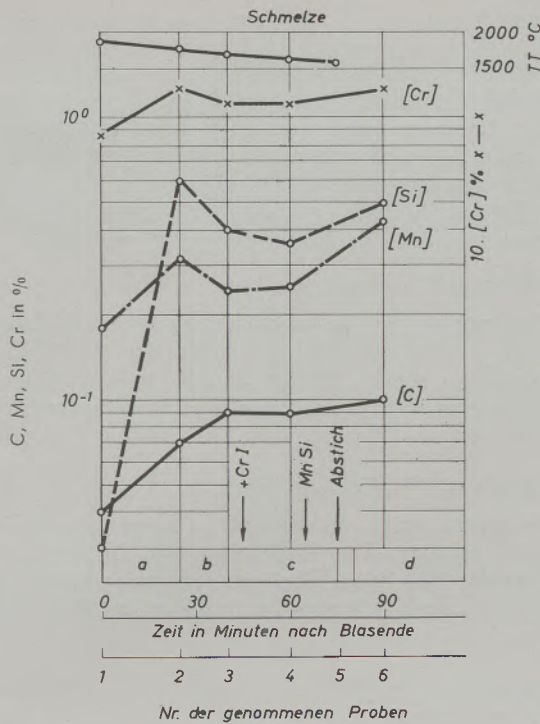


Abb. 1  
Grundsätzlicher Schmelzverlauf

- a Reduzieren
- b Schlackenwechsel
- c Feinen
- d Gießen

3. vor Zugabe des restlichen Ferro-Chromes
4. vor dem Abstich
5. aus der Pfanne
6. aus dem Gießstrahl oder aus dem Block während des Vergießens.

Von letzterer Probe wird auch die Polierbarkeit nach dem bisher geübten Verfahren bestimmt. Die Zeit der Probenahme geht aus dem Schmelzdiagramm in Abb. 1 hervor. In der gleichen Abbildung ist auch die Änderung der Schlackenzusammensetzung ersichtlich.

Verhalten des Sauerstoffes

1. Berechnung des Aktivitätskoeffizienten in Chromstählen

Die Sauerstofflöslichkeit in Stahlschmelzen mit hohen Chromgehalten unterscheidet sich grundsätzlich von jener in unlegierten oder niedriglegierten Schmelzen (3). Abb. 2 zeigt die Sauerstofflöslichkeit in kohlenstofffreien Eisen-Chrom-Schmelzen in Abhängigkeit von der Chromkonzentration. Daraus geht hervor, daß einem Chromgehalt von ungefähr 10 0/0 — ein Wert, der dem untersuchten Stahl etwa entspricht — bei einer Temperatur von 1600 °C ein Sauerstoffgehalt von ungefähr 300 ppm zugeordnet ist.

Nach Tabelle 1 wird der Sauerstoffaktivitätskoeffizient des Stahles der Type X 10 Cr 13 nach Gleichung

$$\log f_0(\Sigma) = \log f_0 + g_C \cdot e_0^{(C)} + g_{Si} \cdot e_0^{(Si)} + g_{Mn} \cdot e_0^{(Mn)} + g_{Cr} \cdot e_0^{(Cr)}$$

mit annähernd 0,3 berechnet.

Dabei sind  $g_C \dots g_{Cr}$  die Konzentrationen und  $e_0^{(C)} \dots e_0^{(Cr)}$  die Wirkungsparameter. Bei einer Zusammensetzung von 0,04 0/0 Kohlenstoff, 0,03 0/0 Silizium, 0,18 0/0 Mangan, 8,76 0/0 Chrom und ent-

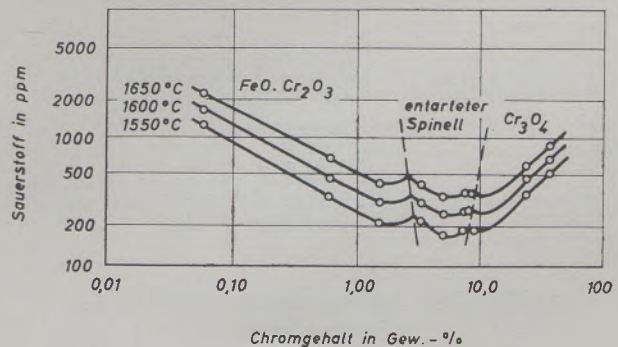


Abb. 2  
Sauerstofflöslichkeit in Fe-Cr-Schmelzen  
(nach D. C. Hilty, W. D. Forgeng u. C. Folkman)

sprechendem Einsetzen der Parameter aus Tabelle 1 ist

$$\lg f_0(\Sigma) = 0,04(-0,13) + 0,03(-0,02) + 0,18 \cdot 0 + 8,76(-0,041)$$

$$\lg f_0(\Sigma) = -0,3638$$

$$f_0(\Sigma) = 0,43$$

Dieser Wert entspricht dem Punkt 1 in Abb. 3. Aus der Abbildung geht weiters die Änderung des Sauerstoffaktivitätskoeffizienten während des Schmelzverlaufes hervor. Der größte Einfluß tritt zwischen

Tabelle 1

Wechselwirkungsparameter  $e_o^{(i)}$  in flüssigen Fe-O-i-Legierungen bei 1560 °C

Element i	$e_o^{(i)}$	Gültigkeitsbereich bis
C	-0,13	3,0 % C
Si	-0,02	~1,0 % Si
Mn	0	100,0 % Mn
Cr	-0,041	13,0 % Cr
	-0,035	16,5 — 20 % Cr

Probe 1 und 2 ein, da sich durch die Reduktion der Chromgehalt der Schmelze stark verändert.

Im Vergleich zu unlegierten beträgt bei hochchromlegierten Stählen die Aktivität oder chemische Wirksamkeit des Sauerstoffes nur etwa ein Drittel, so daß der Sauerstoffabbau auf niedrigste Werte nur durch einen Überschuß von Desoxydationsmitteln erreichbar ist.

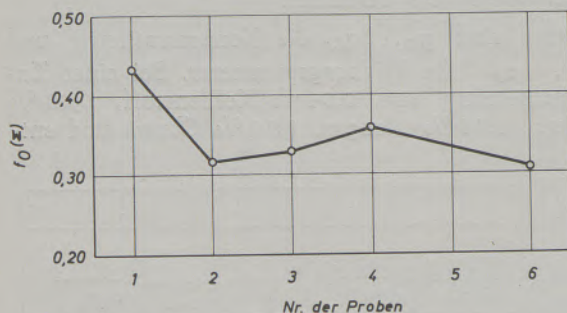


Abb. 3

Änderung des Sauerstoff-Aktivitätskoeffizienten während der Erschmelzung

## 2. Verhalten des Sauerstoffes während der Erschmelzung

Ausgehend vom Zustand der Schmelze nach dem Sauerstoffblasen werden folgende Desoxydationsverfahren angewendet.

### Reduktion:

a) mittels Ferro-Chrom-Silizium:

Nach dem Sauerstoffblasen wird die chromoxidgesättigte Schlacke durch körniges Ferro-Chrom-Silizium reduziert und dabei ein Siliziumwert in der Schmelze von ungefähr 0,3 % angestrebt. Der mittlere Sauerstoffgehalt erreicht bis zum Abstich 220 ppm und fällt im Gespann auf 105 ppm ab.

b) durch 0,3 % Ferro-Silizium:

Die Legierung wird in stückiger Form, in Büchsen verpackt, in die Schmelze getaucht. Die Reduktion der Schlacke selbst erfolgt durch pulverförmiges Ferro-Silizium. Die Sauerstoffgehalte vermindern sich von 160 ppm im Ofen auf nur 130 ppm im Block.

c) durch 0,3 % Kalzium-Silizium:

Dieser Zusatz wird, in Büchsen verpackt, in die Schmelze gegeben. Die Reduktion der Schlacke erfolgt wieder mit Ferro-Silizium. Die Sauerstoffwerte im Ofen betragen 215 ppm und nehmen im Block auf 130 ppm ab.

d) durch 0,2 % Aluminium in Form von Kalzium-Aluminium:

Die stückige Legierung wird, in Büchsen verpackt, in die Schmelze getaucht. Das pulverförmige Ferro-Silizium vermindert wieder den Chromoxidgehalt der Schlacke, während sich die Sauerstoffgehalte von 180 ppm vor dem Abstich auf 135 ppm im Block ändern.

e) durch 0,2 % Aluminium:

Das in Barren vorliegende Aluminium wird sofort nach dem Sauerstoffblasen in das Bad gestoßen. Die Schlacke wird durch Ferro-Silizium-Pulver reduziert. Die Sauerstoffwerte im Ofen betragen 135 ppm und bleiben im Block gleich hoch.

Die Desoxydationsverfahren a) bis einschließlich e) ergeben, daß der Sauerstoffabbau in der Schmelze durch eine Reduktion unmittelbar nach dem Sauerstoffblasen wenig beeinflusst wird. Günstigstenfalls kann in der Schmelze ein Sauerstoffwert von etwa 100 ppm erzielt werden, womit die Ergebnisse der ersten zehn Schmelzen hinsichtlich Sauerstoffverminderung unbefriedigend sind.

In einer weiteren Versuchsreihe wird daher ein Sauerstoffabbau in der Schmelze durch eine Enddesoxydation vor dem Abstich bzw. in der Pfanne versucht.

### Reduktion:

f) durch 0,1 % Aluminium vor dem Abstich:

Die Reduktion der chromoxidreichen Schlacke nach dem Sauerstoffblasen erfolgt durch körniges Ferro-Chrom-Silizium. Der Sauerstoffgehalt beim Abstich beträgt 123 ppm und sinkt, bedingt durch die Aluminiumzugabe, im Block auf 42 ppm ab.

g) durch 0,2 % Aluminium vor dem Abstich und zusätzlich Kalzium-Mangan-Silizium während des Kippens in den Gießstrahl:

Die Menge dieser Legierung ist durch die Analysenvorschrift der Qualität X 10 Cr 13 mit 0,4 % Mangan begrenzt. Die Sauerstoffwerte der Schmelze liegen bei 153 ppm und vermindern sich im Block auf 64 ppm.

Abb. 4 zeigt den Sauerstoffabbau der Desoxydationsverfahren a) bis e) bzw. f) und g). Daraus ist zu entnehmen, daß die Sauerstoffwerte der beiden letz-

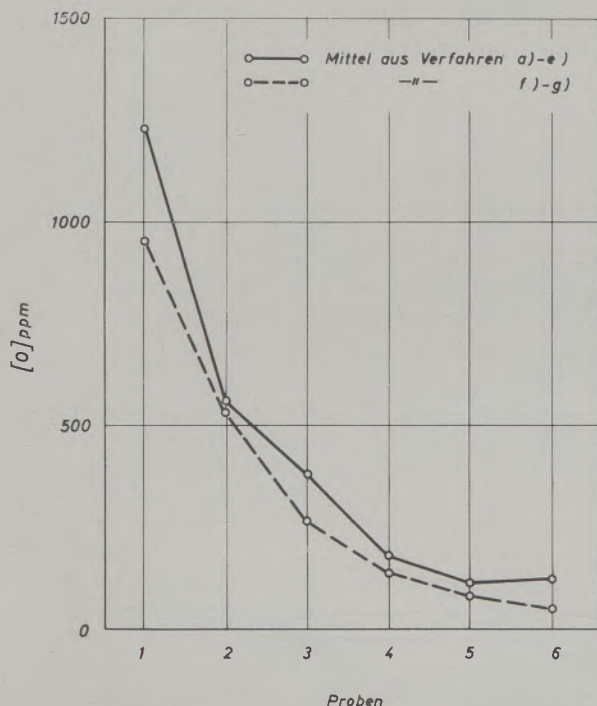


Abb. 4

Sauerstoffabbau bei den einzelnen Desoxydationsverfahren

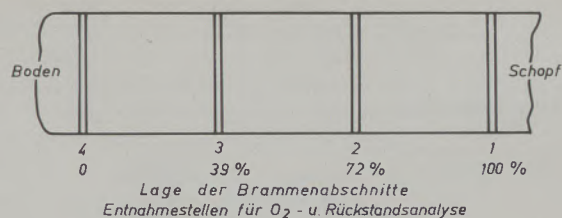
ten Verfahren f) und g) wesentlich unter jenen der ersten Versuchsreihe liegen und im Block nur mehr etwa 50 % jener der Verfahren a) bis e) betragen. Die bedeutend niedrigeren Sauerstoffgehalte der Verfahren f) und g) deuten an, daß auch der Reinheitsgrad des Stahles verbessert ist. Gleichzeitig ist auch ein günstiger Einfluß auf die Polierfähigkeit des Stahles zu erwarten.

Auf den Einfluß der oxidischen Einschlüsse auf die Polierfähigkeit des Stahles wird später eingegangen.

### 3. Verhalten des Sauerstoffes im Block

Aus verfahrenstechnischen Gründen ist es nicht möglich, die Sauerstoffverteilung im Block zu ermitteln. Aus diesem Grunde wird die Sauerstoffverteilung in Brammenabschnitten bestimmt und auf den Block rückgeschlossen. Von jeder Schmelze wird ein 1-t-Block auf Brammenabmessungen von 300x100 mm gewalzt.

Aus Abb. 5 geht die Lage der aus den Brammenabschnitten entnommenen Proben für die Sauerstoff- und Rückstandsbestimmungen hervor. Der in Schopfnähe des Blockes befindliche Abschnitt wird mit 1,



10	23	20	30
40	50	24	06
70	80	25	11
120	13	09	14
150	16	17	

\* Probe für Rückstandsanalyse

Abb. 5

Entnahme der Proben für die Sauerstoff- und Rückstandsisolierung

der in Bodennähe entnommene mit 4 bezeichnet. Von jedem Abschnitt werden 17 Proben für die Sauerstoffbestimmung und drei für die Ermittlung des Rückstandes herausgebohrt. Die Sauerstoffverteilung in den vier Brammenabschnitten wird dabei auf den ursprünglichen Quadratblockquerschnitt umgerechnet und in einer dreidimensionalen Darstellung veranschaulicht. Zur Vereinfachung wird die Konizität des Blockes nicht berücksichtigt. Die Grundfläche der Bramme liegt in der x-y-Ebene, während auf der z-Achse die Differenz zwischen dem Sauerstoffmittelwert des Blockes und dem örtlichen Sauerstoffwert aufgetragen ist.

Die gesamten Sauerstoffmittelwerte aus den vier Brammenabschnitten und jene der Proben, die aus der Kokille während des Vergießens gesaugt werden, stimmen weitgehend überein.

Der Brammenabschnitt 1 vom Schopfteil des Blockes nach Verfahren a) zeigt nach Abb. 6 eine Sauerstoffanordnung, die ziemlich gleichmäßig über den Querschnitt verteilt ist und etwa 5 ppm unter dem Sauerstoffgesamtittelwert von 100 ppm liegt.

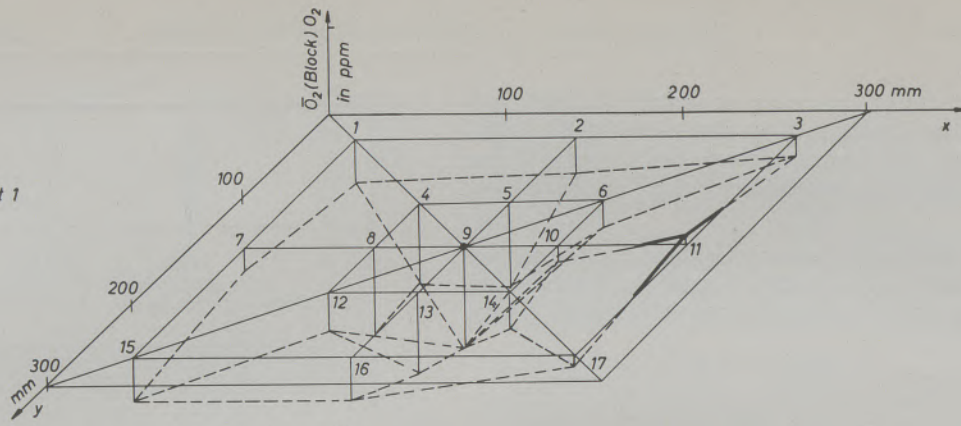
Die Sauerstoffverteilung im Brammenabschnitt 2 in ungefähr 72 % der Blockhöhe zeigt ein etwas geändertes Bild. Der Sauerstoffgehalt nimmt im Zentrum wesentlich zu und erreicht mit 108 ppm einen Wert, der bereits über dem Blockdurchschnitt liegt. Die Unterschiede zwischen Zentrum und Rand betragen annähernd 10 ppm.

Aus Brammenabschnitt 3 in 39 % der Blockhöhe ist ersichtlich, daß das Zentrum und die Innenzone des Querschnittes stark mit Sauerstoff angereichert sind, während der Sauerstoffgehalt am Rand noch unter dem Mittelwert liegt. Der Unterschied zwischen Zentrum und Rand beträgt ungefähr 15 ppm.

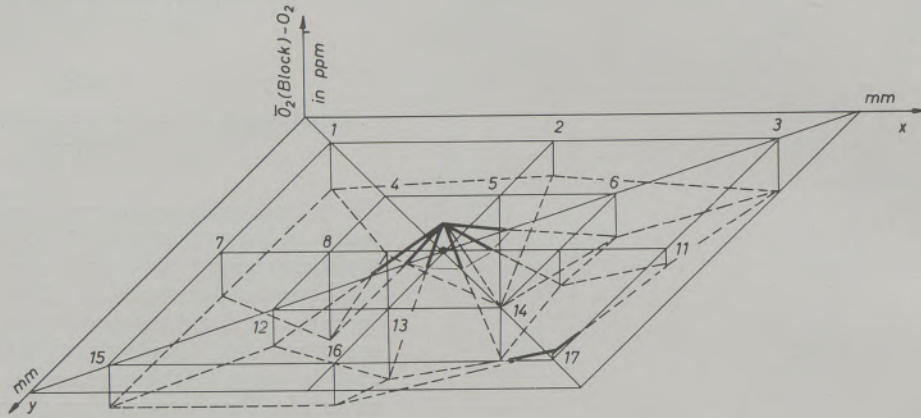
Der Brammenabschnitt 4 aus dem Blockboden weist den höchsten Sauerstoffgehalt auf. Auch in der Randzone ist der Sauerstoffwert höher als jener der übrigen Brammenabschnitte. Der Sauerstoffgehalt im Zentrum erreicht Werte, die bereits um 47 ppm über dem Blockdurchschnitt liegen.

Die Sauerstoffmittelwerte der Brammen nehmen vom Brammenabschnitt 1 von 95 ppm bis Abschnitt 4 auf 114 ppm zu.

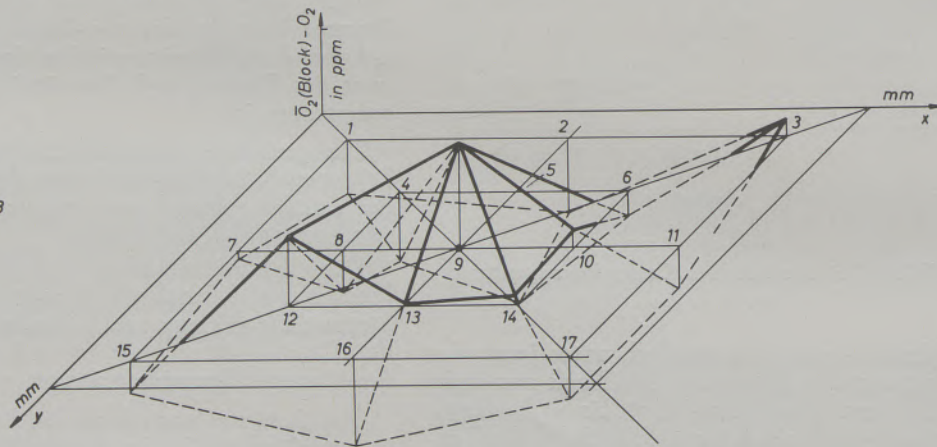
Brammenabschnitt 1  
(Schopf)



Brammenabschnitt 2



Brammenabschnitt 3



Brammenabschnitt 4  
(Boden)

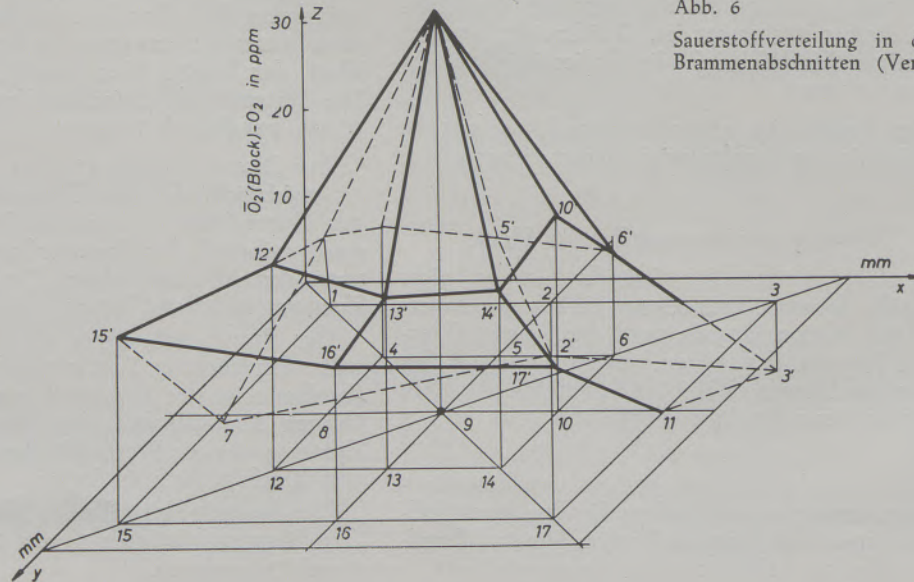


Abb. 6  
Sauerstoffverteilung in den  
Brammenabschnitten (Verfahren a)



Beim Verfahren b) sind in den Brammenabschnitten ähnliche Sauerstoffverteilungen wie nach der Arbeitsweise a) festzustellen. Die Sauerstoffmittelwerte nehmen vom Schopf, der 117 ppm enthält, bis zum Boden auf 133 ppm zu.

Verfahren c) zeigt im ganzen Block eine wesentlich andere Tendenz. Während der mittlere Sauerstoffgehalt in den Brammenabschnitten 1 und 2 unter dem Blockmittelwert liegt, nimmt der Sauerstoffwert in den Abschnitten 3 und 4 stärker zu. Bemerkenswert ist, daß die Randzonen aller Abschnitte wesentlich sauerstoffreicher als jene der Verfahren a) und b) sind.

Die Verfahren d) und e) weisen hinsichtlich der Sauerstoffverteilung in den Brammenabschnitten etwa dieselben Gehalte wie nach Arbeitsweise c) auf.

Beim Verfahren d) treten Sauerstoffgehalte auf, die von 139 ppm (Abschnitt 1) bis auf 161 ppm (Abschnitt 4) zunehmen. Beim Verfahren e) ergeben sich Sauerstoffgehalte von 110 ppm (Abschnitt 1), die auf 126 ppm (Abschnitt 4) ansteigen.

Die Arbeitsweise nach f) zeigt eine Sauerstoffverteilung, die in den Brammenabschnitten 1 bis 3 ungefähr den vorhergehenden Verfahren entspricht. Im Abschnitt 4 ist hingegen eine sehr gleichmäßige Verteilung über den ganzen Querschnitt festzustellen. Der Sauerstoffmittelwert der Brammenabschnitte steigt von Abschnitt 1 mit 48 ppm auf 60 ppm in Abschnitt 4 an.

Eine grundsätzlich andere Sauerstoffverteilung im Block wird beim Verfahren g) erreicht. Es ist zu beobachten, daß in den Abschnitten 1, 3 und 4 der Sauerstoffgehalt über den Querschnitt ziemlich gleichmäßig verteilt ist, wie Abb. 7 zeigt. Nur im Abschnitt 2 ist das Zentrum etwas sauerstoffreicher. Auf den deutlichen Unterschied in der Sauerstoffverteilung der beiden Verfahren a) und g) sei verwiesen.

Der Kalzium-Mangan-Silizium-Zusatz in die Pflanze bewirkt anscheinend eine gleichmäßigere Sauerstoffverteilung über den ganzen Querschnitt, obwohl die Sauerstoffmittelwerte im Vergleich zum Verfahren f) etwas höher liegen und von Abschnitt 1 von 65 ppm bis Abschnitt 4 auf 71 ppm zunehmen.

Die Sauerstoffwerte werden statistisch ausgewertet und ergeben folgendes:

a) Vergleich der Sauerstoffgehalte in der Diagonal- und Zwischenlage (Abb. 8):

Vom Abschnitt 1 (Schopf) bis Abschnitt 3 liegen die Sauerstoffgehalte in der Diagonallage signifikant höher als in der Zwischenlage. In Abschnitt 4 (Boden) sind die Sauerstoffwerte in der Diagonallage niedriger. Der Unterschied ist allerdings nicht gesichert. Die stark abweichenden Sauerstoffwerte im Zentrum werden nicht berücksichtigt.

b) Vergleich der Sauerstoffgehalte zwischen Rand- und Innenbereich (Abb. 9):

In den Abschnitten 1 und 2 liegen die Sauerstoffwerte im Rand höher als im Innenbereich. Für die Abschnitte 3 und 4 gilt der umgekehrte Fall. Der Sauerstoffgehalt im Zentrum ist wieder nicht berücksichtigt.

c) Vergleich der Sauerstoffgehalte zwischen Randbereich und Zentrum (Abb. 9):

Die Sauerstoffgehalte der Randbereiche liegen nur im Brammenabschnitt 1 höher als im Zentrum. In den Abschnitten 2, 3 und 4 sind die Sauerstoffwerte des Zentrums zum Teil beträchtlich höher.

d) Vergleich der Sauerstoffwerte zwischen Innenbereich und Zentrum (Abb. 9):

Die Sauerstoffgehalte des Zentrums sind in allen Abschnitten höher als im Innenbereich.

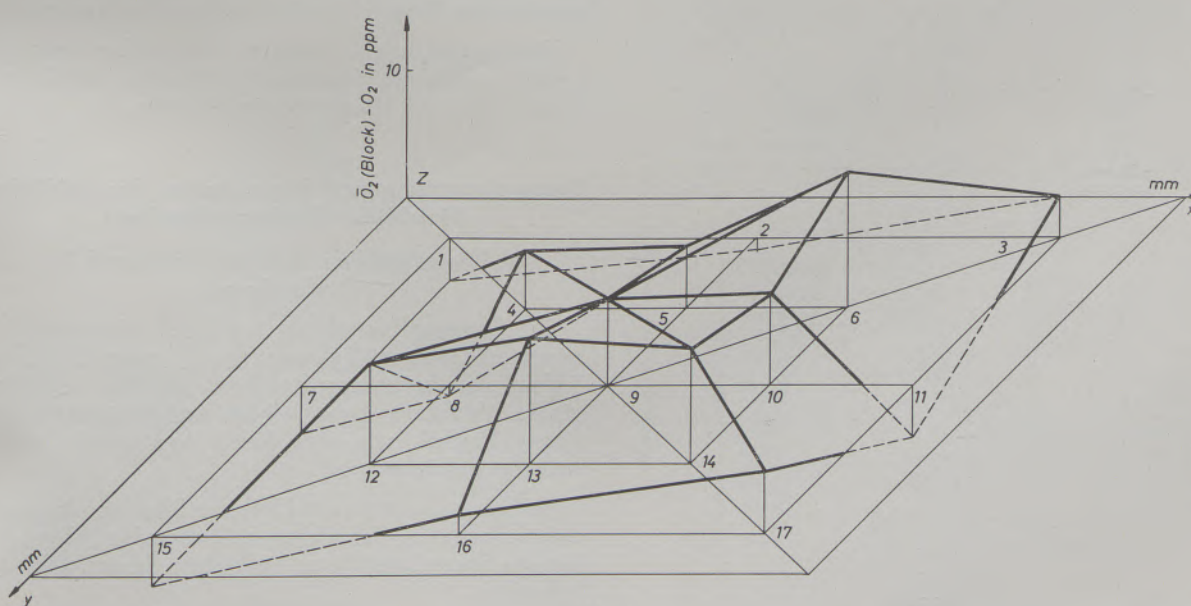


Abb. 7

Sauerstoff-Verteilung im Brammenabschnitt 4 (Verfahren g)

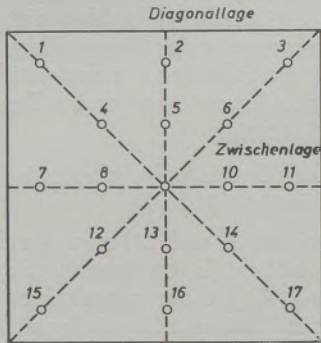
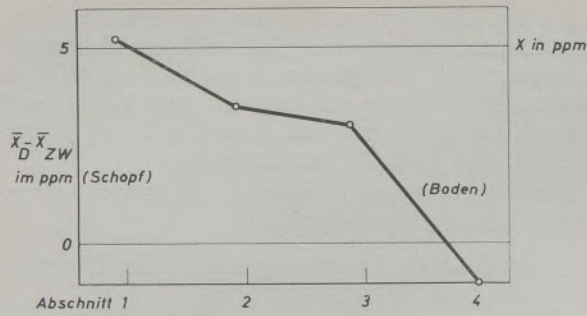


Abb. 8

Vergleich zwischen Sauerstoff-Gehalt in Diagonal- und Sauerstoffgehalt in Zwischenlage

Diese Betrachtungen gelten für die Verfahren a) bis f), während die Sauerstoffgehalte der nach dem Verfahren g) hergestellten Brammenabschnitte unter-

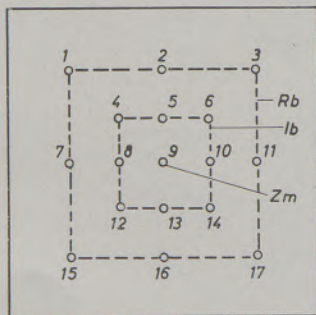
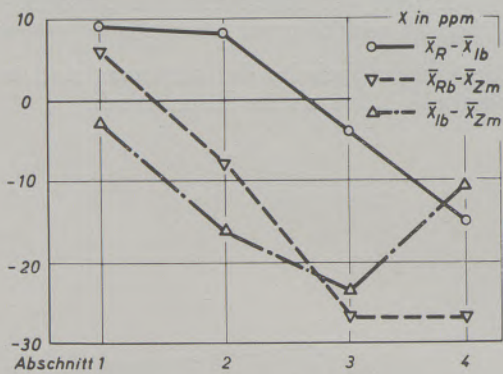


Abb. 9

Vergleich zwischen Sauerstoff-Gehalt im Randbereich, Innenbereich und Zentrum

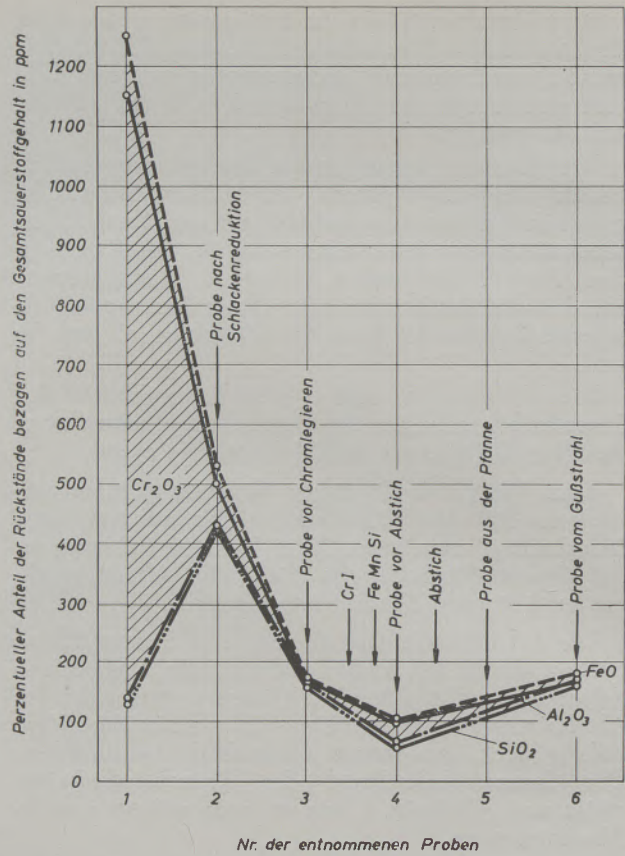


Abb. 10

Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse während der Erschmelzung nach Verfahren a)

schiedlich anfallen. Aus Abb. 7 geht hervor, daß in diesem Fall die Sauerstoffwerte über den ganzen Querschnitt ungefähr gleichmäßig verteilt sind. Die sonst beobachtete starke Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Zentrum ist hier nicht zu erkennen.

Diese Erfahrungen stimmen mit jenen aus der Arbeit über die Sauerstoffverteilung in Chrom-Nickel-legierten Einsatzstählen überein (4).

### Zusammensetzung und Eigenschaften der oxidischen Einschlüsse (Rückstandsanalyse)

#### 1. Die oxidischen Einschlüsse während der Erschmelzung

Die Sauerstoffverteilung im Block unterliegt bestimmten Gesetzmäßigkeiten, die in erster Linie vom Ablauf der Erstarrung bestimmt werden. Metallurgische Verfahren haben einen verhältnismäßig geringen Einfluß, wie dies durch vorliegende Untersuchung bestätigt wird.

Im folgenden wird mit Hilfe der Rückstandsanalyse die Veränderung der nichtmetallischen Einschlüsse bei einigen Schmelzverfahren nach dem Sauerstoffblasen behandelt.

Bei reiner Siliziumdesoxydation nach Verfahren a) ändert sich die Zusammensetzung von einem chrom-

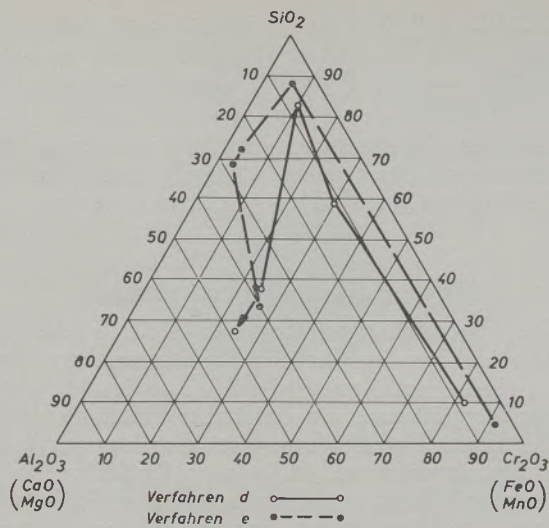


Abb. 11

Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse während der Erschmelzung

oxidreichen Einschlusstyp zu kieselsäurereichen Einschlüssen mit einem mittleren Gehalt von 83 % Kieselsäure, 8 % Tonerde, 6 % Chromoxid, Rest Eisen-, Mangan-, Magnesium- und Kalziumoxid.

Die Menge der oxidischen Einschlüsse zum Zeitpunkt der einzelnen Probenahmen ist für eine Schmelze in Abb. 10 ersichtlich. Die Gesamteinschlussmenge nimmt bis zum Abstich sehr stark ab und erfährt durch die Luftyoxidation während des Abstiches und Vergießens eine Zunahme.

Bei Anwendung kalziumhaltiger Desoxydationslegierungen ist ein ähnlicher Verlauf wie bei reiner Siliziumdesoxydation festzustellen. Bei Verwendung von Kalzium-Aluminium tritt dagegen eine Änderung der oxidischen Einschlüsse auf, wie aus Abb. 11 hervorgeht. Während nach Verfahren c) eine Zusammensetzung von durchschnittlich 82 % Kieselsäure und

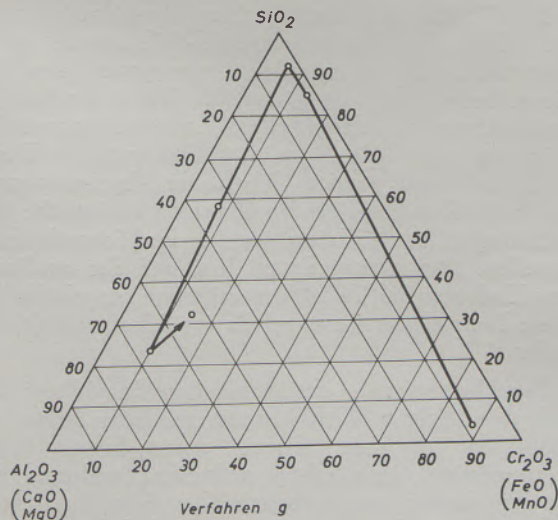


Abb. 12

Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse während der Erschmelzung

8 % Tonerde festgestellt wird, ändert sich nach Verfahren d) die mittlere Zusammensetzung auf 35 % Kieselsäure und 45 % Tonerde.

Bei einer Vordesoxydation der Schmelze durch 0,2 % Aluminium nach Verfahren e) zeigt die gleiche Abbildung die Änderung der oxidischen Einschlüsse. Die Probe aus der Pfanne erreicht Werte von 32 % Kieselsäure und etwa 40 % Tonerde.

Bei allen Verfahren mit einer Vordesoxydation der Schmelze werden kieselsäurereiche Einschlüsse gebildet, die wahrscheinlich in kugelförmiger Form im Bad verbleiben.

Bei der Enddesoxydation kurz vor dem Abstich treten vermutlich Zusammenballungen der gebildeten Einschlüsse auf, die in der Schmelze hochsteigen oder feinst verteilt darin verbleiben können. Diese Annahme wird durch die sehr starke Sauerstoffabnahme bestätigt.

In Abb. 12 ist die Änderung der Schlackenzusammensetzung nach Verfahren g) zu erkennen. Die Probe aus dem Gießstrahl besteht aus 30 % Kieselsäure und über 50 % Tonerde.

Für eine nach diesem Verfahren erzeugte Schmelze ist in Abb. 13 die Menge der oxidischen Einschlüsse während des Schmelzverlaufes gezeigt. Es ist ein ständiger Abbau der oxidischen Einschlüsse zu verzeichnen.

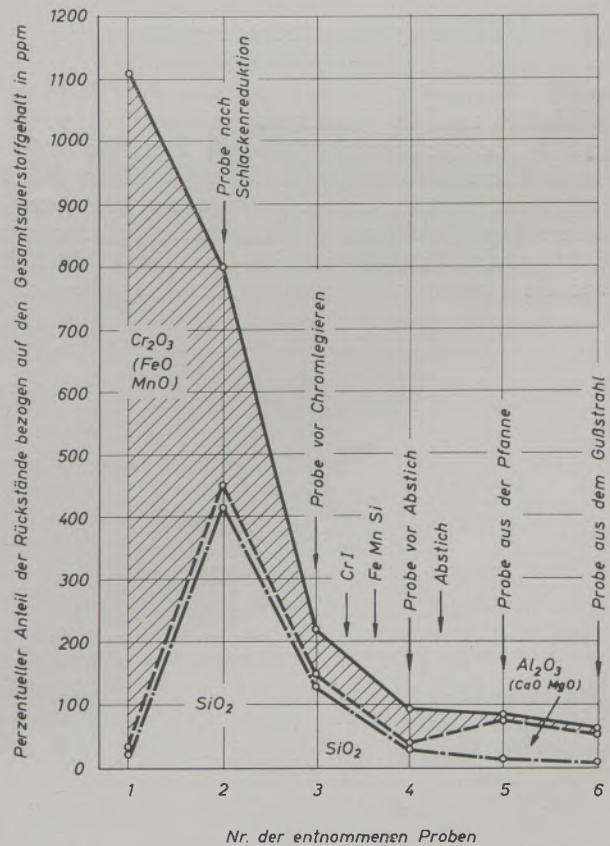


Abb. 13

Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse während der Erschmelzung nach Verfahren g

## 2. Die oxidischen Einschlüsse in den Brammenabschnitten

Bei den Brammenabschnitten werden ebenso an bestimmten Stellen Proben entnommen, wie aus der Abb. 5 zu ersehen ist.

Die Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse ist für das Verfahren a) in Abb. 14 zusammengefaßt. Der Großteil der untersuchten Punkte liegt in der Kieselsäureecke.

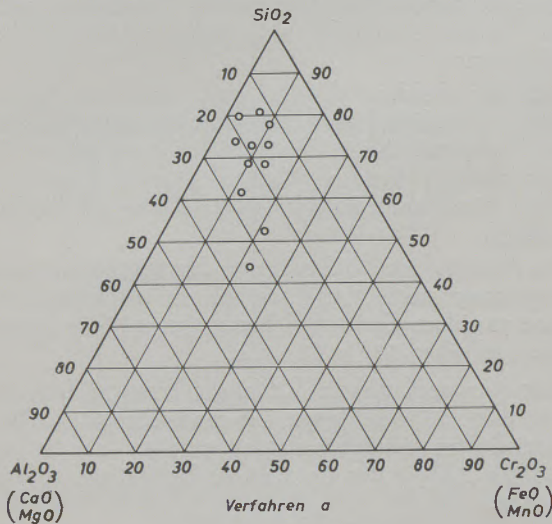


Abb. 14

Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in den Brammenabschnitten

Ähnlich sind die Verhältnisse bei den Verfahren c) und d), bei welchen ebenfalls alle Einschlüsse über 40 % Kieselsäure enthalten. Beim Verfahren d) ist auffallend, daß die beim Abstich vorhandenen tonerdereichen Einschlüsse in den Brammenabschnitten nicht wieder gefunden werden. Dies ist vermutlich auf die Luftoxydation während des Vergießens zu-

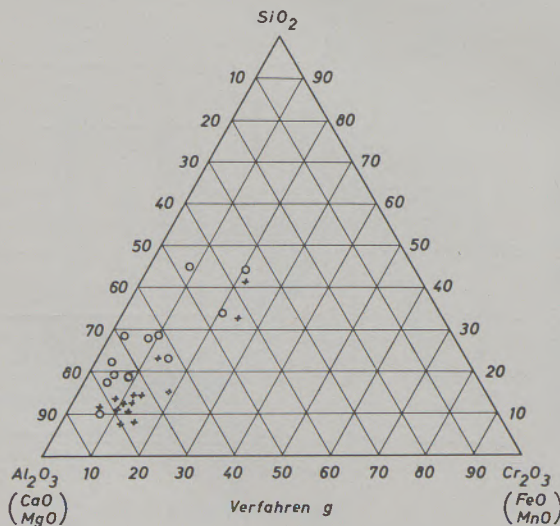


Abb. 15

Zusammensetzung der oxidischen Einschlüsse in den Brammenabschnitten

rückzuführen. Wie Abb. 15 zeigt, liegen beim Verfahren g) die Einschlüsse überwiegend in der Tonerdecke, wobei 70 % der Einschlüsse über 71 % Tonerde enthalten.

Aus der Untersuchung der Rückstände in den Brammenabschnitten kann vorläufig nicht auf die Polierfähigkeit des Stahles geschlossen werden.

## Metallographische Untersuchungen

Die Untersuchungen beziehen sich bereits auf Bleche und ergeben für alle Schmelzverfahren etwa die gleichen Verhältnisse. In Abb. 16 ist bei 1000-facher Vergrößerung ein oxidischer Einschluß dargestellt. Diese Einschlößform ist charakteristisch für alle Schmelzverfahren. 95 % aller Einschlüsse liegen in kugelförmiger Form ungefähr in gleicher Größe vor. Chromiteinschlüsse treten nur in geringen Mengen auf.



Abb. 16

Nichtmetallische Einschlüsse im Blech  
Schliffbild nach Verfahren g,  $V = 1000 : 1$

Die Zusammensetzung eines Einschlusses wird mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde näher untersucht. Abb. 17 zeigt den heterogenen Einschluß wie er beim Verfahren g) auftritt. Die mit relativem Intensitätsmaßstab dargestellten Konzentrationsprofile weisen zum Teil kein Eisen, aber sehr streuende Werte an Tonerde und geringe Gehalte an Magnesiumoxid auf. In der Randzone des Einschlusses sind örtliche Anreicherungen von Kalzium, Mangan und Schwefel festzustellen. Dies deutet darauf hin, daß der oxidische Einschluß von Sulfidhäutchen teilweise eingehüllt ist. Diese Feststellung ist ebenfalls im Schrifttum (3) zu finden.

Die Untersuchung der oxidischen Einschlüsse der nach den übrigen Verfahren hergestellten Schmelzen ergibt, daß die mit Silizium desoxydierten einen kalziumfreien Einschlößtyp aufweisen, während die mit Kalziumlegierungen behandelten Schmelzen einen teilweise beträchtlichen Kalziumgehalt haben.

Für Aluminium hingegen gelten die umgekehrten Verhältnisse.

Die Tonerde wird nur in Schmelzen gefunden, bei welchen während des Schmelzverlaufes eine Aluminiumzugabe erfolgt. Auffallend sind bei allen Schmelzen die verhältnismäßig hohen Schwefelkonzentrationen.

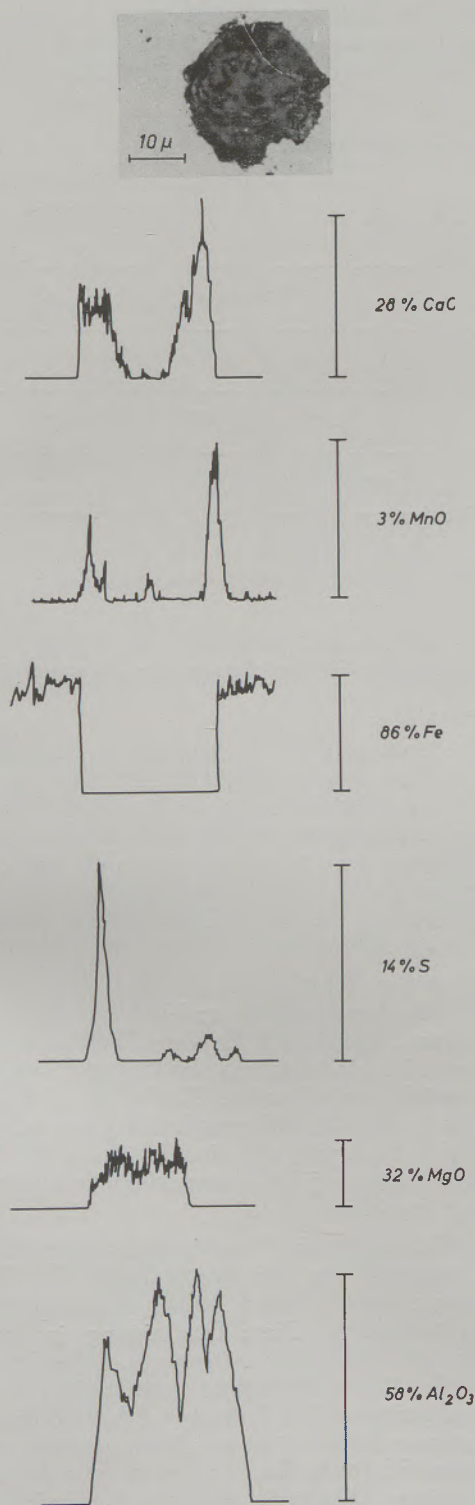


Abb. 17

Konzentrationsprofile für eine heterogene Schlacke nach Verfahren g

Diese Untersuchung bestätigt, daß zwischen der Rückstandsanalyse und den Ergebnissen der Mikrosonde erhebliche Unterschiede bestehen. Durch die Rückstandsanalyse werden z. B. bei mit Kalzium behandelten Schmelzen nur bis zu 5 % Kalziumoxid festgestellt, während diese Gehalte bei der Mikrosonde wesentlich höher liegen. Dieser Unterschied erklärt sich durch die Größenordnung der mit beiden Verfahren untersuchten Bereiche. Die Rückstandsanalyse ergibt Durchschnittswerte, während die Mikrosonde Konzentrationsunterschiede im Mikrobereich erfassen kann.

Die metallographische Überprüfung der Einschlüsse zeigt bei allen Schmelzen ähnliche äußere Formen, obwohl sich auf Grund der Mikrosonde der innere Aufbau derselben wesentlich voneinander unterscheidet. Es ist anzunehmen, daß alle Einschlußtypen bei der Verarbeitung dasselbe Verhalten zeigen und damit die Polierfähigkeit der Stähle nicht ungünstig beeinflussen.

### Verhalten der untersuchten Stähle beim Polieren

#### 1. Beschreibung der Prüfmethoden

Bei der bisherigen Vorgangsweise wird aus einer Gußprobe ein Stab von  $\phi$  15 mm gefertigt und das eine Ende auf 4 mm flach verschmiedet. Der flache Teil dieser Probe wird geschliffen und zuletzt mit Chromoxidpaste poliert.

Die Beurteilung der Probe erfolgt auf Grund ihrer Oberflächenbeschaffenheit, die mit dem freien Auge geschätzt wird. Für die Bewertung sind vier Güteklassen vorgesehen, wobei 1 als sehr gut und 4 als sehr schlecht bezeichnet wird.

Die in vorliegender Untersuchung durchgeführten Polierproben ergeben trotz beträchtlicher Abweichung in der Herstellung der Stähle etwa denselben Befund. Dieses Ergebnis ist schon im Hinblick auf die großen Unterschiede der Sauerstoffgehalte im Blech unwahrscheinlich. Es wird daher im folgenden versucht, die bisher geübte Methode durch ein objektives Verfahren zu ersetzen.

Die Beurteilung des Glanzes eines polierten Bleches mit Hilfe eines physikalischen Meßverfahrens bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Keines der im Handel erhältlichen Meßgeräte vermag gleichzeitig alle jene Kenngrößen auszumessen, die dem menschlichen Auge den Eindruck des Glanzes vermitteln. Andererseits ist die subjektive Beurteilung einer polierten Oberfläche sehr stark von der Leistungsfähigkeit des Beobachters abhängig und für Prüf- und Abnahmezwecke wenig geeignet.

Es ist daher notwendig, von den physikalischen Prüfverfahren jene Methode auszuwählen, die bei genügender Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit dem subjektiven Glanzempfinden am nächsten kommt.

Lichtoptische Methoden, wie Reflexions- und Remissionsmessungen, scheiden auf Grund ihrer geringen Empfindlichkeit aus. Die Lichtausbeute ist in sämtlichen Fällen so groß, daß die Unterschiede zwischen einem gut und einem schlecht polierbaren Blech vom Meßgerät nicht erfaßt werden.

Es wird daher eine Methode angewendet, die vielfach bei der Bestimmung des Reinheitsgrades von Ferrochrom Verwendung findet. Hier wird als Kenngröße das an einem Mikroschliff ausgezählte Verhältnis von Einschlößfläche zu metallischer Fläche verwendet. Diese Kennzahl ist unter dem Namen „Index Moutiers“ (Indice Propreté Moutiers) bekannt (5).

Bei vorliegenden Untersuchungen werden von jedem Blech drei scheibenförmige Einzelproben mit einem Durchmesser von 10 mm herausgearbeitet und unter definierten Bedingungen auf einer Tellerpoliermaschine poliert. Jeweils zwei Stellen der polierten Oberfläche, eine im Zentrum der Scheibe und eine an ihrem Rand, werden auf 55:1 vergrößert und fotografiert. Die beobachtete Fläche beträgt  $1 \times 1,5 \text{ mm}^2$ .

Nach einem Nachvergrößern werden die auf dieser Fläche ersichtlichen Einschlüsse ausgezählt. Je Blech ergeben sich 6 Einschlößzahlen und der Mittelwert wird als Kenngröße bezeichnet.

Von Wichtigkeit ist die Gleichmäßigkeit der Polierbedingungen für alle Proben. Veränderungen der Polierzeit, des Polierdruckes, der Poliergeschwindigkeit und sogar des Verschmutzungsgrades des Poliertuches führen zu völlig anderen Ergebnissen.

Ein manuelles Polieren führt daher leicht zu unrichtigen Schlüssen. Die auf solche Art hergestellten Proben sind zur Qualitätskontrolle nicht geeignet.

## 2. Einfluß der Polierbedingungen auf die Einschlößzahl

Für die folgenden Versuche wird ein Blech mit einer hohen Einschlößzahl (Probe A) und ein Blech mit einer geringen Zahl von Einschlüssen (Probe B) verwendet. Bei der Durchführung der Versuche wird jeweils eine Einflußgröße, wie Polierzeit usw., geändert.

In Abb. 18 ist der Zusammenhang zwischen der Einschlößzahl und der Polierzeit dargestellt. Für beide

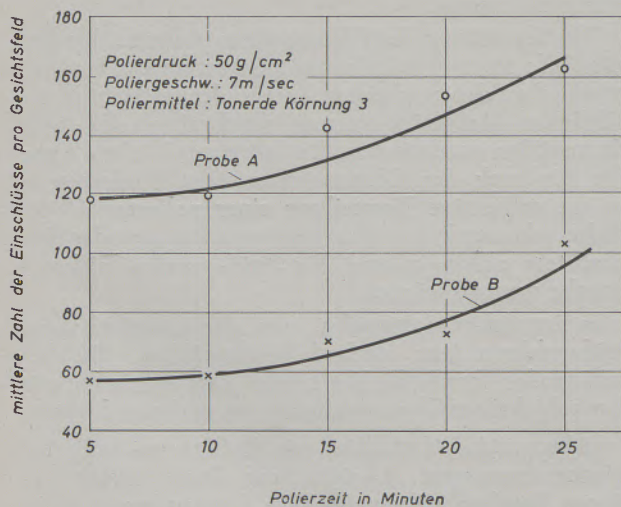


Abb. 18

Zusammenhang zwischen der Einschlößzahl und der Polierzeit

Proben ergibt sich ein gleichartiger Verlauf, wobei mit steigender Polierzeit die Zahl der Einschlüsse bzw. die Anzahl der verbleibenden Vertiefungen in der Probe ansteigt. Offenbar werden mit steigender Polierzeit immer neue Einschlüsse aus der Probe herausgerissen und dadurch die Zahl der Vertiefungen erhöht. Die durch den Poliervorgang hervorgerufene Materialabtragung reicht nicht aus, um die Zahl der schon ausgebrochenen Stellen zu verringern.

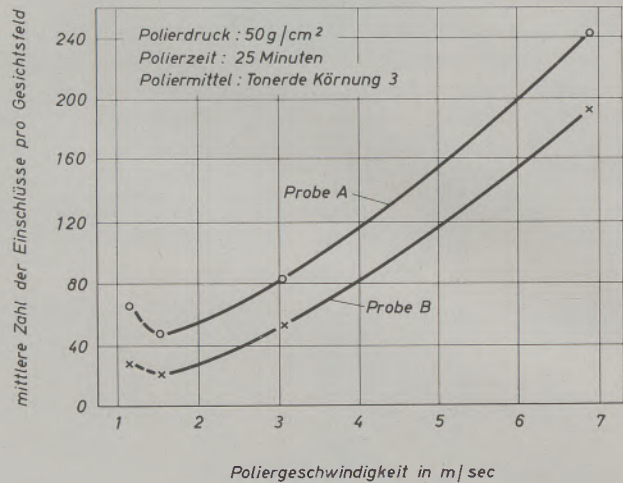


Abb. 19

Abhängigkeit der Einschlößzahl von der Poliergeschwindigkeit

Abb. 19 zeigt die Abhängigkeit der Einschlößzahl von der Poliergeschwindigkeit. Ab einer Geschwindigkeit von 1,5 m/sec steigt die Einschlößzahl mit der Poliergeschwindigkeit ständig an. Bei geringerer Geschwindigkeit als 1,5 m/sec ist ebenfalls ein Anstieg zu beobachten. Bei diesen Geschwindigkeiten werden die Rückstände der Schleifmittel anscheinend nicht vollständig entfernt und zerstören die Oberfläche.

Aus beiden Abbildungen geht die Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Polierwerkzeug deutlich hervor. Maßgebend für den Oberflächenzustand der Probe ist die innerhalb der Polierzeit unter dem Probenstück vorbeibewegte Fläche des Poliertuches. Eine Steigerung der Poliergeschwindigkeit bei gleichbleibender Polierzeit und eine Erhöhung der Polierzeit bei konstanter Poliergeschwindigkeit führt zum gleichen Ergebnis.

Eine Erhöhung des Polierdruckes ergibt hingegen eine Verminderung der Einschlößzahl. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ist in der Abb. 20 gezeigt. Diese Erscheinung ist sichtlich wieder auf die mit steigendem Polierdruck zunehmende Materialabtragung zurückzuführen. Während bei geringem Druck die vom Schleifvorgang noch vorhandenen Riefen nicht zur Gänze entfernt werden, führt eine Erhöhung des Druckes zu ihrer Abtragung. Eine weitere Steigerung des Druckes bedingt eine gleichmäßige Materialabtragung über die gesamte Probenoberfläche.

In Abb. 21 ist die Abhängigkeit der Einschlößzahl von der Körnung des Poliermittels dargestellt. Mit

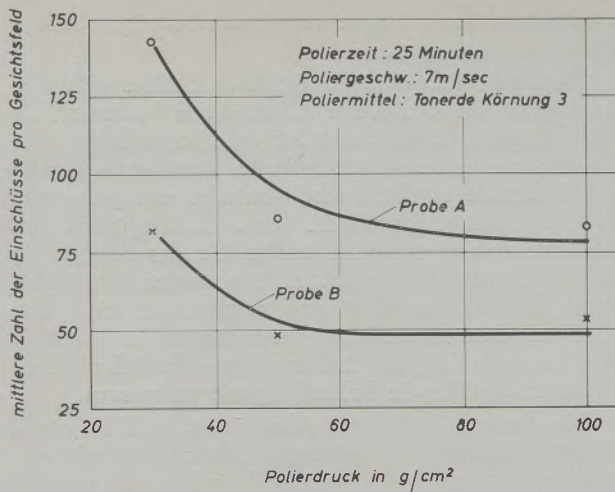


Abb. 20

Verlauf der Einschlüßzahlen bei unterschiedlichem Polierdruck

abnehmender Korngröße sinkt zunächst die Zahl der Vertiefungen. Ab einer bestimmten Korngröße steigt die Kurve wieder an. Offensichtlich ballen sich die kleinsten Tonerdeteilchen zusammen, wodurch etwa die gleiche Wirkung wie bei zunehmender Korngröße eintritt.

Aus diesen Versuchen haben sich für den Poliervorgang folgende Parameter als zweckmäßig erwiesen:

- Polierzeit: 25 min.
- Poliergeschwindigkeit: 7 m/sec.
- Polierdruck: 50 g/cm²
- Poliermittel: Tonerde, Körnung 3.

Unter Beachtung dieser Parameter kann die als Kenngröße verwendete Einschlüßzahl mit einer mittleren Streuung von 30 % relativ wieder gefunden werden.

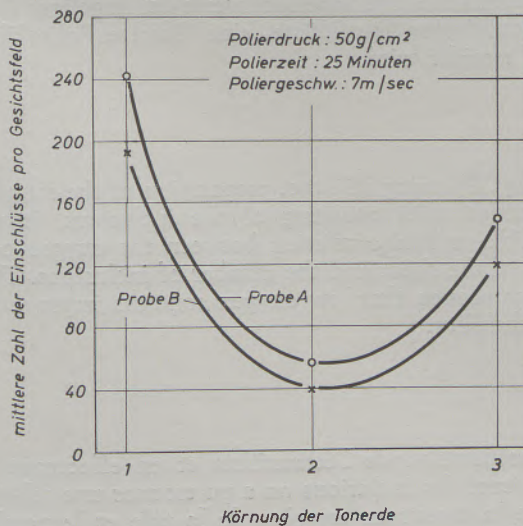


Abb. 21

Zusammenhang zwischen der Einschlüßzahl und der Körnung des Poliermittels

Diese große Streuung ist auf die Heterogenität des Probenmaterials und auf die aufwendige Untersuchungsmethode zurückzuführen. Trotzdem kommt der in Abb. 22 dargestellte Zusammenhang zwischen der Einschlüßzahl und dem Sauerstoffgehalt der Bleche deutlich zum Ausdruck. Die Polierfähigkeit des Bleches kann demnach über den Sauerstoffgehalt abgeschätzt werden.

Hohe Sauerstoffgehalte verschlechtern die Polierfähigkeit wesentlich.

### Schlußfolgerungen

Die Untersuchung verfolgt den Zweck, einen Zusammenhang zwischen dem Reinheitsgrad bzw. dem Gehalt an oxidischen Einschlüssen und der Polierfähigkeit von rostfreien Stählen der Normbezeichnung X 10 Cr 13 zu finden.

Es werden sieben Schmelzverfahren mit verschiedener Desoxydationsart und -folge herangezogen. Ausgehend vom Zustand der Schmelze nach dem Sauerstoffblasen wird bei fünf Schmelzverfahren die

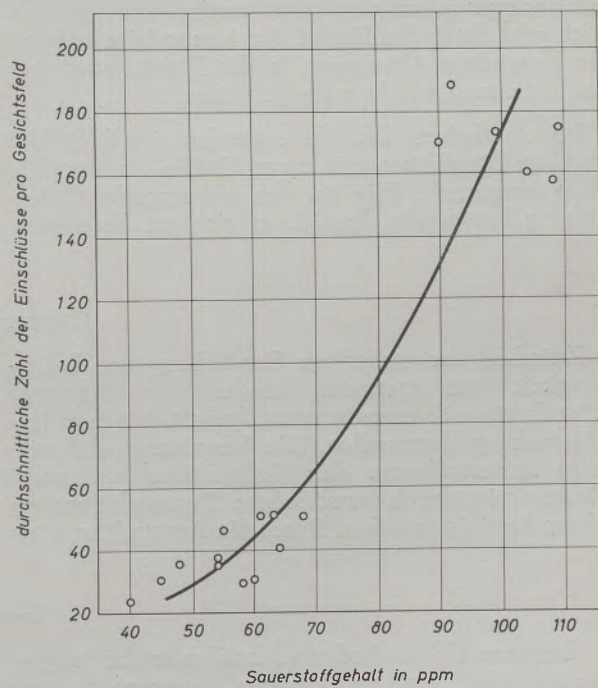


Abb. 22

Abhängigkeit der Einschlüßzahl vom Sauerstoffgehalt

Reduktion mittels Ferro-Chrom-Silizium, Ferro-Silizium, Kalzium-Silizium, Aluminium und Kalzium-Aluminium durchgeführt und bei den restlichen zwei Schmelzverfahren dagegen Aluminium bzw. Aluminium- und Kalzium-Mangan-Silizium verwendet.

Nach der Reduktion werden im Block Sauerstoffwerte von im Mittel 120 ppm bei den Schmelzen der ersten Reihe und ungefähr 60 ppm bei jenen der zweiten ermittelt.

Die Rückstandsisolierung ergibt bei den einzelnen Verfahren verschiedene Zusammensetzungen. Es treten bei den siliziumdesoxydierten Schmelzen vorzugsweise kieselsäurereiche und bei den mit Aluminium behandelten hauptsächlich tonerdereiche Einschlüsse auf. Bei allen Schmelzverfahren ist der Anteil an Chromoxid in den Einschlüssen gering.

Die Menge der oxidischen Einschlüsse im Block schwankt in den Grenzen von 145 bis 65 ppm. Niedrigste Werte treten bei mit Aluminium und Kalzium-Mangan-Silizium behandelten Schmelzen auf.

In den Brammenabschnitten wird bei den einzelnen Verfahren eine stark unterschiedliche Sauerstoffverteilung hervorgerufen. Auffallend ist die hohe Sauerstoffkonzentration im, dem Blockboden zugeordneten Brammenabschnitt bei der Desoxydation mit Ferro-Chrom-Silizium. Die Desoxydation mit Aluminium und Kalzium-Mangan-Silizium führt im gleichen Brammenabschnitt dagegen zu einer gleichmäßigeren Sauerstoffverteilung.

Die Zusammensetzung der Rückstände in den Brammenabschnitten entspricht meist jener, die am Ende des Schmelzverlaufes vorliegt. Bei den Schmelzen mit geringer Aluminiumkonzentration vor dem Abstich wird durch den Einfluß der Atmosphäre während des Vergießens Aluminium in der Zusammensetzung des Rückstandes nicht mehr gefunden.

Bei sämtlichen Schmelzen werden im Schliffbild kugelige Einschlüsse mit einer Größe bis ungefähr 10  $\mu$  festgestellt. Wie aus der Mikrosonden-Untersuchung hervorgeht, handelt es sich um heterogene

Einschlüsse, die teilweise von kalziumhaltigen Sulfidhäutchen umhüllt sind.

Die Polierbarkeit eines rostfreien Bleches wird bisher durch eine subjektive Prüfmethode bestimmt. Da sich bei allen Schmelzen trotz unterschiedlicher Desoxydation und Sauerstoffgehalte annähernd gleiche Polierbefunde ergeben, wird versucht, ein geeignetes Prüfverfahren einzuführen. Eine Abhängigkeit des Polierbefundes vom Sauerstoffgehalt des Bleches ist dann festzustellen, wenn die Probe unter definierten Bedingungen vorbereitet und ausgewertet wird. Die Zahl der Einschlüsse bzw. Vertiefungen ist ein Maß für die Polierfähigkeit und es zeigt sich, daß niedrige Sauerstoffgehalte die Polierfähigkeit verbessern.

Die Desoxydation mit Aluminium und Kalzium-Mangan-Silizium läßt geringste Sauerstoffgehalte erreichen, wodurch der beste Polierbefund gewährleistet ist.

Der bei austenitischen Chrom-Nickel-Stählen günstige Einfluß des Kalzium-Mangan-Silizium-Zusatzes wird beim rostfreien Stahl X 10 Cr 13 in diesem Ausmaß, bedingt durch die Analysengrenze von 0,4 % Mangan, nicht erreicht (4).

Auf Grund dieser Arbeit ist es zweckmäßig, über einen längeren Zeitraum den Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt und dem durch die neue Prüfart ermittelten Polierbefund festzulegen. Ziel ist es, vom Sauerstoffgehalt des Bleches auf seine Polierbarkeit zu schließen.

Für die statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse sei an dieser Stelle Herrn Dr. R. Gattringer bestens gedankt.

### Zusammenfassung

Zwischen der bisherigen Beurteilung der Polierfähigkeit von rostfreien Blechen der Stahltype X 10 Cr 13 und deren Sauerstoffgehalt war kein Zusammenhang herzustellen. Die Vermutung, daß niedrige Sauerstoffwerte den Polierbefund verbessern könnten, ist durch verschiedene Desoxydationsverfahren bestätigt worden. Durch die Anwendung einer

definierten Probenvorbereitung, verbunden mit einer Auszählung der Einschlüsse, konnte eine Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt des Bleches und der Einschluszahl gefunden werden. Es steht somit fest, daß durch niedrige Sauerstoffwerte bei kugelförmiger Form der oxidischen Einschlüsse eine bessere Polierfähigkeit erreicht wird.

### Summary

Between the method used until now for judging the polishability of stainless steel sheets of the type X 10 Cr 13 and their oxygen contents no relation could be established. Various methods for de-oxygenizing proved the assumption to be correct that low oxygen contents would improve the result of po-

lishing. By using an exact preparation of the samples, combined with counting of the inclusions, it was possible to find a relation between the oxygen-content of the sheet and the number of inclusions. Thus it was proven that low oxygen contents improve the polishability.

### Résumé

Il n'a pas été possible d'établir de relation entre l'aptitude au polissage de tôles inoxydables en acier de nuance X 10 Cr 13 telle qu'elle était évaluée jusqu'à présent. La supposition que de faibles teneurs en oxygène pouvaient améliorer les résultats du polissage a été confirmée par différents procédés de désoxydation. En appliquant une méthode déterminée

de préparation de l'échantillon et en effectuant un comptage des inclusions on a pu trouver une relation entre la teneur en oxygène de la tôle et le nombre d'inclusion. On a ainsi établi que l'on pouvait améliorer l'aptitude au polissage en abaissant la teneur en oxygène de l'acier.



## Literaturverzeichnis

1. Krifka, O., „Störende Mikroschlacken in besonderen Edelstahlsorten“, Radex-Rundschau, Heft 2, 1951, S. 42/61.
2. Krifka, O., „Metallurgische Gesichtspunkte für die Beeinflussung der Mikroschlacke im Stahl“, Radex-Rundschau, Heft 4/5, 1953, S. 234/237.
3. Plöckinger, E., H. Straube u. G. Kühnelt: „Die Abscheidung der Desoxydationsprodukte in 18/8 Chrom-Nickel-Stählen“, Radex-Rdsch., Heft 2, 1965, S. 447/460.
4. Schöberl, A., u. W. Holzgruber, „Die Sauerstoffverteilung in 1-t-Walzblöcken aus Chrom-Nickel-legiertem Einsatzstahl, Radex-Rundschau, Heft 1, 1965, S. 378/387.
5. Societé d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Ugine (France). Nicht veröffentlichte Mitteilungen über die Bestimmung des Reinheitsindex Moutiers (I.P.M.) im Ferrochrom.

DK 543.063 : 621.745.55 : 539.219.1 : 669.18

## Die mikroanalytische Bestimmung oxidischer Stahleinschlüsse

A. More, Ternitz

(Arbeitsvorschriften zur mikroanalytischen Bestimmung von  $\text{SiO}_2$ , Aluminium, Eisen, Mangan, Chrom, Titan, Zirkonium, Kalzium und Magnesium aus einer Einwaage).

(Procedure of the micro-analytical determination of  $\text{SiO}_2$ , aluminum, iron, manganese, chromium, titanium zirconium, calcium and magnesium of one quantity weighed for analysis.)

(Mode opératoire du dosage, par microanalyse, de  $\text{SiO}_2$ , aluminium, fer, manganèse, chrome, titane, zirconium calcium et magnésium dans une seule prise d'essais.)

Da die Mengen der aus den Stählen isolierten Einschlüsse, insbesondere der oxidischen Einschlüsse, oft nur wenige Milligramm betragen, machte die Analyse der sehr unterschiedlich zusammengesetzten Einschlüsse anfänglich Schwierigkeiten. Es erschienen daher in letzter Zeit mehrere Arbeiten (1)–(3), in welchen Arbeitsvorschriften für die Analyse von Stahleinschlüssen beschrieben werden. Eine sehr große Hilfe bei der Lösung dieser analytischen Aufgaben war der Umstand, daß es heute schon für die meisten Elemente verlässliche und teilweise auch spezifische Farbreaktionen gibt, welche die für Mikroreaktionen erforderliche Empfindlichkeit besitzen. Auch die vorliegende Analysenvorschrift macht weitgehend von Farbreaktionen Gebrauch. Als Photometer verwenden wir das Elko II der Fa. Zeiß.

### Herstellung der Probelösungen

#### Reagenzien:

1. Schwefelsäure (1+3): 1 Teil Schwefelsäure (1.84) plus 3 Teile Wasser.
2. Flußsäure (40 %):
3. Aufschlußmittel: Mischung aus 1 Teil Borax geschmolzen, pulverisiert, 1 Teil Kaliumkarbonat und 1 Teil Natriumkarbonat.
4. Salpetersäure (1+9): 1 Teil Salpetersäure (1.4) plus 9 Teile Wasser.
5. Wasserstoffperoxid (30 %).
6. Schwefelige Säure: gesättigte wässrige Lösung von Schwefeldioxid.
7. Schwefelsäure (1.84).
8. Ammoniaklösung konz.
9. Ammonchlorid.
10. Waschflüssigkeit: Zu 100 ml Wasser werden 2–3 Körnchen Ammonnitrat und 1–2 Tropfen Ammoniaklösung gegeben.
11. Bromwasser gesättigt.
12. Salzsäure (1+1): 1 Teil Salzsäure (1.19) plus 1 Teil Wasser.
13. Salzsäure (1+9): 1 Teil Salzsäure (1.19) plus 9 Teile Wasser.
14. Bidestilliertes Wasser für alle Lösungen.

### Arbeitsvorschrift:

In einen Mikroplatiniegel (Abb. 1) werden 5 mg der oxidischen Einschlüsse eingewogen und über Nacht bei  $1000^\circ\text{C}$  geglüht. Das Gewicht der Glühung bei  $1000^\circ\text{C}$  wird als Bezugsbasis für die Kieselsäurebestimmung verwendet. Eine eventuelle Gewichtsänderung der Einschlüsse nach der Glühung bei  $1000^\circ\text{C}$  wird festgestellt. Die Einschlüsse werden mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, mit 1 Tropfen Schwefelsäure (1+3) und 3 Tropfen Flußsäure versetzt, vorsichtig eingedampft, allerdings nur so weit, bis die Schwefelsäure gerade noch nicht zu rauchen beginnt. Das Eindampfen wird dreimal unter Hinzufügen von 4 Tropfen Flußsäure wiederholt. In dem Mikrotiegel wird mit einem Stückchen quantitativem Filterpapier die Flüssigkeit aufgesaugt und der Inhalt des Mikrotiegels vorsichtig zur Trockene gedampft. Der Mikrotiegel wird über Nacht bei  $1000^\circ\text{C}$  geglüht und der Kieselsäuregehalt bestimmt. In dem Mikrotiegel werden 0.1 g des Aufschlußmittels eingewogen, hierauf wird der Tiegelinhalt mit einem

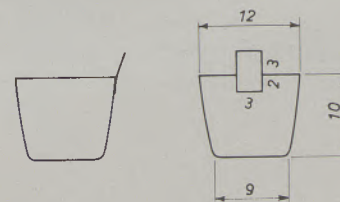


Abb. 1

Mikrotiegel aus Pt + 5 % Au  
Gewicht 1,40 g

Platinspatel gut durchgemischt, der Platinspatel mit einem Stückchen Filter abgewischt und dieses Filter dem Tiegelinhalt hinzugefügt. Der Mikrotiegel wird 10 Minuten auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt. Falls die Oxide hierbei nicht vollständig aufgeschlossen wurden, wird der Mikrotiegel über einer Brennerflamme so lange unter Umschwenken erhitzt, bis die Schmelze klar durchsichtig ist. Die erkaltete Schmelze wird in einem 50 ml Erlenmeyerkolben mit 5 ml Salpetersäure (1+9) unter Hinzufügung von 1 Tropfen Wasserstoffperoxid (30 %) gelöst. Nach dem Entfernen des Mikrotiegels

aus dem Kölbchen wird kurz aufgekocht. Anschließend wird die Lösung mit 2 ml schwefeliger Säure reduziert, auf etwa 10 ml eingedampft, mit 2 bis 3 Körnchen Ammonchlorid versetzt und in der Siedehitze tropfenweise mit Ammoniak bei pH 7 bis 7.5 gefällt. Nach kurzem Aufkochen läßt man den Niederschlag etwas absetzen und filtriert über ein Blaubandfilter in einen zweiten 50 ml Erlenmeyerkolben. Erlenmeyerkolben I wird mit heißer Waschflüssigkeit ausgespült und der Niederschlag am Filter einige Male mit heißer Waschflüssigkeit gewaschen. Das Filtrat enthält die Erdalkalien und den größten Teil des Mangans. Es wird auf etwa 20 ml eingedampft, mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt, Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung der Lösung zugegeben, zum Sieden erhitzt und unter tropfenweiser Zugabe von Ammoniak in der Hitze das Mangan gefällt. Der Niederschlag wird über Nacht stehen gelassen.

Der Niederschlag der ersten Fällung wird mit heißer Salpetersäure (1+9) vom Filter gelöst und das Filter einige Male mit heißem Wasser gewaschen. Als Auffanggefäß für das Filtrat dient Erlenmeyerkolben I. Nach dem Waschen des Filters mit heißem Wasser werden einige Tropfen Ammoniak daraufgegeben, so daß die Flüssigkeit am Filter alkalisch reagiert. Nun wird der Niederschlag der Fällung 2 über dieses Filter filtriert, wobei ein 100 ml Becherglas als Auffanggefäß für das Filtrat dient. Dieser Niederschlag wird mit heißer Waschflüssigkeit einige Male gewaschen. Die Vorlage wird gewechselt, der Niederschlag 2 mit heißer Salpetersäure (1+9) und einem Tropfen Wasserstoffperoxid (30%) in den Erlenmeyerkolben I gelöst und das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen. Somit enthält Erlenmeyerkolben I die aufgelösten Niederschläge der ersten und zweiten Fällung. Nach Zugabe von 0.5 ml schwefeliger Säure und 1 ml Schwefelsäure (1.84) wird die Lösung fast bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen eingeengt, nach dem Abkühlen in einen 10 ml Weithalsmeßkolben übergeführt und aufgefüllt (= Probelösung 1). Falls die Erdalkalien nicht bestimmt werden, wird aufgeschlossen, gelöst und sogleich mit Schwefelsäure (1.84) versetzt, eingedampft und auf 10 ml aufgefüllt.

Das Filtrat nach der Fällung 2, welches die Erdalkalien enthält, wird im 100 ml Becherglas mit einigen Tropfen Salzsäure (1+1) angesäuert, unter einem Oberflächenverdampfer bis zum Vertreiben der Ammonsalze vorsichtig erhitzt, nach dem Abkühlen mit 2 Tropfen Salzsäure (1+9) versetzt, mit etwas Wasser aufgekocht und nach dem Abkühlen auf 10 ml aufgefüllt (= Probelösung 2). Die Lösung muß vor den Bestimmungen des Kalzium und Magnesiums zentrifugiert werden.

#### Aluminiumbestimmung (4, 5)

##### Reagenzien:

1. Eisenchloridlösung: 3.8 g  $\text{FeCl}_3$  (geschmolzen) werden mit 1 ml Salzsäure (1+9) versetzt und die Lösung mit Wasser auf 100 ml auf-

gefüllt. Vor der Analyse werden 5 ml der Lösung auf 50 ml verdünnt und diese Lösung wird bei der Analyse verwendet.

2. Natronlauge (20%): Die Herstellung der Lauge aus festem Ätznatron erfolgt in Polyäthylengefäßen.
3. Schwefelsäure (1+5): 1 Teil Schwefelsäure (1.84) wird mit 5 Teilen Wasser verdünnt.
4. Salzsäure (5%): 100 ml Salzsäure (1.18) werden mit 600 ml Wasser verdünnt.
5. Phenolphthaleinlösung (1%): 0.5 g Phenolphthalein werden in 50 ml Alkohol-Wasser (1:1) gelöst.
6. Methanol p. a.
7. Chromazurol-S-Lösung: 0.1 g Chromazurol-S werden in 100 ml verd. Methanol (50%) gelöst.
8. Pufferlösung: 2780 g Ammonazetat (a) und 1090 g Natriumazetat (b) werden getrennt in Wasser gelöst (erwärmen!), dann die Lösung b in die Lösung a geben und mit Wasser auf 10 l verdünnt. Wenn bei einem Verdünnungsverhältnis von 1:5 der pH-Wert nicht 5.8 beträgt, muß er durch Zugabe von Essigsäure oder gegebenenfalls Natronlauge auf diesen Wert eingestellt werden.

#### Arbeitsvorschrift:

In ein 10 ml Meßkölbchen wird 1 ml Lauge (20%) vorgelegt, dann 1 ml Probenlösung und nach dem Durchschütteln 0.5 ml Eisenchloridlösung hinzugefügt. Das Kölbchen wird mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt und nach neuerlichem Durchschütteln sein Inhalt in ein 10 ml Spitzzentrifugenröhrchen geleert und zentrifugiert. Bei Aluminiumoxidgehalten der Einschlüsse von 10 bis 40% werden 5 ml, bei höheren Gehalten 2 ml der klaren Lösung in ein 100 ml Becherglas gegeben, mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit der Schwefelsäure (1+5) entfärbt. Anschließend wird mit Salzsäure (5%) der pH-Wert von 2.5 eingestellt (pH-Meter). Sodann wird die Lösung in einen 100 ml Meßkolben gespült und 25 ml Methanol, 5 ml Chromazurol-S-Lösung und 20 ml Pufferlösung zugegeben und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach 30 Minuten wird die Extinktion der Lösung in 1 cm Küvetten gegen eine Blindlösung mit der Quecksilberlampe und dem Filter Hg 546 gemessen. Bei Gehalten unter 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden 5 ml der alkalischen Lösung aus dem Zentrifugenröhrchen nach dem Einstellen eines pH-Wertes von 2.5 in einen 25 ml Meßkolben gebracht und entgegen obiger Vorschrift mit 5 ml Methanol, 1 ml Chromazurol-S-Lösung und 5 ml Pufferlösung versetzt und wie oben photometriert.

#### Eisenbestimmung:

##### Reagenzien:

1. Ammonpersulfatlösung: 4.2 g Ammonpersulfat werden mit Wasser zu 100 ml gelöst.
2. Rhodanidlösung: 30 g Kaliumrhodanid werden in 30 ml Wasser gelöst.

## Arbeitsvorschrift:

1 ml Probe wird in einem 10 ml Meßkolben mit 1 ml Ammonpersulfatlösung und genau 0.5 ml Rhodanidlösung versetzt. Nach dem Auffüllen mit Wasser wird mit der Quecksilberlampe und dem Filter Hg 546 in 2 cm Küvetten die Extinktion der Lösung gegen eine Blindlösung bestimmt.

## Manganbestimmung:

## Reagenzien:

1. Silbernitratlösung: 0.85 g Silbernitrat werden in Salpetersäure (1.2) zu 100 ml gelöst.
2. Ammonpersulfatlösung: 25 g Ammonpersulfat werden in Wasser zu 50 ml gelöst. Die Lösung muß nach etwa 14 Tagen frisch bereitet werden.

## Arbeitsvorschrift:

1. MnO-Gehalt von 0–2 %: 1 ml Probelösung wird in einem kleinen Spitzbecher (Inhalt 2 ml) mit 1 Tropfen Silbernitratlösung und 1 Tropfen Ammonpersulfatlösung versetzt und 4 Minuten auf dem Mikroöferl nach Gorbach (6) bei einer Temperatur der Heizplatte von 130 °C erhitzt. Die Lösung wird in eine 1 ml Meßkolbenküvette (Abb. 2) gespült und die Extinktion dieser Lösung gegen eine Blindlösung unter Verwendung der Quecksilberlampe und dem Filter Hg 546 gemessen.
2. MnO-Gehalte über 2 %: In einem großen Spitzbecher (Inhalt 5 ml) werden 1 ml Probelösung und 1 ml Wasser mit 5 Tropfen Silbernitratlösung und 5 Tropfen Ammonpersulfatlösung versetzt und 4 Minuten am Mikroöferl (130 °C) erhitzt (Glasstab!). Die Lösung wird mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt und bei Gehalten bis 20 % MnO mit einer 2 cm Küvette, bei höheren Gehalten mit einer 1 cm Küvette gegen eine Blindlösung photometriert. Quecksilberlampe und Filter wie oben. Bei MnO-Gehalten über 40 % verwendet man 2 ml einer im Verhältnis 1 : 10 verdünnten Probelösung.

## Chrombestimmung (7):

## Reagenzien:

1. Diphenylcarbazidlösung: 0.5 g Diphenylcarbazid werden mit gereinigtem Azeton zu 50 ml gelöst.
2. Azeton-Reinigung: Azeton wird am Rückflußkühler mit festem  $\text{KMnO}_4$  gekocht und dann destilliert (Destillationsaufsatz mit Glaswollefüllung verwenden!).
3. Perchlorsäure (60 %).

## Arbeitsvorschrift:

Es werden 1 ml Probelösung und 1 ml Wasser in einem 50 ml Weithalskolben mit 1 ml Perchlorsäure versetzt, auf einer Heizplatte aus Aluminium (Abb. 3), welche mittels Kontaktthermometer auf 300 °C ein-

geregelt wurde, so lange erhitzt, bis der Ring der kondensierenden Perchlorsäure den Kolbenhals erreicht und die Nebel im Kolben verschwinden. Nach dem Abkühlen des Kolbens werden 20 ml Wasser und 1 ml Diphenylcarbazidlösung zugegeben.

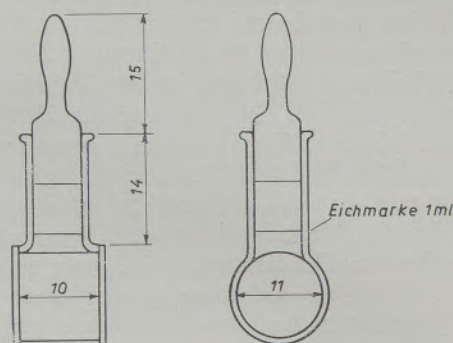


Abb. 2

Meßkolbenküvette, 1 ml Inhalt

Nach einer Wartezeit von 2 Minuten wird mit Wasser aufgefüllt und die Extinktion gegen Wasser mit der Quecksilberlampe und dem Filter Hg 546 gemessen. Bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalten unter 2 % werden 5 cm Küvetten bei Gehalten von 2–20 % 1 cm Küvetten verwendet. Bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalten von 20 bis 100 % wird der Chromgehalt in 2 ml einer im Verhältnis 1 : 10 verdünnten Probelösung bestimmt.

Die Eichkurven sind stets zu überprüfen!

## Titanbestimmung:

## Reagenzien:

Wasserstoffperoxidlösung (30 %).

## Arbeitsvorschrift:

1.  $\text{TiO}_2$ -Gehalte unter 10 %: 1 ml Probelösung wird in die Meßkolbenküvette pipettiert und ihre Extinktion gegen Wasser gemessen. Nach der Zugabe von 0.05 ml Perhydrollösung wird wiederum die Extinktion gegen Wasser gemessen.

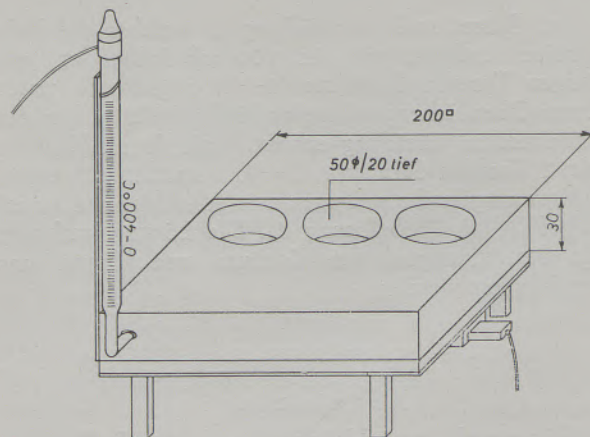


Abb. 3

Heizplatte für Chrombestimmung

Die Differenz der beiden Extinktionen entspricht dem Titangehalt. Gemessen wird mit der Quecksilberlampe und dem Filter Hg 436.

2.  $\text{TiO}_2$ -Gehalte über 10 %: 1 ml Probelösung wird in ein 10 ml Kölbchen pipettiert und nach Zugabe von 0.1 ml Perhydrol mit Wasser aufgefüllt. Die Extinktion der Lösung wird in 2 cm Küvetten wie oben gegen eine im Verhältnis 1 : 10 verdünnte Probelösung gemessen.

Zirkoniumbestimmung (8, 9).

Reagenzien:

1.  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure.
2. Schwefelsäure (1+9): 1 Teil Schwefelsäure (1.84) plus 9 Teile Wasser.
3. Schwefelsäure (1.84).
4. Salzsäure (etwa 4n): 400 ml Salzsäure (1.19) werden mit Wasser auf 1 l verdünnt.
5. Ammoniak konz.
6. Ammoniak (1+9): 1 Teil Ammoniak konz. plus 9 Teile Wasser.
7. Gelatinelösung: 3 g Gelatine werden in Wasser zu 500 ml gelöst.
8. Natriumazetatlösung (30 %): 150 g Natriumazetat werden in Wasser zu 500 ml gelöst.
9. Brenzkatechinviolettlösung: 0.250 g Brenzkatechinviolett werden in Wasser zu 500 ml gelöst.
10. Thioglykolsäurelösung (4 %): 5 ml Thioglykolsäure (80 %) werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.
11. Ionenaustauscherharz Dowex 1.

Arbeitsvorschrift:

Das Zirkonium wird mittels Ionenaustauscher von den übrigen in der Probelösung vorhandenen Elementen abgetrennt und als Brenzkatechinviolett-komplex bestimmt. Die Ionenaustauschersäule (Abb. 4) wird mit dem Ionenaustauscherharz Dowex 1 in einer Schichthöhe von 3 bis 4 cm gefüllt. Die Vorbereitung des Austauscherharzes erfolgt durch Waschen mit 25 ml Salzsäure (etwa 4 n), 25 ml Schwefelsäure (1+9), 50 ml Wasser und  $2 \times 25$  ml  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure.

Bei Zirkoniumoxidgehalten unter 50 % beschießt man den Austauscher mit 1 ml Probelösung, welche mit 30 ml Wasser verdünnt wurde, bei Zirkoniumoxidgehalten über 50 % hingegen mit 5 ml einer im Verhältnis 1 : 10 verdünnten Probelösung, die mit 10 ml Wasser versetzt wurde. Hierauf wird mit 50 ml  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure nachgewaschen.

Das Zirkonium wird nun vom Austauscherharz mit  $2 \times 20$  ml Salzsäure (etwa 4 n) in ein 100 ml Becherglas eluiert und mit 25 ml  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure nachgewaschen.

$\text{ZrO}_2$ -Gehalte unter 25 %: Das Eluat wird mit 0.5 ml Schwefelsäure (1.84) versetzt und fast bis zum Rauchen der Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit etwa 10 ml Wasser aufgenommen und folgende Reagenzien unter Umschütteln hinzugefügt:

- 3 Tropfen Thioglykolsäurelösung (4 %)
- 3 ml Gelatinelösung
- 2 ml Brenzkatechinlösung
- 5 ml Natriumazetatlösung.

Nun wird durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak konz. und zuletzt Ammoniak (1+9) der pH-Wert der Lösung auf 5.5 gebracht (pH-Meßgerät), mit

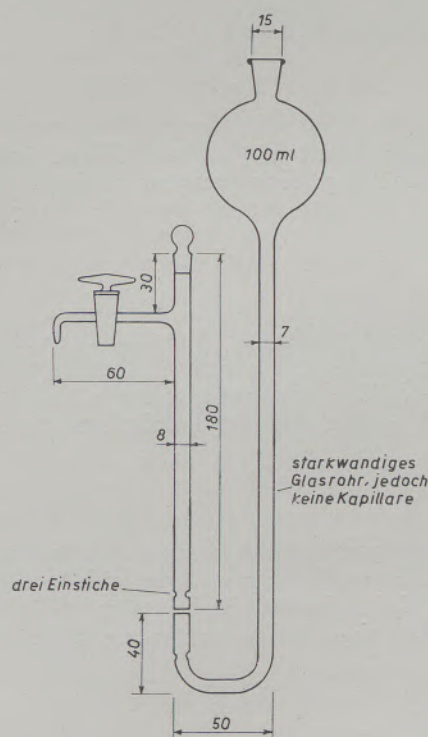


Abb. 4

Ionenaustauschersäule

Wasser auf 50 ml aufgefüllt und nach 5 Minuten unter Verwendung der Wolframlampe und dem Interferenzfilter I 66.6 die Extinktion der Lösung mit 1 cm Küvetten gegen eine Blindlösung bestimmt.

$\text{ZrO}_2$ -Gehalte über 25 %: Das Eluat wird mit der doppelten Menge an Reagenzien versetzt und auf 100 ml aufgefüllt.

Die Blindlösung wird hergestellt, indem 1 ml Schwefelsäure (1+9) und 30 ml Wasser wie eine Probelösung behandelt werden.

Die Bestimmung von Kalzium und Magnesium gemeinsam:

Reagenzien:

1. Komplexonlösung (1 ml = 100 mg CaO): 6.638 g Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) werden in destilliertem Wasser zu 1 l gelöst und der Titer der Lösung mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung von bekanntem Gehalt kontrolliert. 1 ml dieser Lösung entspricht 1 mg CaO. Diese Lösung wird in einer Plastikflasche aufbewahrt und dient als Stammlösung für die Komplexonlösung (1 ml = 100  $\mu\text{g}$  CaO), welche aus dieser Lösung durch Verdünnung im Verhältnis 1:10 kurz vor der Titration hergestellt wird.
2. Indikatorpuffertabletten zur Härtebestimmung des Wassers mit Triplex-Lösungen der Fa. Merk.
3. Ammoniaklösung konz.

Arbeitsvorschrift:

In einem 50 ml Erlenmeyerkolben werden 2 ml Probelösung 2 mit  $\frac{1}{4}$  Indikatortablette und 1 ml Ammoniaklösung konz. versetzt und unter gutem Umschwenken von rot nach grau-grün titriert.

Kalziumbestimmung:

Reagenzien:

1. Calconcarbonsäure-Lösung: 0.2 g Calconcarbonsäure werden in Methylalkohol zu 50 ml gelöst.
2. Natronlauge (20 %).

Arbeitsvorschrift:

In einem 50 ml Erlenmeyerkolben werden 4 ml Probelösung 2 mit 1 ml Natronlauge (20 %) versetzt und nach Zugabe von 1 Tropfen Calconcarbonsäurelösung rasch von rot nach blau titriert.

Anmerkung:

Sollte bei der Fällung das Mangan nicht vollständig erfaßt worden sein, so befindet es sich in der Erdalkalifraktion und wird bei der Summenbestimmung von Kalzium und Magnesium miterfaßt. Die Erdalkalifraktion ist stets auf einen eventuellen Mangan-gehalt zu überprüfen, dieser ist gegebenenfalls zu bestimmen und bei der Summenbestimmung von Kalzium und Magnesium zu berücksichtigen.

1	ml Komplexonlösung =	100	$\mu\text{g}$ CaO
1	ml Komplexonlösung =	71.89	$\mu\text{g}$ MgO
0.7905	ml Komplexonlösung =	100	$\mu\text{g}$ MnO

### Zusammenfassung

Nach dem Abrauchen der Kieselsäure mit  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$  wird die Probe mit einem Aufschlußgemisch aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Borax}$  aufgeschlossen, der Aufschluß in  $\text{HNO}_3$  gelöst und die Erdalkalien mittels Am-

moniak und Bromwasser-Ammoniakfällung abgetrennt. Die Elemente Aluminium, Eisen, Mangan, Chrom, Titan und Zirkonium werden photometrisch, Kalzium und Magnesium komplexometrisch bestimmt.

### Summary

After evaporating the silica to fuming with  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$  the sample is opened up with a mixture of  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{/K}_2\text{CO}_3\text{/borax}$ , the digestion is dissolved in  $\text{HNO}_3$  and the alkaline earths are separated with

ammonia and bromic water/ammonia precipitation. The elements aluminum, iron, manganese, chromium, titanium and zirconium are photometrically determined, calcium and magnesium with titriplex.

### Résumé

Après élimination de l'acide silicique à l'état de fumées par attaque avec le  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ , l'échantillon est décomposé par un mélange de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Borax}$ , le produit est dissous dans l' $\text{HNO}_3$  et les alcalino-terreux sont séparés par précipitation à

l'ammoniaque et à l'eau de brome ammoniacale. Les éléments aluminium, fer, manganèse, chrome, titane et zirconium sont dosés par photométrie et le calcium et le magnésium, par complexométrie.

### Literaturverzeichnis

1. Meyer, S., u. O. G. Koch, Die Analyse von Oxideinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich. *Mikrochimica Acta*, Wien (1958), S. 744/55.  
Meyer, S., u. O. G. Koch, Verbesserung zu obiger Arbeit: *Mikrochimica Acta*, Wien (1959), S. 720/24.
2. Koch, W., u. H. Keller, Mikroanalytische Untersuchungen von Karbiden und intermetallischen Phasen. *Arch. Eisenhüttenwes.* 34 (1963), S. 435/40.
3. Koch, W., H. Keller und K. H. Sauer, Trennungsgang zur Analyse kleiner Mengen von Eisenlegierungen und isolierten Gefügebestandteilen. *Arch. Eisenhüttenwes.* 35 (1964), S. 407/13.
4. Hosoya, M., Y. Kakita and H. Goto, Spectrophotometric Determination of Microamounts of Aluminium in Iron and Steel with Chrome Azurol S. *Sci. Rep. Ritu, A-Vol.* 13, No 4 (1961), S. 206/14.
5. Brockmann, H., H. Keller, Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Stahl mit Chromazurol-S. *Arch. Eisenhüttenwes.* 35 (1964), S. 367/69.
6. Gorbach, E., *Mikrochem. Praktikum*. Springer-Verlag 1956.
7. Koch, O. G., E. A. Koch-Dedic, *Handbuch der Spurenanalyse*. Springer-Verlag 1964.
8. Leeb, A. J., F. Hecht, *Radex-Rundschau* (1963), S. 361/5.
9. Korkisch, J., A. Farag. *γ. analyt. Chemie* (1959), S. 81/8.

DK 622.368.22 : 622.788.32 : 666.763.4

## Das Magnesiumsalz der Ligninsulfonsäure als Bindemittel für feingemahlene Rohmagnesit

Von G. Mlaker, Radenthein

*(Einführung in die Magnesitaufbereitung; Briquetierprobleme an flottiertem Rohmagnesit; Abbindeversuche durch Zusatz organischer Bindemittel; Versuche mit Zellpech und Erstellung einer geeigneten Briquettmischung; Abbindeversuche mit dem Natrium-, Ammonium- oder Magnesiumsalz der Ligninsulfonsäure; Lagerfähigkeit dieser Briquets im Freien.)*

*(Introduction to magnesite beneficiation; briquetting problems of crude magnesite concentrate obtained by flotation; binding tests with organic binding agents; tests with goulac, manufacture of the proper briquette-mix; binding tests using sodium-, ammonium- and magnesium-salts of lignin-sulfonic acid; storability of these briquettes in the open air.)*

*(Introduction dans la fabrication de la magnésie; problèmes de briquetage de la magnésie brute obtenue par flottation; essais d'addition de liants organiques; essais avec le goudron cellulosique et élaboration d'un mélange satisfaisant pour la fabrication de briquettes; essais d'utilisation comme liants, des sels de sodium, d'ammonium ou de magnésium de l'acide sulfonique de lignine; aptitude de stockage à ciel ouvert de ces briquettes.)*

### Einleitung

Die aus den alpinen Magnesitlagerstätten gewonnenen Rohmagnesite werden nach ihrem strukturellen Aufbau in grobspätige und feinkristalline Magnesite gegliedert. Es sind demnach im feinkristallinen Magnesit die Verunreinigungen bedeutend inniger mit dem Magnesiumkarbonat verwachsen als im grobspätigen.

Für die Aufbereitung der bisher hauptsächlich abgebauten grobspätigen Magnesite wurde das Sink-Schwimm-Verfahren angewandt. Dabei wird der Rohmagnesit in einer Körnung von 4 bis 40 mm von seinen Verunreinigungen wie Dolomit, Kalkspat, u. a. mit Hilfe einer Trennflüssigkeit, die aus einer Aufschlammung von Ferrosilizium in Wasser besteht, getrennt. Die Trübe muß auf eine Dichte eingestellt werden, die zwischen dem spezifischen Gewicht von Magnesit und dem Begleitmineral liegt. Der Trenneffekt beruht also auf der Ausnutzung von Unterschieden in der Dichte der beiden Materialkomponenten, führt jedoch zu keiner exakten Trennung.

Bei den feinkristallinen Magnesiten ist dieses Verfahren nicht mehr anwendbar, da dieses Material auf Grund seiner Struktur zur Erzielung eines Aufbereitungseffektes gemahlen werden muß, die untere Korngröße bei dem Sink-Schwimm-Verfahren aber mit 4 mm limitiert ist. Es mußte daher ein anderer Weg zur Aufbereitung dieser Magnesite beschritten werden, nämlich das Flotationsverfahren. Dazu wird das Material auf unter 0,2 mm gemahlen und durch Zusatz verschiedener Chemikalien, die als Sammler, Schäumer oder Drücker wirken, der Magnesit von seinen Verunreinigungen getrennt.

Die Schwierigkeiten, die sich einer Verwendung der Flotation als Aufbereitungsmethode des Magnesits entgegenstellten, waren zuerst die Entwicklung von Chemikalien, die für Magnesit, Dolomit und Talk spezifisch wirksam waren, später die Möglichkeit der Weiterverarbeitung des flotierten Materials. Das über 4 mm grobe Rohmagnesitkorn der Sink-Schwimm-Aufbereitung kann direkt dem Drehrohfen zum

Sinterband aufgegeben werden, das flotierte gemahlene Rohmagnesit-Konzentrat muß hingegen vorher wieder in größere Konglomerate übergeführt werden. Dafür bedient man sich in Radenthein der Briquetierung. Die Grünfestigkeit erhalten die Briquets aus grobspätigem Material durch Sorelzementbindung. Dazu wurden dem durch Zentrifugieren auf etwa 6% Restfeuchtigkeit entwässertem Konzentrat ungefähr 20% Flugstaub, der kaustische Eigenschaften ausweist, und Kieserit in Form einer wässrigen Lösung von 29° Bé zugesetzt, innigst durchmischt und mittels zweier Walzenpressen zu Eierbriquets verpreßt. Diese durchlaufen einen mit Drehrohfen-Abgasen beheizten Härterost, wobei die Briquets getrocknet und durch die Kohlensäureatmosphäre auch gehärtet werden. Sie besitzen nun eine genügend hohe Festigkeit, um ohne wesentliche Zerstörung dem Drehrohfen aufgegeben werden zu können.

Dieser relativ einfache Herstellungsprozeß geeigneter Briquets gelang leider nur mit dem grobspätigen Magnesit. Beim feinkristallinen Material, für den die ganze Aufbereitungsmethode eigentlich entwickelt worden war, versagte aber diese Flugstaub-Kieseritbindung. Die Ursache war in zwei Gründen zu suchen:

1. Die Briquettmischung benötigt etwa 20% des kaustischen Flugstaubes, um eine ausreichende Sorelzementbindung zu gewährleisten. Diese Staubmenge fällt jedoch beim Brand des feinkristallinen Materials nicht an, man müßte eine eigens gebrannte kaustische Magnesia zusetzen, um diesen Effekt zu erreichen.
2. Der beim Brand anfallende Flugstaub zeigt ein bedeutend schwächeres kaustisches Verhalten als der Flugstaub des grobspätigen Magnesits. Da normalerweise das kaustische Verhalten eines Magnesits um so besser ist, je feinkristalliner er ist, kann dieses anormale Verhalten nur auf die Begleitminerale dieses Magnesits zurückgeführt werden.

Aus diesen beiden Gründen wurde versucht, die Bindeeigenschaft des Sorelzementes ganz oder teilweise durch organische Bindemittel zu ersetzen. Für die Laboratoriumsversuche wurden nicht Briketts als Prüfkörper verwendet, sondern in kleinen Quantitäten leichter verpreßbare Zylinder, die bei gleichem Preßdruck wie die betrieblich hergestellten Briketts erzeugt wurden. Als Kriterium der Verwendbarkeit eines bestimmten Klebers diente die Grünfestigkeit der damit abgebundenen Probezylinder, die zumindest den Wert der aus grobspätigem Magnesit und Sorelzement aufgebauten Prüfkörper erreichen mußte. Diese Bezugs-Zylinder hatten die folgende Zusammensetzung:

- 80 % Rohkonzentrat mit etwa 6 % Restfeuchtigkeit,
- 19 % trockener, kaustischer Flugstaub,
- 1 % Festkieserit in Form einer wässrigen Lösung von 29° Bé.

Die Zylinder dieser Mischung wurden einige Tage bei Zimmertemperatur trocken gelagert und anschließend 30 Minuten im Trockenschrank einer Temperatur von 170 °C ausgesetzt. In diesem Zeitraum dürfte der Sorelzement seine Abbindung fast völlig beendet haben. Die anschließend durchgeführte Bestimmung der Grünfestigkeit ergab eine durchschnittliche Kaltdruckfestigkeit (KDF) von 220 kp/cm<sup>2</sup>. Da die aus dieser Mischung betrieblich hergestellten Briketts einwandfreies Verhalten zeigten, wurde dieser KDF-Wert als Grenzwert angenommen, den die mit anderen Bindemitteln abgebundenen Preßlinge zumindest erreichen müssen.

Es war der Gedanke naheliegend, als Bindemittel für das flotierte Rohkonzentrat Kunststoffleime oder -kleber zu verwenden. Die Größenordnung, in der deren Zusatz maximal erfolgen durfte, war durch ein Preislimit vorgegeben. Die Gesteigungskosten des jeweiligen Bindemittels waren demnach von entscheidender Bedeutung. Da zur Zeit fast alle Kunstleime relativ teuer sind, konnte in den folgenden Versuchen der Bindemittelzusatz nur in Mengen erfolgen, die sich in Zehntelprozenten, bezogen auf die zu bindende Mischung, bewegten.

#### Versuchsprogramm

Folgende Substanzen, die mit ihrem Handelsnamen angeführt sind, wurden auf ihre Eignung als Bindemittel untersucht:

- 1) Die Polyvinylchlorid-Dispersionen  
Syndurit  
Synmalon DMlh, Dca 50, D-O 25
- 2) Die Butadien-Styrol-Mischpolymerisat-Dispersionen  
Litex F  
Litex SB 35
- 3) Die Kresolharzlösung  
Deresit RG 539
- 4) Die Carboxymethylcellulosen  
Cekol UUV, UV, LV, MV, HV und DV

- 5) Die Salze der Ligninsulfonsäure
  - a) das Kalziumsalz
  - b) das Ammoniumsalz
  - c) das Natriumsalz
  - d) das Magnesiumsalz

1) SYNDURIT ist eine weiße, klebrige Flüssigkeit, die mit Wasser leicht mischbar ist und speziell als Kaltleimersatz Verwendung findet. Im vorliegenden Spezialfall muß theoretisch erreicht werden, daß jedes einzelne Magnesitkorn von einer Haut des Klebers umgeben ist, was einer größtmöglichen Bindung entsprechen würde. Denn sobald zwei benachbarte Magnesitkörnchen frei vom Bindemittel sind, ergibt dies schon eine Schwächestelle der gesamten Festigkeit des untersuchten Prüfkörpers. Die verwendete PVC-Dispersion mußte daher mit etwas Wasser gemischt werden, um deren ursprünglich zu hohe Viskosität herabzusetzen. Im vorliegenden Fall genügten 1,5 % Wasser, bezogen auf das abzubindende feuchte Konzentrat, um eine Viskosität zu erreichen, die bei genügend sorgfältigem Mischen die angestrebte innige Benetzung des Magnesits mit Klebstoff erwarten ließ. Ein höherer Wasserzusatz mußte vermieden werden, da eine zu feuchte Mischung dem Pressen von Zylindern größte Schwierigkeiten entgegenstellt, bzw. eine Mischung, deren Feuchtigkeit 10 % übersteigt, sich überhaupt nicht mehr zu Prüfkörpern verpressen läßt. Dieser maximale Wassergehalt wird jedoch auf Grund der Verwendung eines feuchten Flotationskonzentrates sehr schnell erreicht.

Der flotierte, feinkristalline Rohmagnesit wurde bei diesem Versuch mit 0,2 % der PVC-Dispersion SYNDURIT, verdünnt mit 1,5 % Wasser, gebunden und mit einem Preßdruck von 200 kp/cm<sup>2</sup> zu Zylindern verpreßt. Die Grünfestigkeit dieser Preßlinge betrug nur 12 kp/cm<sup>2</sup>. Es wurden daher einige dieser Zylinder 12 Stunden bei 110 °C, einige andere eine Stunde bei 300 °C im Trockenschrank in der Hoffnung getrocknet, durch Herabsetzung des Feuchtigkeitsgehaltes die Festigkeit zu erhöhen. Es führten aber beide Wege zu keinem Erfolg, die KDF der Zylinder blieb unter 20 kp/cm<sup>2</sup>.

SYNMALON DM1 h, Dca 50 und D-O 25 wurden ebenfalls als Bindemittel erprobt. Die zugesetzten Mengen schwankten zwischen 0,2 und 0,3 %, bezogen auf das feuchte Rohkonzentrat, die damit erhaltenen Festigkeitswerte waren in sämtlichen Fällen völlig unzureichend.

Um nicht schon auf Grund dieser Versuche generell einer PVC-Dispersion die Bindefähigkeit für den flotierten Rohmagnesit abzusprechen, wurde eine weitere Mischung untersucht, die gegenüber bisher folgende Änderungen aufwies:

- a) die zugesetzte Bindemittelmenge wurde um das 5-fache, also auf 1 % SYNDURIT erhöht,
- b) der Wassergehalt der Mischung wurde reduziert.

Die Feuchtigkeitsverminderung wurde dadurch erreicht, daß dem Konzentrat 15 % eines trockenen Flugstaubes zugesetzt wurden. Zusätzlich wurde noch folgender Weg eingeschlagen: Das Rohkonzentrat fällt wie erwähnt im Betrieb mit etwa 6 % Feuchtig-



keit an. Um diese Wassermenge bei allen Versuchen konstant halten zu können wurde stets so vorgegangen, daß dem getrockneten Konzentrat 6 % Wasser zugesetzt wurden. Bei vorliegendem Versuch wurde nun das Bindemittel in diese 6 % Wasser eingemischt und nicht in eine zusätzliche Wassermenge, die zwischen 1 und 3 % bezogen auf die Gesamt-mischung lag.

Die Prüfzylinder dieser beschriebenen Mischung wurden bei 110 bzw. bei 300 °C getrocknet, die Kalt-druckfestigkeit erreichte aber in beiden Fällen wieder nur Werte, die um 60 kp/cm<sup>2</sup> lagen, den Festigkeiten der sorelzementgebundenen Preßlinge also in keiner Weise entsprachen. Da auch der relativ hohe Zusatz von 1 % des Bindemittels keine Erfolge ergab, mußte die Verwendungsfähigkeit der PVC-Dispersion für diesen speziellen Fall als doch nicht gegeben beurteilt werden.

2) Als weiteres Bindemittel wurden Kleber auf der Basis von Butadien-Styrol-Mischpolymerisat-Dispersionen versucht, wobei die beiden im Handel unter der Bezeichnung „Litex F“ bzw. „Litex SB 35“ erhältlichen Produkte Verwendung fanden. Beide Bindemittel sind weiße, klebrige, hochviskose Flüssigkeiten, die mit Wasser mischbar sind, jedoch wasserunlöslich trocknen. Sie wurden jeweils in einer Menge von 0,2 % dem feuchten Konzentrat zugegeben, mußten aber vorher noch mit 1,5 % Wasser verdünnt werden, damit eine für diesen Zweck notwendige Viskosität erreicht wurde. Aus der fertigen Mischung wurden Zylinder verpreßt, die wie üblich bei 110 bzw. 300 °C getrocknet und auf ihre Kaltdruckfestigkeit untersucht wurden. Die Festigkeitswerte lagen aber nur um 17 kp/cm<sup>2</sup>, also so niedrig, daß auf einen Versuch, die Bindemittelmenge zu erhöhen bzw. den Feuchtigkeitsgehalt zu senken, verzichtet wurde, da doch kaum Aussicht besteht, damit Briketts einer geeigneten Festigkeit zu erhalten.

3) Auch ein Versuch, das feuchte Magnesitkonzentrat mit einer alkalischen Kresolharzlösung zu binden, schlug vollkommen fehl, obwohl diesmal ein Zusatz von 0,6 % möglich war. Diese Lösung ist eine stark riechende, braune Flüssigkeit, die mit Wasser mischbar ist, nach Härtung bei Temperaturen über 120 °C aber wasserunlöslich wird und unter der Bezeichnung „Deresit RG 539“ angeboten wird. Die aus einer solchen Mischung hergestellten Probezylinder zeigten eine bisher noch nie beobachtete Plastizität. Aus der Preßform genommen wurden die Preßlinge um einige mm höher und stärker, ohne aber ihre zylindrische Form zu verlieren oder Risse zu bekommen. Durch leichten Druck mit der Hand gelang es, die Preßlinge ohne größeren Widerstand auf ihre ursprüngliche Größe zusammenzudrücken. Die Grünfestigkeiten waren natürlich erwartungsgemäß kaum nennenswert, sie betragen 12 kp/cm<sup>2</sup>. Dieses plastische Verhalten zeigte aber nur der noch feuchte Zylinder. Nach dem üblichen Trocknen war diese Eigenschaft verschwunden, die KDF blieb aber auf so niedrigen Werten, daß die für die Flotationsbriketts angestrebte Festigkeit auch bei höherem Bindemittelzusatz nicht erreichbar gewesen wäre.

Die Ergebnisse der Versuche mit den PVC- und Butadien-Styrol-Mischpolymerisat-Dispersionen sowie der Kresolharzlösung sind übersichtlich in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Festigkeiten von Zylindern, abgebunden mit diversen organischen Klebern

Klebstoff	Zu-satz in %	Feuch-tig-keit in %	Trocken-temp. in °C	KDF in kp/cm <sup>2</sup>
Syndurit	0,2	7,5	Raumtemp.	12
Syndurit	0,2	7,5	110	18
Syndurit	0,2	7,5	300	16
Syndurit	1,0	6,0	110	58
Syndurit	1,0	6,0	300	63
Synmalon DMlh	0,2	7,5	Raumtemp.	8
Synmalon Dea 50	0,2	7,5	Raumtemp.	11
Synmalon D-O 25	0,2	7,5	Raumtemp.	9
Synmalon D-O 25	0,3	7,5	Raumtemp.	12
Litex F	0,2	7,5	110	16
Litex F	0,2	7,5	300	17
Litex SB 35	0,2	7,5	110	16
Litex SB 35	0,2	7,5	300	19
Deresit RG 539	0,6	6,0	Raumtemp.	12
Deresit RG 539	0,6	6,0	300	16

4) Die Hoffnungen, das flotierte Konzentrat im technischen Maße brikettieren zu können, richteten sich nach den bisherigen Fehlschlägen auf die Carboxymethylcellulose (CMC) als Bindemittel. Diese organische Substanz wird in Flockenform unter dem Namen „CEKOL“ in den Handel gebracht und zeichnet sich durch leichte Wasserlöslichkeit und ausgezeichnete Klebeeigenschaft aus. Je nach Bezeichnung weisen diese gelösten Produkte verschiedene Viskosität auf, wobei sich mit zunehmender Viskosität folgende Reihung ergibt: CEKOL UUV, UV, LV, MV, HV und DV.

Die ersten Versuche wurden mit „CEKOL UUV“, als dem niedrigst viskosen CMC-Produkt durchgeführt, das als 2 %ige Lösung einen Viskositätsgrad von 15 Centipoise (cP) aufweist. Der Zusatz an trockenem Bindemittel betrug 1 %, gelöst in 12 % Wasser ergab sich die geeignete Viskosität. Dies führte aber zufolge überhöhten Wassergehaltes der Mischung zu rissigen Preßlingen, die KDF der bei 110 °C getrockneten Zylinder lag mit 30 kp/cm<sup>2</sup> auch sehr niedrig. Die Verwendung des höher viskosen Produktes „CEKOL UV“ (als 2 %ige Lösung 30 cP) stieß bei der Herstellung einer geeigneten Lösung auf große Schwierigkeiten, da bei Auflösung in 15 % Wasser erst eine honigartige Konsistenz erreicht wurde. Damit war jedoch eine gleichmäßige Verteilung im Konzentrat unmöglich, eine weitere Verdünnung des Bindemittels hätte wieder den Festigkeitswert der Zylinder stark gedrückt.

Die hohe Viskosität dieser CEKOL UV-Lösung wurde in einem weiteren Versuch dadurch umgangen, daß dem trockenen Konzentrat 1 % CMC-Pulver beigelegt wurde. Diese Mischung wurde mit 7,5 % Wasser versehen und verpreßt. Die Zylinder zeigten keine Ribbildung, jedoch war deutlich zu erkennen, daß das Bindemittel ungleichmäßig verteilt war. Nach dem Trocknen, das bei allen CMC-gebundenen Zylindern bei 110 °C erfolgte, lag die KDF bei 53 kp/cm<sup>2</sup>, einem noch immer viel zu niedrigem Wert.

Um wieder eine bessere Verteilung des zugesetzten Klebers zu erreichen, wurde dem getrockneten Konzentrat bei allen weiteren Versuchen das Bindemittel in Form einer Lösung zugesetzt. Eine viskositätsmäßig den Erfordernissen entsprechende Lösung, mit der das Pressen noch gestatteten Wassermenge hergestellt, konnte nur dadurch erhalten werden, daß an Stelle von 1 % nur 0,7 % CEKOL UV-Pulver in 10 % Wasser gelöst wurden. Die Zylinderpreßlinge zeigten allerdings wieder deutliche Ribbildung, man scheint demnach nur unter 10 % Wasser der trockenen Brikettmischung zusetzen zu dürfen. Wurden diese Zylinder rasch bei 300 °C getrocknet, trat eine deutliche Zerstörung auf, die sich im Fehlen jeder Festigkeit zeigte. Wurden die Zylinder jedoch während 20 Stunden bei 110 °C getrocknet, so hatten sie die bisher höchste Durchschnittsfestigkeit von 85 kp/cm<sup>2</sup>.

Um alle Festigkeitsverluste durch zu hohe Feuchtigkeit der Mischung zu vermeiden, wurde in einem weiteren Versuch die Wassermenge mit 6 % limitiert. In diese 6 % wurde CEKOL UV-Pulver bis zur Erreichung der geeigneten Viskosität gelöst, die nach Zugabe von 0,25 % erhalten worden war. Die Preßlinge konnten jetzt ohne Ribbildung hergestellt werden, doch wurde nach dem Trocknen eine Festigkeit von lediglich 45 kp/cm<sup>2</sup> gemessen. Dieses Absinken kann demnach nur auf eine zu geringe Bindemittelmenge zurückgeführt werden.

Die bisherigen Versuche mit den CMC-Sorten CEKOL-UUV und CEKOL-UV zeigten, daß bei gleicher Konzentration der Lösung die höher viskose Sorte bessere Klebeeigenschaften zu besitzen scheint als die dünnflüssigere. Die viskosere Lösung kann aber nicht gleichmäßig in der Brikettmischung verteilt werden. Die Verdünnung der Lösung setzt jedoch den

CMC-Gehalt, damit die Klebewirkung und in der Folge die KDF der Preßlinge wieder herab. Es konnten keine guten Brikettfestigkeiten erhalten werden, da bei genügendem Klebemittelzusatz das viele Wasser oder umgekehrt bei der gestatteten Menge Wasser die nur geringe Bindemittelmenge störte. Dennoch wurden noch einige orientierende Versuche mit den beiden höchstviskosen Erzeugnissen CEKOL-HV (als 2 %ige Lösung 2000 cP) und CEKOL-DV (als 2 %ige Lösung 7000 cP) unternommen, um zu überprüfen, ob bei diesen die Klebekraft so stark ist, daß die in der noch erlaubten Wassermenge gelöste sehr geringe Menge an CMC-Pulver ausreicht, den Probekörpern die gewünschten Festigkeitswerte zu verleihen. In der Tabelle 2 sind sämtliche Festigkeitswerte der untersuchten CMC-Produkte in Abhängigkeit von Bindemittel- beziehungsweise Wassermenge der Mischungen gegenübergestellt.

Aus dieser Zusammenfassung ist ersichtlich, daß auch die Verwendung eines Kunststoffklebers auf der Basis der Carboxymethylcellulose nicht ausreicht, den Zylindern verschiedener Mischungen geeignete Festigkeiten zu verleihen, wie sie durch die Sorelzementbindung erhalten wurden.

5) An Salzen der Ligninsulfonsäure, auch unter der Bezeichnung Zellpech oder Binderit bekannt, wurden als Bindemittel für das Flotationskonzentrat folgende Verbindungen untersucht:

- das Kalzium — Salz
- das Ammonium — Salz
- das Natrium — Salz
- das Magnesium — Salz.

Zellpeche fallen als wässrige Lösungen bei der Zelluloseherstellung nach dem Sulfatverfahren an, ein Verfahren, das gegenüber dem Sulfatverfahren immer mehr an Boden verliert. Der Anlaß dazu ist in erster Linie darin zu suchen, daß der Sulfatprozeß ein universelleres Kochen der verschiedensten Holzarten gestattet, sowie daß bei diesem Verfahren das Eindampfen der Lauge und die Aufbereitung der nach deren Verbrennung anfallenden Chemikalien einfacher ist. Dennoch ist das Interesse für Sulfatfabriken aus rein technischen Gründen nicht verloren gegangen. Beim Vergleich beider Zellulosearten erlaubt die konventionelle Kalziumsulfatzellulose höhere Ausbeuten, ist leichter bleichbar und besser mahlbar, ist allerdings in den Festigkeitseigenschaften der Sulfatzellulose unterlegen.

Der größte Nachteil des meist angewandten Sulfatverfahrens ist die geringe Löslichkeit der Kalziumverbindungen. Daher wurden in der papiererzeugenden Industrie bereits frühzeitig Kochversuche mit Natrium-, Ammonium- und Magnesium-enthaltenden Basen unternommen (1). Die zuerst hemmenden höheren finanziellen Ausgaben wurden später durch die Möglichkeit, die löslichen Basen leichter zu verbrennen sowie die teuren Chemikalien in höchstem Ausmaße zurückzugewinnen, kompensiert. Zurzeit bedeutet die Laugenverbrennung in Kombination mit der Chemikalienrückgewinnung nicht nur wirtschaftliche Vorteile sondern auch eine Minderung der Wasser- und Luftverunreinigung, werden doch Asche und

Tabelle 2

Festigkeiten von Zylindern, abgebunden mit diversen CMC-Produkten

CMC-Produkt	Zusatz in %	Feuchtigkeit in %	KDF in kp/cm <sup>2</sup>
Cekol-UUV	1,0	12,0	30 (29— 32)
Cekol-UV	1,0	7,5	53 (46— 58)
Cekol-UV	0,7	10,0	85 (74—103)
Cekol-UV	0,25	6,0	45 (37— 57)
Cekol-HV	0,2	7,5	80 (70— 98)
Cekol-DV	0,2	10,0	64 (52— 70)
Cekol-DV	0,4	7,5	85 (74— 93)

gasförmiges  $\text{SO}_2$  zum Großteil wieder dem Prozeß zugeführt.

Ein Vergleich der einzelnen Basen ergab, daß beim Kochen des Holzes mit Natrium- oder Ammoniumbasen eine vollständigere Entfernung des Lignins erzielt wurde als beim entsprechenden Kochen mit Kalzium- oder Magnesiumbasen. Anscheinend bilden einwertige Kationen leichter lösliche Salze der Ligninsulfonsäure als die zweiwertigen. Untersuchungen an Holzaufschlüssen, durchgeführt bei einem  $\text{pH}$ -Wert von ungefähr 4,5, zeigten einen Zusammenhang zwischen angewandter Base und Aufschlußergebnis. Es gelang am leichtesten Holz mit Kochsäure auf Natriumbasis aufzuschließen. Die Qualität der Masse war bei kürzerer Auskochzeit sehr gut, das Kochen kann bei Temperaturen bis  $210^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. Mit Ammonium als Base kann das Kochen nur bei tieferen Temperaturen erfolgen, da sich die Masse bereits bei  $155^\circ\text{C}$  verfärbt und sich bei  $170^\circ\text{C}$  die Kochsäure zersetzt. Das Bisulfitkochen mit Magnesium als Base ergibt Massen derselben Qualität als beim Natriumbisulfitaufschluß, nur muß zur Erreichung eines vollständigen Aufschlusses größere Sorgfalt angewandt werden. Eine Variation des  $\text{pH}$ -Wertes der Kochflüssigkeit ist bei Natrium über die ganze  $\text{pH}$ -Skala möglich. Magnesium erlaubt nicht dieselben Freiheiten, da Magnesiumsulfit schwer löslich ist. Die Grenze liegt bei  $\text{pH}$  4,5, wonach das Salz auszufallen beginnt. Ammonium stellt keine Hindernisse bezüglich der Löslichkeit, bei höherem  $\text{pH}$  wird aber Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Das Problem der Chemikalienrückgewinnung wurde am einfachsten von allen vier Basen beim Magnesium gelöst, kann doch bei der Verbrennung der Dicklauge das  $\text{MgO}$  als Asche, der Schwefel als  $\text{SO}_2$  rückgewonnen werden (2). Um das  $\text{MgO}$  von Natrium-, Kalium- und Kalziumsalzen, wie sie durch das Holz und Frischwasser eingeschleppt werden, zu befreien, wird die Asche gewaschen und mit heißem Wasser das  $\text{MgO}$  in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  übergeführt. Das  $\text{SO}_2$  hingegen wird nach Kühlung der Gase durch Absorption zurückerhalten, wobei als Absorptionsflüssigkeit eine Lösung von Magnesiumsulfit und -bisulfit verwendet wird. Zusammensetzung und  $\text{pH}$  der Lösung müssen exakt eingestellt werden, da bei zu niedrigem  $\text{pH}$  kein  $\text{SO}_2$  absorbiert wird, bei zu hohem  $\text{pH}$  hingegen Magnesiumsulfit ausfällt. Die bei diesem Prozeß dennoch anfallenden Verluste an  $\text{SO}_2$  können durch eine Schwefelverbrennungsanlage ausgeglichen werden, während das fehlende Magnesium entweder als  $\text{MgO}$  dem Aschenhydratisierungstank zugesetzt wird oder indem man  $\text{MgSO}_4$  als gesättigte wässrige Lösung bei der Verbrennung des Dickschlammes miteindüst.

Die Chemikalienrückgewinnung aus Natriumablaugen ist viel komplizierter. Verbrennt man die Dicklauge, so erhält man eine Schmelze aus Natriumsulfid und -karbonat. Aus der Schmelze kann mittels Kohlensäure  $\text{H}_2\text{S}$  freigemacht werden, das dann entweder direkt oder über Zwischenstufen in  $\text{SO}_2$  übergeführt, wieder dem Prozeß zugeleitet wird. Das dabei aus der Schmelze anfallende Natriumbikarbonat wird mittels einer Bisulfitlösung in Natriumsulfit

Tabelle 3

Wasseraufnahme verschiedener Zellpechsorten bei 100 % relativer Feuchtigkeit und Raumtemperatur

Zeit/Stunden	Wasseraufnahme/%	
	Kalziumsalz	Magnesiumsalz
1	1,0	1,8
2	1,8	2,4
3	2,4	4,0
5	3,8	6,3
8	6,0	8,2
12	8,4	11,2
24	14,8	17,6
48	22,3	30,2

umgesetzt, das ebenfalls, mit  $\text{SO}_2$  angereichert, als Kochsäure wieder dem Betrieb zugute kommt.

Aus Ammoniumablaugen ist die Rückgewinnung des Schwefels möglich, die des Ammoniaks hingegen ein bisher ungelöstes Problem. Die ersten erfolgversprechenden Versuche dazu wurden in Rußland über Ionenaustauscher gestartet.

Diese bei der Zelluloseherstellung anfallenden Salze der Ligninsulfonsäure sind als Bindemittel für die Herstellung feuerfester Steine aus einem in Drehrohröfen gebrannten Sintermaterial bereits allgemein bekannt und üblich. Es wird dabei vielfach das Kalziumsalz verwendet, da es sich gegenüber den anderen Salzen durch ein geringeres hygroskopisches Verhalten auszeichnet. Die Tabelle 3 gibt die wesentlich raschere Wasseraufnahme wieder, wie sie beim Magnesiumsalz in wasserdampfgesättigter Atmosphäre bei Raumtemperatur gegenüber dem Kalziumsalz eintritt.

Für die ersten Klebeversuche wurde daher das Kalziumsalz herangezogen, im speziellen Fall ein gelbes, schwedisches Produkt, das leicht wasserlöslich und so billig ist, daß ein Zusatz von 2 % zum anfallenden feuchten Konzentrat tragbar ist. Die aus einer solchen Mischung mit einem Preßdruck von 4 Tonnen — entsprechend einem Druck von  $200 \text{ kp/cm}^2$  — hergestellten Zylinder wiesen nach einer Trockenzeit von 12 Stunden bei nur  $80^\circ\text{C}$  schon eine Festigkeit von  $255 \text{ kp/cm}^2$  auf. Sie liegen damit bereits über dem Wert der nach unserem Verfahren hergestellten Zylinder, die durch Sorelzementbindung nach Trocknung bei  $170^\circ\text{C}$  eine Festigkeit von  $220 \text{ kp/cm}^2$  aufwiesen. Wird der Zellpechzusatz von 2 % auf 1,5 % reduziert, so nimmt auch die Festigkeit ab und ergibt nur  $180 \text{ kp/cm}^2$ , bei weiterer Bindemittelverringerung auf 1 Prozent sinkt die KDF auf  $120 \text{ kp/cm}^2$ , um schließlich bei 0,5 % Bindemittelzusatz eine Festigkeit von lediglich  $60 \text{ kp/cm}^2$  zu erbringen. Diese vier Versuche zeigen deutlich, daß ein Zusatz von 2 % Zellpechpulver zum feuchten Konzentrat den Prüfzylindern eine höhere Festigkeit verleiht, als durch die Sorelzementgebundenen Bezugs-Zylinder gefordert wird, daß aber diese Eigenschaft mit kleiner werdender Zellpechmenge

stetig abnimmt und unter 1,5 % bereits schlechtere Werte liefert.

Ein sehr nachteiliges Verhalten zeigten diese Versuche insoferne, als das hygroskopische Zellpechpulver mit dem feuchten Konzentrat vermengt leicht zur Knollenbildung und damit zu einer ungleichmäßigen Abbindung und verminderter Festigkeit der Preßlinge führt. Eine andere Möglichkeit wäre daher, das Zellpech als wässrige Lösung dem Konzentrat zuzusetzen. Ein diesbezüglicher Versuch, bei dem das feuchte Konzentrat mit einer Lösung von 2 % Zellpech in 2,5 % Wasser abgebunden war, ergab aber ein Absinken der Zylinderfestigkeit auf 88 kp/cm<sup>2</sup>. Um diese Werte nicht durch eine eventuell aufgetretene schlechte Trocknung zu verfälschen — die Zylinder wurden bei 105 °C 12 Stunden lang getrocknet — wurden einige frisch verpreßte Zylinder derselben Mischung 2 Stunden lang einer Temperatur von 300 °C ausgesetzt. Die nach der Trocknung vorgenommene Bestimmung der Festigkeit ergab ein weiteres Absinken auf 66 kp/cm<sup>2</sup>. Dies läßt sich nur so erklären, daß die plötzlich auf den feuchten Zylinder einwirkende, relativ hohe Temperatur von 300 °C das in den Prüfkörpern enthaltene viele Wasser rasch zum Verdampfen bringt und dabei das Gefüge des Preßlings lockert.

Die Verwendung einer Zellpech-Lösung als Bindemittel zeigt im Vergleich zu trocken zugesetztem Zellpech-Pulver demnach nur ein negatives Ergebnis. Es ist anzunehmen, daß die geringere Festigkeit der mit Zellpechlösung gebundenen Zylinder auf den um 2,5 % erhöhten Wassergehalt der gesamten Mischung zurückzuführen ist. Andererseits gestattet aber der Zusatz einer Lösung eine viel bessere Verteilung des Klebers, als dies jemals bei Zugabe eines Zellpechpulvers erreicht werden kann. Um nur die positiven Eigenschaften beider Möglichkeiten auszunützen, wurde in einer weiteren Mischung das feuchte Rohkonzentrat zuerst getrocknet und dann erst mit einer Zellpechlösung — 2 % Zellpech gelöst in 6 % Wasser — vermischt. Die daraus hergestellten Zylinder wurden den üblichen Trocknungsbedingungen bei 105 bzw. 300 °C unterworfen, ehe wieder die Festigkeiten geprüft wurden. Deren Mittelwerte lagen für die bei 105 °C getrockneten Preßlinge bei 180 kp/cm<sup>2</sup>, für die bei 300 °C behandelten Zylinder bei 210 kp/cm<sup>2</sup>. Wenn auch dieser Versuch wieder ein Ansteigen der Festigkeitswerte ergab, so erreichte er dennoch nicht die Werte, die bei Zusatz derselben Bindemittelmenge in trockener Form zum feuchten Rohkonzentrat erhalten worden waren.

Sämtliche bisher mit dem Zellpech durchgeführten Versuche basierten auf der Verwendung eines gelben, schwedischen Materials. Uns war jedoch auch eine in Österreich hergestellte, braune Qualität bekannt, die aus der Sulfitablauge der Lenzinger Papierfabriken in einer oberösterreichischen Firma zu Zellpechpulver verarbeitet wurde. In einigen Versuchsreihen, die denselben Aufbau wie die eben beschriebenen Untersuchungen aufwiesen, sollte festgestellt werden, ob die beiden in verschiedenen Ländern produzierten Kleber gleiche oder unterschiedliche Klebeeigenschaften aufzuweisen haben. Es soll hier nicht näher auf

diese Untersuchungen eingegangen werden, es genügt die Feststellung, daß beide Zellpechqualitäten in ihren Bindeeigenschaften vollkommen gleichwertig sind.

Sämtliche bisher gewonnenen Erkenntnisse, die noch einmal in der Tabelle 4 übersichtlich zusammengefaßt wurden, entstammen labormäßigen Kleinversuchen, deren Übertragbarkeit auf betriebliche Maßstäbe auch durch einen halbttechnischen Versuch geprüft werden muß. Dazu wurden 100 kg des betrieblich anfallenden Konzentrates mit 2 % Zellpech in einem kleinen Kollergang gemischt und auf einer Walzenpresse zu Eierbriketts verformt. Die einwandfreien Preßlinge wurden getrocknet, wobei ein Drittel 16 Stunden bei 105 °C, das zweite Drittel 30 Minuten bei 300 °C und das dritte Drittel 60 Minuten bei 300 °C behandelt wurde. Von den anschließend wieder auf Zimmertemperatur abgekühl-

Tabelle 4

Festigkeiten von Zylindern, abgebunden mit dem Kalziumsalz der Ligninsulfonsäure

Bindemittel-zusatz in %	Wasser-zusatz in %	Trocken-temp. in °C	Trocken-zeit in Std.	KDF in kp/cm <sup>2</sup>
2,0	6,0	80	12	255
1,5	6,0	80	12	180
1,0	6,0	80	12	120
0,5	6,0	80	12	60
2,0	8,5	105	12	88
2,0	8,5	300	2	66
2,0	6,0	105	12	180
2,0	6,0	300	2	210

ten Briketts wurden die „Punktfestigkeiten“ untersucht. Darunter ist eine Art der Bestimmung der Kaltdruckfestigkeit zu verstehen. Für die Untersuchung einer KDF bei Zylindern wird auf die beiden Flächen des Preßlings ein Druck ausgeübt, die Festigkeit daher in kp/cm<sup>2</sup> angegeben. Anders liegen die Verhältnisse bei Briketts. Hier schrumpft durch die gewölbte Oberfläche des Briketts die Fläche, auf die der Druck ausgeübt wird, so weit zusammen, daß man sie im Idealfall als Punkt auffassen kann. Daher der Name „Punktfestigkeit“, angegeben in kp. Geprüft werden diese Festigkeiten mit derselben Apparatur wie die KDF von Zylindern.

Die Ergebnisse dieser Festigkeitsbestimmungen führten zu völlig zufriedenstellenden Werten und damit auch zu einer guten Übereinstimmung mit den Laborversuchen. Recht deutlich konnte bei diesem Brikettversuch der Einfluß, den die Trocknung auf die Festigkeiten ausübt, dargestellt werden. Es ergab sich nämlich, daß eine Temperaturbehandlung bei 300 °C schon bei einer Einwirkungszeit von nur 30 Minuten günstigere Festigkeiten zur Folge hat als eine solche von 105 °C selbst über einen Zeitraum von 16 Stunden. Die Verlängerung der Trocknungs-

zeit von 30 Minuten auf eine Stunde bei 300 °C ist kaum von Bedeutung. Demnach kommt beim Trocknen der Temperatur die Hauptbedeutung zu und erst in zweiter Linie der Behandlungsdauer.

Es ist also nach allen diesen Versuchen die Tauglichkeit des Zellpeches als Bindemittel für ein flotiertes Magnesit-Rohkonzentrat ziemlich gesichert. Unbekannt ist jedoch noch die Änderung der Eigenschaften des Preßlings bei seinem Weg von der Presse bis zur Sinterzone im Drehrohrofen. Das Brikett wird doch dabei sehr hohen Temperaturen ausgesetzt und es ist zu rechnen, daß das Bindemittel bei einer bestimmten Temperatur ausbrennt und damit als Kleber dem Brikett verloren geht. Wie weit sich die Festigkeit eines solcherart gebundenen Preßlings mit der Temperatur verändert, wurde durch die Untersuchung der „Zwischenzone“ geprüft.

Es wurden aus einer für den Betrieb vorgesehenen Mischung Zylinder gepreßt, die nach 12-stündigem Trocknen bei Zimmertemperatur einem Silitstabofen zur Temperaturbehandlung eingeführt wurden. Die Prüfung bestand dabei darin, daß jeweils einige Zylinder bei den Temperaturen 200 °C, 300 °C, 400 °C usw. bis zu 1200 °C, während zwei Stunden im Ofen belassen wurden und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur die verbliebene Festigkeit geprüft wurde. Die Abnahme der Festigkeit mit der Temperatur ist in der Abb. 1 graphisch festgehalten.

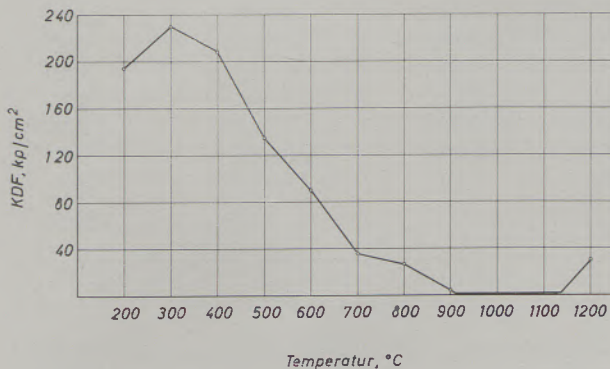


Abb. 1

Zwischenzone zellpechgebundener Rohmagnesitzylinder bei 2-stündiger Temperaturbehandlung

Damit im Zusammenhang ist auch die rein optische Veränderung sehr interessant, die die Preßlinge ab Temperaturen von 400 °C erlitten haben. Bei dieser Temperatur zeigten sich nämlich an der Außenseite der Zylinder dunkle Blasen. Es scheint bei dieser Temperatur die Zersetzung des Zellpeches zu beginnen. Dasselbe Bild zeigte sich auch noch bei 500 °C. Bei 600 °C war diese äußerliche Blasenbildung verschwunden, die zerdrückten Zylinder wiesen aber einen festen, schwarzen Kern, der auf den Kohlenstoff des verschwelenden Zellpeches zurückzuführen ist, sowie einen hellfarbigen, leicht zerstörbaren Rand auf, in dem das gesamte Bindemittel bereits ausgebrannt war. Mit weiter zunehmender Temperatur wurde der noch kompakte Kern immer kleiner, bis bei 900 °C

jede Festigkeit verloren worden war. Bei 1100 °C begann der Preßling wieder eine gewisse Festigkeit aufzuweisen, die aber in diesem Falle auf die bereits einsetzende Sinterung des Materials zurückzuführen ist. Es liegt demnach für solche Briketts im Temperaturbereich zwischen 800 und 1100 °C die „Zwischenzone“, in welcher die Preßlinge möglichst keiner mechanischen Beanspruchung ausgesetzt werden sollten.

Wie bereits erwähnt, wurde für diese Bestimmung der „Zwischenzone“ eine betrieblich anfallende Brikettmischung verwendet. Diese Mischung enthielt nun aber neben Zellpech auch noch Flugstaub und Kieseritlösung als Bindemittel. Wenn der Flugstaub auch nur geringe kaustische Eigenschaften aufweist, so kann sein Zusatz gemeinsam mit Kieserit doch das Bindemögen des Zellpeches unterstützen. Von Interesse ist nun aber die Frage, welchen Anteil an der Gesamtfestigkeit das Zellpech und welchen der Sorelzement übernimmt. Zur Klärung dieses Problems wurden drei Mischungen hergestellt, deren eine das Rohkonzentrat durch Zellpech gebunden enthielt, die andere durch Flugstaub-Kieserit und die dritte durch beide Bindemittel. Die aus diesen Mischungen hergestellten Prüfzylinder wurden bei Zimmertemperatur einige Zeit etwas getrocknet und dann dem Silitstabofen in der bereits beschriebenen Reihenfolge zur Bestimmung der „Zwischenzone“ aufgegeben. Die dabei bestimmten Festigkeitsänderungen mit der Temperatur sind in der Abb. 2 graphisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die mit Sorelzement allein gebundenen Zylinder bis 500 °C die geringste Festigkeit aufweisen, die durch die Kombination beider Bindemittel abgebundenen Preßlinge die höchsten Festigkeiten zeigen. Ab 600 °C wird die Festigkeit bei allen drei Mischungsarten gleichmäßig, es kann keinerlei Einfluß eines einzelnen Bindemittels festgestellt werden.

Ein wichtiges Kriterium für die Qualität einer Sintermagnesia ist deren Gehalt an Magnesiumoxid MgO. Durch Aufbereitungsvorgänge soll nun der in der Lagerstätte stark schwankende Magnesiumgehalt soweit angereichert werden, daß nach dem Brand ein Sintermaterial von über 90 % MgO erhalten wird. Dieser

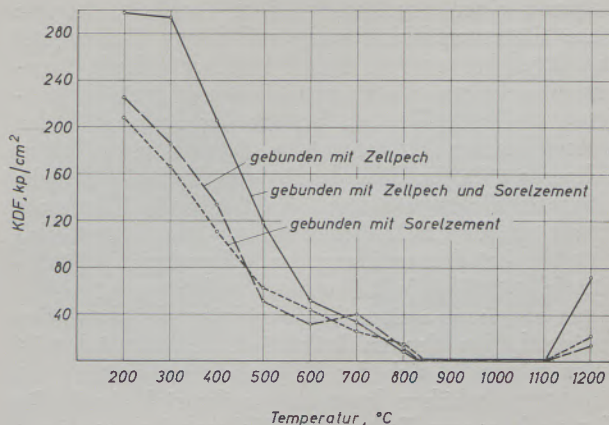


Abb. 2

Zwischenzonen von verschiedenen gebundenen Konzentrationszylindern

Tabelle 5  
Chemische Analysen verschiedener Zellpechsorten

Qualitäts- Bezeichnung	Ca-Salz österreich. Erz. in %	Ca-Salz schwed. Erz. in %	NH <sub>4</sub> -Salz österreich. Erz. in %	NH <sub>4</sub> -Salz deutsches Erz. in %	Na-Salz „Zewa-Pulver“ in %	Mg-Salz österreich. Erz. in %
Org. Substanz	84,9	86,8	90,4	91,6	71,0	89,1
Verbrennbarer S	4,4	4,8	5,2	5,2	4,8	5,9
Ammoniak	0,0	0,0	1,8	2,5	0,0	0,0
Asche	10,7	8,4	2,6	0,7	24,2	5,0
Aschenanalyse:						
SiO <sub>2</sub>	0,44	0,14	0,8	2,2	0,34	0,30
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	0,40	1,8	7,4	0,22	0,62
CaO	75,00	71,40	28,5	26,4	0,84	26,10
MgO	2,98	1,41	12,1	19,8	0,12	42,22
SO <sub>3</sub>	19,90	26,35	48,3	41,2	31,20	27,90
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,1	2,4	0,2	ca. 46,20	1,00
K <sub>2</sub> O	0,8	0,1	5,8	5,6	0,1	1,80
CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	15,50	0,0
Gesamtanalyse:						
org. Substanz	84,9	86,8	90,4	91,6	71,0	89,1
verbrennb. Schwefel	4,4	4,8	5,2	5,2	4,8	5,9
Ammoniak	0,0	0,0	1,8	2,5	0,0	0,0
SiO <sub>2</sub>	0,05	0,01	0,02	0,02	0,08	0,02
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03
CaO	8,03	6,00	0,74	0,18	0,20	1,31
MgO	0,32	0,12	0,31	0,14	0,03	2,11
SO <sub>3</sub>	2,13	2,21	1,26	0,29	7,55	1,40
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,06	0,01	ca. 11,18	0,05
K <sub>2</sub> O	0,09	0,01	0,15	0,04	0,02	0,09
CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	3,80	0,0

Grenzwert wurde auch durch Flotieren erreicht, bei Verwendung von Zellpech als Bindemittel jedoch unterschritten. Da es sich beim Zellpech um das Kalziumsalz einer organischen Säure handelt, konnte diese Sinterverschlechterung auf dieses Bindemittel zurückgeführt werden. Wie die in der Tabelle 5 zusammengefaßten chemischen Analysen der verwendeten Bindemittel zeigt, beträgt der Kalkgehalt des österreichischen Zellpechs 8 ‰, der des schwedischen Zellpechs 6 ‰. Im Falle des österreichischen Zellpechs enthalten die zugesetzten 2 ‰ Bindemittel demnach etwa 0,16 ‰ CaO, bezogen auf den Sinter also 0,32 ‰, bei Verwendung des schwedischen Bindemittels 0,12 ‰ CaO, bezogen auf Sinter 0,24 ‰. Wenn man noch weiters berücksichtigt, daß durch den Kreislauf, den das zu brikettierende Material teilweise mitmacht, sich der Kalkgehalt um weitere 0,1 bis 0,2 ‰ erhöhen kann, so ergibt sich durch die Verwendung von Zellpech ein Kalkangebot von rund einem halben Prozent.

Die Praxis zeigt damit, daß die Verwendung dieser beiden untersuchten Zellpechsorten trotz relativ guter

Abbindeigenschaften daran scheitert, daß es nicht tragbar ist, 0,5 ‰ CaO in den Sinter einzuschleppen. Es mußten daher neuerlich Versuche durchgeführt werden, wobei als Bindemittel das Zellpech verwendet wurde, bei dem das Kalzium-Ion durch ein Ammonium-Ion ausgetauscht worden war. Die chemische Analyse dieser in Deutschland bzw. in Österreich hergestellten Zellpechsorten ist in Tabelle 5 angeführt. Auf Grund dieser Analysen läßt sich errechnen, daß der Kalkgehalt des daraus hergestellten Sinters bei einem Zusatz von 2 ‰ dieses Bindemittels zum Rohkonzentrat nur mehr um 0,05 ‰ ansteigen kann. Da auch die Klebeeigenschaften dem zuerst verwendeten Kalziumsalz dieser organischen Säure entsprechen, schienen die eingangs angeführten Schwierigkeiten überwunden, eine betriebstechnische Verwendung scheiterte aber am Auftreten eines intensiven Geruchs nach Ammoniak. Diese zur bereits stark staubenden Beschäftigung noch zusätzlich auftretenden Geruchsbelästigungen konnten der Belegschaft nur schwer zugemutet werden.

Es mußten daher weitere Versuche durchgeführt werden, wobei das nunmehr verwendete Zellpech sein Kalzium-Ion durch das Natrium-Ion ersetzt hatte. Bei diesem Zellpech war die Geruchsbelästigung und die Kalkzufuhr ausgeschaltet, auch das Abbindevermögen entsprach vollkommen den vorher untersuchten Qualitäten. Da man jedoch sehr wenig Erfahrung hat, wie sich das Alkali, das durch diesen Binderitzusatz eingeschleppt wurde, beim Sinterbrand verhält, konnte der Wunsch nach einem noch „harmloseren“ Bindemittel nie ganz verdrängt werden. Es ist anzunehmen, daß das Alkali bei der hohen Temperatur des Sinterbrandes (etwa 1750 °C) flüchtig wird und sich dann eventuell an irgend einer kälteren Ofenstelle wieder kondensiert und dort Unheil anrichtet. Man könnte also erst nach längerer Verwendung des Na-Binders seine Eignung als Rohmagnesitbindemittel konstatieren bzw. die dadurch entstandenen Schäden aufzeigen.

Großes Interesse wurde auf Grund der mit den anderen Salzen aufgetretenen Schwierigkeiten dem Magnesiumsalz als Bindemittel entgegengebracht. Aus der in Tabelle 5 angeführten chemischen Analyse dieses neuen Bindemittels errechnet sich bei Zusatz von 2 % zum Rohkonzentrat eine Kalkzunahme von etwa 0,06 % und eine Magnesiumoxidzunahme von etwa 0,10 %. Die Klebewirkung dieses Zellpechs wurde an einer Versuchsmischung durch Bestimmung der „Zwischenzone“ kontrolliert. Bis zu Temperaturen von 400 °C zeigten sich dabei bessere Festigkeiten als beim ursprünglich verwendeten Kalziumsalz des Zellpechs, ja sogar bessere Werte als beim Sorelzementgebundenen Material. Bei höheren Temperaturen wird dann die Festigkeit ziemlich gleichmäßig schlechter, unabhängig womit das Rohkonzentrat abgebunden worden war.

Nachdem auf Grund aller bisher durchgeführten Versuche das Magnesiumsalz der Ligninsulfonsäure als bestgeeignetstes Bindemittel des flotierten Rohmagnesits erscheint, wurde zur exakten Bestimmung des Verhaltens solcherart gebundener Preßlinge von folgenden Mischungen nochmals die „Zwischenzone“ bestimmt:

1. Rohmagnesit-Konzentrat, mit Flugstaub-Kieserit (Sorelzement) abgebunden.
2. Rohmagnesit-Konzentrat mit Ca-Zellpech abgebunden.
3. Rohmagnesit-Konzentrat mit Mg-Zellpech abgebunden.

Es wurden dabei nicht wie bei den ersten Testversuchen nur jeweils fünf Zylinder jeder Mischung der betreffenden Temperatur ausgesetzt, sondern dreißig Prüfkörper. Es sollte damit erreicht werden, daß sich der Mittelwert aus einer größeren Anzahl von Einzelwerten zusammensetzt, die Kurve daher auch den tatsächlichen Festigkeiten eher entspricht, da ein allenfalls auftretender „Ausreißer“ das Mittel kaum mehr beeinträchtigen wird. Die Ergebnisse der an den drei angeführten Mischungen durchgeführten Bestimmungen der „Zwischenzone“ sind in der Abb. 3 graphisch festgehalten.

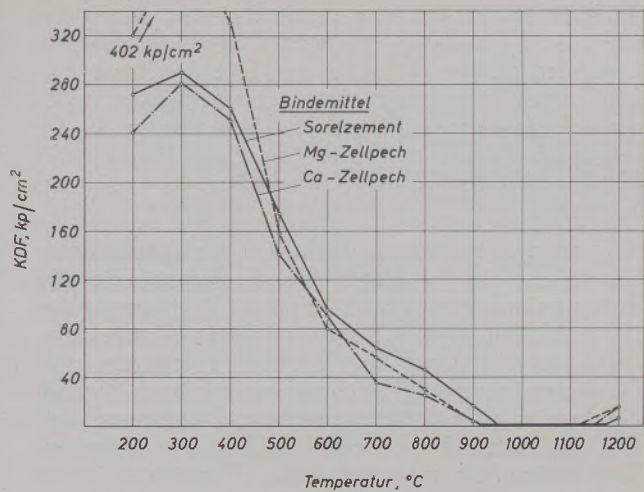


Abb. 3

Zwischenzonen verschieden abgebundener Rohkonzentratzylinder  
(Mittel von 30 Prüfkörpern)

In der Praxis muß ein mit Zellpech gebundenes Brikett aus Rohmagnesit bis zur Erreichung des Drehrohrofens folgenden Weg zurücklegen:

Von der Brikettpresse geht der Preßling auf einem Kettenrost durch einen sogenannten Härterost. Dieser wird durch Ofenabgase erhitzt und soll dem Brikett durch Trocknung eine gewisse Grünfestigkeit verleihen. Vom Härterost fällt das ungefähr 250 °C heiße Brikett in den sogenannten Lepolrost. Bei dessen Durchwanderung wird es Temperaturen bis zu 800 °C ausgesetzt. Vom Lepolrost fällt das Material in den anschließenden Drehrohrofen.

Eine Beobachtung der Briketts auf ihrem Weg zeigte, daß die Preßlinge nach der Presse und nach dem Härterost nur geringe Zerstörung aufwiesen. Um auch noch Daten über die Festigkeit der Briketts im Lepolrost zu erhalten, wurden aus den eingebauten fünf Mannlöchern an verschiedenen Roststellen Preßlinge entnommen und nach dem Erkalten auf Zimmer-temperatur deren Punktfestigkeit bestimmt. Die

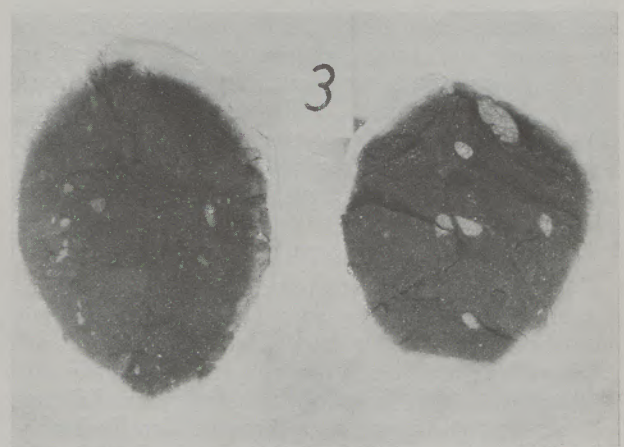


Abb. 4

Brikett aus Mannloch 2 entnommen, entspricht 7,5 m Lepolrost

Mannlöcher wurden von eins bis fünf nummeriert, wobei sich Mannloch eins beim Übergang Härterost-Lepolrost, also an der kältesten Stelle des Rostes befand, Loch fünf hingegen an der heißesten Stelle, nämlich am Übergang Lepolrost-Drehrohröfen. In der folgenden Tabelle 6 sind die einzelnen Punktfestigkeiten, entsprechend dem Entnahmeort im Lepolrost, angeführt.

Es zeigt sich dabei deutlich, daß mit zunehmender Verweilzeit im Lepolrost die Punktfestigkeit des Briketts sinkt, was ja (auf Grund der Bestimmung der „Zwischenzone“) durch den erfolgten Temperaturanstieg von 200 auf 800 °C auch zu erwarten war. Bei diesen Festigkeitsbestimmungen trat auch deutlich die bereits einmal kurz erwähnte Erscheinung auf, daß das erhitzte Brikett einen vollkommen schwarzen Kern besitzt, der mit zunehmender Temperatur immer kleiner wird und bei ungefähr 800 °C ganz verschwunden ist. In den Abb. 4 bis 6 ist die starke Abnahme des kohlenstoffhaltigen, schwarzen Kerns ersichtlich. In der Abb. 4 weist fast noch das ganze Brikett das Kohlenstoffgerüst in seinem Inneren auf, lediglich eine dünne ausgebrannte Außenschale ist schon sichtbar. Das Brikett war in diesem Zustand einer Temperatur von etwa 400 °C ausgesetzt gewesen, seine Punktfestigkeit betrug 95 kp. In der Abb. 5 ist der kohlenstoffhaltige Kern des Briketts

Tabelle 6

Punktfestigkeiten von Briketts, entnommen einem Lepolrost

Mannloch Nr.	Lepolrost m	Punktfestigkeit kp	Streuwerte
1	3,0	139 ± 41	60 — 225
2	7,5	93 ± 18	45 — 150
3	12,0	62 ± 20	30 — 115
4	21,0	41 ± 12	20 — 65
5	23,5	25 ± 15	0 — 55

bereits wesentlich geringer, die ausgebrannte Zone macht bereits etwa die Hälfte des Preßlings aus. Dieses Brikett war einer Temperatur von annähernd 600 °C ausgesetzt, seine Punktfestigkeit betrug noch 60 kp. In der Abb. 6 endlich ist ein Teil eines Briketts sichtbar, das bereits vollkommen seines Bindemittels verlustig ging, seine Punktfestigkeit war auch dementsprechend gering und betrug nur 10 kp. Die auf das Brikett einwirkende Temperatur dürfte bei ungefähr 800 °C gelegen gewesen sein.

Diese beobachtete Festigkeitsabnahme mit der Temperatur ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit der laboratoriumsmäßig bestimmten „Zwischenzone“ solcherart gebundener Preßlinge und erzwang die Maßnahmen, die betrieblich anfallenden Briketts möglichst vorsichtig vom Lepolrost in den Drehrohröfen zu bringen sowie die in den Drehrohröfen verlagerte effektive bindungsfreie Zone von etwa 1000 °C möglichst rasch zu durchlaufen.

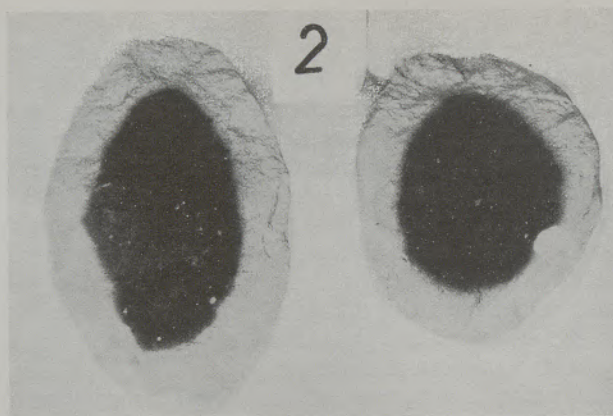


Abb. 5

Brikett aus Mannloch 3 entnommen, entspricht 12,0 m Lepolrost

Von abschließendem Interesse ist noch die Beantwortung der Frage, wie sich die zellpechgebundenen Briketts bei einer allfälligen längeren Lagerung im Freien verhalten werden. Es muß in einem Großbetrieb immer damit gerechnet werden, daß durch irgendwelche Ausfälle die vorhandenen Lagerhallen so überfüllt werden, daß die frischgepreßten Briketts im Freien gelagert werden müssen, wobei sie allen Witterungsunbilden ausgesetzt sind. Die Gefahr einer Zerstörung der Briketts besteht dabei besonders durch den Einfluß des Regens, da das Zellpech sehr leicht wasserlöslich ist.

Zur Klärung der Lagerfähigkeit wurden auf drei großen Blechwannen je zweihundert Briketts möglichst gleichmäßig aufgelegt und im Freien, vor direktem Regen- und Sonneneinfluß geschützt, zehn Tage lang gelagert. Die Briketts aller drei Wannen waren den Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen gleichermaßen ausgesetzt. Die Einwirkung von Regen wurde dadurch zu ersetzen versucht, daß die Briketts der Wanne 2 am Tage des Untersuchungsbeginns, und nur an diesem Tag, einmal mit Wasser benetzt wurden, während dies mit den Briketts der Wanne 3 an jedem zweiten Tag, also insgesamt fünfmal, vorgenommen wurde. Die Briketts der Wanne 1 wurden ohne getaucht zu werden gelagert. An jedem der zehn

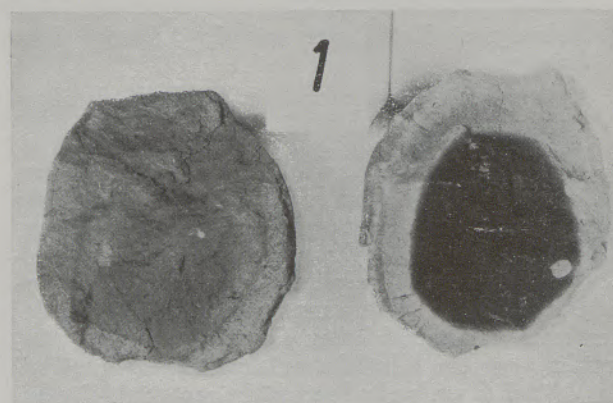


Abb. 6

Brikett aus Mannloch 5 entnommen, entspricht 23,5 m Lepolrost



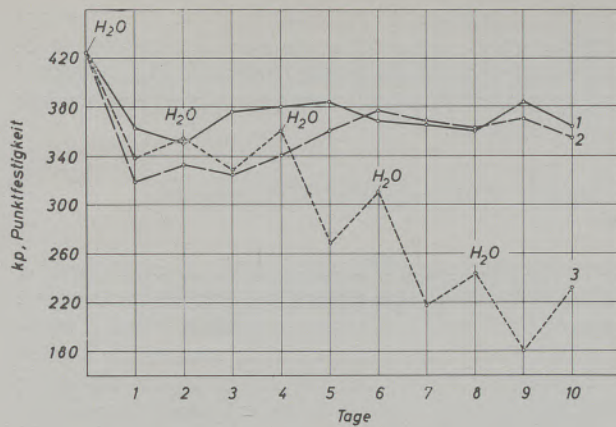


Abb. 7

Untersuchung der Lagerfähigkeit zellpechgebundener Rohmagnesit-Briketts

Untersuchungstage wurde die Festigkeit von zwanzig Briketts jeder Wanne geprüft, die Mittelwerte sind graphisch in der Abb. 7 gegen die Lagerzeit aufgetragen. Es zeigt sich dabei, daß die Festigkeiten der Briketts aus der Wanne 1 ziemlich konstant bleiben. Die geringen Schwankungen zu höheren bzw. tieferen Werten laufen deutlich parallel mit einer Zunahme bzw. Abnahme der Luftfeuchtigkeit, sind also von ihr in geringerem Maße abhängig.

Die Festigkeiten der Briketts aus der Wanne 2 zeigen am ersten Tag eine deutliche Abnahme, zurückzuführen auf die Wasserbehandlung der Briketts am vorhergehenden Tag. Mit fortschreitender Dauer der Lagerung erholt sich aber die Festigkeit wieder allmählich und ab dem sechsten Versuchstag reagieren die Punktfestigkeiten wieder auf die Veränderungen der Luftfeuchtigkeit. Eine vorübergehende Verschlech-

terung der Brikettqualität ist durch den Wassereinfluß genau erkennbar.

Die Festigkeiten der Briketts aus der Wanne 3 zeigen an jedem Tag, der einer Wasserbehandlung folgt, deutlich schlechtere Werte, erholen sich dann wieder etwas, um nach dem neuerlichen Tauchen in Wasser erneut abzusinken. Es ist also ein dauerndes Fallen und Steigen der Festigkeiten, wobei im durchschnittlichen Verlauf ein Absinken zu immer geringeren Werten erfolgt.

Ein solches, einer längeren Regenperiode in der Praxis ausgesetzt gedachtes Brikett, wurde auch einer längeren „Trockenperiode“ ausgesetzt, um zu klären, ob die durch die Wassereinwirkung hervorgerufene deutliche Festigkeitsverschlechterung durch Trocknung wieder verbessert und sogar bestenfalls auf die ursprüngliche Ausgangsfestigkeit angehoben werden kann. Es wurden dazu von mehreren Original-Briketts die Punktfestigkeiten bestimmt und deren Mittelwert als zum Vergleich dienende Grundfestigkeit angenommen. Zehn andere Briketts wurden 16 Stunden lang unter Wasser gelagert und anschließend von fünf Briketts sofort die Festigkeit bestimmt, während die restlichen fünf Preßlinge vor Bestimmung ihrer Punktfestigkeit 80 Stunden an der Luft getrocknet wurden. Es zeigte sich dabei die erfreuliche Tatsache, daß die Ausgangsfestigkeit von 310 kp, die durch die Wasserbehandlung auf 160 kp absank, nach dem Trocknen mit 280 kp fast wieder erreicht wurde.

Wenn es sich dabei auch nur um Mittelwerte von fünf Briketts handelt, so kann doch gesagt werden, daß diese Flotationsbriketts auch eine Lagerung im Freien gut überstehen werden, sofern Niederschläge nicht zu lange anhalten und man den Briketts die Möglichkeit gibt, sich bei trockener Witterung wieder zu erholen.

### Zusammenfassung

Es wird das Problem behandelt, ein billiges Bindemittel zu finden, das gestattet, flotierten Rohmagnesit zu brikettieren. Die Briketts müssen die mit Sorel-zementbindung erreichten Grünfestigkeiten aufweisen. Nach erfolglosen Versuchen mit organischen Klebern auf der Basis Carboxymethylzellulose, PVC-Dispersion, Butadien-Styrol-Mischpolymerisat und basischer Kresolharzlösung, konnte mit Zellpech, dem Kalziumsalz der Ligninsulfonsäure, eine vielversprechende Festigkeit erzielt werden. Obwohl bei einem Zusatz von 2% Bindemittel hinreichende Werte erreicht wurden, mußte von einer Verwendung Abstand

genommen werden, da durch das Bindemittel rund 0,5% CaO in den Sinter eingeschleppt werden. Auch die Verwendung von einem Ammonium- bzw. Natriumsalz der Ligninsulfonsäure war technisch nicht durchführbar. Erst im Magnesiumsalz dieser organischen Säure wurde das bestgeeignete Bindemittel gefunden. Abschließend durchgeführte Versuche, in welchem Maße die mit dem sehr hygroskopischen Zellpech abgebundenen Flotationsbriketts im Freien lagerfähig sind, ohne völlig zu zerfallen, ergaben zufriedenstellende Ergebnisse.

### Summary

The problem of a cheap binding agent for crude magnesite concentrate obtained by flotation process is discussed. The briquettes have to show the same strength as those bonded with "Sorel-cement". Primary trials using organic glues basing on carboxymethyl-cellulose, PVC-dispersions, butadien-styrol-

mixed polymers and basic cresol-resin solutions gave no satisfactory results. Finally, using "goulac", the calcium-salt of the lignin-sulfonic acid, promising strengths were obtained. Although an addition of 2 per cent of this binding agent gave satisfying results, no practical use could be made of it since this com-

pound contains enough CaO to raise the CaO-content of the dead burned magnesite made of the same briquettes by 0.5 per cent. The technical use of the sodium- or ammonium-salts of the lignin sulfonic acid also was impossible. Finally, the magnesium-salt

of this organic acid was found to be the best-apt binding agent. Final trials showed that briquettes of magnesite-concentrate bonded with the highly hygroscopic goulac were sufficiently stable during storage in the open air.

### Résumé

On traite le problème de la recherche d'un liant peu coûteux permettant d'effectuer le briquetage de la magnésie brute obtenue par flottation. Ces briquettes doivent présenter les mêmes résistances en vert que celles obtenues avec le liant de ciment de Sorel. Après des essais non satisfaisants avec des adhésifs organiques à base de carboxyméthylcellulose, de dispersion de chlorure de polyvinyle, de polymière mixte de butadiène-styrène et de solution basique de résine de crésol on a pu réaliser, à l'acide du goudron cellulosique, sel calcique de l'acide sulfonique de lignine, une résistance promettant de bons résultats. Mais, malgré le fait que des valeurs suffisantes pouvaient

être obtenues par addition de 2 % de ce liant, il a fallu renoncer à son utilisation, car il introduisait environ 0,5 % de CaO dans le produit fritté. L'addition d'un sel d'ammonium ou de sodium de l'acide sulfonique de lignine n'a pas été non plus réalisable techniquement. Ce n'est qu'en préparant le sel magnésien de cet acide organique que l'on a trouvé le liant le plus approprié. Les essais terminant cette étude, effectués pour déterminer dans quelle mesure les briquettes contenant comme liant ce goudron cellulosique très hygroscopique sont aptes au stockage à ciel ouvert sans se décomposer entièrement, ont donné des résultats très satisfaisants.

### Literaturverzeichnis

1. Sjöström, E., Zeitschrift Paper och Trä (Papier und Holz), Nr. 2, 1961.
2. Jönsson, S. E., L. Regnfors, A. Vegeby, Report for Health, Education and Welfare, Washington, D. C., USA.

## AUS DER LITERATUR

### Aufbereitungskunde Band I „Allgemeine Aufbereitung“

Von o. Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Gründer †, 622 Seiten, 304 Bilder, 16 Zahlentafeln, Format DIN A5, 2. neu bearbeitete und ergänzte Auflage. Erschienen 1965 im Hermann Hübener Verlag KG, Goslar, Leinen, DM 96.—.

In der vorliegenden 2. Auflage des I. Bandes der Aufbereitungskunde „Allgemeine Aufbereitung“ wird eine übersichtliche Darstellung der modernen Aufbereitungstechnik gegeben. Es werden die Grundlagen der Verfahren, die Verfahren selbst, sowie die verwendeten Maschinen und Apparate besprochen. Die bereits bewährte Einteilung und der Aufbau der Abschnitte wurde im wesentlichen aus der 1. Auflage übernommen, wiewohl die einzelnen Kapitel sehr gründlich überarbeitet und auf den neuesten Stand gebracht wurden.

Im Kapitel Zerkleinerung wird die Entwicklung der letzten Jahre deutlich. Auch der Abschnitt Mühlen wurde um einige interessante Neukonstruktionen erweitert. Beim Kapitel Brikettierung und Pelletieren liegt der Schwerpunkt auf der Kohlebrikettierung. Die Ausführungen über das Brikettieren von Erzen, sowie der Abschnitt Pelletieren sind, gemessen an der zunehmenden Bedeutung, sehr komprimiert dargelegt. Die Siebklassierung wurde durch die neuen Siebnormen, durch Konstruktion und Arbeitsweise neuer Siebmaschinen (Mogensen Sizer, Bogensieb), sowie durch eine reichhaltige Darstellung von Sieben, sehr wertvoll gestaltet. Der Abschnitt Stromklassierung wurde überarbeitet.

Das Hauptkapitel der Aufbereitung und auch dieses Buches, die Sortierung, ist den heute im Einsatz befindlichen Methoden, dem Umfang nach, gut angepaßt. Das Kapitel Schwerkraftsaufbereitung beinhaltet eine nach Bauarten geordnete klare Beschreibung aller Scheidertypen mit einer guten Bebilderung. Neu hierbei sind die Wasch- oder Sortierzyklone, interessant ist die Möglichkeit der großtechnischen Verwendung einer echten Schwerflüssigkeit. Bei den Strom- und Rinnenwäschen wurde die Caskadyn-Rinnenwäsche gekürzt gebracht, dafür aber das neue schwedische Svensson Stripa-Verfahren hinzugenommen. Bei der Setzarbeit wird die Entwicklung besonders in der verfeinerten Stoßbewegung sowie in der Austragsregelung sichtbar, die heute elektrohydraulisch oder elektrisch erfolgt. Neuerdings wird auch die Schwimmersteuerung durch Isotopensteuerung ersetzt. Ein Sortierverfahren, das lange Zeit durch die Entwicklung der Flotation zurückgestellt wurde, ist — für den Feinstkornbereich mit hohen Wichteunterschieden — die naßmechanische Aufbereitung. Durch einige Neukonstruktionen, wie beispielsweise das Korbscheider-Ver-

fahren nach Neunhoeffer-Gründer oder das Kippherd-Verfahren, erfährt dieser Sektor eine erfreuliche Neubelebung. Auch scheint die elektrische Aufbereitungsmethode neuerdings in der Kalisalz-, Steine- und Erdenindustrie, sowie Eisenerzaufbereitung, eine Aufwertung zu erfahren.

Der Abschnitt Schaumswimmaufbereitung wurde im wesentlichen in der, aus der 1. Auflage bekannten Form, dargestellt. Die Einleitung, sowie die Erörterung der theoretischen Grundlagen, wurden nach den Erfordernissen der Entwicklung etwas geändert, einiges weggelassen (Pick-Verfahren), neues, besonders auf dem Gebiet der Reagenzien, hinzugefügt. Die Reagenziosierung wird heute vielfach mit Dosierpumpen bewerkstelligt. Es werden neuere Flotationszellen-Konstruktionen beschrieben und abgebildet und die Einflußgrößen der Flotation im wesentlichen behandelt. Die Beeinflussbarkeit durch energiereiche Bestrahlung sowie elektrokinetische Erscheinungen an den Mineraloberflächen, wären noch zu erwähnen. Eine reichliche Auswahl von Literaturhinweisen ergänzt dieses weitreichende Gebiet.

Die Entwässerungstechnik hat in den letzten Jahren durch die Entwicklung im Schleuderbau einen bedeutenden Fortschritt gemacht. Diesem Umstand wurde durch die entsprechende Erweiterung des Kapitels, mit guten Darstellungen verschiedener Schleuderbauarten, Rechnung getragen. Schließlich wurde das Kapitel Entstaubung, durch einen ausführlichen allgemeinen Teil, mit Tabellen und Diagrammen, erweitert.

Gesamt gesehen, wurde die immer schwieriger werdende Aufgabe, das gesamte Gebiet der Aufbereitung mit einem Buchband zu umschließen, glänzend gelöst. Es wurden alle Teilgebiete der bergmännischen Verfahrenstechnik gut ausgeleuchtet und die Übersichtlichkeit, in Text und Bild, gegenüber der 1. Auflage noch verbessert. Obwohl fast alle Teilgebiete sich in den letzten Jahren stark erweitert haben, ist es bei Beibehaltung des Buchumfanges gelungen, diese Entwicklungen mit einzuschließen. So ist es dem leider zu früh verstorbenen Verfasser, sowie den Herren Prof. Dr.-Ing. Lehmann und Dr.-Ing. H. Mathiak zu danken, daß nicht nur dem Studierenden ein ausgezeichnete Lernbehelf, sondern auch dem Praktiker ein modernes Grundlagenbuch geboten wird.

V. Weiss, Radenthein



# RADDEX

## RUNDSCHAU



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM AUGUST 1966

### INHALT

	Seite
Betriebserfahrungen über das kontinuierliche Messen der Temperaturen in Eisenschmelzen mit modernen Strahlungs- pyrometern <i>Von H. Reinfeld, Wetzlar . . . . .</i>	205
Bedeutung der Modellversuche im Industrie-Ofenbau bzw. für die hüttenmännische Verfahrenstechnik <i>Von H. Boenecke, Düsseldorf . . . . .</i>	218
Über die Kennzeichnung von Gefügen durch Angabe der Heterogenität oder der Homogenität <i>Von K. Swoboda, Kapfenberg, R. Mitsche, Leoben und     H. Malissa, Wien . . . . .</i>	233
Über einige Messungen der Konzentrationen fester und gasförmiger Luftverunreinigungen im Raum von Wien <i>Von R. Baumann, E. Kadan, J. A. Schedling und G. Wagner, Wien . . . . .</i>	240
Besonderheiten der Magnesiaaufbereitung und die Entwicklung in Radenthein <i>Von V. Weiss, Radenthein . . . . .</i>	258



RAD EX  
R U N D S C H A U

HERAUSGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCHEN AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MAGNESIT

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.

Zu dem im Heft 4/1966 erschienenen Aufsatz von Dr. Ing. Hans Reinfeld, Wetzlar, unter dem Titel:

**Betriebserfahrungen über das kontinuierliche Messen der Temperaturen in Eisenschmelzen mit modernen Strahlungs-pyrometern,**

welcher auf der diesjährigen Hauptversammlung der „Eisenhütte Österreich“ vom 10. — 13. Juni 1966 in Leoben vorgetragen wurde, ist noch nachzutragen, daß die darin geschilderten Versuche und Betriebserfahrungen in mehreren Gießereiabteilungen der Buderus'schen Eisenwerke Wetzlar in deren Werken Lollar, Breidenbach und im Hauptwerk Wetzlar erarbeitet worden sind. Sie gehören damit zu den zahlreichen Forschungsaufgaben, denen sich die Buderus'schen Eisenwerke als namhaftes deutsches Gießereiunternehmen widmen.

DK 536.521 : 669.16.013.5 : 621.74  
DEC B 322/E 192

## Betriebserfahrungen über das kontinuierliche Messen der Temperaturen in Eisenschmelzen mit modernen Strahlungs-pyrometern\*)

Von H. Reinfeld, Wetzlar

*(Betriebserfahrungen aus Gießereigrößbetrieben; Steuerung des Betriebsablaufes; kurzer Überblick über die neuesten Temperaturmeßmöglichkeiten; Meßgeräte moderner Bauart; Einführung einer wartungsfreien kontinuierlichen Temperaturüberwachung für Eisenschmelzen; Betriebserfahrungen aus mehreren Schmelzbetrieben; wirtschaftliche Überlegungen und Investitionskosten; Ausblick auf zukünftige Überwachung von Schmelzbetrieben in Eisenhüttenwerken.)*

*(Operating experience from large foundries; control of operation; short survey of the latest temperature measuring devices; modern instruments; introduction of a continuous and service-free temperature control system for iron melts; operating experience from various melting units; economy and investment costs; outlook on future means of control of melting units in ironworks.)*

*(Expérience industrielle acquises dans des fonderies à forte production; réglage des opérations; brève revue des méthodes les plus récentes de mesure de température; appareils de mesure de construction moderne; introduction d'un mode de contrôle continu, sans surveillance, des températures de bains ferreux; expérience acquise dans de nombreuses fonderies; considérations économiques et frais d'investissement; pronostics sur le contrôle futur des bains ferreux dans les usines sidérurgiques.)*

Die Überwachung metallurgischer Vorgänge in Hüttenbetrieben ist infolge ständig sich erhöhender Qualitätsforderungen, verstärkter Rationalisierung im Ablauf der Schmelzprozesse und der Forderung nach Verminderung von Ausschuß, Fehlchargen und Störungen im Schmelzbetrieb von großer Bedeutung geworden. Noch bis vor wenigen Jahrzehnten hat man der meßtechnischen Ausrüstung und Überwachung nur eine untergeordnete Aufmerksamkeit geschenkt und sich im wesentlichen auf die Betriebserfahrung und das geschulte Auge von „alten Hüttenleuten“ verlassen, das beispielsweise Temperaturunterschiede von Schmelzen vor und während des Gießens von flüssigem Metall in Kokillen, Formen oder dergleichen mit mehr oder weniger Geschicklichkeit und Sicherheit erkennen ließ. Diese rein visuelle und subjektiv beeinflusste Überwachung hatte durchaus ihre Vorzüge, sofern der Betriebsablauf sich über lange Zeiträume in gleichen Bahnen bewegte. Man wird auch heute nicht darauf verzichten können, wenn eine schnelle Entscheidung über die Temperaturhöhe verlangt wird. In der letzten Zeit kann aber in den Betrieben bei den vielfach gesteigerten Qualitätsforderungen und den ungleich schwieriger gewordenen personellen Fragen nur noch eine gute meßtechnische Ausrüstung den Betriebsablauf steuern und rationell gestalten.

Die früher in Kauf genommenen Mängel bei einer Temperaturüberwachung von Schmelzen oder auf Walztemperatur vorgewärmtem Material, wie Anzeigetragheit, geringe Meßempfindlichkeit und Störanfälligkeit der Geräte, ist im Laufe der Jahre zum großen Teil behoben. Die weitgehende Einführung der Elektronik und die Nutzbarmachung der in der Rundfunk- und Fernsehtechnik gewonnenen Erkenntnisse, sowie die Unterbringung hochempfindlicher Apparateile auf kleinstem Raum, unter Wahrung

höchster Präzisionsausführung, haben die Meßtechnik auf einen hohen Stand gebracht, so daß ein systematischer Einsatz an wichtigen Stellen des Betriebsablaufes sich mehr und mehr anbietet.

Die hierbei wiederum gewonnenen Erfahrungen werden dazu beitragen, daß die Entwicklung nicht stehenbleiben wird, so daß der Wunschtraum einer Teil- oder Vollautomatisierung des Betriebsablaufes, gesteuert vom Einsatz, der Temperatur, dem Verarbeitungsprozeß oder von den kurzfristig ermittelten technologischen Betriebsdaten her, in greifbare Nähe rückt. Erfolgversprechende Ansätze hierzu sind bereits bekannt und finden auch schon Anwendung.

Mitunter ist es unwirtschaftlich, eine kostspielige Apparatur an einer Meßstelle einzusetzen, wenn die Grenzen nicht weit genug gesteckt sind, um ausreichende Gieß- oder Weiterbehandlungstemperaturen einzuhalten. Auch setzt zuweilen die Einsatzstelle für das Meßgerät mit den vielen Staub- und Erschütterungsquellen der Verwendung eines hochempfindlichen Gerätes eine Grenze.

Seit Jahrzehnten verwendet man zur sogenannten „exakten“ Temperaturmessung in Schmelzbetrieben das Eintauchpyrometer in seinen verschiedenen Abwandlungen (Abb. 1). Die Meßergebnisse mit Platin = Rhodium-Platin-Thermoelementen der Tauchapparatur sind durchaus befriedigend. In streng wissenschaftlichen Untersuchungen müßten aber mehrere, sorgfältig geeichte Thermoelemente gleichzeitig in eine Schmelze getaucht werden und der Mittelwert aus den Ablesungen an Millivoltmetern oder Kompenso-graphen zur Grundlage des „exakten“ Temperaturwertes gemacht werden. Im rauen Hüttenbetrieb ist eine solche aufwendige Messung fast unmöglich zu praktizieren, so daß im allgemeinen der abgelesene Temperaturwert eines einzelnen Thermoelementes als gültig betrachtet wird.

Solche Temperaturmessungen reichen für die Überwachung des Schmelz- und Gießereibetriebes in der

\*) Vortrag gehalten bei der Hauptversammlung der „Eisenhütte Österreich“ vom 10. — 13. 6. 1966 in Leoben.



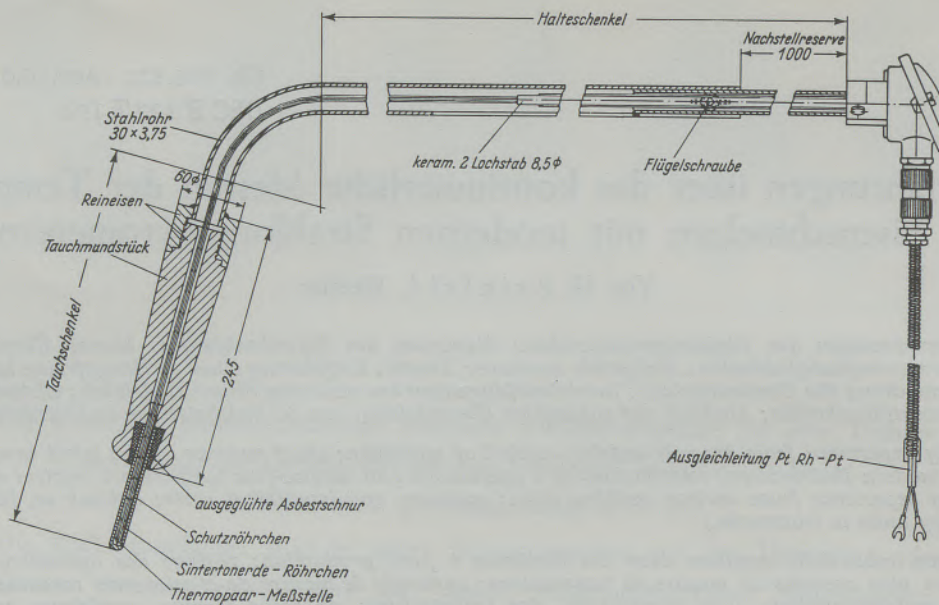


Abb. 1

Tauch-Thermoelement herkömmlicher Art für Stahlschmelzen

Regel aus. Die Temperaturbandbreite in Gießereibetrieben ist meistens nicht so eng gefaßt, daß die unvermeidlichen Abweichungen, die bekanntlich auch in betriebsseitig durchgeführten Tauchelementmessungen stets vorhanden sind, den Aussagewert zu stark herabsetzen.

Bei Tauchelementmessungen ist die noch ungenügende Haltbarkeit der Schutzrohre zu bemängeln. Die meist verwendeten Quarzröhrchen kommen beim Eintauchen in das Bad oder in den Gießstrahl mit dem flüssigen Eisen und der Schlacke in Berührung. Man muß damit rechnen, daß die Schutzrohre schon nach drei Messungen unbrauchbar werden und ausgewechselt werden müssen. Im Bad oder im Gießstrahl mitgeschwemmte, zum Teil in disperser Form vorliegende Schlackenteilchen und Oxidhäutchen, setzen sich beim Eintauchen des Thermoelementes durch die Veränderung der Oberflächenspannung rasch an das Schutzröhrchen und verändern teils den Wärmeübergang zum Thermopaar, teils greifen sie die Oberfläche des Röhrchens durch Bildung einer niedriger schmelzenden Schicht an. Beim Herausziehen des Elementes bemerkt man dann häufig einen leichten Schlackenfilm um die Schutzkappe, der bei mehrmaligem Messen so stark wird, daß eine exakte Temperaturermittlung nicht mehr gewährleistet ist (Tab. 1).

Die Thermopaare haben erfahrungsgemäß auch die Eigenschaft, mit der Zeit spröde zu werden. Sie erleiden chemische Veränderungen und verlieren nach und nach ihre ursprüngliche Thermokraft. Hierüber liegen eingehende Untersuchungen von O. K r a c k e (1) vor. So ist es vielfach notwendig, das Thermopaar bereits nach etwa 20 Messungen zu erneuern, wenn genaue Temperaturwerte erforderlich sind. Auch das Tauchmundstück des Eintauchpyrometers nutzt sich ab. Nach etwa 100 Tauchmessungen sollte es in der Eisengießerei durch ein neues ersetzt werden.

Man kann daraus ersehen, welche Sorgfalt auch bei den Tauchelementmessungen aufgewandt werden sollte, wenn zuverlässige Temperaturangaben erwartet werden. Es ist aber eine Erfahrungssache, daß bei Temperaturmessungen im rauen Betrieb nicht immer diese Sorgfalt aufgewandt und dieser strenge Maßstab an die Wartung solcher Meßgeräte gelegt wird, wie es eine genaue Messung einmal verlangt. Die Durchführung solcher Messungen kann auch nicht immer von dafür qualifizierten Personen vorgenommen werden. Besonders bei laufender Temperaturüberwachung muß der Betrieb auf Hilfskräfte zurückgreifen, die meistens nicht das Spezifikum dieser Arbeit erkennen und beispielsweise beim Wechseln der Schutzröhrchen nicht sorgfältig genug darauf achten, daß der Übergang von der Schutzkappe zum Thermopaar durch Asbestdichtung gasdicht gemacht wird. Eine vorzeitige Vergiftung des Thermopaars ist die unausbleibliche Folge (Tabelle 2).

In unseren Betrieben werden auch weiterhin ständige Temperaturmessungen mit Helligkeitspyrometern (Pyropto) und Farbhelligkeitspyrometern (Bi-optix, Tricolor) vorgenommen. Die einzelnen Betriebsabteilungen benutzen zur Schnellkontrolle gerne das Teilstrahlungs-pyrometer Pyropto, weil es neben seiner leichten Handhabung und schnellen Einstellmöglichkeit des „schwarzen“ Temperaturwertes die für den Betrieb oft ausreichende Vergleichsmeßzahl angibt, die von Fall zu Fall über die Ermittlung der Spiegelungszahl mittels Tricolorgerätes oder des Tauchelementes korrigiert werden kann. (2) (3).

Sind bei Vergleichsmessungen mit mehreren Teilstrahlungs-pyrometern und mehreren Beobachtern praktisch keine Meßwertunterschiede festzustellen — gut abgeichtete Geräte vorausgesetzt —, kann dieses für Messungen mit dem Farbhelligkeitspyrometer nicht gesagt werden. Hier kommt es doch sehr

Tabelle 1

Gesamttoleranzen bei thermoelektrischen Temperaturmessungen nach Angaben im Schrifttum für Meßkreise mit Edelmetall-Thermoelementen (PtRh—Pt-Thermoelemente) (nach K. Schweyher (5))

Schrifttum		5)		6)			7)		8)		
Meßgeräte	Temperaturbereich °C	Klasse %	Grenzwerte gesamt °C	Klasse %	Grenzwerte gesamt °C	wahrscheinl. °C	Klasse %	wahrscheinl. °C	Klasse %	zu- gelassen °C	häufig beob- achtet °C
Betriebsanzeigergeräte Klasse 1% und 1,5%	20 bis 1500	1,5	± 24,5	1,0	± 33	± 17	1,0	± 27	1,0	± 27	± 13
Kompensationsgeräte Klasse 0,5%; ≤ 0,3%	20 bis 700	—	—	—	± 8	± 4,0	—	—	—	—	—
	20 bis 1000	—	—	0,5	± 8	± 4,5	—	—	—	—	—
	20 bis 1500	0,3	± 6,1	—	± 8	± 5,5	0,3	± 4 <sup>1)</sup> ± 5 <sup>2)</sup>	0,3	± 15	± 7
Fehler und Abweichungen		Klasse %	zu- gelassen °C	Klasse %	zu- gelassen % bzw °C	tat- sächlich °C	tatsächlich °C	Klasse %	zu- gelassen °C	häufig beob- achtet °C	
Zulässige Abweichung des Thermoelementes	(DIN 43710)		(± 5)		DIN 43710	(± 7)	halbierte Toleranz	0,4	± 6	± 3	
Abweichung der Vergleichs- stelle		—	—		± 5	± 2,5	konstant		—	—	
Temperaturänderung der Ausgleichs- und Zuleitung		—	—		± 5	—	—		± 4	± 2	
Klassengenauigkeit des Meßgerätes in %	} Betriebsgerät Komp.-Gerät	1,5	± 24	1	± 16	—	—	1	± 17	± 8	
		0,3	± 3,6	0,5	± 8	—	—	0,3	± 5	± 2	
Temperaturfehler des Meßgerätes in %	} Betriebsgerät Komp.-Gerät	—	—	1	0,5 %/10 <sup>0</sup>	—	—	—	—	—	
		—	—	0,5	0,3 %/10 <sup>0</sup>	—	—	—	—	—	
Einfluß der Meßbereichs- unterdrückung (Konstant- spannungsquelle)	Komp.-Gerät	—	—	—	—	(± 0,5)	—	—	—	—	

<sup>1)</sup> Poggendorf-Schaltung — <sup>2)</sup> Lindeck-Rothe-Schaltung

wesentlich auf die subjektive Einstellung des Beobachters an, die bei mehreren Beobachtern zu Temperaturunterschieden bei Eisenschmelzen bis zu 20 bis 30 °C betragen können. Sehr unterschiedlich wirkt sich bei verschiedenen Beobachtern die Feststellung der Spiegelungszahl, d. h. des Unterschiedes zwischen „wahrer“ und „schwarzer“ Temperatur aus.

Temperaturmessungen bei Eisenschmelzen werden also vornehmlich mit Berührungsthermometern ausgeführt, zu denen die Tauchelemente zählen, und mit optischen Pyrometern, zu denen die Teilstrahlungs- und Gesamtstrahlungspyrometer rechnen (4) (5) (6).

Wegen der mit der Tauchmessung zusammenhängenden Schwierigkeiten hatten wir uns entschlossen, das fließende Eisen für kontinuierliche Messungen vorzugsweise mit Gesamtstrahlungspyrometern zu überwachen. In einem unserer Werke, in welchem dünnwandige Gußerzeugnisse im Fließbandverfahren gegossen werden, sollen die Gießtemperaturen mindestens 1460 °C betragen. Es ist deshalb erforderlich, die Eisentemperaturen bereits beim Abstich des

Kupolofens fortlaufend mit großer Genauigkeit zu messen. Durch die unvermeidlichen Temperaturverluste im Eisensammler und auf dem Pfannentransport muß das Eisen am Abstich um den Betrag der Temperaturverluste heißer abgestochen werden. Bei Einhaltung eines bestimmten Kokssatzes und durch eine geeignete Ofenführung läßt sich die geforderte Temperaturhöhe einstellen. Aber bei nicht immer vermeidbaren Störungen im Betriebsablauf wird hin und wieder die Eisenabnahme gedrosselt, was stets mit einem Temperaturabfall verbunden ist. Wird in solchen Fällen die Eisentemperatur kontinuierlich überwacht, kann im Schmelzbetrieb rechtzeitig eingegriffen werden und befürchtete Schäden und das Ansteigen der Ausschubziffern vermieden werden.

Bei unseren Überlegungen, welchem Temperaturmeßverfahren der Vorzug gegeben werden sollte, waren folgende Punkte ausschlaggebend:

1. Kontinuierliche Messungen zu ermöglichen von 16–17 Stunden. Die Tauchelementmes-

Tabelle 2

Statistische Auswertung der Meßergebnisse der Vergleichstemperaturmessungen mit Meßköpfen „M“ (Stahl u. Eisen (Umschau) 84)

1	2	3	4	5	6	7
Vergleich M und Q	Stichprobenumfang	Meßort	Lanzenbauart	Folge der Messung	Mittlere Abweichung in Grad	Streuung der mittleren Abweichung in Grad für $\alpha = 5\%$
A M — Q	12	SM-Ofen	Eisen- und Graphitkopf	M — Q	+ 6,1	± 2,5
B	9	SM-Ofen	Eisen- und Graphitkopf	Q — M	6,7	± 1,8
C	20	SM-Ofen	auswb. Graphitstopfen	M — Q	2,8	± 1,3
D	23	SM-Ofen	auswb. Graphitstopfen	Q — M	3,1	± 1,4
E	8	Thomaskonverter	auswb. Graphitstopfen	M — Q	3,0	± 1,9
F	8	Thomaskonverter	auswb. Graphitstopfen	Q — M	3,3	± 1,2
G	9	„LD“-Gefäß	Stahlpanzerrohr	M — Q	+ 7,3	± 2,0
H	31	„LD“-Gefäß	Stahlpanzerrohr	wegen Zeiteinfluß keine sinnvollen Angaben möglich		
I	36	Pfanne	Graphitkopf	M — Q	+ 8,1	± 0,8
K	41	Pfanne	Graphitkopf	Q — M	+ 7,1	± 1,6
K L $\Sigma$ (M — Q) A	171				+ 4,6	± 0,9
M Q — Q	13	Pfanne	Graphitkopf		6,8	± 2,3
N	19	SM-Ofen	Graphitstopfen		3,2	± 1,2
N O $\Sigma$ (Q — Q) M	32				4,6	± 1,3
P M — M	28	Pfanne	alter Meßkopf		+ 1,1	± 0,4
Q	10	Thomaskonverter	neuer Meßkopf		2,1	± 1,0
R	20	SM-Ofen	neuer Meßkopf		+ 2,1	± 1,0
S	5	„LD“-Gefäß	versch. Meßkopf-Fabr.		1,8	± 0,2
T	34	„LD“-Gefäß	alter Meßkopf		3,0	± 0,6
T U $\Sigma$ (M — M) P	97				2,4	± 0,3

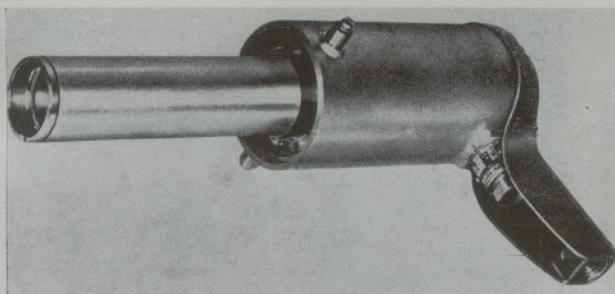


Abb. 2  
ARDOFOT mit Vorsatzoptik

sung hätte nach unseren Erfahrungen nur über max. 3–5 Stunden erstreckt werden können. Die Aggressivität des Gießstrahles in der Abstichrinne hätte eine längere Haltbarkeit der Schutzröhrchen nicht gewährleistet.

2. Die *Wartung* der Tauchelemente — ein Gerät allein hätte nicht ausgereicht —, die Handhabung und das Auswechseln schadhafte gewordener Schutzröhrchen hätte eine besondere Aufsicht erfordert, die bei dem Mangel an qualifizierten Kräften und unter Berücksichtigung der Materialkosten zu aufwendig geworden wäre.
3. *Tauchelemente* sind zwar in solider Ausführung auf dem Markt erhältlich, doch sind sie gegen Stöße und starke Erschütterungen empfindlich. Auch bei Verwendung von rasch auswechselbaren Thermoköpfen müssen die Thermoschenkel von Zeit zu Zeit überprüft werden, um eine möglichst verlustlose Thermospannung auf das Anzeigegerät zu übermitteln.
4. Das *Arbeiten* mit Tauchelementen an den Abstichrinnen und Pfannen verlangt von dem Bedienungsmann eine gewisse physische Belastung durch Hitze, Staub und Lärm.

Wir entschlossen uns für das Gesamtstrahlungs-pyrometer „ARDOFOT“ von Siemens & Halske (Abb. 2 u. 3), welches entweder mit einer Germanium-Diode oder mit einer Silizium-Diode als hitze-unempfindlicher Empfänger und mit einer optischen Linse zur Absorbierung der ultraroten Strahlen und zur Bündelung des Strahlenganges ausgerüstet ist. Seine Ansprechdauer beträgt nur 1/1000 Sekunde, womit jede kurzzeitige Temperaturschwankung unmittelbar aufgenommen und registriert werden kann. Die Abb. 3 vermittelt den Aufbau des Ardofotos. Das Ardofoto besteht aus einem zylinderförmigen Leichtmetallgehäuse mit einem Meßeinsatz, dessen wesentliches Bauelement eine Siliziumdiode mit Widerständen und einem Heißeiter ist, sowie aus der Objektivlinse und einer Iris- oder Eichblende. Verschiedene Hilfseinrichtungen, wie ein Universalstativ, Anbau-rohre und Stützen für die Spülluft mit Luftfilter u. a., sorgen für einen wartungsfreien Betrieb des Gerätes. Der Strahlungsempfänger ist die Siliziumdiode oder das Fotoelement; das Gerät kann auch mit einer Germaniumdiode versehen werden, die allerdings nur eine Gehäusetemperatur von max. 45 °C gegen max. 80 °C bei der Si-Diode erlaubt. Das Fotoelement muß

voll ausgeleuchtet sein, womit die zulässige Entfernung zwischen Objektivlinse und Meßgut festgelegt wird (6).

Das Gerät wird mittels schwarzen Körpers auf den Emissionsfaktor  $\varepsilon = 1$  eingestellt und dann durch Vergleichsmessungen der jeweilige Faktor  $\varepsilon$  der Schmelze an der Irisblende eingestellt. Die Vergleichsmessungen werden mit geeichten Tauchelementen zur Ermittlung der „wahren“ Temperaturen und zur Aufstellung der Eichkurven und Temperatur-

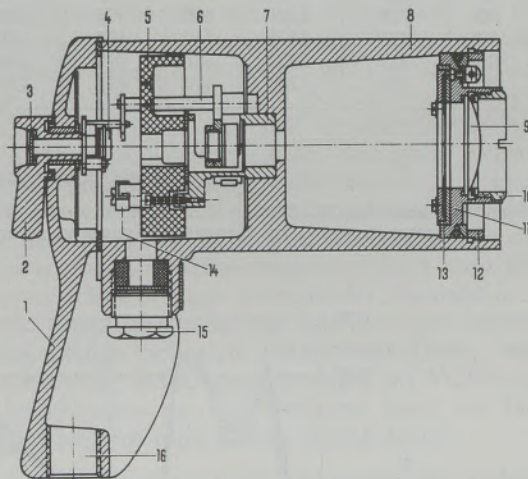


Abb. 3  
ARDOFOT mit Silizium-Fotoelement ohne Vorsatzoptik  
(Schnittbild)

- |                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| 1 Deckel mit Griff | 9 Objektivlinse             |
| 2 Hebel            | 10 Schraubbuchse            |
| 3 Okular           | 11 Linsenfassung            |
| 4 Rauchglas        | 12 Druckmutter              |
| 5 Keramikkörper    | 13 Irisblende               |
| 6 Achse            | 14 Anschlußklemme           |
| 7 Träger           | 15 Kabelstutzen             |
| 8 Gehäuse          | 16 Gewinde für Gelenkstativ |

skalen vorgenommen. Im etwa vierteljährlichen Turnus werden die Geräte durch weitere Kontrollmessungen überprüft und gegebenenfalls nachgeiecht.

Die Fotoelemente aus Silizium oder Germanium besitzen einen großen fotoelektrischen Wirkungsgrad und haben eine Grenzfrequenz von 70–100 kHz, wodurch sie praktisch träge arbeiten. Die Empfindlichkeit der Silizium-Diode liegt im Ultraroten bei 1,1  $\mu\text{m}$ .

Unsere Versuche über den Einsatz dieses uns am vorteilhaftesten erscheinenden Temperaturmeßverfahrens erstreckten sich auf einen Zeitraum von etwa 3 Jahren, in welchem wir Vergleichsmessungen mit Tauchelementen PtRh-Pt 10 durchführten. Die folgende Abb. 4 zeigt die graphische Auswertung von z. B. 87 Einzelmessungen von Ardofoto und Thermoelementen zur Ermittlung der Eichkurve und der Festlegung des Strahlungsvermögens der Schmelze in der ersten mit Ardofoto-Geräten bestückten Schmelzanlage. Die Ardofote arbeiten in unserem Fall im Temperaturbereich von 1400–1600 °C. Das mittlere Strahlungsvermögen wurde zu  $\varepsilon = 0,5 - 0,3$  ermit-

Beispiel: 27. 11. 1962 Kupolofen I

	Zeit	Wind		HW °C	Ardofot	Therm.- E. °C
		Nm <sup>3</sup> /m	mm WS			
14.	30	200	1180	430	480	1540
	40	200	1150	425	470	1533
	50	200	1130	425	465	1520
15.	00	200	1150	420	467	1525
	10	160	600	415	468	1540
	20	205	1100	415	470	1540
16.	30	220	1180	410	470	1550
	40	218	1080	400	475	1555
	50	212	1100	390	473	1560
	00	210	1080	400	475	1560
	10	210	1150	410	490	1590
	30	210	1240	415	475	1565

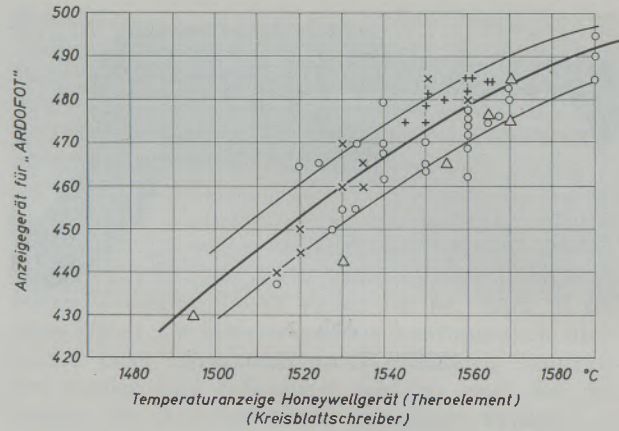


Abb. 4

Vergleichende Temperaturmessungen in einer Radiatorengießerei

Messungen vom 14. 11. 1962 — 20. 11. 1962 — 25. 11. 1962 — 27. 11. 1962 — 30. 11. 1962 (insgesamt 87 Einzelwerte)  
Messungen mit dem Gesamtstrahlungs-pyrometer „ARDOFOT“ und PtRh-Pt-Thermoelementen (Honeywell)

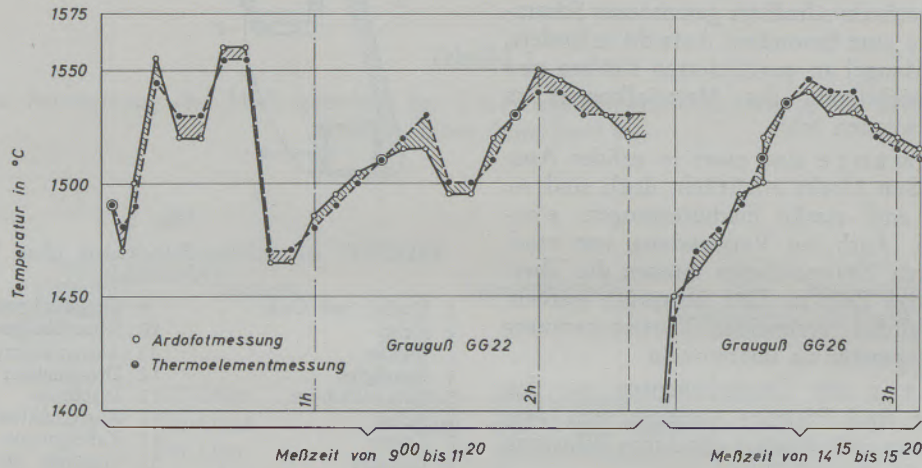


Abb. 4 a

Temperaturvergleichsmessungen: Pyrometer (Ardofot-Thermoelement)

telt. Bei den Messungen wurde darauf geachtet, daß an beiden Kupolöfen, die in Betrieb waren, abwechselnd gemessen wurde, um mögliche Störungen an ein und demselben Ofen auszuschalten. Wie die Abbildung zeigt, ist die Streuung der Meßwerte in einem eng begrenzten Feld geblieben. Die stark ausgezogene Linie gibt den annähernden Mittelwert an. Sie wurde dann auch zur endgültigen Festlegung des Strahlungsvermögens und damit zur Aufstellung der Eichkurve herangezogen.

Nach Installierung der ersten Anlage wurde durch neutrale Vergleichsmessungen mit Tauchelementen und dem Schutzrohr „METAMIC“ der Fa. Morgain, London, das eine längere kontinuierliche Temperaturmessung im Gießstrahl zuläßt, ermittelt, daß die Temperaturabweichungen des Ardofots nicht mehr als 1 % betragen (Abb. 4a). Bei einer ermittelten Temperaturhöhe von etwa 1500 °C sind das etwa 15 °C. In dieser Abweichung sind auch die Unsicherheiten

enthalten, die sich aus den verschiedenen Legierungsbestandteilen der Schmelze, aus der kurzzeitig auftretenden unvermeidlichen Schlacken- und Oxidhaut auf der Badoberfläche und auch aus dem Einfluß der Dämpfe über dem Eisenbad ergeben.

Die guten Erfahrungen mit der Ardofot-Meßanlage in der einen Gießereiabteilung haben Veranlassung gegeben, eine solche Temperaturmeßanlage in einer anderen Gießereiabteilung einzurichten (Abb. 5 u. 6). Auch hier arbeitet die Anlage seit über einem Jahr zur vollen Zufriedenheit. Die Handhabung der Anlage, für welche kein Bedienungspersonal erforderlich ist, und die praktisch wartungsfrei arbeitet, ist so einfach, daß jeder Ofenmann sofort damit vertraut ist und der Aufsicht ständig die Temperaturhöhe des fließenden Eisens sichtbar macht. Die Beeinflussung des Schmelzablaufes kann bei Schwankungen unmittelbar erfolgen, so daß ein „Strichfahren“ der Tem-

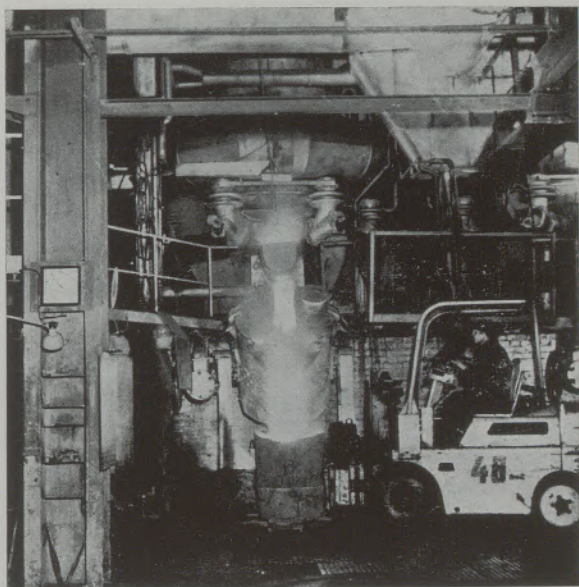


Abb. 5  
Ardofotanlage an einem Heißwindkupofofen

peraturkennlinie selbst bei wechselnder Eisenabnahme möglich ist (Abb. 6a u. 7).

In den letzten Wochen wurde eine weitere Ardofofot-Temperaturmeßanlage in einem unserer Außenwerke installiert. Dort ging es darum, die Temperaturgrenzen des Eisens für dünnwandigen Spezialguß möglichst genau einzuhalten. Bisher wurden die Temperaturkontrollen in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen von den Schmelzingenieuren mit Tauchthermoelementen mit eingebautem Meßwerk vorgenommen. Der erhöhte Arbeitsanfall für das Aufsichtspersonal durch Beaufsichtigung beim Zusetzen von Legierungsmaterial bei wechselnden Analysenvorschriften im Fertigerzeugnis führt leicht dazu, daß Temperaturmessungen zwar als unbedingt erforderlich angesehen, aber nicht immer mit der notwendigen Sorgfalt und entsprechender Wartung der Geräte durchgeführt werden. Diese Erscheinung ist vielfach in Betrieben zu beobachten, die über keine gut eingerichtete Werkswärmestelle verfügen und deren Temperaturmeßinstrumente nicht die Wartung erfahren, die ihnen unbedingt zukommen muß (Abb. 8).

Wechselt die Gattierung in kürzeren Zeitabständen — z. B. bei mehrschichtigem Betrieb, in welchem sowohl ein GG 18-Eisen als auch ein GG 26- oder GG 30-Eisen erschmolzen wird —, dann ist die Bestimmung des Emissionsfaktors für beide analytisch recht unterschiedliche Eisensorten unerlässlich. Man kann sich damit helfen, daß mit 2 Temperaturskalenbereichen gearbeitet wird, die das unterschiedliche  $\epsilon$  der Eisensorten berücksichtigen. In dem für unseren eigenen Gießereibetrieb aufgetretenen Sonderfall handelte es sich um ein GG 22- und GG 26- Eisen (Abb. 9).

In Abb. 4a ist das Ergebnis dieser durch mehrfache Wiederholungen belegten Vergleichsmessungen von Thermoelement und Ardofofot wiedergegeben. Die gute

Übereinstimmung der Temperaturmeßwerte ist unverkennbar und erfüllt die geforderte Betriebsgenauigkeit von auch hier unter 1 % Abweichung.

In überzeugender Weise konnte die Wirkungsweise der kontinuierlichen Temperaturmessung mittels Ardofofots an einem anderen Beispiel getestet werden (Abb. 10). Bei der Frage, ob in einem bestimmten Fall der Einsatz einer Kokssorte A oder einer Sorte B gerechtfertigt sei, war man bei früheren Versuchen auf eine Vielzahl von Einzelmessungen mit Tauchthermoelementen angewiesen, deren Betriebsgenauigkeit von den möglichen Variationen des Eintauchens in die Abstichrinne, der Zuverlässigkeit der Beobachter, der Beschaffenheit des Thermopaars und der Schutzröhrchen abhing. Aus der Vielzahl der Einzelmessungen, die sich immerhin in  $\frac{1}{4}$ - und  $\frac{1}{2}$ -ständlichen Abständen über 16 Schmelzstunden hinzogen, mußten Temperaturdiagramme aufgestellt werden, die auch den Temperaturabfall in Betriebspausen und beim Abstellen des Ofens miteinbezogen. Abgesehen von der recht zeitraubenden Meßmethode sind doch nicht alle Temperaturschwankungen während der Schmelzzeit zu erfassen. Langzeitversuche mit hochwertigen Schutzröhrchen hatten nicht den gewünschten Erfolg, weil die Beobachtung des Zeigerausschlages zur Verhütung von Durchbrennen der Röhrchen und damit der Elementbeschädigung nicht immer Erfolg hatte.

In Abb. 10 kann das bessere Verhalten des Kokses A gegenüber der Sorte B bei sonst auch gleichen Schmelzbedingungen eindeutig am Temperaturverlauf abgelesen werden. In Verbindung mit den anderen Betriebsaufzeichnungen, registriert oder abgelesen und zusätzlich gemessen, konnte ein eindeutiges und überzeugendes Betriebsergebnis zustande gebracht werden, daß nicht von Zufälligkeiten ungenauer oder fehlerhafter Einzelmessungen abhängig gewesen ist.

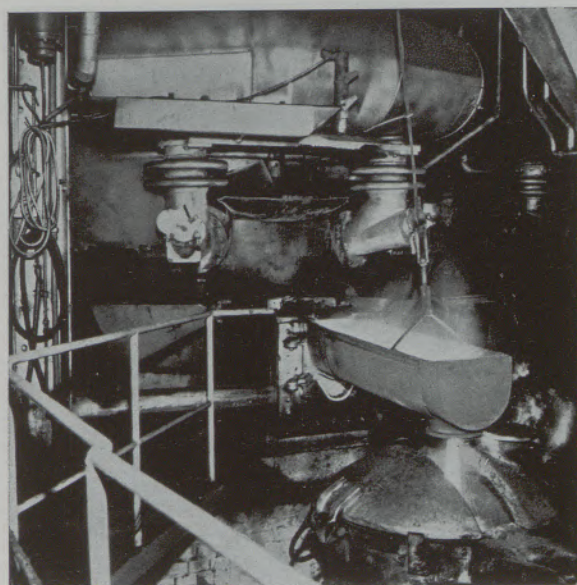


Abb. 6  
Ardofotanordnung über der Abstichrinne eines Heißwindkupofofens

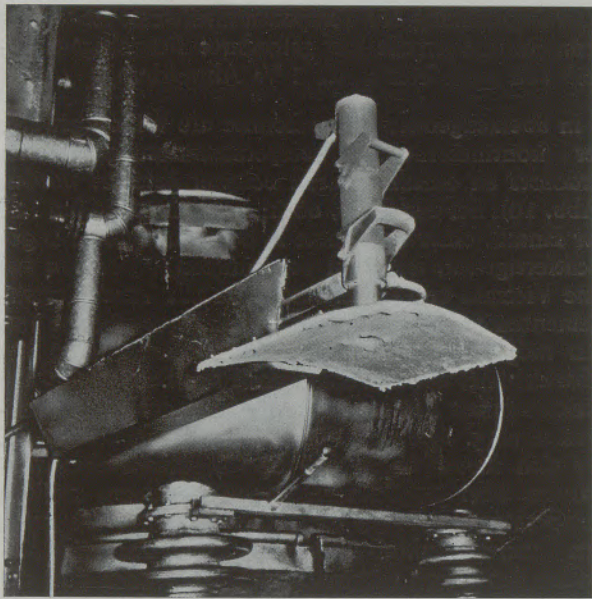


Abb. 6 a  
Ardofotanlage mit Wärmeschutzschild

Mit Hilfe des kontinuierlich aufgezeichneten Diagrammstreifens der Ardofotanlage konnte der gesamte Schmelzverlauf temperaturmäßig genau verfolgt werden und die Veränderungen in der Temperaturhöhe der Schmelze an den zum Vergleich herangezogenen Tagen oder Zeitabschnitten mit der anderen Kokssorte ausgewertet werden. Abb. 11 zeigt vergleichsweise den Temperaturverlauf an ein- und demselben Heißwindkupofofen mit Einhaltung der Pausen (Frühstück, Mittag-Schichtwechsel) und Drosseln des Gebläsewindes (a) und an einem anderen

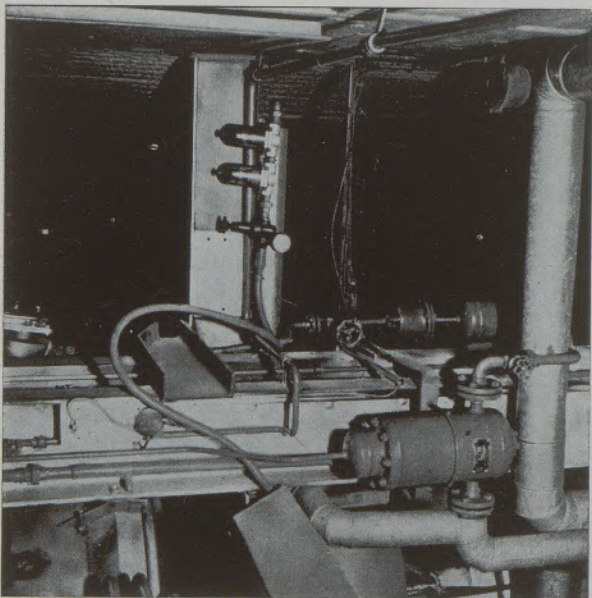


Abb. 7  
Öl- und Wasserabscheider für die Kühlluft der Ardofotanlage in einer Großgießerei

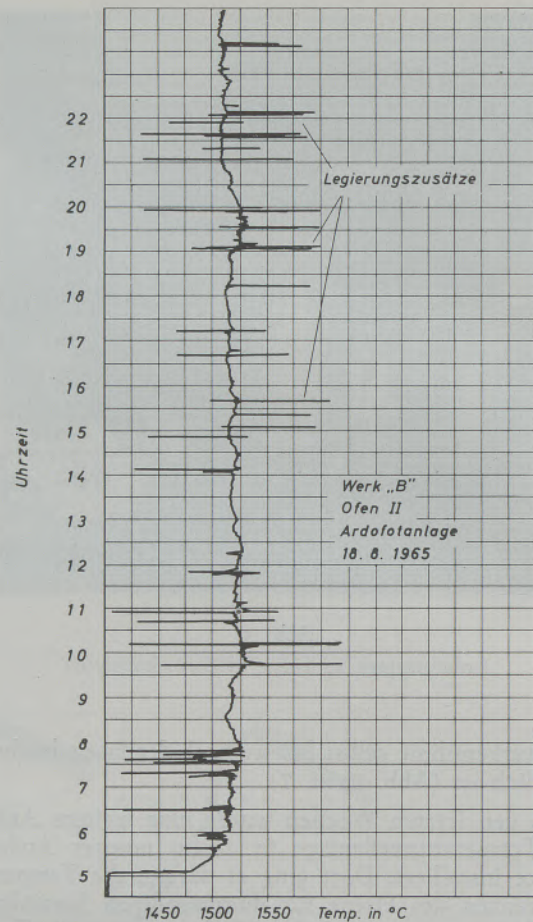


Abb. 8  
Temperaturdiagramm einer Ardofot-Anzeige mit Auswirkungen von Legierungszusätzen

Schmelztag mit weitgehender Überbrückung der Pausen und nur kurzzeitigem Drosseln des Windes (b). Das Diagramm (b) gibt den wesentlich günstigeren und gleichmäßigeren Temperaturverlauf wieder, obwohl an diesen Tagen unter sonst gleichen Gattierungsbedingungen gearbeitet worden ist.

Die Temperaturmessung mit dem Gesamtstrahlungs-pyrometer Ardofot hat weiterhin wertvolle Dienste in der gleichen Schmelzanlage getan, als eine Umstellung im Schmelzbetrieb auf zwei verschiedene Gußzeugnisse mit ein und derselben Gattierung erfolgte. Ein dünnwandiges Erzeugnis erfordert hohe Gießtemperaturen, während ein dickwandiges, Temperaturen von geringerer Höhe verlangt. Da der Schmelzbetrieb vordem nur mit der niedrigeren Temperaturhöhe arbeitete, konnte das Einspielen der Mannschaft auf rasches Vergießen bei höheren Eisentemperaturen und auf Einhaltung gleichmäßig hoher Abstichtemperaturen mit Hilfe der Ardofot-Temperaturüberwachung ordnungsgemäß abgewickelt werden.

Die unserer Ansicht nach eindeutigste Meßmethode für Einzelmessungen ist nach wie vor die Temperaturbestimmung mittels geeichten Tauchelementen. Aber für kontinuierliche Temperaturmessungen in Abstichrinnen, Pfannen oder im Gießstrahl bietet sich das

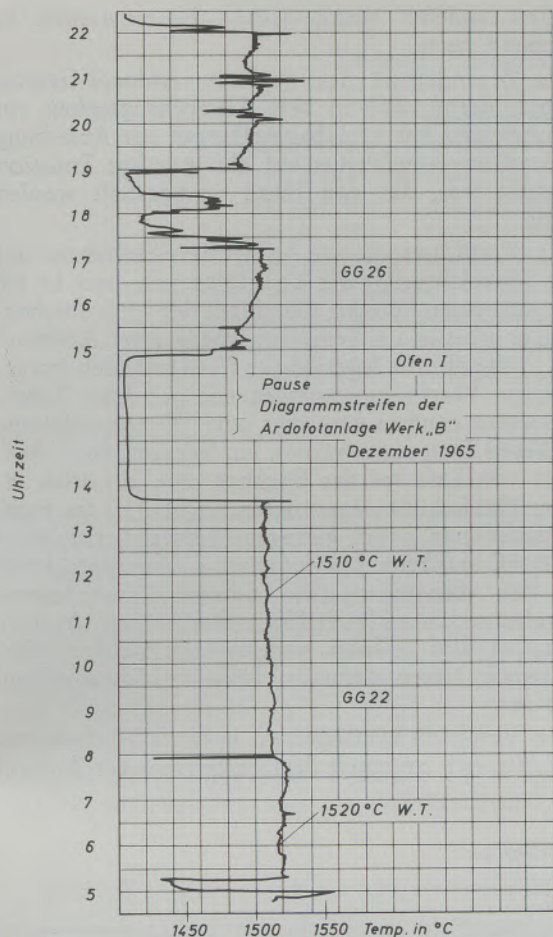


Abb. 9  
Temperaturdiagramm einer Ardoferanlage

Ardofer-Gesamtstrahlungs-pyrometer an, das mit hinreichender Genauigkeit die wahren Temperaturen anzeigt, wenn die Eichung des Gerätes auf die vorgegebene Strahlungsintensität der Eisenschmelze erfolgt ist. Wegen seiner raschen Ansprechzeit von 1/1000 Sekunde wird jegliche Temperaturschwankung unmittelbar aufgezeichnet, woraus sich Rückschlüsse auf den Gieß- und Schmelzablauf ziehen lassen. Die Ardofer-Temperaturmessungen sind aus unseren Gießereiabteilungen nach über zweijähriger Erprobungs- und Anwendungszeit nicht mehr fortzudenken (6).

Ein weiteres Temperaturmeßgerät, das für kontinuierliche Messungen in Eisenschmelzen, und darüber hinaus noch für andere Anwendungsbereiche geeignet ist, ist das von Siemens & Halske entwickelte Farbpyrometer „ARDOCOL“ mit zwei Siliziumdioden. Bei diesem Gerät wird aus dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten bei zwei Wellenlängen von  $\lambda_1 = 0,888 \mu\text{m}$  und  $\lambda_2 = 1,034 \mu\text{m}$ , das ein Maß für die Farbtemperatur ist, die Temperatur des anvisierten Körpers bestimmt. Da in der Praxis das Strahlungsvermögen eines metallischen Körpers für die beiden Wellenlängen gleich zu setzen ist, kann eine fehlerfreie Temperaturmessung auch unabhängig vom

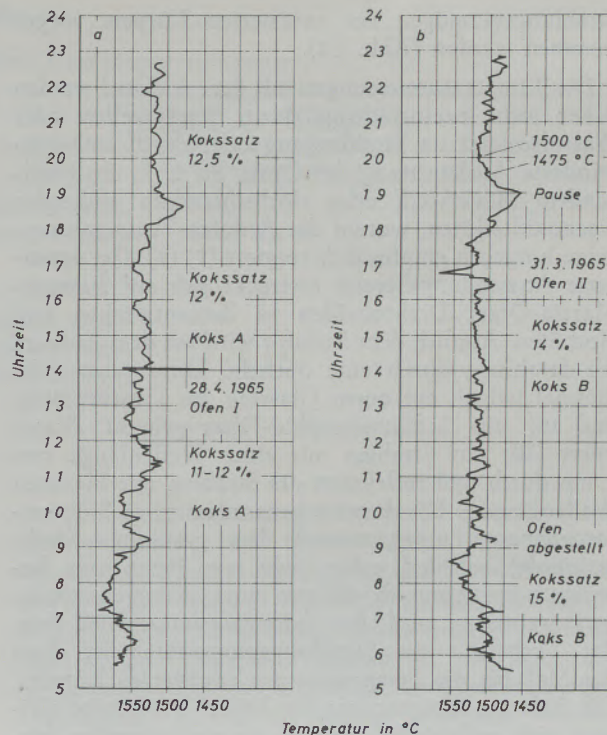


Abb. 10  
Charakteristische Diagrammstreifen aus einer Ardofer-Temperaturmessung an Heißwindkupolofen-Anlagen; Einfluß verschiedener Kokssorten

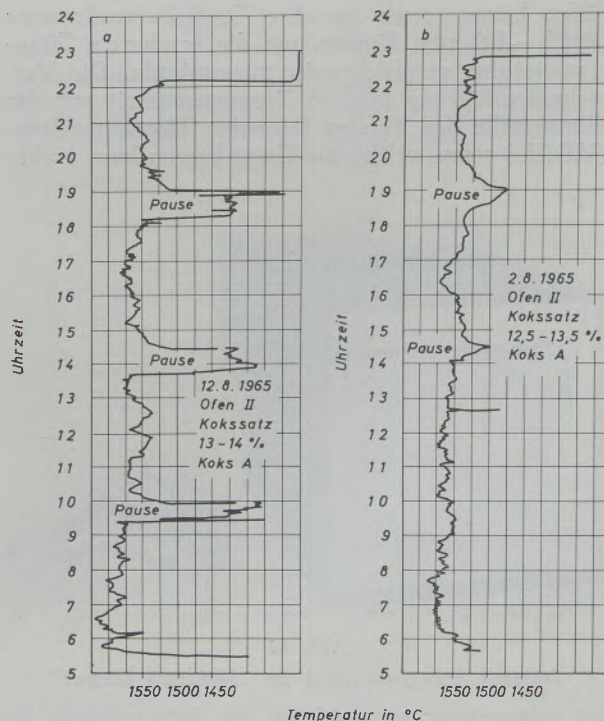


Abb. 11  
Charakteristische Diagrammstreifen aus einer Ardofer-Temperaturmessung an Heißwindkupolofen-Anlagen; Einfluß der Schmelzpausen



Strahlungsvermögen des anvisierten Körpers vorge-  
nommen werden (Abb. 12).

Die Temperaturmessungen mit dem Ardocol werden daher nicht beeinträchtigt durch Staubquellen oder Wasserschleier im Strahlengang oder durch eine verminderte Ausleuchtung der Optik bei z. B. abschmelzendem Mauerwerk oder Hochschleudern glühender Eisenoxidteilchen, worauf die Ardofot-Temperaturanzeige hingegen empfindlich reagiert (7) (8). Der erweiterte Anwendungsbereich erstreckt sich auf Siemens-Martin-Öfen, Drehrohröfen in Zementwerken und Hochöfen. Ähnlich dem Ardofot wird bei dem Ardocol die Strahlung durch eine optische Linse gesammelt, diesmal jedoch auf einen Glasstab zur Lichtbrechung und auf ein Indiumphosphid-Filter geleitet. Dieses Filter läßt nur Strahlen mit einer Wellenlänge von  $1 \mu\text{m}$  durch und reflektiert die Strahlen mit kürzeren Wellenlängen. Die bereits genannten zwei Siliziumfotoelemente fangen nunmehr diese getrennten Strahlenbündel auf und geben jede von ihnen eine bestimmte Spannung ab, die mit einem Kompensationsgerät gemessen wird. Der Spannungsunterschied bzw. das Verhältnis der Strahlungsintensitäten ist dann das Maß für die Temperatur des anvisierten Körpers. Die äußeren Abmessungen der beiden Meßgeräte gleichen sich vollständig, so daß sie untereinander ausgetauscht werden können (Abb. 12).

Mit dem Farbpyrometer „Ardocol“ wurden in den letzten Wochen in unseren Werken Langzeitversuche durchgeführt, die einmal als Vergleichsmessung zur Ardofotanlage in einem unserer Gießereibetriebe und zum anderen in unserem angeschlossenen Hochofenbetrieb vorgenommen werden konnten. In beiden Fällen kamen auch geeichte Tauchthermoelemente (Pt Rh — Pt) zum Einsatz, um die wahren Eisentemperaturen vergleichsweise zu ermitteln. Die Versuchsdurchführung fand in Zusammenarbeit mit der Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (V.D.Eh.) statt, welche das Gerät bereits kurz vorher

in zwei anderen westdeutschen Hüttenwerken in Erprobung hatte.

Die Besonderheit des neuesten Ardocol-Gerätes bestand darin, daß in dem Kompensographen ein Potentiometer mit 11 Schaltstellungen zur Abeeichung des Strahlungsempfängers auf die jeweilige Emission eingebaut war, das von Hand nachgestellt werden konnte.

Die Versuchsergebnisse im Gießereibetrieb — mit einer Schmelzleistung der Kupolöfen von etwa 15 t/h — zeigten einen völligen Gleichlauf der beiden nebeneinander arbeitenden Temperaturmeßgeräte „Ardofot“ und „Ardocol“. In regelmäßigen Zeitabständen vorgenommene Vergleichsmessungen mit geeichten Tauchpyrometern ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit diesen Temperaturwerten. Ein Versuch, durch Aufblasen von Luft auf das Eisenbad eine künstlich erzeugte Oxidschicht anzuvisieren, ergab für das Farbpyrometer nur einen geringen Temperatureauschlag von  $30^\circ\text{C}$  und beim Ardofot einen solchen von  $150^\circ\text{C}$  über den vorangegangenen Endwert. Damit konnte die relative Unempfindlichkeit der Ardocol-Anzeige gegenüber dem Ardofot nachgewiesen werden. Normalerweise treten derartige Fälle im Schmelzablauf nicht auf.

Die Vergleichsmessungen in unserem Hochofenbetrieb, die sich zwischen dem Farbpyrometer Ardocol

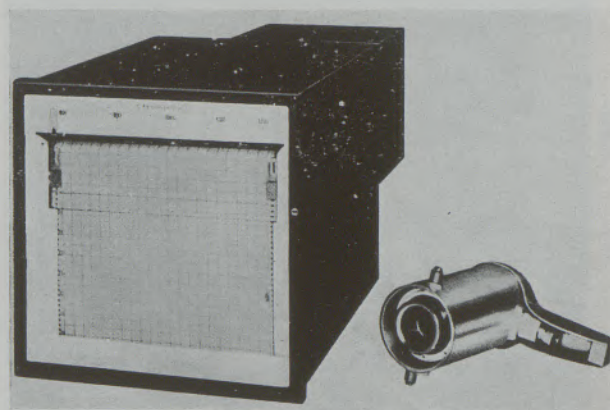


Abb. 12

Spektrale Energieverteilung des „Schwarzen Körpers“

Die Farbtemperatur ergibt sich aus dem Energieverhältnis der Strahlung bei den Wellenlängen  
 $\lambda^1 = 0,888 \mu\text{m}$  und  $\lambda^2 = 1,034 \mu\text{m}$

ARDOCOL und KOMPENSOGRAF L 288x288  
(Kompensations-Linienschreiber)  
(Werkfoto)

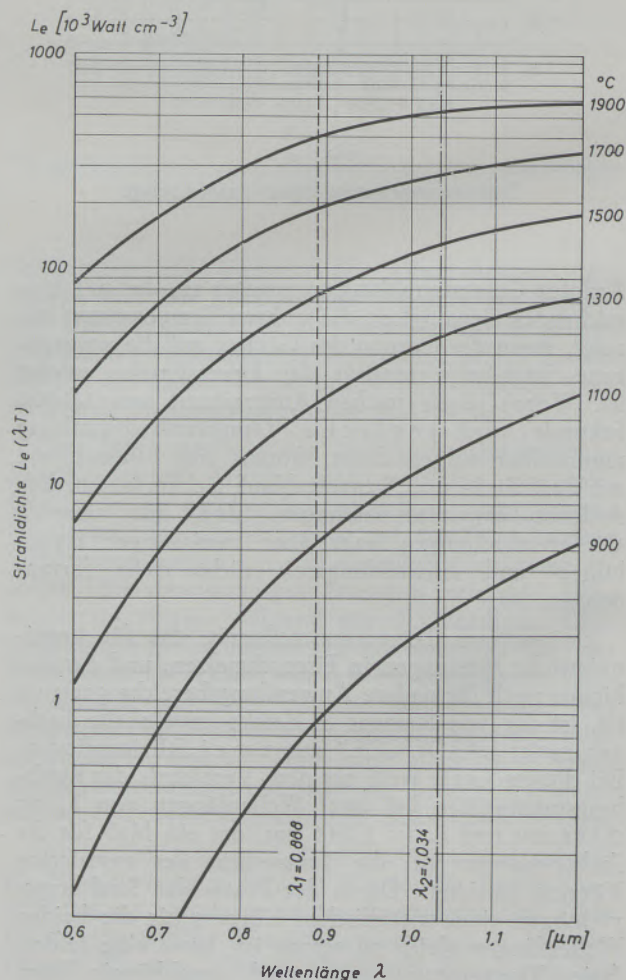


Tabelle 3

Zulässige Fehlergrenzen von Strahlungspyrometern

Ardometer °C	Meßbereiche Si-Ardofot °C	Ardocol °C	Zulässige Fehler- grenze in % vom Meßbereichendwert
500 bis 1000 600 bis 1200 1000 bis 2000	600 bis 840 700 bis 1000 900 bis 1200	800 bis 1200 1400 bis 2200	± 1,5 %
700 bis 1350 800 bis 1500 900 bis 1600 900 bis 1750	1000 bis 1350 1100 bis 1500 1300 bis 1750	900 bis 1400 1100 bis 1600 1300 bis 1900	± 1 %

und geeichten Tauchpyrometern abwickelten, zeigten auch in diesem Bereich eine gute Übereinstimmung der beiden Meßmethoden. Selbst teilweise gegen Abstichende mitgerissene Schlackenbahnen auf dem Eisenbad konnten den Aussagewert der Ardocol-Messung nicht merkbar beeinflussen. Dieses Untersuchungsergebnis deckt sich auch mit denjenigen bei zwei Hochofenwerken an der Ruhr die kurz zuvor durchgeführt wurden (Abb. 13 u. Tab. 3).

Abschließend noch einige Hinweise auf die Kosten von Temperaturmessungen mit Tauchthermoelemen-

ten: einmal mit Quarzröhrchen und wiederum unterteilt nach Eisen- und Graphitköpfen, zum anderen mit auswechselbaren Meßköpfen und Papphülsen ausgerüstet. Die beiden Verfahren dürften hinlänglich bekannt sein, so daß sich Ausführungen über die Unterschiede erübrigen. Worauf es hier ankommt, ist darzutun, daß die allgemein für Einzelmessungen angegebenen Kosten zu niedrig angesetzt werden. Das liegt daran, daß meistens nur die reinen Materialkosten berücksichtigt werden, während es richtig ist, auch die anfallenden Nebenkosten zu erfassen. Vom

Tabelle 4

Materialkosten und Meßzeiten bei der Tauchtemperaturmessung (9)

Zeile	Spalte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a	Meßverfahren	Quarzröhrchenmethode									
b	Werk, Betrieb	A	B	C	D	E	F	G	H	Mittelwert $\bar{x}$	Meßkopf- methode
c	Lanzenbauart	Eisenkopf		Graphitkopf		Graphitstopfen		Eisen- und Graph- kopf			
d	Technische Daten										
e	Messung je Monat n	1400	1600	300	3700	4500	625	2545	5200	2480	
f	Kürzung des Thermopaars in mm/Messung	3,3	2,0	13,9	4,2	1,7	2,8	2,0	2,3	3,0	
f	Platinverluste in %	6,6	13,6	18,5	56,5	40,7	33,3	43,0	35,6	38,0	
g	Materialkosten DM/Messung										
h	Platinverbrauch	0,21	1,50	2,49	0,71	1,49	0,44	0,20	0,98	0,94	3,50 bis 4,50 DM Meßkopf + Papphülse 0,70
i	Mundstücke	0,14	0,35	0,18	0,80	0,56	0,04	0,04	0,51	0,46	
j	Quarzröhrchen	0,67	0,42	0,66	0,50	0,42	0,32	0,37	0,45	0,45	
k	Lanze, Isolat, Verdrahtung	0,20	0,72	1,28	0,33	0,49	0,27	0,18	0,50	0,43	
l	Schreiber und Zubehör	0,06	0,50	0,38	0,64	0,31	0,35	0,12	0,05	0,28	
m	Gesamtmaterialkosten	1,28	3,49	4,99	2,98	3,27	1,45	0,90	2,49	2,56	4,20 bis 5,20
n	Zeiten in min/Messung										
o	Rüst- und Reparaturzeit	17,5	26,0	30,0	19,2	16,0	17,6	22,6	9,2	17	4 bis 10
p	Meßzeit	4,0	5,0	4,0	3,7	3,5	4,0	3,8	3,8	4	1 bis 3
p	Meßkreisprüfung	0,5	2,0	4,0	1,1	0,5	2,4	0,6	1,5	1	2
q	Gesamtmeßzeit	22,0	33,0	38,0	24,0	20,0	24,0	27,0	14,5	22	7 bis 15

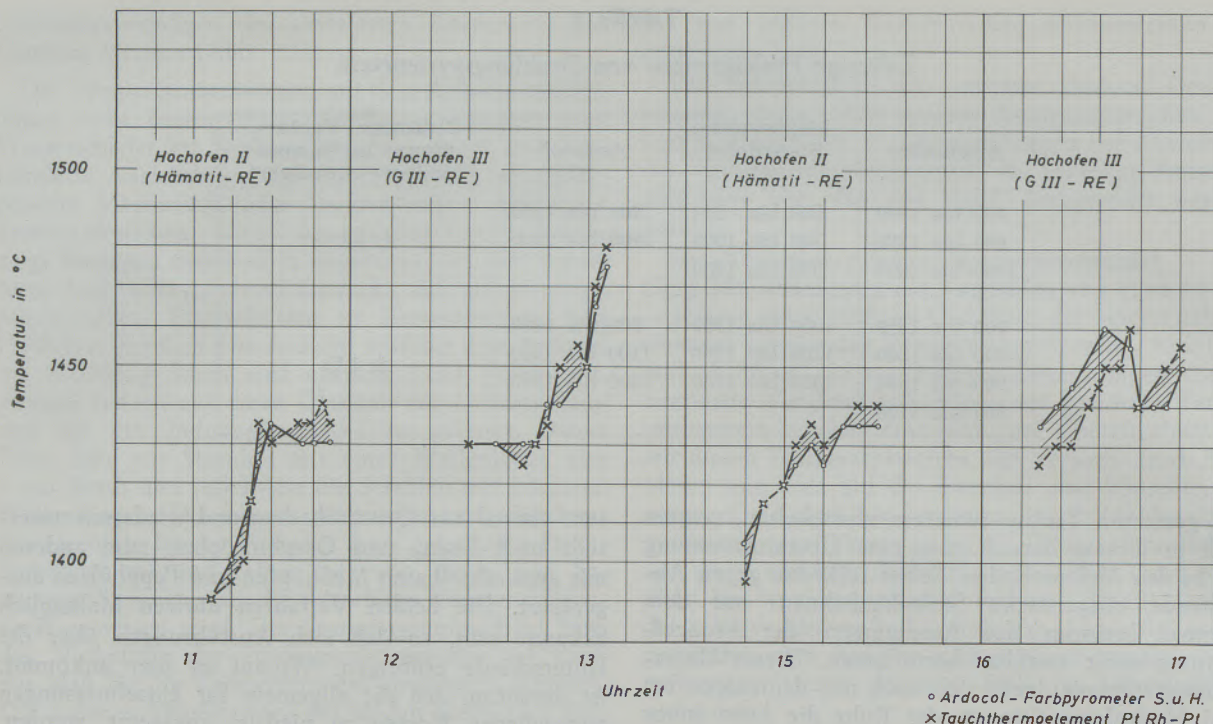


Abb. 13

Temperaturvergleiche: Farbpyrometer Ardocol-Thermoelement

V. D. Eh. sind in einer Mitte 1964 abgeschlossenen Studie diese Kosten von mehreren Werksgruppen genau erfaßt worden. So belaufen sich zum Beispiel die Kosten für Tauchelementmessungen mit Quarzröhrchen im Mittel aus 8 verschiedenen Kostenerfassungen (Tab. 4) auf DM 2,56 je Messung; bei Messungen mit auswechselbaren Meßköpfen und Papphülsen auf DM 4,20 bis 5,20 je Einzelmessung. Allerdings betragen die insgesamt aufgewendeten Zeiten je Messung bei dem Meßkopfverfahren nur 7–15 Minuten, bei Einsatz von Quarzröhrchen hingegen 22 Minuten im Mittel (9).

Der Genauigkeitsgrad bei beiden Verfahren ist nach den umfangreichen Untersuchungen des V.D.Eh. annähernd gleich. Dieser Hinweis sollte nur zu Überlegungen veranlassen, weil man sich oft über die tatsächlichen Kosten falsche Vorstellungen macht.

Während die Tauschpyrometermessungen weniger kontinuierlich durchgeführt werden können und geschultes Personal beanspruchen, arbeiten die Strahlungspyrometer Ardofot und Ardometer sowie das Farbpyrometer Ardocol praktisch wartungsfrei und kontinuierlich. Die unbedeutenden Säuberungsarbeiten an der Optik und das gegebenenfalls automatisch zu steuernde Überwachen des Kühlluftdruckes machen dem Ofenbedienungsmanne keine Mühe. Laufende Kosten verursacht nur die Kühlluft; die Investitionskosten sind auch für kleinere Betriebe ohne Werkswärmestelle erschwinglich.

Die positiven Eigenschaften dieser Temperaturmeßgeräte beim Einsatz in Schmelzbetrieben und ihren erweiterten Anwendungsbereichen werden ihnen weitere Verbreitung schenken.

### Zusammenfassung

Zur Überwachung des Schmelzbetriebes in Hüttenwerken ist die Feststellung der Eisentemperaturen von großer Bedeutung. Damit ist eine wichtige Kontrolle über den Zustand der Schmelze gegeben, welche dem Betriebsmann ein rechtzeitiges Eingreifen in den Schmelz- und Gießablauf zum Zweck der Verminderung des Ausschusses ermöglicht.

Steigende Qualitätsanforderungen mit verstärkter Rationalisierung erhalten ständig größere Bedeutung und erfordern eine laufende Kontrollmöglichkeit über die wichtigsten Betriebsabläufe.

Temperaturmessungen mit herkömmlichen Thermoelementen vermitteln zwar einwandfreie Temperaturwerte, doch zeigen sie meistens nur die augenblicklichen Temperaturhöhen der Schmelze oder des Bades an. Dauermessungen sind wegen der sehr beschränkten Haltbarkeit der Schutzrohre um das Thermopaar oft nicht möglich oder sie erfordern eine ständige Beobachtung durch geschultes Personal.

Für kontinuierliche Temperaturmessungen mit einem Minimum an Wartung bieten sich die Strahlungspyrometer ARDOFOT, ARDOCOL und in beschränktem Umfang auch das ARDOMETER an. Das

ARDOFOT arbeitet mit einer Siliziumdiode und ist wegen seiner verhältnismäßig geringen Investitionskosten zur Schmelztemperaturüberwachung besonders geeignet. Das ARDOCOL arbeitet mit zwei Siliziumdioden in zwei Wellenbereichen und ist für Hochofenbetriebe, Walzwerks- und Stahlwerksbetriebe sowie in Drehrohrofenanlagen anwendbar. Es ist verhältnismäßig unempfindlich gegen Rauchschwaden,

Wasserdampfschleier und oxidische Beeinflussung des Bades.

Umfangreiche Untersuchungen in einer Reihe von Gießereigrößbetrieben haben gezeigt, daß das ARDOFOT-Strahlungs-pyrometer wegen seiner robusten Ausführung in praktisch wartungsfreiem Einsatz zuverlässige und kontinuierlich aufzuzeichnende Temperaturwerte vermittelt.

### Summary

In order to control the melting operation of iron-works it is necessary to accurately determine the temperatures of the iron. This is an important control of the condition of the melt, thus enabling the superintendent to act early and change the melting and pouring process in order to reduce rejects.

Ever increasing quality demands and rationalization are stressed and require continuous control of the various operational phases.

Thermo-couples of standard construction give exact temperature readings. They, however, indicate only the momentary temperatures of the melt. Continuous measurement is not possible, due to a short life of the protective tubing of the thermo-couple and due to lack of trained personnel.

For continuous measurement of temperatures with a minimum of servicing, radiation pyrometers ARDOFOT, ARDOCOL, and, to a lower degree ARDOMETER, may be used. The model ARDOFOT is operated with only one silicon-diode and due to its low price seems very well apt for melt-control. The model ARDOCOL is operated with two silicon-diodes in two wave ranges and can be used for blast furnaces, rolling mills, steel-plants, and rotary kilns. It shows low sensitivity against fumes, steam fog and oxidic influences of a melt.

Extensive investigations in a large number of large foundries have shown that — due to its sturdy construction and practically service-free operation — the ARDOFOT radiation-pyrometer is giving continuous and reliable results for temperature measurements.

### Résumé

La mesure des températures du métal liquide présente une grande importance pour le contrôle des bains ferreux dans les usines sidérurgiques. On obtient ainsi une appréciation importante de l'état du bain qui permet au spécialiste d'intervenir en temps opportun dans le processus de fusion et de coulée afin d'abaisser la quantité de rebuts.

Les exigences croissantes de qualité et une rationalisation accrue acquièrent de plus en plus d'importance et nécessitent des possibilités de contrôle courant des principales opérations.

Les mesures de température effectuées avec des thermocouples ordinaires indiquent bien des valeurs de températures très précises, mais elles ne relèvent la plupart du temps que les températures instantanées du bain. Les mesures continues sont souvent impossibles en raison de la résistance très limitée des gaines protectrices du thermocouple ou bien elles exigent une surveillance permanente confiée à un personnel exercé.

On peut utiliser pour la mesure continue de température avec un minimum de surveillance, les pyromètres à radiations ARDOFOT, ARDOCOL, et dans certaines limites également le pyromètre ARDOMETER, L'ARDOFOT fonctionne avec une diode au silicium et convient particulièrement bien au contrôle des températures de bains en raison de ses frais d'investissement relativement peu élevés. L'ARDOCOL fonctionne avec deux diodes au silicium sur deux domaines d'ondes et peut être utilisé pour le haut fourneau, les laminoirs et les aciéries ainsi que pour les fours tubulaires tournants. Il est relativement insensible à l'action des fumées, des voiles de vapeur d'eau et des milieux oxydants.

De nombreux essais effectués dans des fonderies importantes ont montré que le pyromètre à radiations ARDOFOT permet, en raison de sa construction robuste, de réaliser des mesures de températures précises et continues pratiquement en l'absence de toute surveillance.

### Literaturverzeichnis

1. Kracke, O., Die Tauchtemperaturmessung an Metallschmelzen. ATM (1960), R 25 bis R 29.
2. Lieneweg, F., Stand der Technik der Strahlungs-pyrometer und ihre Anwendung. Jahrbuch der Elektrowärme, Essen 1957, S. 286 bis 304.
3. Guthmann, K., Fortschritte, Bedeutung und Auswirkung der Temperaturmessung in Eisenhüttenbetrieben. Radex-Rundschau (1951), Nr. 5, S. 211 bis 223.
4. Guthmann, K., Temperaturüberwachung von Stahlschmelzen und beim Gießen. Radex-Rundschau (1955), Nr. 7, S. 577 bis 591.
5. Schweyher, K., Temperaturmessung und -verteilung bei der Wärmebehandlung in elektrisch beheizten Versuchsofen. Stahl und Eisen 83 (1963), S. 1162 bis 1169.
6. Reinfeld, H., Erfahrungen mit dem Strahlungs-pyrometer Ardofo in der Gießerei eines Hüttenwerkes. Siemens-Zeitschrift (39), 1965, Heft 2, S. 151 bis 153.
7. Lieneweg, F. u. K. Menge, Das Farbpyrometer Ardocol. Siemens-Zeitschrift (37), 1963, Heft 12, S. 821 bis 827.
8. Reinfeld, H., Betriebserfahrungen über das kontinuierliche Messen der Temperatur in Eisenschmelzen, Gießerei (59), 1966, Heft 18.
9. Barth, Broszinski, Busse, Drögshorn, Düppers, Fischer, Jakobi, Kilian und Krüger. Neuere Untersuchungen über die Genauigkeit der Tauchthermoelementmessung. Stahl und Eisen (Umschau) 84 (1964), S. 953 bis 957.

DK 66.041 : 669.04 : 536.25.001.57  
DEC B 62/D 9

## Bedeutung der Modellversuche im Industrie-Ofenbau bzw. für die hüttenmännische Verfahrenstechnik\*)

Von H. Boenecke, Düsseldorf

*(Strömungstechnik im Industrieofenbau; Ähnlichkeitsbedingungen und Modellversuche; Modelluntersuchungen an Freistrahlen im geschlossenen Raum; vom Strömungsmodell zur Großausführung eines Zellentiefens und der Hochtemperaturwinderhitzer; Konverterentstaubung im Strömungsmodell.)*

*(Aerodynamics in the construction of industrial furnaces; similarity conditions and model tests; model tests with free jets in closed space; development from the flow model to the large scale construction of a cell-type soaking pits and high-temperature cowpers; de-dusting of converters in a flow-model.)*

*(Technique d'écoulement dans la construction de fours industriels; conditions d'analogie et essais sur modèles; essais sur modèles d'écoulement libre dans une enceinte fermée; du modèle réduit pour essais d'écoulement à la réalisation en grand d'un four pit et de cowpers pour le réchauffage de vent à haute température; dépoussiérage des fumées de convertisseurs représenté par un modèle d'écoulement.)*

### Entwicklungstendenzen im Industrieofenbau

Die steigenden Anforderungen und neue Konstruktionen zwangen den Industrieofenbau, alle modernen Hilfsmittel zu benutzen, um die auf die wärmetechnische Funktion eines Industrieofens wirkenden wichtigen Einflüsse, wie Verbrennung und Wärmeübergang, einem genauen Studium unterziehen zu können.

Einfache Betriebsversuche, die als Vorarbeit für Neuplanungen von Industrieöfen dienen, kann man selten an Großausführungen machen, meistens muß man sie improvisiert und mit wenig Aufwand durchführen. Es taucht die Frage auf, wie man die Ergebnisse finden kann, die auf Groß-Ausführungen übertragen werden können.

Eine Möglichkeit bieten hier Modellversuche, in denen insbesondere Strömungsvorgänge untersucht werden können, die für den Wärmeübergang im Ofen eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen.

Bei der Konstruktion der Anlagen ist die sich im Ofenraum einstellende Strömung oft schwer vorauszusagen. Sie hängt nicht nur davon ab, wie die Verbrennungsmedien in die einzelnen Feuerräume einströmen, sondern auch abziehen.

Schon die Geometrie des Raumes hat einen wesentlichen Einfluß auf den Strömungsverlauf im Ofenraum. So kann z. B. die Eindringtiefe eines Brennerstrahles durch die Wahl einer nicht auf den Feuerraum abgestimmten Brennerkonstruktion stark verringert werden. Dies führt dazu, daß einzelne Bereiche einer Ofenanlage wärmetechnisch nicht oder nur schlecht genutzt werden. Auch die Abmessungen und der Transport des zu wärmenden Gutes beeinflussen die Vorgänge im Ofen, wobei an die Überlagerung des thermischen Auftriebes mitgedacht werden muß.

Die Mannigfaltigkeit der Einflußgrößen zeigt bereits, daß man durch physikalische Betrachtungen und deren mathematische Auswertung allein die auftreten-

den Probleme kaum lösen kann. Die funktionsmäßige Verknüpfung der einzelnen Faktoren klar herauszustellen, erweist sich als sehr nützlich bei der Beurteilung von Versuchs- und Beobachtungsergebnissen. Um diesen Schwierigkeiten besser begegnen zu können, ist es jedoch naheliegend, wie in vielen Gebieten der Technik, mit Hilfe von Versuchsreihen am Modell Erkenntnisse zu gewinnen, die dann auf die Großausführung übertragbar sind. Versuche am Modell sind im Schiffsbau, Flugzeugbau und auch im Wasserstraßenbau ein längst bekanntes Hilfsmittel der Forschung. Die dort benutzten Kennzahlen, wie z. B. die Reynolds-Zahl, Froude-Zahl oder Grashoff-Zahl können direkt übernommen werden. Bei der Anwendung dieser Versuchsmethode im Ofenbau wird von dem Gedanken ausgegangen, das Modell bereits so zu gestalten, daß auch Strömungsvorgänge in der Großausführung den gewünschten Verlauf nehmen.

### Allgemeines über Modellversuche

In der nachfolgenden Ausführung soll gezeigt werden, welche Wege bisher beschritten worden sind, um zweckmäßige, aussagekräftige und besonders einfache Modellversuche für den Ofenbau bzw. die hüttenmännische Verfahrenstechnik durchführen zu können. Dabei wurde angestrebt, daß die Modelle nicht zu teuer und ihre Teile möglichst austauschbar sind. Die Modellmaßstäbe wurden meist so gewählt, daß die Vorgänge in ihrer Gesamtheit vom Versuchspersonal leicht überschaut werden konnten.

Bei Neuentwicklungen von Bauformen einzelner Ofentypen ist damit die Möglichkeit gegeben, strömungstechnische Probleme schon im Zuge der Projektierung einer Klärung zuzuführen. Forschung und Entwicklung im neuzeitlichen Industrieofenbau beginnen eigentlich schon mit der Überlegung nach dem „Für und Wider“ der Durchführbarkeit und Zweckmäßigkeit einer strömungstechnischen Lösung, die sich einmal auf die physikalischen Gesetze stützt und zum anderen alle bisher erworbenen Kenntnisse und Erfahrungen einbezieht. Oder kurz gesagt, man stellt sich folgende drei Fragen:

\*) Vortrag der 26. Sitzung des Ausschusses für Energiewirtschaft der Eisenhütte Österreich in Leoben.



Erkennen der grundsätzlichen Vorgänge im Ofenraum, Untersuchung von konstruktiv bedingten Abänderungen, sicherste und billigste Methode, um Planvorhaben, Verbesserungen und Einzelvorgänge im Ofenraum auf ihre Brauchbarkeit zu überprüfen.

Die Durchführung dieser Versuche benötigt meistens besondere Instrumente und Einrichtungen, die aber seit Jahren für Modelluntersuchungen in Forschungsstellen mit Erfolg erprobt wurden und ohne weiteres auch in der Ofenbauentwicklung angewendet werden können.

Es muß zunächst geklärt werden, ob die Probleme an einem zweidimensionalen oder dreidimensionalen Modell zu untersuchen sind und mit welchen Strömungsmedien gearbeitet werden soll. Die Festlegung des Modellmaßstabes wird sich nach den vorhandenen Einrichtungen und Geräten richten müssen, damit einwandfreie und übertragbare Ergebnisse zustande kommen. Es hat sich gezeigt, daß für systematische Versuche ein Baukastensystem in der Modellherstellung zwar bei dem ersten Modell etwas teuer ist, sich aber bei späteren Versuchen sehr bezahlt macht und viel Zeit erspart.

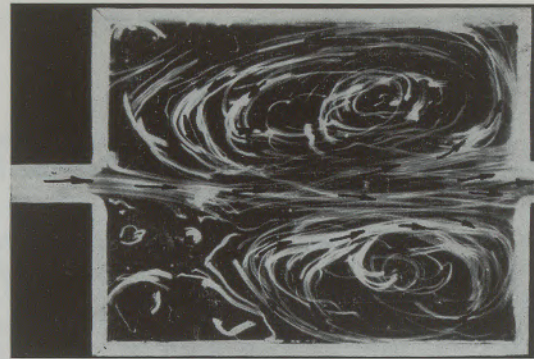
Sowohl Luft- als auch Wassermodelle reichen in den meisten Fällen für die Versuche aus, wobei vor allem Wassermodelle zum Studium und zur Sichtbarmachung der Strömungsvorgänge gut geeignet sind. Dabei vermag oft bereits die zweidimensionale Darstellung wichtige Einblicke zu geben.

Durch eingebaute Farbsonden oder durch Zugabe von Aluminium-Flitter ist es möglich, den Strömungsverlauf zu überprüfen. Auch können zwei Flüssigkeiten verschiedener Dichte oder Farbe verwendet werden, um die Verteilung oder Mischung von heißen und kalten Medien zu verfolgen.

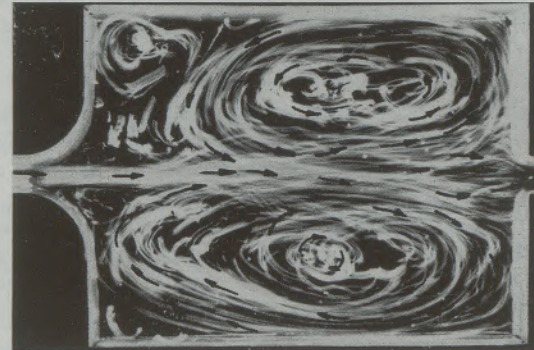
Dagegen eignen sich Luftmodelle besser für die Ermittlung der Druckverhältnisse in langgestreckten Ofenräumen sowie zum Ausmessen der Geschwindigkeitsverteilungen in besonders charakteristischen Querschnitten.

#### Modelluntersuchungen an Freistrahlen im geschlossenen Raum

Die Strömungsvorgänge in einem Industrieofen werden einmal durch die Ausbildung der Austrittsöffnungen der Brenner und zum anderen durch die Form des Ofenraums mit seinen Abzügen weitgehend bestimmt. Die strömungstechnisch richtige Gestaltung, Bemessung und Formgebung von Brenner und Ofenraum sind daher entscheidend für das befriedigende Arbeiten der gesamten Anlage. Wie z. B. kleine, recht unbedeutend erscheinende Änderungen am Strahlmund eines Brenners strömungstechnische und damit auch wärmetechnische Störungen mit sich bringen können, die sich ungünstig auf die Durchwärmung eines Einsatzes auswirken, wird nachstehend an Hand von Strömungsuntersuchungen am Modell eines Kammerofens, in welchem Blöcke nur unzureichend durchwärmt werden, erörtert.



Zylindrische Düse

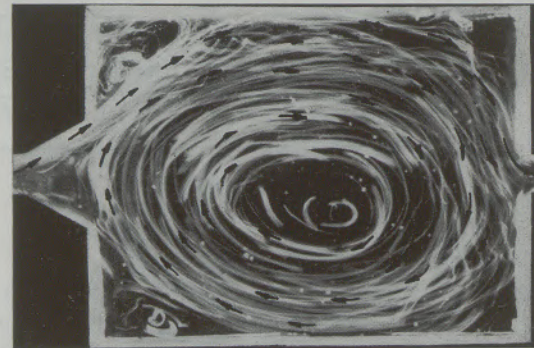


trompetenförmige Düse

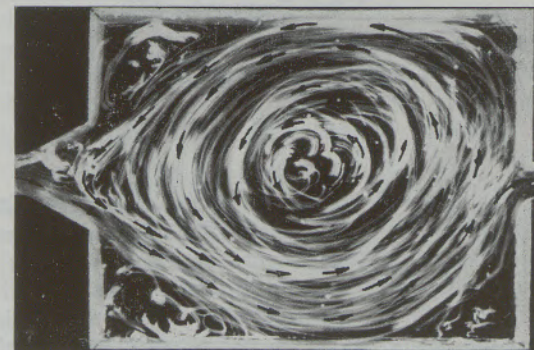
Abb. 1

Strömungsbilder von Modellstrahlen, 2 stabile Rückstromwirbel, Kammer ohne Besatz

Konisch erweiterte Düse



rechts drehend



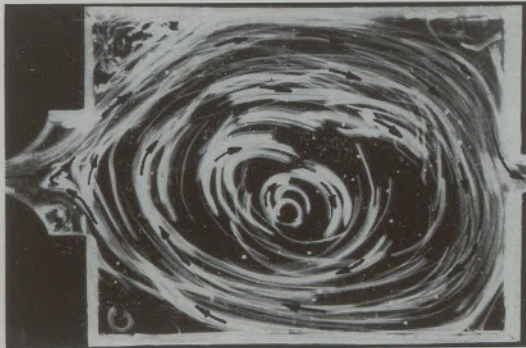
links drehend

Abb. 2

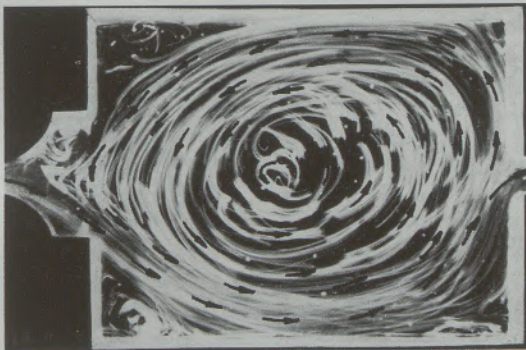
Strömungsbilder von Modellstrahlen, 1 instabiler Rückstromwirbel, Kammer ohne Besatz

Für einen gegebenen Ofenraum bei vorgegebener Brennstoffmenge und Brennerbauart war der Strahlmünd so auszubilden, daß durch intensive Umwälzung der Ofengase eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung im Ofenraum und damit eine gute Durchwärmung im Wärmgut erreicht wird; des weiteren war auch bei asymmetrischem Blockbesatz der Kammer eine einwandfreie Durchwärmung, d. h. eine stabile Umwälzung zu gewährleisten.

Zurückgezogene trompetenförmige Düse



rechts drehend



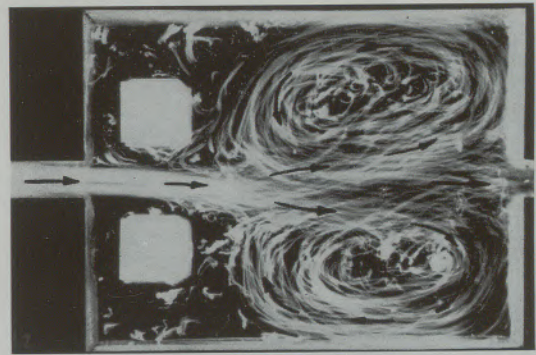
links drehend

Abb. 3

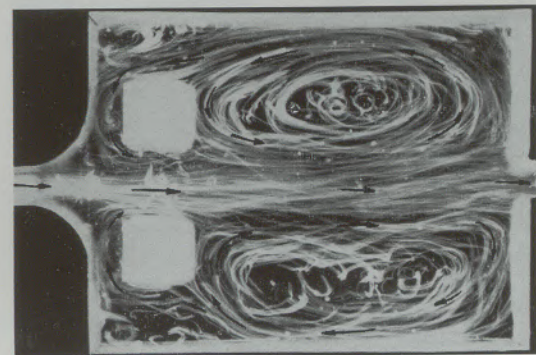
Strömungsbilder von Modellstrahlen, 1 instabiler Rückstromwirbel, Kammer ohne Besatz

Die Strömungsvorgänge in der Brennebene dieser Kammer ohne Besatz, und zwar mit einer zylindrischen und einer trompetenförmigen Düse, zeigt Abb. 1. Tritt ein sich mischender Strahl in einen Ofenraum ein, so findet bei turbulenten Strahlen sofort ein Queraustausch im Strahlkegel mit der zunächst ruhenden Umgebung statt, wobei die Eintrittsgeschwindigkeit schnell abgebaut wird und zu einer Umwälzung innerhalb der Kammer führt. Beide Düsenformen zeigen im leeren Ofenraum in ihrem Strömungsverlauf zwei stabile Rückstromwirbel, die sich fast gleichmäßig auf den Kammerraum verteilen.

Wird dagegen der Düsenmund stark konisch erweitert, so zeigt Abb. 2, daß die beiden stabilen Rückstromwirbel in einen einzigen instabilen Wirbel übergehen, der sich je nach der Ausbildung des Anfahrwirbels oder sonstigen Störeinflüssen in einen rechts- oder linksdrehenden abwandelt.



Zylindrische Düse



Trompetenförmige Düse

Abb. 4

Strömungsbilder von Modellstrahlen, 2 stabile Rückstromwirbel, Kammer mit 2 Blöcke

Auch bei der zurückgezogenen, trompetenförmigen Düse geht, wie Abb. 3 zeigt, der Hauptwirbel vom stabilen in den instabilen Zustand über. Die Ergebnisse im leeren Ofenraum deuten zunächst darauf hin, daß die zylindrische Düse mit trompetenförmigem Düsenmund zu bevorzugen ist.

Die Versuche mit zwei eingesetzten Modellblöcken zeigten (Abb. 4), daß die beiden stabilen Rückstromwirbel erhalten bleiben und die Umspülung der beiden Blöcke bei der trompetenförmigen Düse noch besser ist als die der zylindrischen Düse.

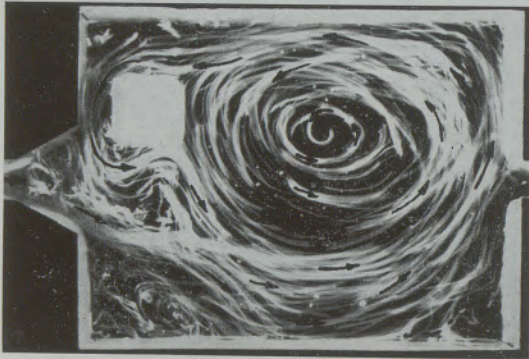
Dagegen kommt es bei der konischen Erweiterung bei symmetrischem Besatz zwar zur stabilen Umwälzung, aber bei asymmetrischem Besatz bleibt die Instabilität erhalten. In Abb. 5 sind beide Zustände deutlich zu erkennen.

Sehr ungünstig waren die Strömungsvorgänge bei der zurückgezogenen, trompetenförmigen Düse mit Besatz. Die gleichrichtende Wirkung der zwei eingesetzten Blöcke konnte, wie Abb. 6 zeigt, keine Stabilität im Strömungsverlauf erzwingen, obwohl bei diesem Versuch von der Überlegung ausgegangen wurde, durch das Zurückziehen des Brennermundes die Stabilität des Umwälzvorganges in der Kammer zu gewährleisten, die Verbrennung einzuleiten und den Ofenraum wärmetechnisch höher belasten zu können.

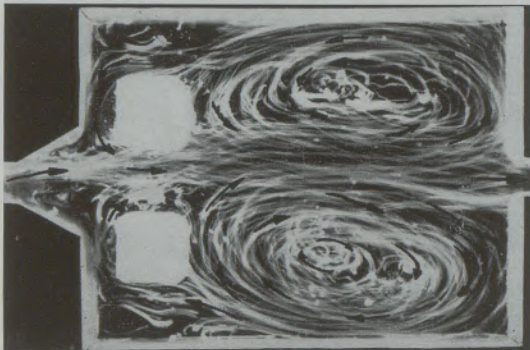
Auch die parallel durchgeführten Betriebsversuche der mit vollem Einsatz untersuchten Kammer führten zur trompetenförmigen Ausbildung des Düsenmundes;



Konisch erweiterte Düse



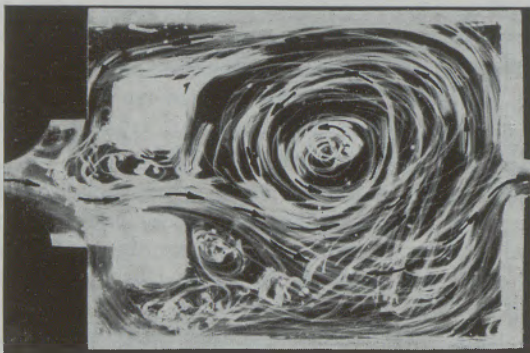
Instabiler Rückstromwirbel



Stabile Rückstromwirbel

Abb. 5

Strömungsbilder von Modellstrahlen, Kammer asymmetrisch und symmetrisch besetzt



Zurückgezogene trompetenförmige Düse

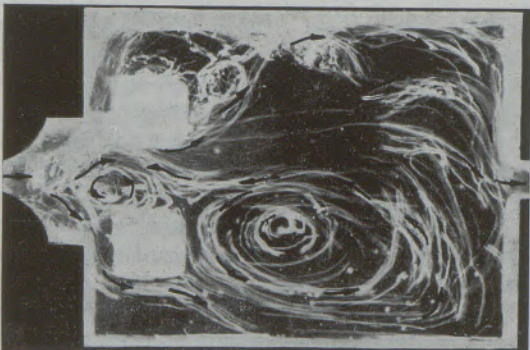


Abb. 6

Strömungsbilder von Modellstrahlen, instabile Rückstromwirbel, Kammer mit 2 Blöcke

auf keinen Fall durfte die Austrittsöffnung des Brenners zurückgezogen werden. Die Auswertung von an einem mit vollem Einsatz besetzten Kammerofen durchgeführten Betriebsversuchen führte zur trompetenförmigen Ausbildung des Düsenmundes, bestätigte die Erkenntnisse aus den Modellversuchen und zeigte, daß die vermeintlich beste Lösung, die Austrittsöffnung des Brenners zurückzuziehen, die ungünstigste Temperaturverteilung im Einzelblock und im Blockbesatz ergibt. Der nach Modellversuchen durchgeführte Umbau des Kammerofens hatte zu einer befriedigenden Durchwärmung geführt.

#### Vom Strömungsmodell zur Grobausführung eines Zellentiefens

Die bisherigen Ausführungen zeigten, daß die durch Modellversuche gewonnenen Erkenntnisse unter bestimmten Voraussetzungen auf die Grobausführung übertragbar sind. Sie ließen erkennen, daß bestimmte Einbauten eine gleichmäßige und stabile Verteilung der umgewälzten Ofengase herbeiführen, wobei z. B. das Wärmegut im Zellentiefen als Gleichrichter im Strömungsraum wirken kann.

Dem Betriebsmann sind diese Strömungsvorgänge von untergeordneter Bedeutung; er verlangt, daß das in die Kammer eingesetzte Wärmegut mit möglichst geringem Wärmeverbrauch auf Walztemperatur gebracht wird und am Ende der Erwärmung zwischen Oberfläche und Kern und zwischen Kopf und Fuß des gesamten Einsatzes möglichst geringe Temperaturunterschiede vorhanden sind. Diese Forderung wird besonders dann in erhöhtem Maße gestellt, wenn es sich um besondere Stahlqualitäten handelt, und ist erfüllbar, wenn jeder Block von allen Seiten sowohl durch Strahlung als auch durch Konvektion absolut gleichmäßig erwärmt wird.

Der Zellentiefen mit symmetrischer Beheizung ist seit langem bekannt und hat sich in letzter Zeit, nach Anpassung der Konstruktion an den neuesten Stand der Technik, speziell für Edelstahlqualitäten mit kleinen Blockgewichten mehrfach bewährt. Es war

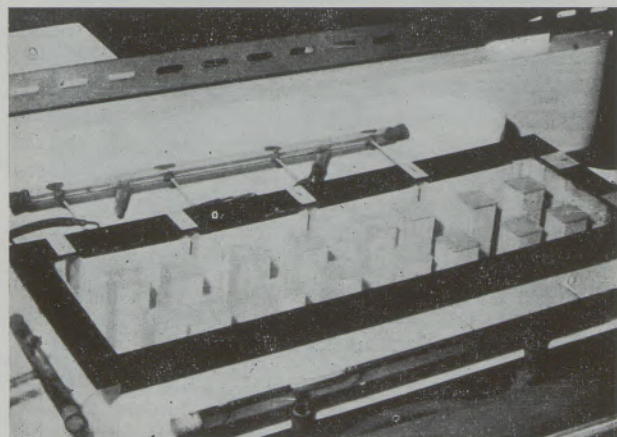


Abb. 7

Zellentiefenmodell im Wasserkanal

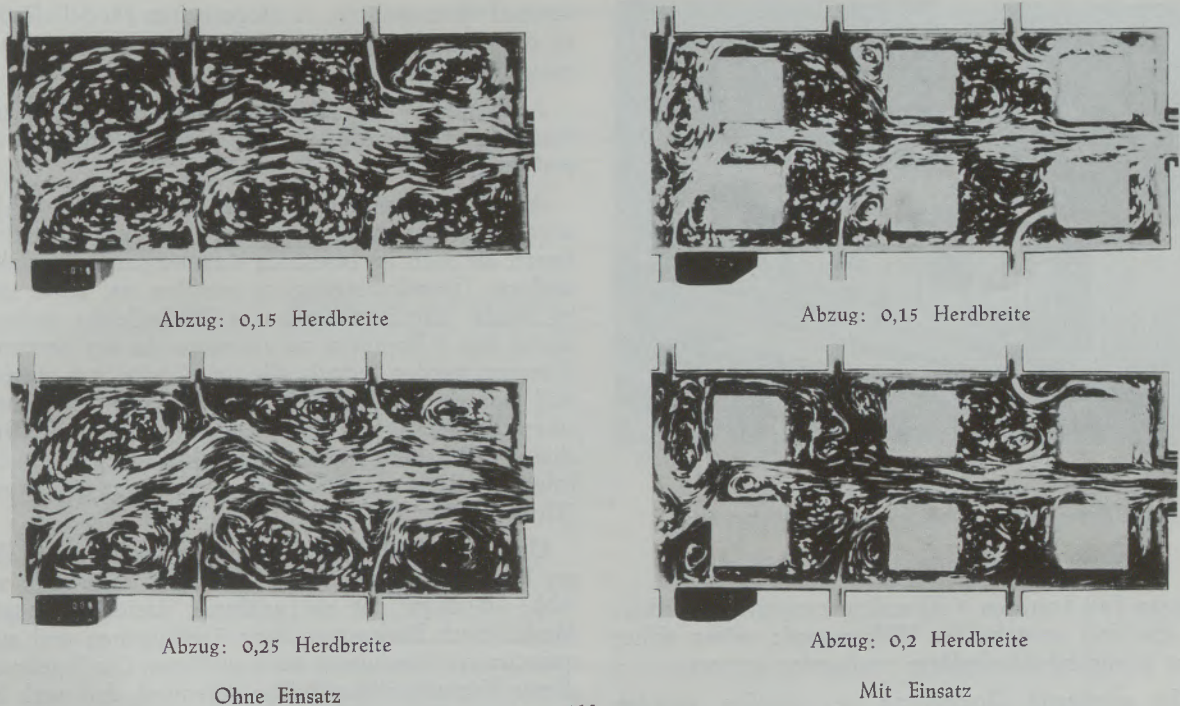


Abb. 8

Zellentiefen mit symmetrischer Beheizung, 6 Zellen

daher naheliegend, bei der Projektierung einer neuen Anlage diesen Ofentyp vorzuschlagen, zumal die Forderungen nach einer guten Durchwärmung sehr klar gestellt waren und nur Edelstahlqualitäten gewärmt

werden sollten. Da die Anlage in einer bestehenden Halle erstellt werden mußte, zeigte sich, daß die notwendige Anzahl von 12 Kammern mit je 8 Zellen in dieser nicht untergebracht werden konnte. Im gün-

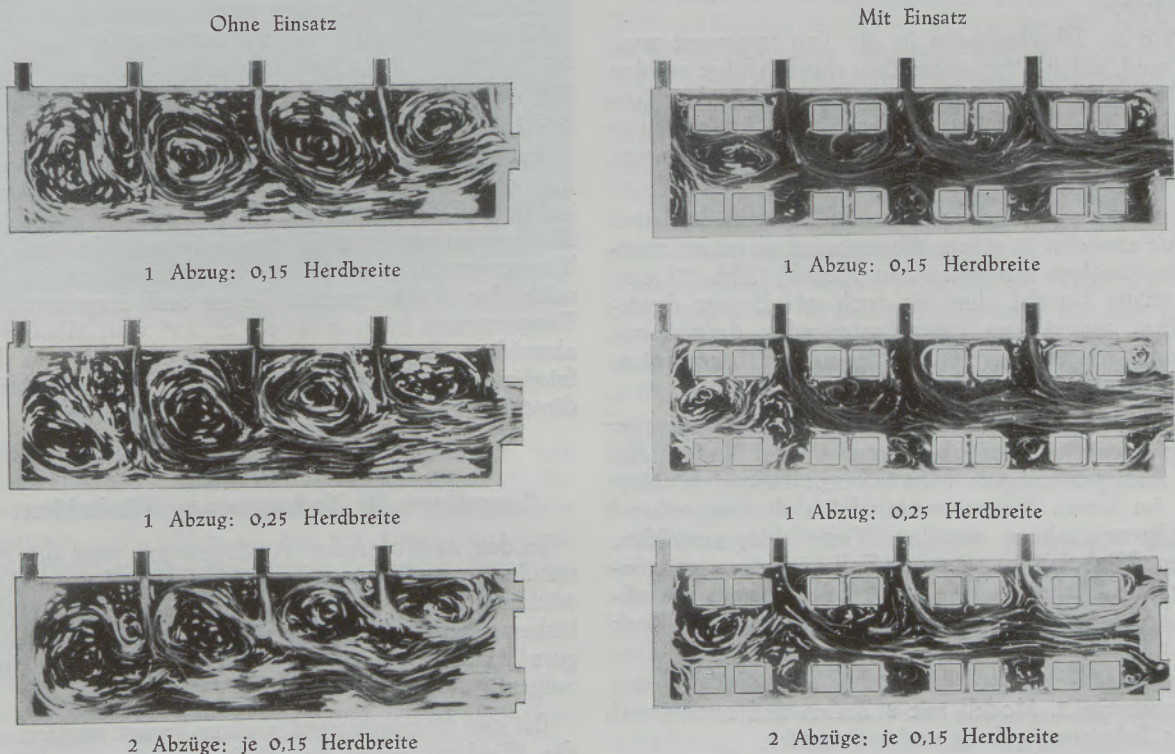


Abb. 9

Zellentiefen mit asymmetrischer Beheizung, 8 Zellen

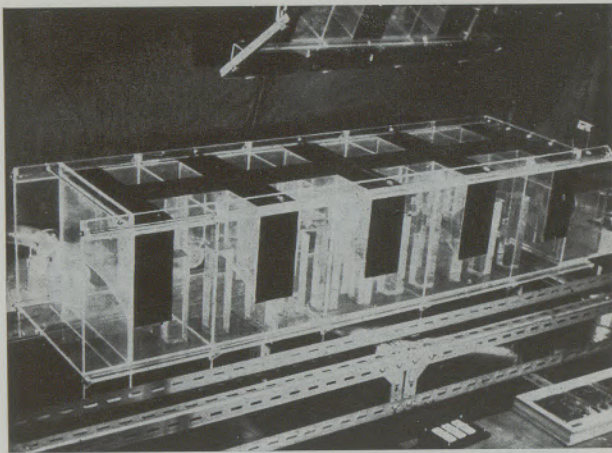


Abb. 10  
Dreidimensionales Modell nach Baukastenprinzip

stigsten Fall konnten 9 Kammern eingeplant werden; für die voll ausgelastete Walzenstraße wären daher nicht genügend Blockplätze vorhanden gewesen.

Um genügend Blockplätze zu schaffen wurden Überlegungen angestellt, je zwei Kammern zu einem Ofenblock zusammenzufassen. Die herkömmliche symmetrische Brenneranordnung beizubehalten, war daher nicht möglich; es wurde erwogen, auf eine asymmetrische Beheizung überzugehen. Die Frage, ob hierbei die Forderung einer gleichmäßigen Durchwärmung aller Blöcke erfüllt werden kann, konnte nicht beantwortet werden. Modelluntersuchungen wurden zur Klärung dieses Problems herangezogen.

Wie die Überlegungen in die Tat umgesetzt wurden und welche Versuchsreihen durchgeführt werden mußten, angefangen von den zweidimensionalen Vorstudien im Modell bis zu den Durchwärmungsmessungen im Rahmen von Betriebs- und Abnahmeversuchen zeigen die nachfolgenden Bilder.

Unter Beachtung der erwähnten Gesetzmäßigkeiten wurde zunächst in einem Wasserkanal an einem zweidimensionalen, symmetrischen Modell (Abb. 7) eine Vorstudie sowohl ohne als auch mit Einsatz durchgeführt, wobei von einer bestehenden Anlage mit 6 Zellen ausgegangen wurde, deren Betriebsergebnisse vorlagen und recht befriedigten.

Abb. 8 zeigt die zweidimensionalen Strömungsvorgänge in Abhängigkeit von Anzahl und Größe der Abzugsöffnungen. Man erkennt besonders deutlich im leeren Kammerraum, daß sich entsprechend der Brennerzahl 6 einzelne Wirbelfelder ausbilden, deren Wirbelachse mit der Zellenachse zusammenfällt. Die Wirbel blieben auch erhalten, wenn Modellblöcke eingesetzt waren und zeigen, daß jeder Block gut umspült wurde.

Im Anschluß daran wurde entsprechend der neuen Planung ein 2. Modell mit 8 Zellen und asymmetrischer Beheizung gebaut und untersucht.

Abb. 9 zeigt wieder die zweidimensionalen Strömungsvorgänge einer Kammer mit 8 Zellen, und zwar

diesmal ohne und mit 16 eingesetzten Modellblöcken in der Anordnung, wie sie für die Großausführung vorgesehen war.

Auch hier wurde die Ermittlung der Größe und Anordnung der Abzüge in das Versuchsprogramm mit einbezogen.

Aus den Strömungsbildern ist zu erkennen, daß bei asymmetrischer Anordnung der Brenner sowohl im leeren als auch im besetzten Kammerraum ein gleichmäßiger Umwälzvorgang zu erzielen ist. Zwar sind im leeren Kammerraum nur 4 Wirbelfelder entsprechend den 4 Brennern zu erkennen. In der besetzten Kammer werden jedoch alle 16 Blöcke gut umspült und eine erste Chance für den Bau eines asymmetrischen Zellentiefens war zu erkennen. Das Studium dieser Bildreihen führte weiterhin dazu, bei den folgenden Versuchsreihen auf alle Fälle zwei Abzugsöffnungen vorzusehen.

Um jedes Risiko bei der weiteren Behandlung dieses Projektes auszuschalten, entschloß man sich, wie Abb. 10 zeigt, auf ein größeres, dreidimensionales Modell nach Baukastenprinzip überzugehen und auch quantitative Messungen durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen ließen erkennen, daß auch bei einseitiger Beheizung im dreidimensionalen Modell eine weitgehende Umwälzung infolge der Mitreißwirkung der 4 Brennerstrahlen im Bereich aller acht Zellen sichergestellt ist. Die kleinen Wirbelwalzen erreichen eine gute und im ganzen Raum gleichmäßige Umspülung der eingesetzten Blöcke, besonders auch der der Brennerwand gegenüberliegenden Zellenreihe. Allerdings mußten noch einige kleinere Einbauten vorgenommen werden.

Der Bau der Großanlage wurde daraufhin mit dieser Beheizungsaufteilung befürwortet und ausgeführt. Nach Fertigstellung und Inbetriebnahme der Anlage wurde diese Versuchsreihe mit einer eingehenden Betriebsuntersuchung abgeschlossen.

In Abb. 11 sind über dem Einsatzplan einer Kammer die Ergebnisse der nach dem Auswalzen durchgeführten Blockkerntemperaturmessungen von 2-t-Blöcken aufgetragen. Es wurde festgestellt, daß die Temperaturunterschiede in den Blockreihen im Bereich der Meßtoleranzen liegen und insgesamt die Temperaturen nicht mehr als  $\pm 15^\circ$  vom Mittelwert abweichen. Diese Betriebsergebnisse waren sehr befriedigend und bestätigten voll die nach der dreidimensionalen Studie gewonnenen Ergebnisse.

### Kuppelform für Hochtemperatur-Winderhitzer

In den nachfolgenden Ausführungen wird die Anwendung von Winderhitzer-Modellversuchen zur Entwicklung einer neuen Kuppelform, die gegenüber den bisher gebauten Kuppeln eine wesentlich gleichmäßigere Beaufschlagung des Gitterwerks ermöglichen, aufgezeigt.

Bei den Winderhitzern neuerer Bauart wurden, um die Windtemperatur zu erhöhen und eine höhere Betriebssicherheit zu erreichen, die Brennschächte in letzter Zeit außenstehend angeordnet.

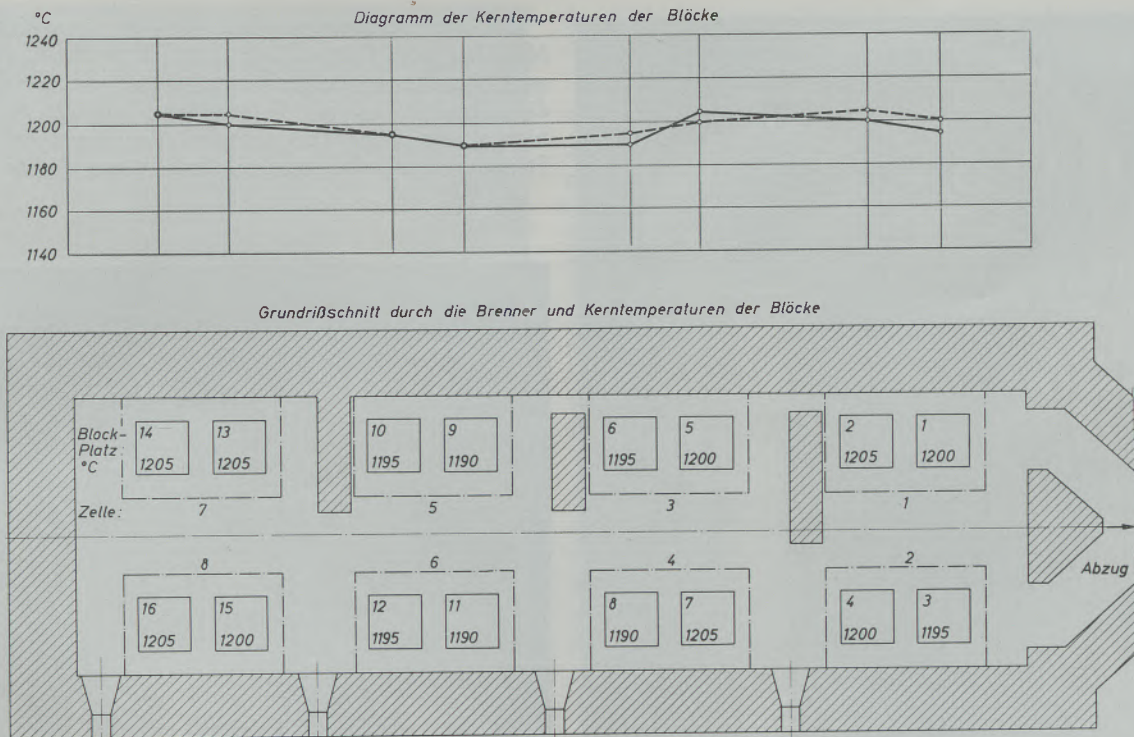


Abb. 11

Zellentiefen mit 8 Zellen und 4 Brenner

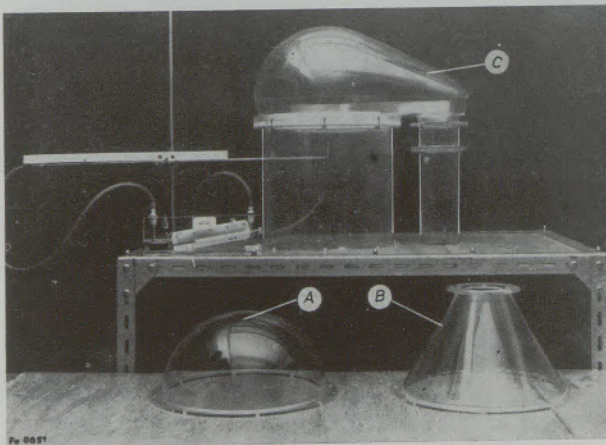


Abb. 12

Versuchsaufbau für Modellkuppeln an Winderhitzern

Beim Betrieb der Hochleistungswinderhitzer mit außenstehenden Brennschächten ergab sich, daß das Übergangsstück vom Brennschacht zum Gitterschacht thermisch noch höher als bei der klassischen Form beansprucht wurde. Aus diesem Grund ist den Vorgängen in den Verbindungsräumen besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden.

Der wichtigste Bestandteil des Winderhitzers ist unstreitig das Gitterwerk. Bei einer strömungs- und wärmetechnischen Beurteilung kommt aber auch dem Brennschacht und vor allem dem Kuppelraum, der Gitterwerk und Brennschacht verbindet, große Bedeutung zu. Die Strömungsvorgänge spielen somit beim Ablauf des Wärmeaustausches in allen Bauteilen

eine entscheidende Rolle, ihre Vorausbestimmung durch betriebliche Versuche bereitet fast unüberwindbare Schwierigkeiten.

Da jede Neuplanung mit einem hohen Aufwand an Zeit und Kosten verbunden ist, wurden Überlegungen angestellt, wie diese verringert werden könnten und es lag nahe, mit Hilfe einer kleinen, verhältnismäßig billigen Versuchseinrichtung eine Reihe von Kuppelformen im Modell strömungstechnisch zu untersuchen, um besonders die Strömungsvorgänge verschiedenster Übergangsformen miteinander zu vergleichen. Die Untersuchungsergebnisse sollen zunächst nur vergleichenden Charakter haben.

Die Apparatur wurde in ähnlicher Weise wie die Großausführung betrieben. Ausgehend von der klassischen Halbkugel-Kuppelform mit innerem Brennschacht war sehr wichtig, durch diese Vergleichversuche festzustellen, in welcher Weise bei den neuen Bauformen mit außenstehendem Brennschacht tatsächlich eine Verbesserung erreicht und ob durch konstruktive Änderungen eine weitere Leistungssteigerung erzielt werden kann.

Hauptaufgabe der daraufhin geplanten Untersuchungen war festzustellen, wie sich die vom Brennschacht kommenden Heizgase nach der Umlenkung in der Kuppel auf die einzelnen Kanäle des Gitterwerkes verteilen.

Beim Versuchsaufbau sollte auf die Nachbildung des Gitterschachtes mit Besatz sowie auf die Brenneinrichtung verzichtet und nur der Kuppelbereich modellmäßig nachgebaut werden. Die Anordnung wurde so gewählt, daß die im Brennschacht zugeführte Gasmenge einwandfrei zu messen war. Der

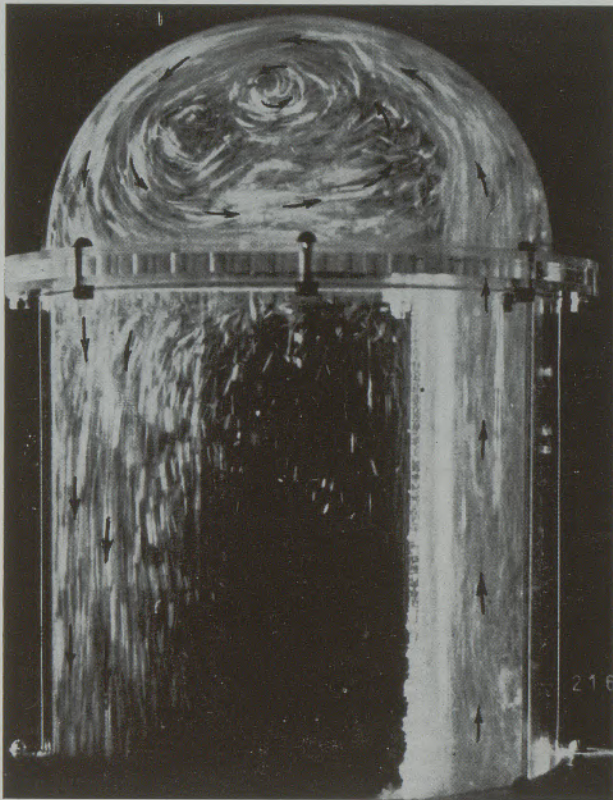


Abb. 13

Strömungsverhältnisse im Winderhitzer, klassische Ausführung, Modell A



Abb. 15

Strömungsverhältnisse im Winderhitzer mit außenstehendem Brennschacht, Modell B

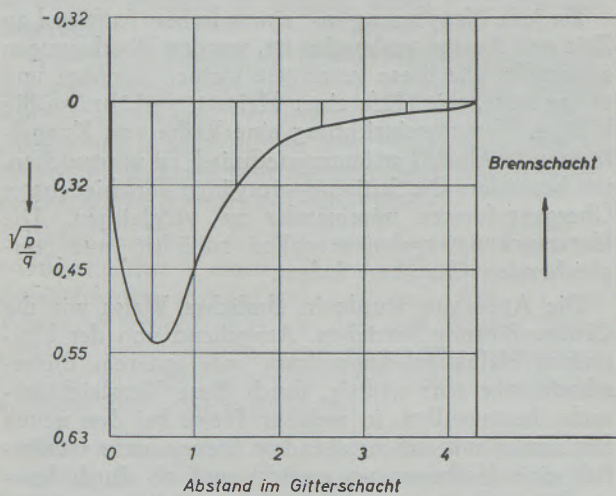


Abb. 14

Geschwindigkeitsverteilung im Mittelschnitt des Winderhitzers, Modell A

Druckverlust des Gitterwerkes wurde durch eine Lochplatte nachgeahmt, die ungefähr gleichen Druckverlust wie die Großausführung bei thermischer Belastung hatte (Abb. 13).

Es wurden insgesamt 5 verschiedene Kuppelformen untersucht, die im Nachfolgenden kurz mit A – E bezeichnet werden.

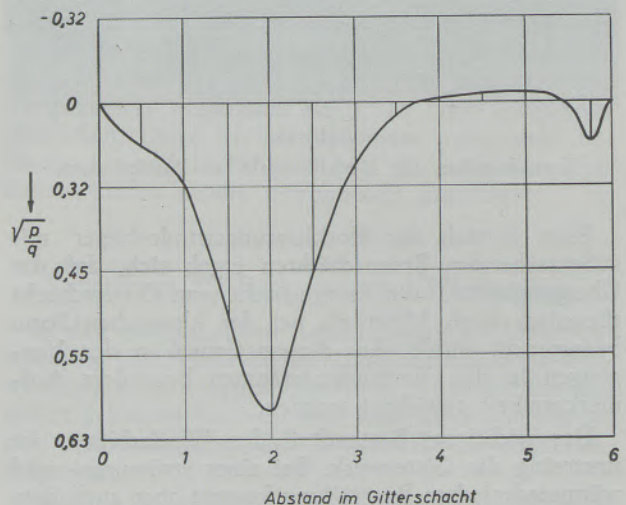


Abb. 16

Geschwindigkeitsverteilung im Mittelschnitt des Winderhitzers, Modell B

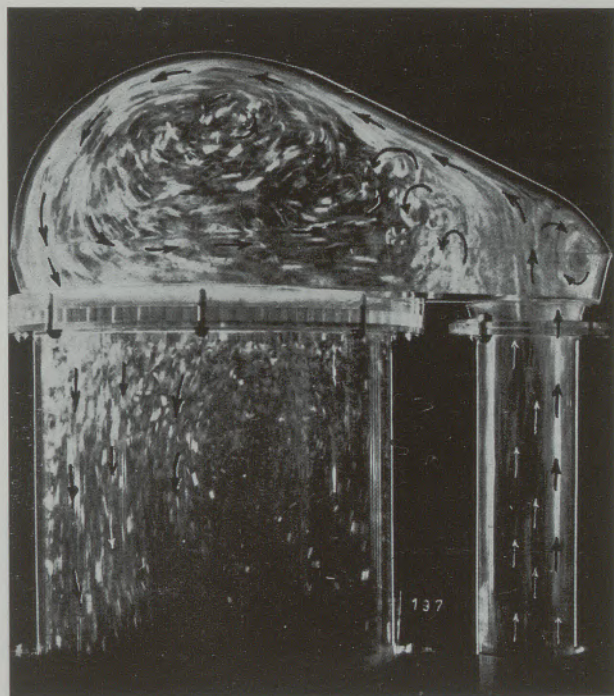


Abb. 17

Strömungsverhältnisse im Winderhitzer mit außenstehendem Brennschacht, Modell C

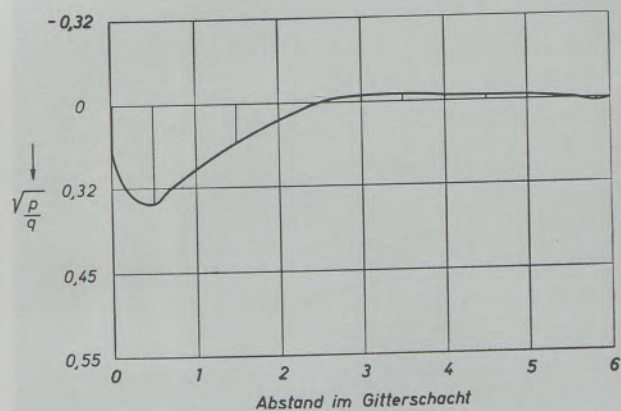


Abb. 18

Geschwindigkeitsverteilung im Mittelschnitt des Winderhitzers, Modell C

mit Hilfe eines Flockenmittels sichtbar gemacht und in einer fotografischen Testreihe fixiert.

Den Strömungsverlauf im Mittelschnitt des Modells A zeigt Abb. 13. Bei dieser klassischen Kuppelform mit innenliegendem ovalem Brennschacht kommen die Heizgase mit großer Geschwindigkeit in den Kuppelraum.

Die Hauptströmungsrichtung geht entlang dem Meridian im Halbkugelmantel und führt zu einer intensiven Umwälzung oberhalb des Gitterwerkes. Da aus Kontinuitätsgründen die zuströmende Menge durch das Gitterwerk abströmen muß, andererseits aber durch die Wirbelwalze am gleichförmigen Durchtritt verhindert wird, erfolgt die Abströmung, wie

die Aufnahme zeigt, vorwiegend auf der dem Brennschacht gegenüberliegenden Seite.

Mit dem Geschwindigkeitsdruck  $p$  der Sonde und mit dem Geschwindigkeitsdruck  $q$  im Brennschacht ergibt  $\sqrt{p/q}$  ein Verhältnis, das als Geschwindigkeitsmaß dienen kann. Die Auswertung der mit der verschiebbaren Meßsonde unterhalb der Lochplatte durchgeführten Messungen ergab die in Abb. 14 aufgetragene Geschwindigkeitsverteilung im Gitterwerk. Der dem Strömungsbild entsprechende Grundcharakter der Strömung ist deutlich erkennbar. Die dem Brennschacht zugewandte Seite des Gitterschachtes wird nur sehr gering beaufschlagt. Durchgeführte räumliche Messungen zeigten, daß die Nachbarbereiche noch ungünstiger durchströmt werden als der Mittelschnitt.

Der Gedanke, den innenliegenden Brennschacht nach außen zu verlegen und über einen Krümmer und eine konische Erweiterung vor dem Gitterwerk eine Verbesserung der Verteilung zu schaffen, war naheliegend. Jedoch ist die Forderung nach einem schlanken Konus mit  $6^\circ$  Erweiterungswinkel aus konstruktiven Gründen nicht zu erfüllen.

Die festgelegte Form, Modell B, mit einem etwa  $30^\circ$ -Konus kann die gewünschte gleichmäßige Beaufschlagung des Gitterschachtes niemals erreichen, wie Abb. 15 zeigt. Bei der Krümmerdurchströmung kommt es zwangsläufig zu einer asymmetrischen Geschwin-

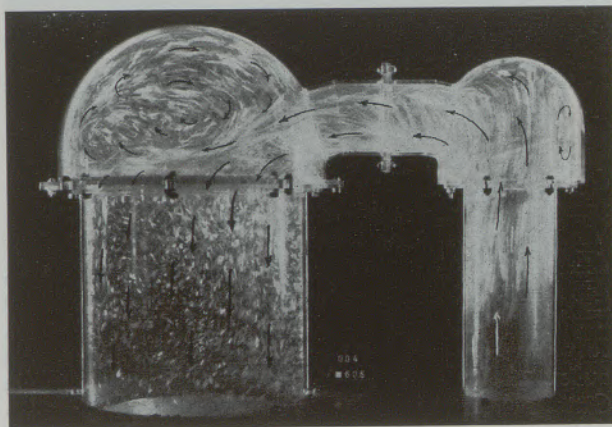


Abb. 19

Strömungsverhältnisse im Winderhitzer mit außenstehendem Brennschacht, Modell E

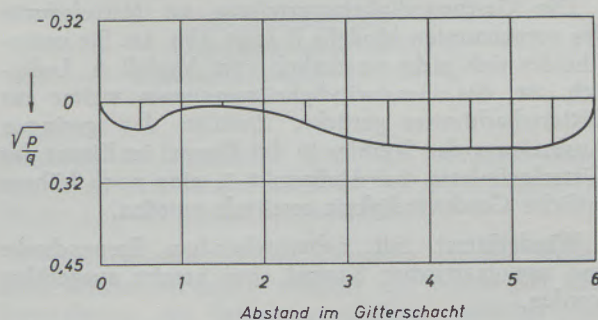


Abb. 20

Geschwindigkeitsverteilung im Mittelschnitt, Modell E

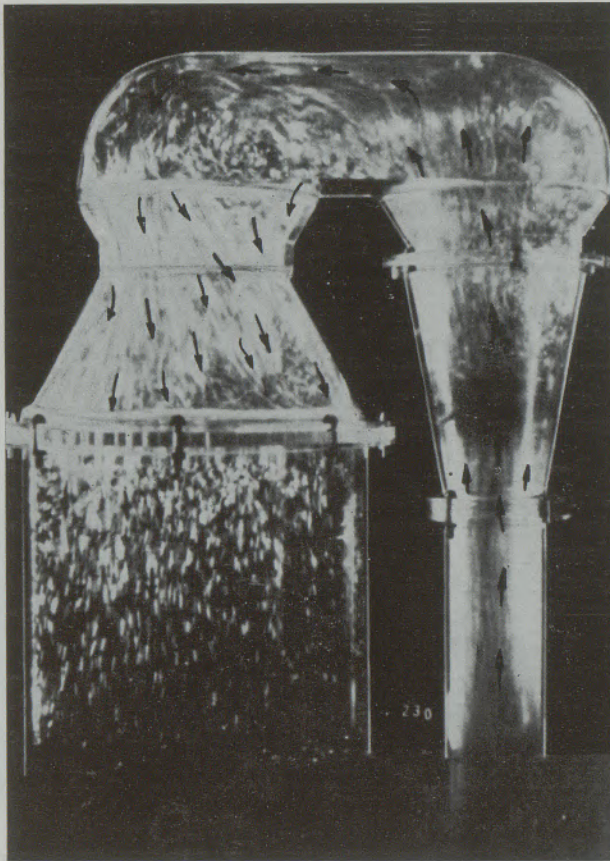


Abb. 21

Strömungsverhältnisse im Winderhitzer mit außenstehendem Brennschacht, Modell D

digkeitsverteilung am Krümmeraustritt. In der Strömungsaufnahme ist der Vorgang deutlich zu erkennen. Verfolgt man die Strömung vom Brennschacht über den Krümmer zur konischen Kuppel, so zeigt sich, daß unmittelbar am Ende der inneren Krümmung im Erweiterungsquerschnitt eine Ablösung stattfindet. Fast ohne Vermischung biegt der Kernstrahl nach außen ab, und bleibt bis zum Auftreffen auf die Gitterlochplatte erhalten. Durch die Ablösung am Erweiterungsquerschnitt bildet sich auch hier ein Umwälzwirbel aus, der in stark abgeschwächter Form auf der dem Brennschacht abgewandten Konusseite ebenfalls vorhanden ist.

Die Geschwindigkeitsverteilung im Mittelschnitt des vorgenannten Modells B zeigt Abb. 16. Sie unterscheidet sich nicht wesentlich vom Modell A. Lediglich ist das Geschwindigkeitsmaximum weiter zur Gitterschachtmittte gerückt. Zuzufolge der geringen Ausbreitung des Strahles in der Kuppel ist hinter der Gitterlochplatte, bei Meßpunkt 2, eine noch höhere örtliche Geschwindigkeit ermittelt worden.

Winderhitzer mit nebenstehendem Brennschacht und asymmetrischer Kuppel sind bereits ausgeführt worden.

Markantes Merkmal dieser Kuppelkonstruktion ist, daß die große Halbkugel des Winderhitzers mit der kleineren Halbkugel des Brennschachtes durch ein

Zwischenstück verbunden wird. Das Strömungsbild durch den Mittelschnitt einer solchen Bauform, Modell C, zeigt Abb. 17.

Der vom Brennschacht kommende Heizgasstrom tritt mit hoher Geschwindigkeit gradlinig in die kleine Kuppel ein, wobei der Oberteil der Kuppel fast als Prallwand wirkt. Die Hauptströmung wird am Staupunkt umgelenkt und zieht mit hoher Geschwindigkeit an der Kuppelwand entlang, bis sie im weiteren Verlauf auf die Gitterlochplatte auftrifft. Wie bei Modell A und B entsteht auch hier eine intensive Umwälzbewegung im Hauptkuppelraum, als Folge der zu plötzlichen Erweiterung im Verbindungsteil zwischen Brenn- und Gitterschacht. Auf der Außenhälfte der kleinen Kuppel bildet sich ein kleiner, intensiver Rückstromwirbel aus.

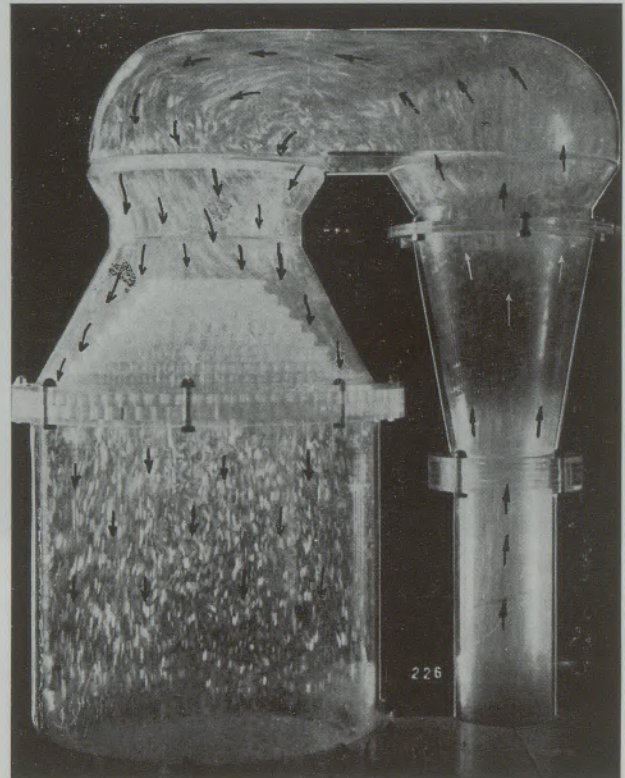


Abb. 22

Strömungsverhältnisse im Winderhitzer mit außenstehendem Brennschacht, aufgetreppter Besatz, Modell D

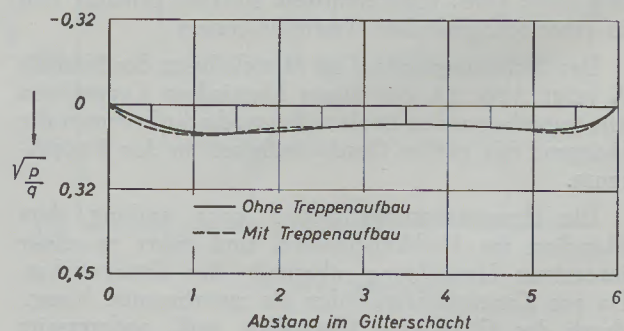


Abb. 23

Geschwindigkeitsverteilung des Winderhitzers, Modell D

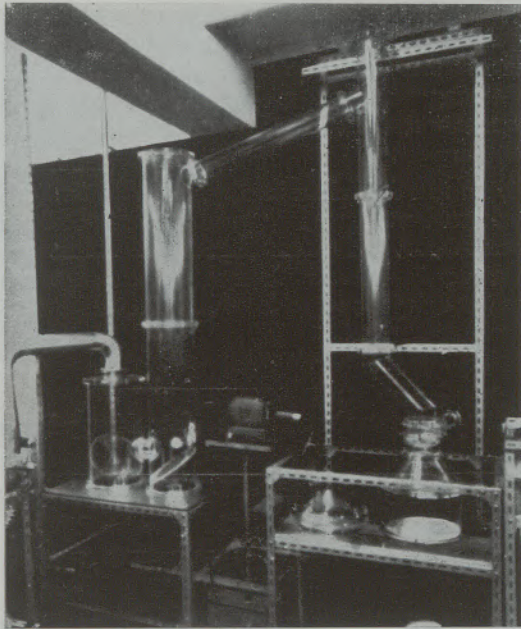


Abb. 24

Entstaubung eines Thomas-Konverter nach dem Krupp-Bischoff-Verfahren

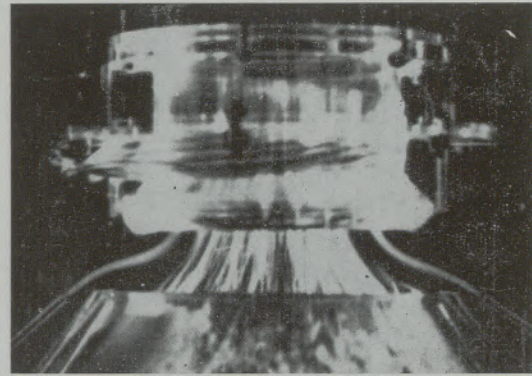
Die Geschwindigkeitsverteilung, Abb. 18, hat die gleiche Charakteristik wie Modell A. Es ist insofern eine Verbesserung zu erkennen, als die örtliche Geschwindigkeit geringer geworden ist und sich dafür auf eine größere Gitterfläche verteilt.

Eine weitere konstruktive Lösung zeigt die nächste Bauform, Modell E, Abb. 19. Die Halbkugelform des klassischen Winderhitzers blieb erhalten und ein Verbindungsrohr führt zu der kleinen Halbkugel des Brennschachtes. Auch hier tritt der vom Brennschacht kommende Heizgasstrom mit hoher Geschwindigkeit in die Halbkugel ein und ein intensiver Hauptwirbel, jedoch mit umgekehrter Bewegungsrichtung wie Modell C, erfüllt den Kuppelraum.

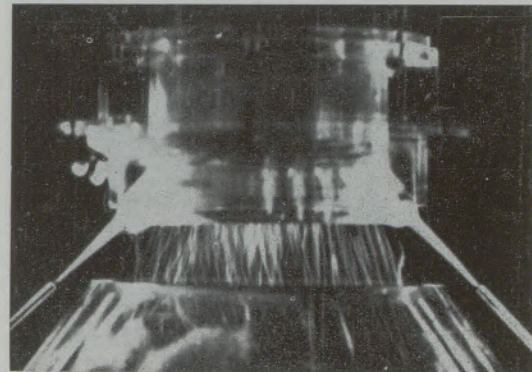
Aus der Geschwindigkeitverteilung, Abb. 20, ist die Umkehrung der Bewegungsrichtung ebenfalls zu erkennen, wobei eine Verbesserung in der Verteilung auf das Gitterwerk gegenüber Modell C durchaus vorhanden ist.

Aus den bisher gezeigten Ergebnissen ist klar zu erkennen, daß die Austrittsgeschwindigkeit am Brennschacht unbedingt vermindert werden muß. Weiterhin darf bei der Umlenkung zum Gitterwerk kein ausgeprägter Strahl mehr vorhanden sein, außerdem müssen die Geschwindigkeiten in der Kuppel über den ganzen Querschnitt möglichst konstant bleiben, wobei bis zur Gitterlochplatte nach Möglichkeit jede Ablösung zu vermeiden ist.

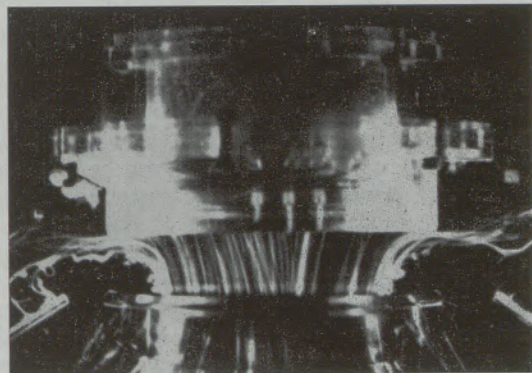
Eine Kuppelform, bei der versucht wurde, diesen Forderungen weitgehend gerecht zu werden, ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen im Modell D entwickelt worden. Die in Abb. 21 dargestellte symmetrische Kuppelhaube zeigt wesentliche Änderungen gegenüber den bisher beschriebenen Modellen. Zur



Unterkritisch 20 %



Kritisch 85 %



Überkritisch 100 %

Abb. 25

Modellversuche mit symmetrischem Thomas-Konverter

Kaminabsaugung 100 %

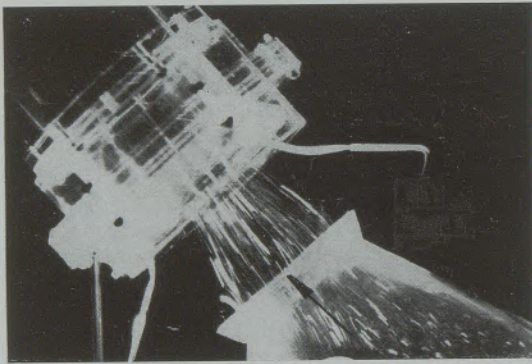
Ringspaltabsaugung 20 %

Konverterwindmenge 20 — 100 %

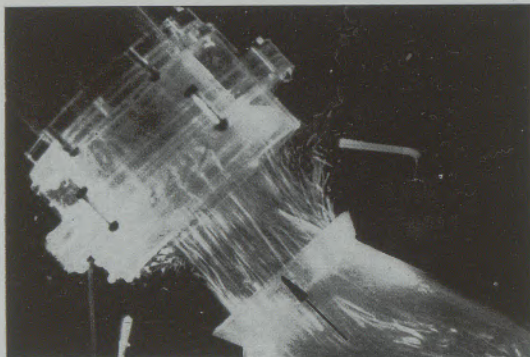
Erhöhung der Heizfläche und des Besatzgewichtes kann man den Besatz noch bis in den konischen oberen Teil der Haube hineinbauen.

Damit ein einwandfreier Vergleich mit den bisher untersuchten Modellen möglich ist, wurde bei der Beobachtung der Strömungsvorgänge zunächst die gleiche Gitterlochplatte eingebaut. Am stärksten beeindruckt hier, daß ein nahezu gleichmäßiges Durchströmen der Lochplatte zu erkennen ist. Die Ausbil-





a) Konverterwindmenge ca. 20 % (Unterkritisch)



b) Konverterwindmenge ca. 80 % (Überkritisch)

Abb. 26

Modellversuche mit asymmetrischem Konverter,  
Kaminabsaugung 100 %, Ringspaltabsaugung 20 %,  
Konverteröffnung parallel zur Kaminöffnung

dung eines intensiven Hauptwirbels ist nicht mehr vorhanden und die Strömung vom Brennschacht zum Gitterwerk zeigt keine störenden Ablösebereiche. Die Hauptströmung wird am Brennschacht bereits stark verzögert und etwas zur Gitterschachtseite hin abgelenkt. Bei einem Erweiterungswinkel von  $10^\circ$  ist im Brennschachtdiffusor auf der dem Gitterschacht abgewandten Seite eine geringe Ablösung zu erkennen, die sich aber im Verbindungsteil nicht nachteilig bemerkbar macht. Die oben beschriebenen Vorgänge werden noch verbessert, wenn der Gitterbesatz in dem konischen Teil der Kuppel aufgetrepppt wird. Die Auswirkung des Einbaues zeigt die Strömungsaufnahme Abb. 22.

Aus den Strömungsbeobachtungen kann geschlossen werden, daß die symmetrische Haubenform, Modell D, gegenüber den anderen Modellen, eine wesentlich gleichmäßigere Geschwindigkeitsverteilung über den ganzen Gitterquerschnitt erzielt.

In Abb. 23 ist die auch hier ausgemessene Geschwindigkeitsverteilung sowohl für den normalen, als auch für den aufgetreppten Besatz aufgetragen. Ganz eindeutig ist die gleichmäßige Verteilung zu erkennen. Durch die Auftreppung des Besatzes wird die Geschwindigkeit im äußeren Bereich des Gitters unbedeutend erhöht.

Betrachtet man die Arbeitsweise dieser neuen Bauform, so gewinnt man den Eindruck, daß eine weitere Verbesserung kaum noch möglich ist. Durch die recht

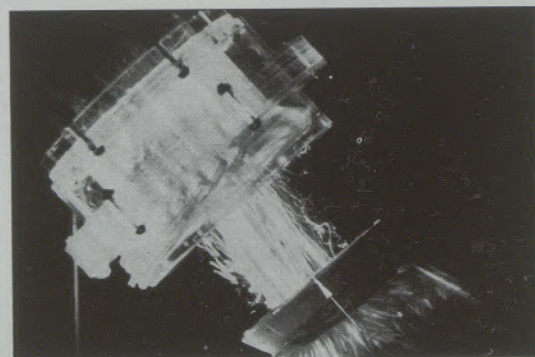
gute Verteilung der Heizgase in der symmetrischen Kuppel und die gleichmäßige Durchströmung des Gitterschachtquerschnittes dürfte die wärmetechnische Ausnutzung verbessert und die Haltbarkeit des Gitterschachtes und der Kuppel wesentlich erhöht werden.

Die an den Modellen durchgeführten quantitativen Messungen bestätigen in allen Fällen die Strömungsbeobachtungen. Zurzeit wird eine Winderhitzergruppe nach dieser Bauform errichtet und es ist zu erwarten, daß sich auch hier diese Erkenntnisse voll bestätigen werden.

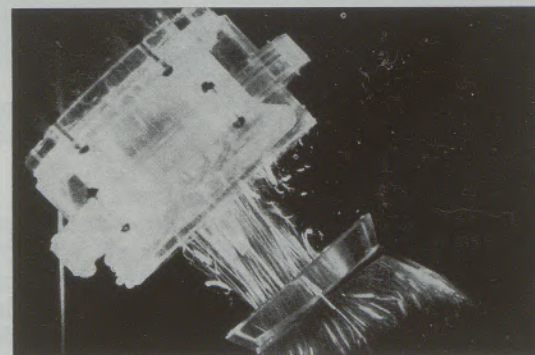
### Konverterentstaubung nach dem Krupp-Bischoff-Verfahren

Am Beispiel dieser Konverter-Entstaubungsanlage soll erläutert werden, daß Strömungsvorgänge oft anders ablaufen, als man es sich trotz sorgfältiger Prüfung vorher vorzustellen vermag.

Das Auffangen eines Konverterstrahles in einem Kamin sollte so erfolgen, daß die gesamte Strahlmenge während des Blasvorganges aufgenommen wird. Die Versuche sollten sich sowohl auf Konverter symmetrischer als auch asymmetrischer Bauaus-



a) Vollständige Nachbildung der Verschmutzung

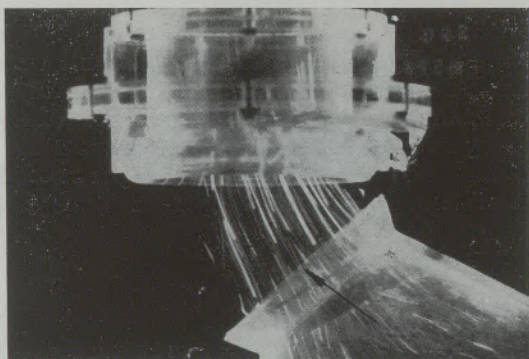


b) Einbau einer Schablone des engsten Querschnittes

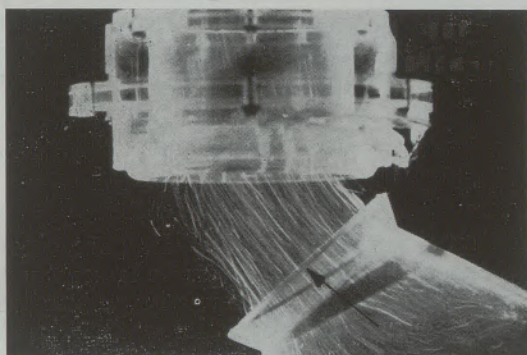
Abb. 27

Modellversuche mit asymmetrischem Konverter  
Kaminabsaugung 100 %  
Ringspaltabsaugung 20 %

- a) Konverterwindmenge  $\sim 73$  %  
Simulierte Verschmutzung der Konverteröffnung  
b) Konverterwindmenge  $\sim 73$  %



a) Konverterwindmenge ca. 50 %



b) Konverterwindmenge ca. 82 %

Abb. 28

Modellversuche mit senkrechtem Kamin und asymmetrischem Konverter  
 Kaminabsaugung 100 %  
 Ringspaltabsaugung 20 %

führung erstrecken. Abb. 24 zeigt den Versuchsaufbau mit dem symmetrischen Konverter. Oberhalb des Konverters ist die Gasfanghaube mit der Ringspaltabsaugung Bauart Krupp angebracht.

Darüber ist im Kaminknick die Sauerstofflanze und Kalkschurre eingebaut. Nach dem Knick ist der eigentliche Notschlot, von dem einst fast horizontaler Abgaskanal zur Entstaubungsanlage führt. Der Notschlot ist mit einem Deckel verschlossen, so daß bei einer Störung in der Entstaubungsanlage durch Öffnen des Deckels eine Charge zu Ende geblasen werden kann. Die Umlenkung vom Schlot zum horizontalen Kanal ist eingehend untersucht worden und hat zur Formgebung des Deckels wesentlich beigetragen. Auch wurde die Wirkungsweise der in der Entstaubungsanlage eingebauten Wassersprühdüsen untersucht. Außerdem ist im Bild die Einführung in den Entstaubungsteil und den Wäscher sowie der Abgang zur Fackel zu sehen.

Abb. 25 zeigt Strömungsbilder des Blasstrahles eines symmetrischen Konverters, wobei die Kaminabsaugung mit 100 % beziffert wird. Die anderen Mengen, d. h. die im Ringspalt abgesaugte und die Konverterwindmenge werden in entsprechenden Prozentsätzen angegeben. Unterkritisch 20 % bedeutet,

daß der gesamte Blasstrahl einschließlich 80 % Außenluft vom Kamin abgesaugt wird.

Kritisch 85 % bedeutet, daß zusätzlich zum Konverter-Blasstrahl noch 15 % Luft mit in den Kamin gesaugt werden.

Überkritisch 100 % zeigt, daß Kamin und Ringspalt nicht vermochten, den Blasstrahl vollständig aufzufangen und eine geringe Menge der Konvertergase nach außen abströmt.

Um das Verhalten der den Blasstrahl umgebenden Luft zu untersuchen, wurden 2 Rauchsonden eingebaut, die im Bild rechts und links der Haube sichtbar sind.

Abb. 26 zeigt die Strömungsvorgänge bei einem asymmetrischen Konverter. Die Konstruktion sieht einen um 43° geneigten Kamin vor, wobei die Gasfanghaube bei den ersten Versuchsreihen so angeordnet ist, daß die Achsen der Ausblasöffnung des asymmetrischen Konverters und der Haube coaxial verlaufen. Der Modellkonverter ist ebenso wie bei der Großausführung schwenkbar. Zu Beginn des Blasens im unterkritischen Zustand, Abb. 26a, wird die Konverterwindmenge sicher und voll vom Absaugekamin erfaßt und, wie die Rauchsonden zeigen, werden auch erhebliche Falschlufmengen angesaugt. Wie Abb. 26b zeigt, konnte die Konverterwindmenge auf etwa 80 % gesteigert werden, ehe der kritische Zustand erreicht wurde, wobei durch Kippen des Konverters der Strahl so gerichtet werden kann, daß er voll von der Gasfanghaube erfaßt wird.

Es wurde auch versucht, die zu erwartende, erhebliche Verschmutzung der Konverteröffnung durch Einbau einer Schablone zu berücksichtigen. Diese Schablone wurde nach Aufnahmen der verschmutzten Konvertermündung angefertigt. Abb. 27a zeigt eine naturgetreue Nachbildung erheblicher Konverterverschmutzung durch Schabloneneinbau und Plastilinauskleidung. Hierbei betrug die kritische Windmenge etwa 73 %. In Abb. 27b wird die Verschmutzung nur durch Einbau einer Schablone des engsten Verschmutzungsquerschnittes nachgeahmt. Es ergab sich auch hier eine größte Konverterwindmenge von etwa 73 % der Absaugemenge. Damit ist nachgewiesen, daß lediglich der engste Querschnitt für den Strömungsverlauf bestimmend ist.

Im übrigen zeigte sich entgegen den ursprünglichen Erwartungen, daß die Verschmutzung der Konvertermündung keine großen Schwierigkeiten für das Auffangen des Strahles macht, wenn man nur den Konverter selbst etwa  $\pm 5^\circ$  schwenken kann.

Schließlich sind in Abb. 28 die Versuche mit senkrecht stehendem Kamin wiedergegeben. Abb. 28a zeigt die Strömung bei einer Konverterwindmenge im unterkritischen Bereiche von nur etwa 50 %, während nach Abb. 28b die Strömung bei voller günstiger Beaufschlagung ohne seitliches Austreten der Strahlmenge dargestellt ist. Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß sich bei senkrechtem Kamin die kritische Konverterwindmenge auf etwa 82 % und damit über die höchste Konverterwindmenge bei schrägem Kamin steigern läßt.

### Zusammenfassung

Um die Anforderungen an moderne Industrieanlagen, insbesondere an neuzeitliche Industrieöfen zu erfüllen, sollen alle zur Verfügung stehenden Hilfsmittel herangezogen werden. Da die Strömungsvorgänge im Industrieofenbau eine nicht zu unterschätzende Rolle z. B. für den Wärmeübergang spielen und diese Vorgänge trotz sorgfältiger Überlegungen nicht

den Vorstellungen entsprechend ablaufen, werden Strömungsbeobachtungen in Modellversuchen bei Neuentwicklungen mit herangezogen. Die Übereinstimmung zwischen Modell- und Betriebsversuchen ist gegeben, wenn die Modelluntersuchungen unter Beachtung der Ähnlichkeitsbedingungen durchgeführt werden.

### Summary

In order to comply with all demands which come up to modern industrial plants, especially new industrial furnaces, it is necessary to make full use of all auxiliary means. Aerodynamics in the construction of industrial furnaces play a role which may not be underestimated — particularly for the heat transfer

and if they do not follow this pattern imagined despite careful considerations, for new constructions it proved useful to make use of model trials. If similarity conditions are considered carefully, correspondence of model trials and plant operation may be expected.

### Résumé

Tous les moyens secondaires existants doivent être mis en oeuvre pour satisfaire aux exigences de la construction des installations industrielles et principalement des fours industriels modernes. Etant donné que les processus d'écoulement jouent un rôle non négligeable par exemple pour le transfert de chaleur et que ces phénomènes n'évoluent pas selon les prévisions, malgré les études attentives dont ils ont fait l'objet,

on fait appel aux essais sur modèles pour observer les phénomènes d'écoulement lors de la construction de fours nouveaux. On réalise une bonne corrélation entre les essais sur modèles et les essais industriels, lorsque les essais sur modèles sont effectués en observant les conditions d'analogie avec les essais industriels.

DK 620.18 : 539.215.7 : 539.219.1 : 669.017

## Über die Kennzeichnung von Gefügen durch Angabe der Heterogenität oder der Homogenität<sup>\*)</sup>

Von K. Swoboda, Kapfenberg, R. Mitsche, Leoben und H. Malissa, Wien

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelfabrik Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft, Kapfenberg, aus dem Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanistischen Hochschule in Leoben und aus dem Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule in Wien.

*(Kennzeichnung heterogener Gefüge durch Zahlenangaben an Stelle von Gefügebildern; Vorschlag für ein praktisch brauchbares Verfahren (Konzentrationshomogenität); Darstellung der Anwendung am Beispiel von Stählen; Hinweis auf allgemeine Brauchbarkeit für heterogene Gefüge.)*

*(Characterization of heterogenous structures by numerical data instead of photomicrographs; suggestion of a practical method (homogeneity of concentration); description of the practical use of this method with various steel-types; suggestion for a general use for heterogeneous structures.)*

*(Représentation des structures hétérogènes par des chiffres au lieu d'images de structure; proposition d'un procédé utilisable dans la pratique (homogénéité de concentration); application à l'exemple des aciers; indications pour l'application généralisée aux structures hétérogènes.)*

Man kann jedes Gefüge, das sich aus Körnern und Korngrenzen zusammensetzt, durch Angabe der Heterogenität oder der Homogenität beschreiben (1). Für den speziellen Fall der Metalle sind bisher zwei Vorschläge bekanntgeworden, von denen einer die Heterogenität (2) und der andere die Homogenität (3) als Möglichkeit der Kennzeichnung von Gefügen diskutieren. Beiden Vorschlägen ist die Zielsetzung gemeinsam, letzten Endes einen Ersatz für das Gefügebild zu schaffen.

Dem älteren Vorschlag zufolge sollen 5 „Heterogenitätsgrade“ unterschieden werden, die in einem Korngrößenbereich zwischen  $10^{-8}$  und 1 cm auftreten können. Diese Heterogenitätsgrade werden mit Atom-, Gitter-, Submikro-, Mikro- und Makroheterogenität bezeichnet, um die zugehörigen Abmessungsbereiche anzudeuten. Der Vorschlag wäre an sich brauchbar, gibt aber eine für praktische Zwecke voraussichtlich zu grobe Unterteilung.

Der jüngere Vorschlag, gemäß welchem „Homogenitätsklassen“ Verwendung finden sollen, geht von Empfehlungen aus (4), die im Zusammenhang mit analytischen Untersuchungen an Aluminium-Proben erstellt wurden. Diesen Empfehlungen zufolge soll ein „Homogenitätsindex“ verwendet werden, unter welchem der negative Logarithmus des reziproken Wertes des Volumens (in  $\text{cm}^3$ ) des kleinsten Raumelementes zu verstehen ist, das an beliebiger Stelle entnommen, noch die gleiche chemische Zusammensetzung aufweist. Da aber der Logarithmus des reziproken Wertes des Volumens nur dann negativ ist, wenn Vielfache der Einheit (z. B. cm) als Länge oder Radius betrachtet werden, berücksichtigt diese Definition zwar den Umstand, daß das Volumen dieses kleinsten Raumelementes in technischen Werkstoffen immer relativ groß ist, kann aus diesem Grund aber

zur Kennzeichnung von Gefügen, deren durchschnittliche Korngrößen praktisch immer nur Bruchteile von 1 cm betragen, nicht herangezogen werden. Definiert man hingegen die „Homogenitätsklasse“, mit der ein und derselbe Gefügebestandteil mit gleicher chemischer Zusammensetzung und sonstiger vollständiger Homogenität am Aufbau des Gefüges beteiligt ist, als Logarithmus des reziproken Wertes des  $\text{cm}^3$ -Volumens der durchschnittlichen Korngröße dieses Gefügebestandteiles, fallen die aufgezeigten Schwierigkeiten praktisch weg. Bei dieser Kennzeichnung wird also der allgemein eingeführte und praktisch bewährte Begriff des „Kornes“ als Charakteristikum verwendet, wobei mit steigender Feinheit des Gefüges der Zahlenwert der Homogenitätsklasse ansteigt. Die praktischen Werte der Homogenitätsklassen liegen zwischen 0 und 24, wobei die Klasse 0 einem Korndurchmesser von 1 cm bzw. Kornvolumen von  $1 \text{ cm}^3$  entspricht, während der andere Extremwert, also die Klasse 24, bereits ein einzelnes Atom kennzeichnet.

Eine graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den mittleren Korndurchmessern bzw. den mittleren Kornvolumina mit den zugehörigen Homogenitätsklassen zeigt Abb. 1. Einem mittleren Korndurchmesser von z. B.  $10^{-4}$  cm oder dem zugehörigen Kornvolumen von  $10^{-12} \text{ cm}^3$  entspricht die Homogenitätsklasse 12. Im Bild sind außerdem die unteren Grenzen der Auflösung bei lichtmikroskopischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen angedeutet.

Im Sinne der Zielsetzung, wonach durch geeignete Kennzeichnungen von Gefügen das Gefügebild ersetzt werden soll, können gemäß dem erwähnten Vorschlag die Angaben über die Homogenitätsklasse der Gefügebestandteile noch durch Angaben über die Flächenprozentage ergänzt werden, mit denen die einzelnen Phasen am Gefügebau beteiligt sind. Für die Kombination der Angaben über die Menge und die Homo-

<sup>\*)</sup> Vortrag anlässlich des 12. Arlberg-Kolloquiums, St. Christoph am Arlberg, 18. bis 21. April 1966.

genitätsklasse wurde die Bezeichnung „Konzentrationshomogenität“ vorgeschlagen, die also für jede der am Gefügeaufbau beteiligten Phasen zahlenmäßig ermittelbar ist und durch jeweils zwei Zahlen angegeben werden kann.

Schließlich wurde auch darauf hingewiesen, daß in manchen Fällen die Angaben über die Konzentrationshomogenität durch Angaben über die „Homogenität der Lage“, d. h. durch Angaben über die Anordnung der Gefügebestandteile zueinander, ergänzt werden müßten, weil z. B. Anordnungen von Gefügebestandteilen in Zeilenform oder in Schachbrettform, die für die Werkstoffigenschaften sehr wesentlich sein können, zu den gleichen Zahlen bei der Ermittlung der Konzentrationshomogenität führen kann. Für diese zuletzt erwähnten Angaben stehen bisher werkstoffspezifische Kennzahlen nicht zur Verfügung. Eine Möglichkeit der Erarbeitung solcher Kennzahlen wird im folgenden noch aufgezeigt werden.

Für Gefügebeschreibungen mit Hilfe der Homogenität stehen demnach drei Möglichkeiten zur Verfügung, die in Anpassung an die Gefügeart zweckentsprechend gewählt werden können:

1. Ermittlung der Homogenitätsklasse.
2. Ermittlung der Konzentrationshomogenität (Menge und Homogenitätsklasse).
3. Ermittlung der Konzentrationshomogenität und der Homogenität der Lage.

Im Einzelfall wird jeweils zu entscheiden sein, ob es ausreichend ist, eine der aufgezeigten Möglichkeiten

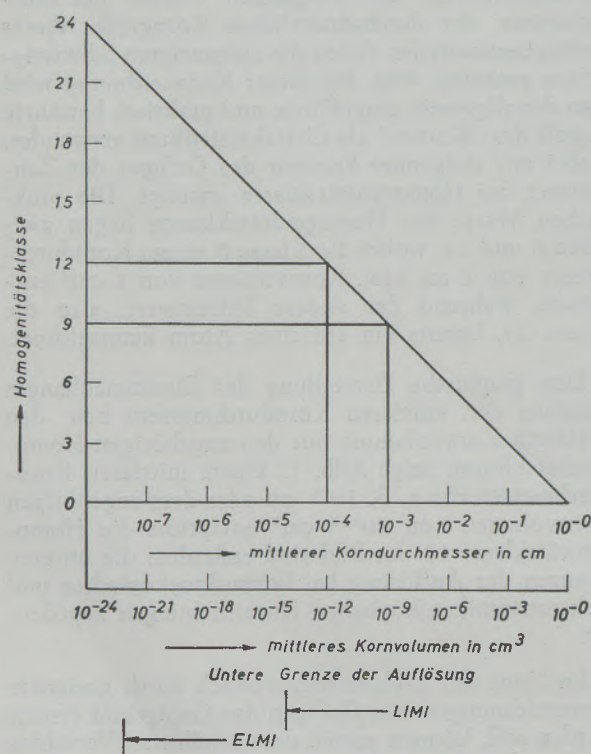


Abb. 1

Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Homogenitätsklasse und dem mittleren Korndurchmesser (mittlerem Kornvolumen)

nur für Ermittlungen an einem Gefügebestandteil oder für mehrere Gefügebestandteile heranzuziehen.

Bei Stählen, deren Gefüge zum Beispiel ferritisch-perlitisch, austenitisch-ferritisch oder martensitisch-karbidisch sein kann, können allein durch Angaben über die Konzentrationshomogenität eines dieser Gefügebestandteile bereits wertvolle und anschauliche Hinweise gewonnen werden. Erwähnt sei z. B. die Ermittlung der Konzentrationshomogenität der Karbide in weichgeglühten, übereutektoidischen Werkzeugstählen oder in gehärteten Schnellarbeitsstählen, bei denen die Karbidmenge und die Karbidkorngröße von wesentlichem Einfluß auf das Werkstoffverhalten sein kann. In solchen Fällen wird bei Vergleichen einer größeren Anzahl von Schmelzen untereinander der Vergleich von Zahlen sicherlich einfacher als der Vergleich von Gefügebildern sein. Dies gilt sinngemäß für alle heterogenen Gefüge, so auch für feuerfeste Materialien und andere Stoffe.

Es soll daher über einige Möglichkeiten zur Ermittlung der Konzentrationshomogenität und über die an 4 verschiedenen Stählen erhaltenen Ergebnisse solcher Ermittlungen berichtet werden.

Die Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe ist aus der Tabelle 1 zu entnehmen. Untersucht wurden ein unlegierter Baustahl, ein hitzebeständiger Chrom-Stahl, ein Schnellarbeitsstahl und ein unlegierter Werkzeugstahl.

Die Angaben über das verwendete Probenmaterial und über den Wärmebehandlungs- und Gefügestand sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Das Gefüge der untersuchten Proben aus den Stählen 1 bis 4 im Querschliff zeigt Abb. 2 bei 500-facher Vergrößerung in der Reihenfolge der Tabellen von oben nach unten.

Es sollen die Konzentrationshomogenität des Perlits im normalisierten Baustahl (1), des Ferrits im abgelöschten, hitzebeständigen Chrom-Stahl (2), des Karbids im gehärteten Schnellarbeitsstahl (3) und im ge- glühten Werkzeugstahl (4) nach unseren Vorschlägen gekennzeichnet werden.

Der Flächenanteil des Perlits (Stahl 1) wurde optisch ermittelt und beträgt 35 %. Ferner wurde auf optischem Wege die Anzahl der Perlitkörner in mehreren  $10.000 \mu\text{m}^2$  ( $0,01 \text{ mm}^2$ ) großen Flächen bestimmt. Sie beträgt im Mittel 35 bei einer Abweichung von  $\pm 3 \%$ . Da der Gesamtflächenanteil des Perlits in einer  $10.000 \mu\text{m}^2$  großen Fläche  $3500 \mu\text{m}^2$  ist, ergibt sich eine mittlere Kornschnittfläche von  $100 \mu\text{m}^2$ . Nimmt man zur Vereinfachung an, daß die Kornschnittflächen Quadrate sind, würde die Seitenlänge dieser Quadrate  $10 \mu\text{m}$  oder  $10^{-3} \text{ cm}$  betragen. Dementsprechend wäre das mittlere Kornvolumen bei würfelförmiger Kornform  $10^{-9} \text{ cm}^3$  und der Logarithmus des reziproken Wertes desselben 9.

Die Konzentrationshomogenität des Perlits im Stahl 1 kann somit durch die Homogenitätsklasse 9 und durch den Anteil der Kornschnittfläche von 35 Flächenprozenten angegeben werden, durch welchen eine praktisch ausreichende Vorstellung von der vorhandenen Perlitmenge vermittelt wird.

Nimmt man an, daß die Kornschnittflächen kugelförmig und dementsprechend die Körner kugelförmig sind, ergibt sich ein mittleres Kornvolumen von

Tabelle 1  
Zusammensetzung der Versuchswerkstoffe

Stahl Nr.	Bezeichnung	Zusammensetzung								
		C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %	W %	V %	N <sub>2</sub> %
1	~ Ck 22	0,28	0,26	0,54	—	—	—	—	—	—
2	X 20 Cr Ni Si 25 4	0,20	0,96	0,88	24,73	4,10	—	—	—	0,19
3	S 6—5—2	0,86	0,27	0,30	4,35	—	4,90	6,54	1,90	—
4	C 110 W 1	1,07	0,21	0,19	—	—	—	—	—	—

$1,4 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>. Die Homogenitätsklasse könnte in diesem Falle mit 8 bis 9, praktisch wieder ~ 9, angegeben werden.

Berechnungen der Dezimalstellen der Homogenitätsklassen werden nur dann angebracht sein, wenn es sich um den Vergleich von einander sehr ähnlichen Gefügen handelt, z. B. um den Vergleich von Glühgefügen von verschiedenen Schmelzen der gleichen Stahlsorte. Im allgemeinen muß aber damit gerechnet werden, daß die Fehler bei der Ermittlung der Homogenitätsklasse wegen der ungleichmäßigen Gefügeausbildungen so groß sind, daß dezimale Unterteilungen wenig zweckmäßig wären. Man wird daher Angaben wie „Homogenitätsklasse 8—9“ oder „11—12“ als ausreichende Kennzeichnungen ansehen können.

Für die Anforderungen der Praxis können sinnvoll für derartige Auswertungen bzw. Beschreibungen selbstverständlich nur solche Gefüge herangezogen werden, die statistisch zur Charakterisierung des Werkstoffes auch tatsächlich geeignet sind. Diese Forderung besteht jedoch in grundsätzlich gleicher Weise auch bei der Durchführung jeder Volumenanalyse, also bei der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des entnommenen Probenvolumens.

Für die Bestimmung des Flächenanteiles des Ferrits im abgelöschten, hitzebeständigen Chrom-Stahl sowie für die Bestimmung der Flächenanteile der Karbide im gehärteten Schnellarbeitsstahl und im geglühten Werkzeugstahl wurde ein Zusatzgerät zur Elektronenstrahl-Mikrosonde, der „Phasenintegrator“ (5), heran-

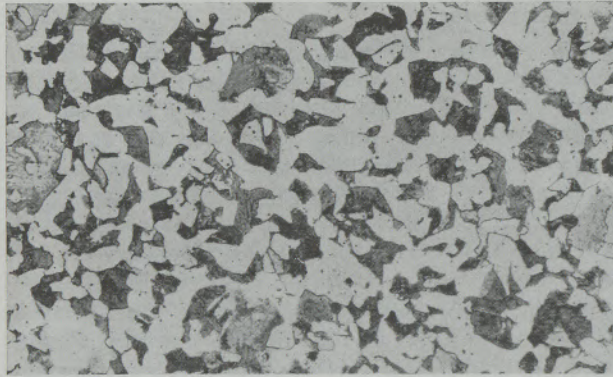
gezogen. Dieses Gerät, dessen Zweck vor allem die zahlenmäßige Erfassung der Anteile einzelner Phasen ist, kann alle Signale der Mikrosonde verwenden, die kennzeichnende Meßwerte für die verschiedenen Phasen sind. Das Wesentliche der Arbeitsweise des Gerätes besteht darin, daß während der Zeit, in der sich der Elektronenstrahl bei der Flächenanalyse auf der zu messenden Phase befindet, Impulse konstanter Frequenz gezählt werden, wodurch es möglich ist, aus dem Verhältnis dieser Zeit zur Gesamtanalysendauer den Flächenanteil der zu bestimmenden Phase zu errechnen.

Für die Ermittlung des Flächenanteiles der Karbide im geglühten Werkzeugstahl (Stahl 4) wurde als Signal der Mikrosonde für den Phasenintegrator der absorbierte Elektronenstrom herangezogen. Beim Auftreffen des sondierenden Elektronenstrahles auf die Probe wird ein Teil der Elektronen von dieser absorbiert, ein anderer, meist kleinerer Teil tritt aus der Probenoberfläche wieder aus und wird rückgestreut. Das Verhältnis der absorbierten zu den rückgestreuten Elektronen ist von der mittleren Ordnungszahl der Elemente im Auftreffpunkt des Elektronenstrahles auf die Probe abhängig. Je kleiner die mittlere Ordnungszahl ist, um so mehr Elektronen werden absorbiert. Wird nun die Probenoberfläche mit dem Elektronenstrahl bei der Flächenanalyse abgetastet und die Intensität der absorbierten Elektronen mit einem hochempfindlichen Ampèremeter gemessen, kann der Meßwert zur Steuerung des Phasenintegrators, der mit einem Diskriminatorkreis ausgestattet ist, derart be-

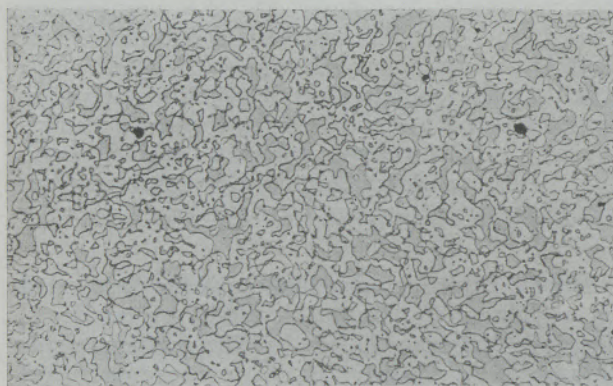
Tabelle 2  
Probenmaterial und dessen Gefüge und Wärmebehandlungszustand

Stahl Nr.	Probenmaterial	Wärmebehandlungszustand	Gefüge
1	Stabstahl $\phi$ 16 mm aus 1000 kg — Vierkantblock	normalisiert	ferritisch-perlitisch
2	Stabstahl $\phi$ 19 mm aus 250 kg — Rundblock	abgelöscht	austenitisch-ferritisch
3	Stabstahl $\phi$ 15 mm aus 620 kg — Vierkantblock	gehärtet	martensitisch-karbidisch
4	Stabstahl $\phi$ 15 mm aus 620 kg — Vierkantblock	geglüht	ferritisch-karbidisch

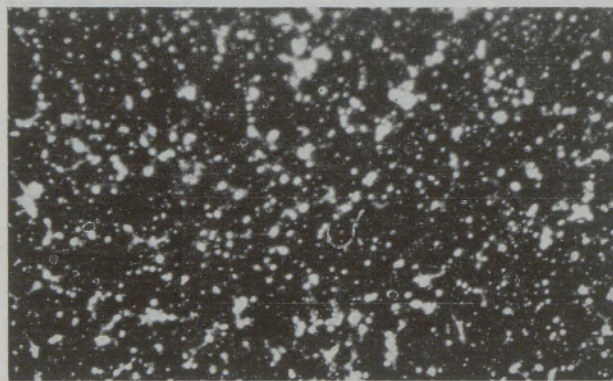
nützt werden, daß nur dann eine Impulszählung erfolgt, wenn sich der Elektronenstrahl auf der Karbidphase befindet.



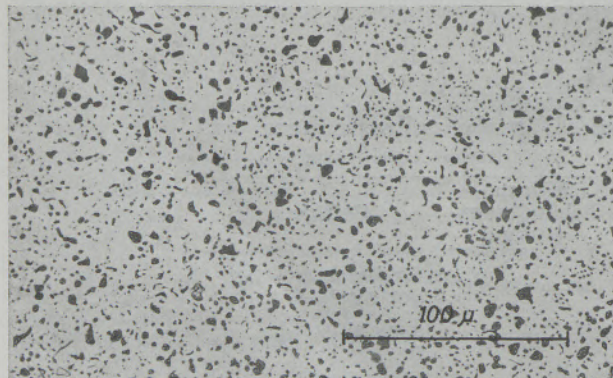
6



8



10



11

V = 500 x

Abb. 2

Gefüge und Homogenitätsklasse der Stähle 1 bis 4 in der Reihenfolge der Tabellen von oben nach unten

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde der Anteil der Kornschnittfläche der Karbide im geglähten Werkzeugstahl zu 20% bestimmt. Die Ermittlung der Kornzahl erfolgte wieder auf optischem Wege und ergab je 0,01 mm<sup>2</sup> einen Wert von 560 ± 12.

Zur Steuerung des Phasenintegrators können auch die Signale der Röntgenmeßplätze Verwendung finden. Die Benützung dieser Möglichkeit ist dann vorteilhaft, wenn in einer Phase ein Legierungselement vorhanden ist, das sich in den übrigen Phasen nicht befindet, oder wenn sich der Anteil eines Legierungselementes in der zu untersuchenden Phase stark von jenem in den übrigen Phasen unterscheidet. Auch in diesem Falle kann mit Hilfe des Diskriminatorkreises erreicht werden, daß es nur dann zu einer Impulszählung kommt, wenn sich der Elektronenstrahl auf der Phase mit dem vergleichsweise hohen oder niedrigen Anteil des zur Unterscheidung geeigneten Legierungselementes befindet. Das Röntgenspektrometer wird bei solchen Messungen auf eine charakteristische Linie dieses Elementes eingestellt.

Im Schnellarbeitsstahl ist der Anteil an Molybdän und Wolfram in den Karbiden erheblich höher als in der Grundmasse, wenn man von Sonderkarbiden, wie von Vanadinkarbiden, absieht, die im Falle des untersuchten Stahles (Stahl 3) nur in sehr geringer Anzahl festgestellt werden konnten. Für die Bestimmung des Anteiles der Kornschnittfläche der Karbide wurden daher die Konzentrationsunterschiede des Molybdäns und Wolframs benützt, wobei das Spektrometer zuerst auf die MoL $\alpha$ -Linie und anschließend auf die WL $\alpha$ -Linie eingestellt wurde. Bei beiden Untersuchungen ergab sich ein Flächenanteil der Karbide von 15%.

In ähnlicher Weise wurde die Bestimmung des Flächenanteiles des Ferrits im austenitisch-ferritischen Gefüge des hitzebeständigen Chromstahls (Stahl 2) durchgeführt. Für diese Untersuchung wurde der Unterschied des Nickelgehaltes zwischen Ferrit und Austenit ausgenützt und das Spektrometer auf die NiK $\alpha$ -Linie eingestellt. Der in dieser Weise ermittelte Anteil der Kornschnittfläche des Ferrits beträgt 45%.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Neben den untersuchten Stählen sind die Gefügebestandteile angeführt, deren Konzentrationshomogenität bestimmt wurde. Die Ermittlung der Kornzahlen erfolgte in allen Fällen auf optischem Wege. Die Tabelle enthält ferner die aus dem Flächenanteil der Gefügebestandteile und aus der Kornzahl derselben errechneten mittleren Korndurchmesser unter den vereinfachenden Annahmen, daß es sich um quadratische bzw. um kreisförmige Kornschnittflächen handelt, sowie die hieraus errechneten mittleren Kornvolumina für würfelförmiges oder kugelförmiges Korn. Der Logarithmus der reziproken Werte der mittleren Kornvolumina ist die Homogenitätsklasse, mit der die untersuchten Gefügebestandteile am Werkstoffaufbau beteiligt sind.

Der Phasenintegrator kann aber auch dazu benützt werden, um die durchschnittliche Korngröße unmittelbar zu bestimmen, wenn zusätzlich ein Zählwerk verwendet wird, das bei der Flächenanalyse jedes

Tabelle 3  
Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse

Stahl Nr.	Gefügebestandteil	Kornzahl je 0,01 mm <sup>2</sup>	Mittlerer Korndurchmesser cm	Mittleres Kornvolumen cm <sup>3</sup>	Konzentrationshomogenität		Bestimmung des Flächenanteils
					Flächenanteil	Homogenitätsklasse	
1 ~ Ck 22	Perlit	35 ± 3	$10^{-3}$ 1,13 · 10 <sup>-3</sup>	$10^{-9}$ 1,4 · 10 <sup>-9</sup>	35 %	9 8 — 9	Optisch Direkt
2 X 20 Cr Ni Si 25 4	Ferrit	123 ± 3	0,6 · 10 <sup>-3</sup> 0,68 · 10 <sup>-3</sup>	2,2 · 10 <sup>-10</sup> 3,2 · 10 <sup>-10</sup>	45 %	9 — 10 9 — 10	Phasenintegrator NiK $\alpha$
3 S 6—5—2	Karbid	280 ± 13	2,3 · 10 <sup>-4</sup> 2,5 · 10 <sup>-4</sup>	1,1 · 10 <sup>-11</sup> 1,6 · 10 <sup>-11</sup>	15 %	10 — 11 10 — 11	Phasenintegrator MoL $\alpha$ und WL $\alpha$
4 C 110 W 1	Karbid	560 ± 12	1,9 · 10 <sup>-4</sup> 2,1 · 10 <sup>-4</sup>	0,7 · 10 <sup>-11</sup> 0,9 · 10 <sup>-11</sup>	20 %	11 — 12 11 — 12	Phasenintegrator absorbierter Elektronenstrom

Obere Werte der Spalten 4 und 5: quadratische Kornfläche bzw. Würfelnorm

Untere Werte der Spalten 4 und 5: kreisförmige Kornfläche bzw. Kugelnorm

Eintreten des Elektronenstrahles der Mikrosonde in die zu untersuchende Phase registriert.

Diese Möglichkeit sei durch die Beschreibung einer Analyse an der Probe aus dem Stahl 2 mit dem austenitisch-ferritischen Gefüge ebenfalls aufgezeigt. Zunächst wurde mit der Mikrosonde durch Punktanalyse festgestellt, daß der Nickel-Gehalt im Ferrit 3,2 % und im Austenit 4,3 % beträgt. Der Diskriminatorkreis des Phasenintegrators wurde daher auf einen oberen Schwellwert entsprechend einem Nickel-Gehalt von 3,7 % eingestellt. Durch Einstellung des Röntgenspektrometers der Mikrosonde auf die NiK $\alpha$ -Linie konnten daher beim Abtasten des Analysegebietes nur dann Impulse konstanter Frequenz gezählt werden, wenn sich der Elektronenstrahl auf einer Phase mit einem Nickel-Gehalt von unter 3,7 %, somit also auf dem Ferrit befand. Die Größe des Analysegebietes betrug 100x100  $\mu\text{m}^2$ , welches in 600 Sekunden mit 25 Linien und mit gleichbleibender Geschwindigkeit abgetastet wurde. Die Gesamtlänge der abgetasteten Strecke betrug demnach  $25 \times 100 = 2500 \mu\text{m}$ . Wenn die untersuchte Probe ausschließlich aus Ferrit bestanden hätte, wären bei einer Impulszahl von 50 je Sekunde 30.000 Impulse registriert worden. Da jedoch nur 14.423 Impulse gezählt wurden, errechnet sich ein Ferritanteil von 45,8 Flächenprozent und eine Gesamtschnitlänge im Ferritgebiet von 1145  $\mu\text{m}$ . Diese Anzahl der Eintritte des Elektronenstrahles in Ferritgebiete wurde mit einem Zählwerk registriert und betrug bei dieser Analyse 226, so daß sich eine durchschnittliche Ferrit-Korngröße von  $\frac{1145}{226} = 5,1 \mu\text{m}$  oder von  $0,51 \times 10^{-3} \text{ cm}$  ergab.

Im Vergleich zu den Angaben in der Tabelle 3 für den Stahl 2, wonach der an einer anderen Stelle der Probe ermittelte Flächenanteil 45,0 % betrug, aus dem mit Hilfe der optisch ermittelten Kornzahl unter der Voraussetzung einer quadratischen Kornschnitt-

fläche eine Seitenlänge von  $0,6 \times 10^{-3} \text{ cm}$  errechnet wurde, ergibt sich eine für die Ermittlung der Homogenitätsklasse jedenfalls ausreichende Übereinstimmung. Nimmt man eine würfelförmige Kornform an, würde das mittlere Kornvolumen im vorliegenden Fall  $1,33 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$  betragen, woraus sich wieder eine Homogenitätsklasse von 9—10 ergibt.

Selbstverständlich kann z. B. zum Zweck einer Kontrolle auf die beschriebene Weise auch die mittlere Korngröße des Austenits bestimmt werden. Auch diese Bestimmung wurde durchgeführt. Der Diskriminatorkreis des Phasenintegrators wurde zu diesem Zweck auf einen unteren Schwellwert entsprechend einem Nickel-Gehalt von 3,7 % eingestellt, so daß also nur Austenit mit dem darüber liegenden Nickel-Gehalt von 4,3 % angezeigt werden konnte. Der Anteil des Austenits betrug 54,2 Flächenprozent und die Gesamtschnitlänge der austenitischen Gefügebestandteile 1355  $\mu\text{m}$ . Vom Zählwerk wurden 240 Eintritte in austenitische Gefügebestandteile registriert, so daß also die durchschnittliche Austenitkorngröße  $\frac{1355}{240} = 5,6 \mu\text{m}$  beträgt. Die Bestimmung der Homogenitätsklasse des Austenits ergibt daher ebenfalls 9—10.

Die vorgeschlagene Einteilung in Homogenitätsklassen erlaubt aber auch bei rein visueller Betrachtung der Gefügebilder bei üblicher, etwa 500-facher Vergrößerung eine gute Klassifizierung. Ordnet man die Gefügebilder der untersuchten Stähle in der Reihenfolge der ermittelten Homogenitätsklassen für die in der Tabelle 3 in übersichtlicher Form angegebenen Gefügebestandteile an (Abb. 2), wird ein sehr guter Eindruck vom Zu- oder Abnehmen der Feinheit des Gefüges mit dem Zu- oder Abnehmen der Homogenitätsklasse vermittelt.

Bei einiger Übung wird man bei derartigen Gefügen auch ohne Gefügebilder bei Angabe der



Homogenitätsklasse eines wesentlichen Gefügebestandteiles, besonders bei zusätzlicher Angabe der Menge (Flächenprozent) desselben in der Lage sein, eine sehr konkrete Vorstellung vom Aussehen des Gefüges zu bekommen.

Selbstverständlich können solche Ermittlungen auch mit Hilfe anderer Geräte und anderer Verfahren durchgeführt werden. Besonders erwähnt sei die Möglichkeit der Verwendung des Fernsehmikroskops (6), (7), mit dem quantitative Gefügeauswertungen auf Grund von Helligkeitsunterschieden zwischen den einzelnen Gefügebestandteilen, die in üblicher Weise mit Hilfe von Ätzverfahren erhalten werden, in rascher und einfacher Weise durchgeführt werden können.

Der Phasenintegrator kann für quantitative Gefügeauswertungen zusätzlich mit einem Gruppendiskriminator (5) ausgerüstet werden. Da am Ausgang des Schaltkreises des Phasenintegrators Impulsgruppen auftreten, deren Impulszahlen den Schnittlängen des zu untersuchenden Gefügebestandteiles proportional sind, können diese Impulszahlen mit Hilfe des nachgeschalteten Gruppendiskriminators nach Impulsgruppen in zugehörige Speicherzählwerke eingeordnet werden. Dieser Vorgang ist in verschiedenen Richtungen des Schliffes durchführbar. Durch Abfragen der Zählwerke nach der Analyse erhält man Histogramme über die Häufigkeit der Schnittlängen des untersuchten Gefügebestandteiles. Ähnliche Ergebnisse können auch mit Hilfe des Fernsehmikroskops erhalten werden.

Diese Möglichkeiten sind hier deshalb von Interesse, weil sie aller Voraussicht nach für die Erarbeitung von Kennzahlen herangezogen werden können, welche eine Vorstellung über die stereometrischen Verhältnisse der Gefügebestandteile (Homogenität der Lage), also Texturen im allgemeinsten Sinn, zu vermitteln vermögen. Die erhaltenen Histogramme können durch Angaben über die maximale Häufigkeit der Kornschnittlängen und über die Halbwertsbreite der Kurven für die Häufigkeitsverteilung, somit also schon durch Angaben von jeweils 3 Zahlen, ausreichend beschrieben werden. Diese Verteilungskurven in mehreren, z. B. in drei Richtungen, lassen jede Textur für praktische Zwecke ausreichend genau ablesen.

Zu ähnlich anschaulichen Kennzeichnungen von Gefügen wie bei der Ermittlung der Homogenitätsklassen wird man durch die Histogramme nicht so leicht kommen, weil bei Untersuchungen in z. B. drei Richtungen, die für objektive Aussagen wahrscheinlich notwendig sein werden, das Vorstellungsvermögen bereits durch 9 Zahlen in Anspruch genommen wird. Es ist aber möglich, durch eine zweckmäßige Darstellung der Aussagen der Histogramme zu relativ einfachen und übersichtlichen Angaben zu kommen. Einzelheiten hierüber sind noch Gegenstand von Untersuchungen, so daß über diese Möglichkeiten erst zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden kann.

### Zusammenfassung

Die grundsätzlichen Möglichkeiten, heterogene Gefüge durch Zahlenangaben an Stelle von Gefügebildern zu beschreiben, werden erörtert.

Für praktische Zwecke sinnvoll und in den meisten Fällen ausreichend ist die Einführung des Begriffes „Konzentrationshomogenität“. Diese gibt in einfachster Weise über Größe und Menge von Gefügebestandteilen zahlenmäßig Aufschluß. Beide Werte können auch mit automatischen Verfahren, z. B. mit dem Phasenintegrator, dem Fernsehmikroskop oder mit

ähnlichen Einrichtungen ermittelt werden, wodurch das Gewinnen von Unterlagen für eine repräsentative Aussage wesentlich erleichtert wird. Angaben über die Konzentrationshomogenität sind auch einer größeren Zahl von Gefügebildern in der Regel überlegen.

Die Anwendung der vorgeschlagenen Methode wird an Hand von vier verschiedenen Stählen gezeigt und darauf hingewiesen, daß sie für jedes heterogene Gefüge, also nicht nur für metallische, sondern auch für keramische oder andere Stoffe, anwendbar ist.

### Summary

The basic methods for describing heterogeneous structures by means of numerical data instead of photomicrographs are discussed.

For practical purposes, useful and sufficient for most cases, is the introduction of the term „homogeneity of concentration“, which gives information on sizes and numbers of structural components with numerical data in a simple way. Both values can be determined with automatic methods, e. g. phase-integrator, TV-microscope, or similar devices. These

methods supply data which make it much easier to obtain a representative answer. Data on homogeneity of concentration generally are superior even to a large number of photomicrographs.

The practical application of the method suggested is demonstrated by means of four different types of steel. It is also pointed out, that this method may be applied to any heterogeneous system, not only those of metallic nature, but also to ceramics or other materials.

### Résumé

On indique dans le présent travail les possibilités qui existent en principe pour exprimer l'hétérogénéité des structures par des chiffres au lieu d'images de structure.

Pour la pratique il est commode et parfois suffisant de se servir de la notion d'„homogénéité de concentration“. Celle-ci renseigne d'une manière simple sur les dimensions et la teneur des constituants de structure. Ces deux caractéristiques peuvent également être déterminées par des procédés automatiques, comme par exemple l'intégrateur de phases, le

microscope au television ou au moyen de dispositifs analogues, ce qui facilite considérablement la recherche de données pour obtenir des résultats représentatifs. Les données sur l'homogénéité de concentration sont en règle générale supérieures aussi à un grand nombre d'images de structure.

L'application de la méthode proposée est décrite à l'aide de quatre aciers différents et il est précisé qu'elle est utilisable pour toute structure hétérogène, non seulement métallique, mais aussi céramique ou appartenant à d'autres matières.

### Literaturverzeichnis

1. Mitsche, R., Radex-Rundschau 1965, H. 3, S. 538/541.
2. Mitsche, R., Radex-Rundschau 1953, H 4/5, S. 229/233.
3. Malissa, H., und K. Swoboda, Radex-Rundschau 1963, H. 3, S. 494/98.
4. Pavelka, F., und R. Pieruccini, Mikrochim. Acta 1956, S. 535/550.
5. Dörfler, G. und E. Plöckinger, Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965), S. 649/653.
6. Belk, J. A., "Inclusion Counting methods: the flying spot microscope". In: Clean steel, London 1963 (Spec. Rep. Iron Steel Inst. No. 77), S. 25/29.
7. Fischmeister, H. F., Prakt. Metallographie 2 (1965), H. 6, S. 251/63.

DK 628.511./512 : 613.155.3(436.14) : 542.27.08

## Über einige Messungen der Konzentrationen fester und gasförmiger Luftverunreinigungen im Raum von Wien<sup>\*)</sup>

Von R. Baumann, E. Kadan, J. A. Schedling und G. Wagner, Wien

*(Es wird über Resultate von Messungen der Luftverunreinigung im Raum von Wien berichtet; gemessen wurde durch zwei Jahre die Staubkonzentration an einem, die Bleikonzentration an verschiedenen Orten in etwa 50 Stichprobenmessungen; ferner wurde in Stichprobenmessungen die Konzentration von Schwefeldioxid und die Konzentration der nitrosen Gase ermittelt; über Sonderuntersuchungen wie Kohlenstoffgehalt, Staubkonzentrationsabnahme mit wachsendem Abstand von der Verkehrsfläche usw. wird berichtet.)*

*(The results of measurements of air pollution in the Vienna area are reported; during a period of two years the concentration of dust was measured at one point, the concentration of lead was measured at various point with approximately 50 random samples; also, random samples were taken for the determination of the concentration of sulfur-dioxide and nitrous fumes; special investigations on the carbon contents, on the decrease of the dust concentration with increasing distance from the traffic lanes, etc., are reported.)*

*(Présentation des résultats de mesure de la pollution atmosphérique dans la région de Vienne; mesures effectuées pendant deux ans en un endroit pour la concentration des poussières et en plusieurs endroits pour la concentration de plomb sur environ 50 prélèvements; détermination sur des prélèvements effectués au hasard, de la concentration de l'anhydride sulfureux et des gaz nitreux; données sur les essais spéciaux tels que teneur en carbone, abaissement de la concentration de poussières avec l'accroissement de la distance jusqu'aux voies de communication, etc.)*

### Einleitung

Industrie, Verkehrsmittel, Kleingewerbebetriebe und Haushalte tragen zu der gelegentlich erheblichen Verunreinigung der Atmosphäre durch Staub, Rauch, Öltröpfchen, Gase und Dämpfe bei. Der jeweilige Anteil der erwähnten Emittenten an diesen zivilisatorisch bedingten Luftverunreinigungen ist örtlich und zeitlich verschieden groß.

Die festen, flüssigen und gasförmigen Emissionen aus Verunreinigungsquellen unterliegen in der freien Atmosphäre Ausbreitungsvorgängen, die von meteorologischen und anderen Faktoren abhängen. An einer bestimmten Stelle der — Biosphäre genannten — bodennahen Luftschicht finden sich in einem gegebenen Zeitpunkt Luftverunreinigungen, die von verschiedenen Emittenten herrühren. Man nennt die an einem bestimmten Ort auftretenden Luftverunreinigungen in ihrer Gesamtheit Immissionen.

Je nach ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit sowie den herrschenden allgemeinen atmosphärischen Bedingungen können Immissionen lediglich zu Belästigungen Anlaß geben, oder aber zu Schädigungen von Mensch, Tier und Pflanze oder technischen Objekten führen. Solche Schäden können z. B. durch das Einatmen, durch Reizwirkungen auf die Haut, chemische Angriffe auf die Pflanzenoberfläche oder die Oberfläche technischer Objekte bzw. durch das Schlucken von verseuchtem Futter durch die Tiere entstehen. Aber auch indirekte Folgen, wie die Verminderung der Sonnenlichteinstrahlung, sind zu erwähnen.

Um die an einem Beobachtungsort herrschende Immissionssituation beurteilen zu können, müssen die

dort vorkommenden Luftverunreinigungen gemessen und analysiert werden. Im allgemeinen wird es wegen der zeitlichen Variabilität der Immissionen erforderlich sein, Meßreihen über längere Zeit hinweg auszuführen, womöglich unter Erfassung der beiden charakteristischen Zeiträume eines Jahres, der Heizperiode und der heizungsfreien Monate. Zur Gewinnung erster Informationen über die in einem ausgedehnten Gebiete — wie etwa dem Stadtbereich von Wien — herrschende Situation, wird man zunächst Stichprobenmessungen an verschiedenen Punkten des Gebietes vornehmen, um an Hand ihrer Resultate die für längere Meßreihen interessanten Meßorte auszuwählen.

Über die Ergebnisse einer etwa zweijährigen Meßreihe und einiger stichprobenartiger Immissionsmessungen im Raum von Wien soll nun im folgenden berichtet werden. Vorausgeschickt sei, daß die zu den Messungen benützten Methoden so ausgewählt wurden, daß als Resultate Konzentrationswerte erhalten werden, also z. B. Angaben über den Staub — Blei — SO<sub>2</sub> — usw. Gehalt pro Volumeinheit Luft. Die Verfasser folgten hier teilweise den in jüngster Zeit formulierten Empfehlungen des Komitees für wissenschaftliche Forschung der OECD (1).

### Messung der Staubkonzentration:

Zur Messung der Staubkonzentration wurde ein Filtergerät eigener Entwicklung (2) verwendet, dessen schematischen Aufbau Abb. 1 zeigt. Es besteht aus einer Vorrichtung zur Einspannung eines hochwertigen Filtermediums, in unserem Fall das DELBAG-99/97-MICROSORBAN — 4/200 plan Filter, an dessen Oberfläche und in dessem Inneren die Staubabscheidung stattfindet. Die Einspannungsvorrichtung geht in ein längeres Rohr über, das eine Normblende nach DIN 1952 (3) enthält. Nach erfolgter Eichung kann

<sup>\*)</sup> Von den Prof. Dr. J. A. Schedling und Dr. G. Wagner, Herrn Univ.-Prof. DDr. H. Hayek, Vorstand des Anatomischen Institutes der Universität Wien, anlässlich seines 65. Geburtstages gewidmet.

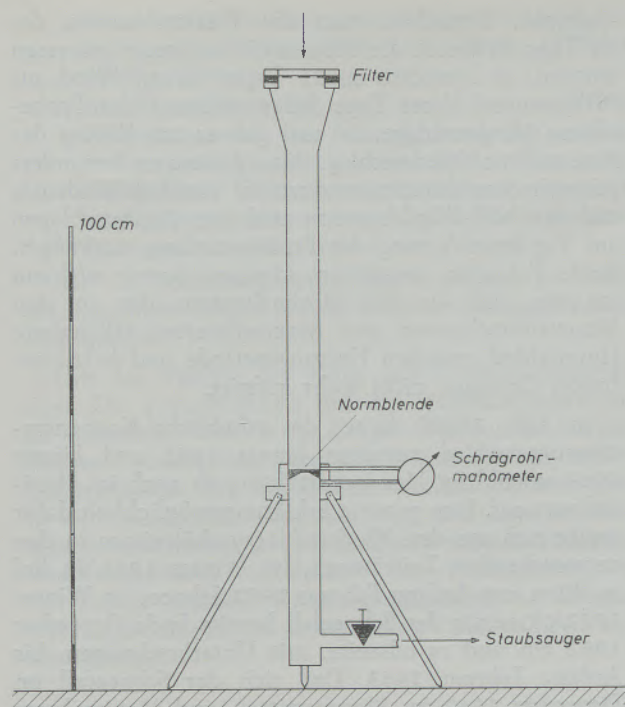


Abb. 1

Schematischer Aufbau des Staubsammelgerätes

mit Hilfe der Normblende die von einem leistungsfähigen Staubsauger (Nilfisk, Type G 70) durch die Anordnung pro Zeiteinheit durchgesaugte Luftmenge direkt an einem entsprechend kalibrierten Schrägrohrmanometer abgelesen werden. Da sich der Widerstand des Filters mit zunehmender abgeschiedener Staubmenge erhöht, muß — um gleichartige Ansaugbedingungen während der Probesammlung aufrecht zu erhalten — für die Konstanzhaltung des Luftdurchsatzes während der Probenahmezeit gesondert gesorgt werden. Die Luftdurchsatzkonstanz kann z. B. durch schrittweises Schließen eines in der Ansaugleitung des Staubsaugers liegenden Nebenschlusses oder durch stufenweise Steigerung seiner Betriebsspannung erreicht werden. Der letztgenannte Vorgang kann relativ einfach automatisiert werden, so daß die Betreuung des Sammelgerätes während der Probesammelzeit auf ein Minimum reduziert wird.

Für die Staubabscheidung steht bei diesem Gerät eine kreisförmige Filterfläche von 100 mm Durchmesser zur Verfügung (der Gesamtdurchmesser des Filters beträgt 110 mm). Das Filter besteht aus einem hydrophoben Kunststoffmaterial aus besonders feinen Fäden, deren Durchmesser zwischen 0,6 und 0,8  $\mu\text{m}$  liegt. Sein Abscheidungsvermögen beträgt nach Winkel (4) für frisch gebrochenen Quarzsand (81 % kleiner als 2  $\mu\text{m}$ , 17,2 % zwischen 2 und 5  $\mu\text{m}$ , 1,3 % größer als 5  $\mu\text{m}$ ) 99,8 %. Von einem radioaktiven Aerosol mit einer Teilchengröße kleiner als 0,3  $\mu\text{m}$  wird bei Anströmgeschwindigkeiten von einigen cm/sec nach dem gleichen Autor noch 99,9 % zurückgehalten. Bei höheren Anströmgeschwindigkeiten ist mit einem etwas geringeren Abscheidungsgrad zu rechnen. Bei unseren Messungen lagen die An-

strömgeschwindigkeiten in der Größenordnung von etwa 80 cm/sec, was einem Durchsatz von rund 0,37  $\text{Nm}^3/\text{min}$  entspricht. Die mechanische Festigkeit des Filtermaterials ist relativ gering. Von der Firma wird es bereits mit einer gitterartigen, sehr dünnen Kunststoffunterlage (Stützgitter) geliefert, deren Gewicht sich allerdings ziemlich stark mit der Luftfeuchtigkeit ändert. Bei dem großen Filterdurchmesser von 100 mm ist es zusätzlich erforderlich, das Filter durch eine Drahtnetzunterlage, Lochplatte oder ähnliches mechanisch zu stützen.

Im Prinzip ist die Bestimmung der Staubkonzentration sehr einfach. Das jeweils zur Verwendung kommende Filter wird vor und nach der Probesammlung gewogen und aus der Gewichts Differenz und der bekannten durchgesaugten Luftmenge wird die mittlere Staubkonzentration während der Sammelperiode errechnet.

Praktisch ergeben sich jedoch aus der Abhängigkeit des Stützgittergewichtes von der Luftfeuchtigkeit und aus dem Einfluß von Druck und Temperatur der Luft im Raum vor der Normblende auf die Luftmengen-

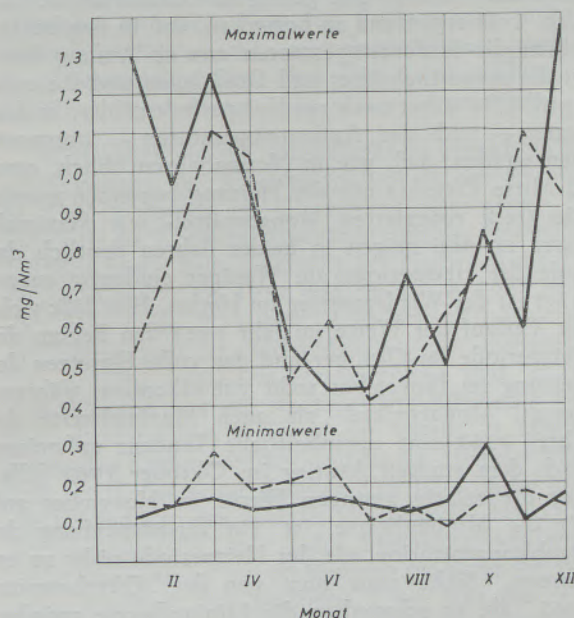
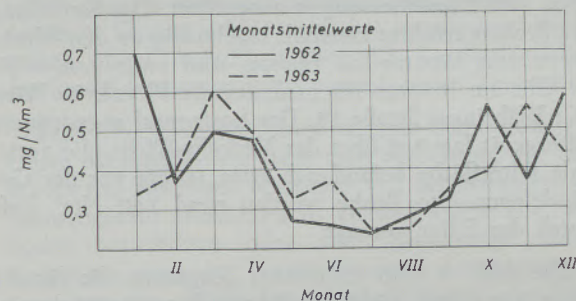


Abb. 2

Monatsmittelwerte, monatliche Maximal/Minimalwerte der Staubkonzentration in den Jahren 1962 und 1963, gemessen am Institut für medizinische Physik

messung Fehler, deren Reduzierung nur durch einen ziemlich umfangreichen zusätzlichen apparativen Aufwand möglich wäre. Aus gewichtigen Gründen — Verwendung vieler solcher Geräte bei gleichzeitigen Messungen in einem größeren Gebiet, Betreuung durch teilweise ungeschultes Personal, Kosten der Einzelanlage, Störanfälligkeit u. a. m. — wurde daher bewußt ein etwas größerer Fehler des Meßergebnisses in Kauf genommen.

Eine ausführliche Betrachtung der einzelnen Teilfehler, wie sie einerseits bei der Bestimmung des Differenzgewichtes, andererseits bei der Ermittlung der pro Probe durchgesaugten Luftmenge und deren Umrechnung auf Normalkubikmeter auftreten, ergab, daß die in der weiteren Folge angegebenen Staubkonzentrationswerte mit einem maximalen Fehler von  $\pm 9\%$  behaftet sind. Bei der Fehlerberechnung, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann, wurde ein sich mit der Saugzeit linear erhöhender Widerstand des Filters als vereinfachende Annahme zugrundegelegt.

Mit einem Filtergerät nach Abb. 1 wurden ab Anfang Jänner 1962 bis Mitte Dezember 1963 insgesamt etwa 500 Einzelmessungen ausgeführt. Die Sammlung der Proben erfolgte ziemlich regelmäßig an den Werktagen von Montag bis Freitag, und zwar von 8 bis 15 Uhr am Institut für medizinische Physik in Wien IX., Währinger Straße 13. Das horizontal angeordnete Filtergerät lag 9 m über der Verkehrsfläche, die vertikale Filterfläche befand sich etwa 50 cm vor der Gebäudefront. Pro Probe wurden rund  $160 \text{ Nm}^3$  Luft durch das Filter gesaugt.

Die Abb. 2 zeigt im oberen Diagramm die für die Jahre 1962 und 1963 erhaltenen Monatsmittelwerte der Staubkonzentration. Die gleiche Abbildung enthält im unteren Diagramm die im jeweiligen Monat gemessene höchste und geringste Konzentration. Zur Abb. 2 ist ergänzend zu bemerken, daß in den beiden Jahren die Außentemperaturen erst ab Anfang April wieder wesentlich über null Grad lagen und die erste Aprilhälfte sicher noch zur Heizperiode zählte. Es darf ferner — nach den Außentemperaturen — angenommen werden, daß, wie in Normaljahren üblich, etwa ab Mitte Oktober mit der Heizung begonnen wurde. Die stark reduzierten Monatsmittel- wie Maximalwerte im Mai zeigen in beiden Jahren deutlich das Ende der Heizperiode an. Weniger eindeutig ausgeprägt ist der Wiederanstieg im Herbst. Hier läßt wohl der Verlauf der Werte im Jahr 1963 den Beginn der Heizperiode im Oktober und das volle Einsetzen der Heizung im November recht gut erkennen, während sowohl Monatsmittel- als auch Maximalwerte des Jahres 1962 eine uneinheitliche Tendenz aufweisen. Nach dem starken Anstieg im Oktober 1962 fallen hier die relativ geringen Werte im November auf. Für die Minimalwerte ist ein Zusammenhang der Staubkonzentration mit der Heizperiode nicht zu erkennen. Sieht man nun von der „Oktoberspitze 1962“ ab, so schwanken die Minimalwerte zwischen  $0,1$  und  $0,17 \text{ mg/Nm}^3$ , die beiden kleinsten Werte wurden im Jänner bzw. November 1962 gemessen. Im Jahr 1963 liegen die Minimalwerte der ersten Jahreshälfte wesentlich höher als jene im zweiten

Halbjahr. Betrachtet man die Wittersituation der 24 Tage an denen die Monatsminimalwerte gemessen wurden, so herrschte an 21 Tagen davon Wind aus NW; an 14 dieser Tage fielen während der Probenahme Niederschläge, 20 mal gab es am Vortag der Probenahme Niederschlag. Das Auftreten besonders geringer Staubkonzentrationen ist ziemlich eindeutig mit der NW-Windsituation und den Niederschlägen am Tag bzw. Vortag der Probesammlung verknüpft. Beide Faktoren zusammen scheinen derart wirksam zu sein, daß in den Minimalwerten der in den Monatsmittelwerten und Maximalwerten erkennbare Unterschied zwischen Heizungsperiode und heizungsfreiem Zeitraum nicht mehr auftritt.

In Abb. 2 fällt ferner der erhebliche Konzentrationsunterschied zwischen Jänner 1962 und Jänner 1963 sowohl im Monatsmittelwert als auch im Maximalwert auf. Eine gewisse Erklärungsmöglichkeit dafür ergibt sich aus den Niederschlagsverhältnissen in den entsprechenden Zeiträumen. Im Winter 1961/62 fiel in Wien erst Anfang Februar 1962 Schnee; im Winter 1962/63 setzte der Schneefall bereits Ende Dezember 1962 ein und es schneite, mit Unterbrechungen, bis Anfang Februar 1963. Daß sich der Schneefall im Dezember 1962 im Monatsmittel- und Maximalwert dieses Monats nicht deutlicher ausprägt, ist dadurch bedingt, daß im letzten Monatsdrittel infolge der Feiertage keine Staubproben gesammelt wurden.

Eine gewisse Vergleichsmöglichkeit der Monatsmittelwerte nach Abb. 2 mit einigen in der Literatur vorhandenen Angaben über Meßergebnisse in anderen Städten gibt die Tabelle 1.

Tabelle 1

Monatsmittelwerte der Staubkonzentration einiger europäischer Städte

	Monatsmittelwert	
	maximal	minimal
Wien 1962	$0,69 \text{ mg/Nm}^3$	$0,24 \text{ mg/Nm}^3$
Wien 1963	$0,61$ „	$0,25$ „
Hamburg 1962	$0,33 \text{ mg/m}^3$	$0,18 \text{ mg/m}^3$
Genua	$0,53$ „	$0,21$ „
Kopenhagen	$0,1$ „	$0,02$ „
Budapest		
(Mittel aus 1958/59/60)	$1,7$ „	$0,67$ „

Bei einem solchen Vergleich muß jedoch berücksichtigt werden, daß in den angeführten Städten sicher mit anderen Sammelmethode und Geräten gearbeitet wurde, woraus sich gewisse Unterschiede in den Resultaten ergeben können. Ferner dürfen die in Abb. 2 dargestellten Ergebnisse auch keineswegs als allgemein gültig für die in Wien herrschende Staubsituation aufgefaßt werden, da:

1. die Probe in 9 m Höhe über der Verkehrsfläche genommen wurde;
2. die Probenahme nur von 8 bis 15 Uhr erfolgte und die Resultate somit keinen 24-Stunden-Mittelwert ergeben. Ferner fast ausschließlich

nur Montag bis Freitag gemessen wurde, so daß auch kein echter Monatsmittelwert gebildet werden konnte;

3. die Probenahme an einer stark frequentierten Verkehrsader in der Nahumgebung der großen Heizungsanlagen der um den Meßort liegenden öffentlichen Gebäude wie Rathaus, Universität und Universitätsinstitute, Allgemeines Krankenhaus und Landesgericht I etc. erfolgte.

Auf die Bedeutung von 1. bis 3. sei nun an Hand der Ergebnisse einiger spezieller Untersuchungen näher eingegangen.

Um den Einfluß der Höhe des Probesammelortes über der Verkehrsfläche auf die Staubkonzentration zu ermitteln, wurden in einigen Meßreihen jeweils mehrere gleichartige Staubsammelgeräte vom früher beschriebenen Typ annähernd vertikal übereinander in den Höhen 0,5, 4,2, 9,0, 14,0 und 18,8 m über dem Straßenniveau in verschiedenen Stockwerken des Institutsgebäudes angeordnet. Die Probensammlung mit diesen Geräten erfolgte gleichzeitig, die übrigen Versuchsbedingungen entsprachen den schon beschriebenen.

Tabelle 2

Abhängigkeit der Staubkonzentration von der Höhe des Probenahmeortes über der Verkehrsfläche

Datum	Höhe h in m	Staubkonzentration in mg/Nm <sup>3</sup>	Staubkonzentration in %
5. 3. 1963	0,5	0,83	100
	4,2	0,60	72
	9	0,46	55
	14	0,36	43
	18,8	0,32	39
8. 3. 1963	0,5	2,08	100
	4,2	1,17	56
	9	0,86	41
	14	0,72	35
	18,8	0,65	31
7. 6. 1963	0,5	1,23	100
	4,2	0,51	42
	9	0,37	30
	14	0,31	25
	18,8	0,25	20
12. 6. 1963	0,5	0,75	100
	4,2	0,43	57
	9	0,35	47
	14	0,27	36
	18,8	0,26	35

Die Tabelle 2 zeigt die in zwei Meßgruppen (Heizperiode, heizungsfreier Zeitraum) in den verschiedenen Höhen gemessenen Staubkonzentrationen. In der letzten Spalte der Tabelle 2 ist die jeweilige Staubkonzentration in der Höhe h in Prozent der in 0,5 m Höhe gemessenen Konzentration angegeben.

Das Ergebnis dieser Messungen weist auf eine ausgeprägte Konzentrationsabnahme mit der Höhe in den verkehrsflächennahen untersten Luftschichten hin, und zwar sowohl während der Heizperiode als auch in der

heizungsfreien Zeit. Wie die Werte zeigen, betragen die Konzentrationen in 0,5 m Höhe rund das Doppelte bis Dreifache jener in 9 m Höhe. Auch hier muß jedoch betont werden, daß diese Resultate aus einem bestimmten Zeitintervall des vollen Tages stammen. Sowohl die Verkehrsverhältnisse als auch die vertikalen Luftströmungen in einer Straßenschlucht unterliegen im Laufe eines Tages bestimmten Änderungen, und Messungen dieser Art wären daher unbedingt durch solche im Laufe des späteren Nachmittags und der Nacht zu ergänzen. Die Durchführung von 24-stündigen Messungen unter Verwendung des früher beschriebenen Sammelgerätes stößt wegen der erforderlichen Geräteüberwachung auf personelle Schwierigkeiten. Es wurde daher in letzter Zeit ein automatischer Staubprobensammler entwickelt, der bei dreistündiger Probesammelzeit in 24 Stunden acht Einzelproben auf MICROSORBAN-Filterscheiben liefert und — außer der täglichen Versorgung mit neuen Filterscheiben — keiner Betreuung mehr bedarf. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaues dieses Gerätes ist hier aus Platzgründen nicht möglich. Die Anwendung eines solchen Gerätes wird einen Einblick in den Tagesverlauf der Staubkonzentration geben. Durch Einsatz mehrerer vertikal übereinander angeordneter Geräte erhält man bei synchroner Probenahme einen Aufschluß über die Vertikaländerung der Staubkonzentration zu verschiedenen Tageszeiten.

Beim Übergang von einer einzigen Sammelstelle zu einem Meßstellennetz steht man auf Grund der oben erwähnten Resultate entweder vor der Aufgabe, alle Sammelgeräte annähernd in gleicher Höhe über dem Boden anzuordnen oder aber langwierige Untersuchungen über den Vertikalverlauf der Konzentration an den Meßorten durchzuführen. Letzteres scheint praktisch fast undurchführbar zu sein, abgesehen davon, daß die einmal erzielten Resultate periodisch überprüft werden müßten. Es wurde daher beim Übergang zu einem Netz von Beobachtungsstationen darnach getrachtet, die Sammelapparaturen möglichst in gleicher Höhe über dem Boden anzuordnen. Im Einzelnen wird darauf noch später eingegangen.

Im Hinblick auf die unter Punkt 2) gemachten Einschränkungen der Allgemeingültigkeit der Resultate in Abb. 2 wurden zur Gewinnung eines ersten Einblicks in die Konzentrationsänderung der festen luftfremden Stoffe beim Übergang der Nacht- in die Tag-situation am 7. 12. 1962 und am 17. 9. 1963 in der Zeit von 6 bis 9.55 bzw. 4.30 bis 9.55 Uhr zwei Meßreihen vor der Gebäudefront des Instituts in 1,5 m Höhe über dem Straßenniveau und in etwa 3 m Abstand von der stadteinwärts führenden Fahrbahn durchgeführt. Während der jeweils 25 Minuten dauernden Probensammlung wurden im Mittel 9,2 Nm<sup>3</sup> Luft durch das Filter gesaugt. Die Filterfläche lag — abweichend von den übrigen Messungen — horizontal. Korrespondierend mit jeder Sammelperiode wurde ferner die Zahl der pro 30 Minuten passierenden Fahrzeuge ermittelt (bei Meßreihe I nur jene der stadteinwärtsfahrenden, bei Meßreihe II jene beider Fahrbahnen und davon gesondert die Zahl der vorbeifahrenden Straßenbahnen). Die Fußgängerfrequenz im Nahbereich des Sammelgerätes wurde nicht erfaßt,

obwohl sicher auch durch die Passanten ein Beitrag zum Staubgehalt entsteht.

Zu diesen Messungen ist ferner zu erwähnen, daß der Sammelort im Bereich des Stauraumes der Kreuzung Währinger Straße / Berggasse liegt. Aus dieser Lage resultiert, daß sich der bei geringer Fahrzeugfrequenz in den frühen Morgenstunden flutende Verkehr mit wachsender Verkehrsdichte zwischen 7 und 8 Uhr in einen pulsierenden umwandelt.

Die Tabelle 3 zeigt die Resultate der beiden Meßreihen, deren eine in die Heizperiode, die andere in den heizungsfreien Zeitraum des Jahres fällt.

Tabelle 3

Zeitlicher Verlauf der Staubkonzentration bei Messungen in der Zeit zwischen 5 und 10 Uhr

Meßreihe I, 7. 12. 1962					
Uhrzeit	Staubkonz. in mg/Nm <sup>3</sup>	Kraftfahrzeuge stadteinwärts			
6,00 — 6,25	0,83	182			
6,30 — 6,55	1,23	376			
7,00 — 7,25	1,74	528			
7,30 — 7,55	2,06	544			
8,00 — 8,25	2,36	467			
8,30 — 8,55	1,80	488			
9,00 — 9,25	1,97	457			
9,30 — 9,55	2,78	407			
		3449			

Meßreihe II, 17. 9. 1963					
Uhrzeit	Staubkonz. in mg/Nm <sup>3</sup>	Kraftfahrzeuge		Straßenbahnen	
		stadteinw.	stadtausw.	stadteinw.	stadtausw.
4,30 — 4,55	n. gem.	33	25	0	0
5,00 — 5,25	0,77	69	47	4	0
5,30 — 5,55	0,88	127	83	21	12
6,00 — 6,25	0,92	263	141	26	23
6,30 — 6,55	1,14	547	331	34	29
7,00 — 7,25	1,38	666	316	28	28
7,30 — 7,55	1,17	663	371	32	31
8,00 — 8,25	1,22	497	393	22	24
8,30 — 8,55	1,04	487	341	20	21
9,00 — 9,25	0,89	477	376	18	20
9,30 — 9,55	0,67	413	396	18	16
		4242	2820	223	204

Die Meßreihe II zeigt gegenüber Meßreihe I trotz höherer Verkehrsfrequenz zwischen 7 und 8 Uhr eine geringere Staubkonzentration. Bei dieser Mitte September 1963 durchgeführten Meßreihe II fehlt sicher jeglicher Beitrag von Haushaltsfeuerungen und Feuerungsanlagen öffentlicher Gebäude weg und der Anstieg von 5 bis 8.25 Uhr ist ohne Zweifel ursächlich mit dem Verkehr verknüpft.

Beim Vergleich der beiden Reihen fällt jedoch auf, daß die während der Meßreihe I in der Zeit von

8 bis 9.55 Uhr gemessenen Staubkonzentrationen trotz abnehmender Verkehrsfrequenz hoch bleiben, während jene der Meßreihe II im gleichen Zeitintervall eine stark rückläufige Tendenz zeigen und der zuletzt gemessene Konzentrationswert sogar den Anfangswert am zeitlichen Morgen unterschreitet.

Diese Abnahme der Staubkonzentration ab 8.30 Uhr in der Meßreihe II — die nicht dem Rückgang in der Verkehrsdichte entspricht — könnte ihre Deutung in der Änderung meteorologischer Faktoren finden. In den frühen Morgenstunden herrschten Windstärken zwischen 1 und 2 (5 Uhr: NE 2, 6 Uhr: NE 2, 7 Uhr: NE 1), ab 7 Uhr trat jedoch eine Steigerung der Windstärken ein, so daß um 8 Uhr bereits NE 3, um 9 Uhr und 10 Uhr Windstärke 4 aus ENE bzw. E (alles angegeben in Beaufort-Graden) gemessen wurde. Gleichzeitig trat ab 6 Uhr eine merkbare Erwärmung ein. Im Gegensatz dazu lagen die Windstärken während der Meßreihe I durchwegs bei W 1 bzw. WNW 1\*).

Die Ergebnisse der zuletzt besprochenen Messungen legen die Vermutung nahe, daß die von Montag bis Freitag jeweils in der Zeit von 8 bis 15 Uhr gesammelten Proben gegenüber Proben mit einer Sammeldauer von 24 Stunden zu hohe Staubkonzentrationen liefern, da die staubärmeren Nachtstunden nicht miterfaßt wurden. Hinsichtlich der in Abb. 2 und Tabelle 1 (Werte für Wien) angegebenen Monatsmittelwerte wäre also zu berücksichtigen, daß sie:

- 1) infolge der Höhenabhängigkeit der Staubkonzentration mit einem Faktor  $c_1 > 1$  zu multiplizieren sind, wenn auf die Mundhöhe der Straßenbenutzer, etwa 1,5 m über dem Verkehrsflächenniveau, bezogen wird.
- 2) im Hinblick auf die Tageszeitabhängigkeit der Staubkonzentration mit einem Faktor  $c_2 < 1$  zu multiplizieren sind, um so errechnete 24 Stundenmittelwerte zu erhalten.

Aus der Kenntnis der Situation am Probensammelort war ferner zu erwarten, daß auch die Einbeziehung von Samstag und Sonntag in die Messungen zu einer Herabsetzung der Monatsmittelwerte führen würde (reduzierter Verkehr, verminderte Heizung der öffentlichen Gebäude). In der Zeit vom 28. 3. 1962 bis 30. 6. 1962 wurden auch an Samstagen, Sonntagen und Feiertagen in der Zeit von 8 bis 15 Uhr Proben gesammelt. Die Tabelle 4 zeigt für diesen Zeitraum eine Gegenüberstellung der Wochen- und Monatsmittelwerte, einmal gebildet aus den Resultaten von Montag bis Freitag, das andere Mal errechnet aus den Werten von Montag bis Sonntag.

Die Ergebnisse in Tabelle 4, die allerdings nur auf einem zahlenmäßig bescheidenen Material basieren, das noch dazu zum Teil aus der Übergangszeit zwischen Heizperiode und heizungsfreien Monaten stammt, deuten darauf hin, daß sich durch die Ein-

\*) Für die Überlassung der meteorologischen Daten danken wir der ZA für Meteorologie und Geodynamik, Wien, sowie der MA 29 der Stadt Wien, Meßstelle Rathaus.

beziehung der Wochenendwerte die Monatsmittelwerte der Abb. 2 neuerlich um einen Faktor  $c_3$  reduzieren würden.

Bezeichnet man mit  $K^+$  den Monatsmittelwert der Staubkonzentration bei täglich 24-stündiger Messung in 1,5 m Höhe über der Verkehrsfläche, mit  $K$  jenen, der aus Werkstagsmessungen Montag bis Freitag in der Zeit von 8 bis 15 Uhr in 9 m Höhe über der Verkehrsfläche resultiert, so kann in erster Näherung gesetzt werden:

$$K^+ = c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \cdot K$$

Tabelle 4

Gegenüberstellung der Wochen- und Monatsmittelwerte der Staubkonzentration, gewonnen aus Messungen von Montag bis Freitag bzw. Montag bis Sonntag

Woche	Wochenmittel in mg/Nm <sup>3</sup>	
	Mo — Fr	Mo — So
1	0,72	0,61
2	0,66	0,54
3	0,29	0,27
4	0,64	0,54
5	0,36*	0,28
6	0,27*	0,24
7	0,25	0,24
8	0,29	0,29
9	0,25	0,23
10	0,29*	0,24
11	0,21	0,23
12	0,32*	0,28
13	0,28*	0,24
Monat	Monatsmittel in mg/Nm <sup>3</sup>	
	Mo — Fr	Mo — So
April	0,48*	0,39
Mai	0,27*	0,25
Juni	0,26*	0,24

\*) In diese Woche fällt ein Feiertag. Das Wochenmittel bzw. Monatsmittel bezieht sich nur auf die Werkstage.

Durch Interpolation ergibt sich aus den Werten in Tabelle 2 ein  $c_1$  von 1,5 bis maximal 2. Für  $c_3$  erhält man aus Tabelle 4 Werte zwischen 0,8 und 0,95. Bereits vorliegende Meßresultate mit dem früher erwähnten automatischen Sammelgerät, das 8 Proben in 24 Stunden liefert, ergeben für  $c_2$  Werte zwischen 0,75 und 0,8. Durch entsprechende Kombination der Werte dieser Faktoren erhält man:

$$0,9 K < K^+ < 1,5 K$$

Durch Multiplikation der in Abb. 2 angegebenen Monatsmittelwerte mit 0,9 bzw. 1,5 können somit die extremen Werte für  $K^+$  in erster Näherung bestimmt werden.

In Erweiterung der bisher besprochenen Messungen wurden in den Wochen vom 24. bis 28. Februar 1964 und 9. bis 13. März 1964 an 6 verschiedenen Stellen im Raum von Wien täglich Montag bis Freitag in der Zeit von 8 bis 15 Uhr mit gleichartigen Sammelgeräten Staubproben genommen. Diese in die Heizperiode fallenden Versuche wurden in der heizungsfreien Zeit, und zwar in den Wochen vom 14. bis 18. September 1964 und vom 21. bis 25. September 1964, wiederholt. Die Wiener Meßstellen waren die gleichen wie im Februar/März. In der ersten Versuchswoche im September wurden zusätzlich Proben an einer Meßstelle in Klosterneuburg, in der zweiten Woche an einer Meßstelle in Schwechat gesammelt\*). Die Abb. 3 zeigt die ungefähre Lage der Probesammelstellen; nähere Angaben enthält die Tabelle 5.

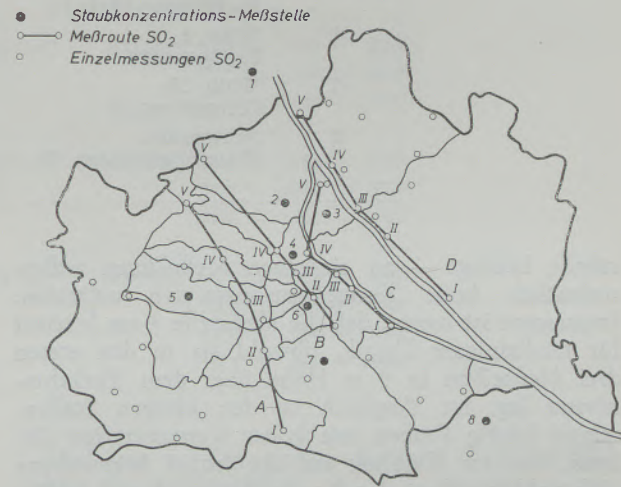


Abb. 3

Staub- und SO<sub>2</sub>-Konzentration. Meßstellen im Raum von Wien

Wie aus der letzten Spalte dieser Tabelle ersichtlich ist, war es nicht möglich, alle Meßstellen in der gleichen vertikalen Entfernung von der Verkehrsfläche anzuordnen. Die Probesammelhöhen liegen — mit Ausnahme der Meßstelle 4 — innerhalb des Höhenintervalls von 1,5 bis 3,0 m. Die Meßstelle 4 befand sich mit Ausnahme der Woche vom 21. 9. bis 25. 9. 1964 in 9,0 m Höhe, in der genannten Periode jedoch in 4,2 m Abstand über der Straße.

In Abb. 4 sind Resultate aus diesen Untersuchungsreihen zusammengestellt. Eine Beziehung zwischen den gleichzeitig gemessenen Staubkonzentrationen an den im wesentlichen von etwa NW nach SE gereihten Sammelstellen und den meteorologischen Bedingungen zum Zeitpunkt der Sammlung herzustellen, scheint auf Grund der kleinen Anzahl von Messungen derzeit nicht möglich. Die Ergebnisse lassen jedoch erkennen, daß fallweise — und offenkundig durch lokale Um-

\*) Für die Bereitstellung der Meßplätze 2, 3, 5, 6 und 7 und für die Gerätebetreuung auf Wiener Boden sei Herrn Oberphysikatsrat Dr. Lorant, MA 15, für die Betreuung der Geräte in Klosterneuburg und Schwechat Herrn Baurat Dipl.-Ing. Knoflach, N.Ö. Landesregierung, Dank gesagt.



Tabelle 5

Lage und Höhe über Straßenniveau der 6 bzw. 7 gleichzeitig betriebenen Meßstellen

Meßstellennummer	Ort	Nähere Bezeichnung	Höhe über Straßenniveau
1	Klosterneuburg, Rathaus	Stadtbauamt	1,5 m
2	Wien 19, Gatterburgg. 14	Bez.-Gesundheitsamt	3,0 m
3	Wien 20, Pappenheimg. 48—52	TBC-Fürsorgestelle	2,1 m
4	Wien 9, Währinger Str. 13	Inst. f. med. Physik	9,0 m bzw. 4,2 m
5	Wien 16, R.-Wagner-Platz 19	Bez.-Gesundheitsamt	2,0 m
6	Wien 4, Preßgasse 24	Bez.-Gesundheitsamt	2,4 m
7	Wien 10, Columbusg. 32	TBC-Fürsorgestelle	2,1 m
8	Schwechat, Ehrenbrunnngasse 10	Europa-Kindergarten	1,5 m

stände bedingt — an einzelnen Meßplätzen außerordentlich hohe Konzentrationsspitzen auftreten. Interessant ist ferner, daß die Meßstelle 4 am Institut für medizinische Physik, obwohl sie in den ersten drei Meßreihen in 9 m Höhe über dem Verkehrsniveau lag, im Vergleich zu den übrigen Stellen, relativ häufig Proben mit hoher Konzentration lieferte, was im Hinblick auf die früher besprochene Höhenabhängigkeit der Konzentration darauf schließen läßt, daß es sich bei dem Gebiet Währinger Straße/Berggasse um einen Schwerpunkt der Luftverunreinigungen handeln dürfte. Eine ähnliche Vermutung besteht auf Grund der Meßresultate auch hinsichtlich der Meßstelle 6.

Es kann keinen Zweifel geben, daß die Fortsetzung dieser Untersuchungen über längere Zeiträume und mit einer größeren Zahl gleichzeitig in Betrieb stehender Probesammelstellen zur Beurteilung der Konzentration der festen Luftverunreinigungen im Stadtgebiet der Großstadt Wien notwendig ist. Anderorts, wie etwa in Paris und London werden solche Untersuchungen bereits seit Jahren in großem Umfang durchgeführt. Es darf jedoch darauf hingewiesen werden, daß schon die bescheidenen orientierenden Messungen, deren Resultate Abb. 4 enthält, einen beträchtlichen Aufwand personeller und apparativer Art erforderten.

#### Ergebnisse chemischer Analysen an Staubproben:

Neben der Totalkonzentration der festen luftverunreinigenden Stoffe interessiert zur Beurteilung der Situation auch der Anteil bestimmter Elemente bzw. chemischer Verbindungen. Die zunächst in Angriff genommenen Untersuchungen erstreckten sich auf die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes und des Bleianteiles in Staubproben. Während der Fertigstellung der vorliegenden Veröffentlichung wurden ferner die

ersten Resultate über die Konzentration von 3,4-Benzopyren in Staubproben aus der Stadtluft erhalten. Über diese Meßresultate wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Sammlung der auf ihren Kohlenstoffgehalt zu untersuchenden Staubproben fand wieder am Institut für medizinische Physik statt. Da der Staub für die Durchführung der Analyse ohne organische Fremdstanz (also ohne Filter) in einem Wägeschälchen vorliegen soll, konnten für diese Versuche MICROSORBAN-Filter, bei denen sich der Staub nicht nur an der Oberfläche sondern auch im Inneren des Filters abgelagert, nicht verwendet werden. Als Filtermedien wurden hier Membranfilter der Type AF 150 (Membranfiltergesellschaft G.m.b.H. Göttingen) eingesetzt, von deren Oberfläche (22 mm Durchmesser) sich der Staub mit Hilfe einer Spatel entfernen läßt. Um ähnliche Anströmbedingungen wie beim Staubsammelgerät nach Abb. 1 zu erhalten, wurde hier nur mit einem Luftdurchsatz von 19,5 l/min gearbeitet. Das Gewicht der Staubproben lag zwischen 7 und 13 mg. Sammeldatum und durchgesaugtes Gesamtvolumen sind der Tabelle 6 zu entnehmen. Die Sammelzeit lag jeweils zwischen 8 und 17 Uhr. Abweichend vom vorangehenden Kapitel sind in diesem Abschnitt die Luftmengen als Effektivvolumina angegeben.

Eine gewogene Teilmenge der Probe, etwa 5 mg, wurde bei der Durchführung der Analyse in einem Platinschiffchen, das sich in einer Quarzhalterung befindet, langsam und automatisch in ein Verbrennungsröhr eingeschoben. Dieses Röhr wird in einem Marssofen so angeheizt, daß ein Temperaturgefälle von 100—1100°C über eine Länge von 25 cm erreicht wird. Die Verbrennung erfolgt im reinen Sauerstoffstrom, die Verbrennungsprodukte werden in ein Wösthoff CO<sub>2</sub>-Analysatorgerät (relativ-kondukto-

Tabelle 6  
Kohlenstoffgehalt von Staubproben

Sammeldatum	Volumen	Kohlenstoffgehalt	
		A in % des Staubgew. (total bis 1100 °C)	B Relativprozent
25. 2. — 28. 2. 1964	27 m <sup>3</sup>	23,90 % C	davon: 44,5 % 140 — 545 <sup>0</sup>
23 Stunden	11 mg		55,4 % 560 — 1100 <sup>0</sup>
20. 5. — 29. 5. 1964	54 m <sup>3</sup>	22,43 % C	davon: 41,0 % 140 — 180 <sup>0</sup>
46 Stunden	8,3 mg		36,2 % 180 — 320 <sup>0</sup> 18,0 % 320 — 540 <sup>0</sup> 4,6 % 540 — 1100 <sup>0</sup>
17. 6. — 26. 6. 1964	73 m <sup>3</sup>	23,80 % C	davon: 10,9 % 180 — 320 <sup>0</sup>
62 Stunden	12,9 mg		77,7 % 320 — 460 <sup>0</sup> 11,3 % 460 — 1100 <sup>0</sup>
2. 9. — 18. 9. 1964	60 m <sup>3</sup>	23,40 % C	davon: 51,5 % 160 — 250 <sup>0</sup>
51 Stunden	7,7 mg		36,5 % 260 — 350 <sup>0</sup> 12,0 % 360 — 430 <sup>0</sup>
15. 12. — 17. 12. 1964	25 m <sup>3</sup>	22,85 % C	davon: 40,0 % 100 — 160 <sup>0</sup>
21 Stunden	13,2 mg		36,0 % 175 — 280 <sup>0</sup> 13,6 % 290 — 430 <sup>0</sup> 10,4 % 500 — 1000 <sup>0</sup>

metrische Messung) geleitet. Sobald bei einer bestimmten Temperatur (gemessen mit einem Pt-Pt/Rh Thermoelement, dessen Lötstelle an der Quarzhalterung an jener Stelle befestigt ist, an der sich das Platinschiffchen befindet) CO<sub>2</sub> als Verbrennungsprodukt auftritt und vom Wösthoff-Analysator registriert wird, hört der weitere Vorschub der Quarzhalterung in Richtung höherer Temperatur für die Dauer der Entwicklung des CO<sub>2</sub> auf. Wird kein CO<sub>2</sub> mehr registriert, setzt der Vorschub automatisch wieder ein. Die andere Teilmenge der gleichen Probe wurde — unter Verwendung der eben beschriebenen Anordnung — sofort in die Zone mit der Temperatur von 1100 °C geschoben und dort verbrannt.

Die Resultate der Analysen zeigt die Tabelle 6. Wie aus ihr hervorgeht, wurden bisher 2 Winter- und 3 Sommerproben untersucht, von denen allerdings die erste Probe nicht so scharf fraktioniert wurde wie die später folgenden.

Die Spalte A dieser Tabelle zeigt das etwas überraschende Ergebnis, daß am Versuchsort der prozentuale Anteil des Kohlenstoffes am Staubgewicht nahezu konstant und von der Jahreszeit unabhängig war. Die Fortsetzung dieser Versuche wird zeigen, ob es sich dabei um ein allgemein gültiges Resultat handelt. Aus der Spalte B läßt sich vorläufig noch kein Schluß auf typische Unterschiede zwischen „Winterkohlenstoffgehalt“ und „Sommerkohlenstoffgehalt“ hinsichtlich des Verhaltens während der Fraktionierung ziehen.

Und nun zu den Untersuchungen über den Bleigehalt der Großstadtluft.

Die Verunreinigung der Atmosphäre durch feste Bleiverbindungen ist einerseits auf den mechanischen Abrieb bleihaltiger Farbanstriche und Gegenstände zurückzuführen, andererseits gelangen solche Verbindungen mit den Abgasen der bleiverarbeitenden Betriebe und der Kraftfahrzeuge in die Luft.

Zur Bestimmung der Konzentration des Bleis in fester Form wurden in den Jahren 1962/1963 und 1964 im Raum von Wien etwa 50 Staubproben gesammelt und analysiert. Zur Sammlung diente das Gerät nach Abb. 1, als Filtermedium wurde wieder MICROSORBAN verwendet. Die durchgesaugten Luftmengen lagen bei etwa 24 m<sup>3</sup>, so daß die jeweilige Probesammelzeit nur 60 Minuten betrug.

Das Filter, zusammen mit dem auf und in ihm befindlichen Staub, wurde im Zuge der chemischen Aufarbeitung zunächst bei 550 °C verascht, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst und störende Elemente wie Thallium, Zink, Wismut usw. eventuell abgetrennt. Die quantitative Bestimmung des Bleigehaltes kann dann entweder kolorimetrisch nach der Dithizonmethode oder — ohne Abtrennung der Störellemente — polarographisch erfolgen (5).

Die Resultate dieser Analysen\*) zeigt die Tabelle 7. Die Ergebnisse sind nach dem Meßort geordnet; an

\*) Für die Durchführung der Analysen sind wir Herrn Univ.-Doz. Dr. G. Machata, Institut für gerichtliche Medizin der Universität Wien, sehr zu Dank verpflichtet.

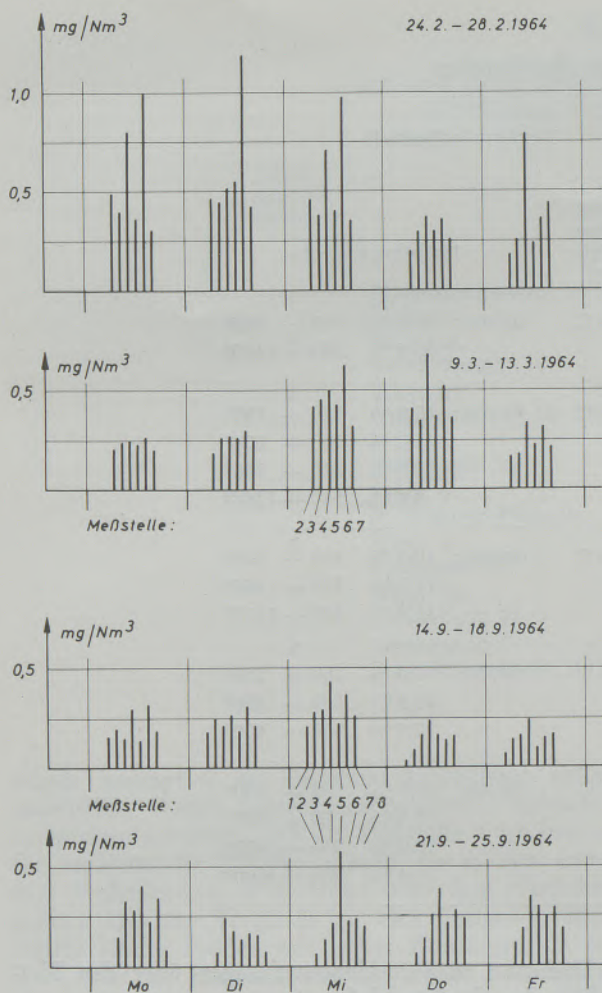


Abb. 4

Ergebnisse der Staubkonzentrationsmessungen bei gleichzeitiger Probenahme an 6 bzw. 7 Meßstellen im Raum von Wien

den einzelnen Orten wurden Proben zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten gezogen. Im allgemeinen läßt sich aus den Werten erkennen, daß die Bleikonzentration an stark frequentierten Verkehrsknotenpunkten erheblich größer ist als an verkehrsfremden gelegenen Plätzen. Es kommen jedoch auch überraschende Ausnahmen vor, so z. B. die geringen Werte am Meßort Votivkirche bzw. die niedrigen Morgenwerte an der stark frequentierten Kreuzung Alserbachstraße/Lichtensteinstraße.

Eine Beurteilung, wie weit die gemessenen Bleikonzentrationen bereits als gesundheitsschädlich angesehen werden müssen, scheidet an zwei Umständen. Die im Rahmen dieser Untersuchungen verwendete Sammelmethode erlaubt es nicht, Aussagen über die Korngröße der Bleiteilchen zu machen. Es ist daher nicht möglich anzugeben, welcher Anteil der Gesamtleikonzentration im Bereich der bevorzugt „lungengängigen“ Korngrößen zwischen 5 µm und etwa 0,1 µm liegt. Ferner gibt es noch keinen MIK-Wert für Blei. Unter MIK-Wert wird die „Maximale Immissionskonzentration“ verstanden, das ist jene Kon-

Tabelle 7  
Resultate der Bleikonzentrationsmessungen

Meßort	Datum	Uhrzeit	Staubkonz. mg/m <sup>3</sup>	Bleikonz. µg/m <sup>3</sup>	Anmerkung
Schottenring/ Schottenkreuzung	20. 7. 62	9,15	0,17	3,1	D
	17. 10. 62	9,25	0,82	8,1	D
	31. 10. 63	8,45	0,92	0,8	P
	28. 4. 64	7,00	0,80	2,0	P
	28. 4. 64	8,00	0,53	1,8	P
	28. 4. 64	16,15	0,34	0,8	P
Stephansplatz Schutzinsel	20. 7. 62	10,30	0,15	2,8	D
	17. 10. 62	10,40	0,56	7,2	D
	12. 5. 64	7,05	0,70	0,6	P
	12. 5. 64	8,05	0,70	0,4	P
	12. 5. 64	16,30	0,54	0,7	P
Praterstern/ Hauptallee	20. 7. 62	11,40	0,29	1,5	D
	17. 10. 62	11,50	0,34	2,1	D
Währingerstr./ Nußdorferstr.	23. 7. 62	8,35	0,30	5,1	D
	5. 10. 62	8,40	0,65	8,0	D
	16. 10. 62	8,45	0,75	7,7	D
	29. 4. 64	16,35	0,61	1,7	P
	20. 5. 64	7,25	0,94	1,8	P
	20. 5. 64	8,25	0,60	1,1	P
Prater Hauptallee/ Meiereistr.	23. 7. 62	15,15	0,15	1,9	D
Lastenstr./ Mariahilferstr.	23. 7. 62	10,15	0,14	3,2	D
	5. 10. 62	10,10	0,51	4,3	D
	16. 10. 62	10,05	0,76	6,5	D
Mariahilferstr. Haltestelle Linie 5, 6	23. 7. 62	11,30	—	3,3	D
	5. 10. 62	11,25	0,23	1,4	D
	16. 10. 62	11,20	0,70	4,7	D
Prater Hauptallee Lusthaus	23. 7. 62	14,10	0,05	0,3	D
	5. 10. 62	14,00	0,19	0,2	D
	16. 10. 62	14,00	0,25	0,9	D
	20. 5. 64	10,10	0,24	0,0	P
Rohrerwiese	31. 10. 63	10,45	0,35	0,2	P
	28. 4. 64	9,45	0,15	0,0	P
Philadelphiabr.	17. 10. 63	9,35	0,23	0,2	P
Pötzleinsdorf Höhe 331	17. 10. 63	12,15	0,04	0,2	P
Hern. Hauptstr./ Wattg.	28. 4. 64	14,45	0,43	0,3	P
	13. 5. 64	9,55	0,40	0,7	P
Votivkirche	29. 4. 64	14,10	0,10	0,0	P
	12. 5. 64	10,45	0,25	0,0	P
Burgtheater/ Ring	12. 5. 64	9,30	0,48	0,0	P
	13. 5. 64	15,00	0,29	0,8	P
Michaelerpl./ Herrng.	12. 5. 64	15,10	0,44	0,8	P
	13. 5. 64	11,20	0,35	1,0	P
Alserbachstr./ Lichtensteinstraße	13. 5. 64	7,05	1,13	0,2	P
	13. 5. 64	8,05	0,77	0,3	P
	13. 5. 64	16,20	0,51	1,6	P
Oper/ Kärntnerstr.	26. 5. 64	7,15	0,54	2,8	P
	26. 5. 64	8,15	0,42	1,3	P
	26. 5. 64	16,30	0,59	3,1	P

zentration eines bestimmten Stoffes, die als noch zulässiger Dauerwert für alle Schichten der Bevölkerung angesehen wird. Genau genommen wird dieser Wert als  $MIK_D$ -Wert bezeichnet. Von ihm ist der  $MIK_K$ -Wert zu unterscheiden. Dieser gibt die höchstzulässige kurzfristige Überschreitung des Dauerwertes an, wobei gleichzeitig der Begriff „kurzfristig“ festgelegt wird. Im Abschnitt über die gasförmigen Luftverunreinigungen wird auf diese beiden Werte nochmals zurückgekommen werden. Zum Thema der  $MIK$ -Werte sei nur noch ganz allgemein bemerkt, daß es derzeit erst für ganz wenige luftverunreinigende Stoffe Angaben über die zulässigen Konzentrationen in der freien Atmosphäre gibt.

Stützt man sich auf die langjährigen Erfahrungen in der Gewerbehygiene und vergleicht die in der freien Atmosphäre gemessenen Bleikonzentrationen mit dem  $MAK$ -Wert Blei (maximale Arbeitsplatzkonzentration für täglich achtstündige Einwirkung), der  $0,2 \text{ mg/m}^3$  beträgt (6), so ergibt sich, daß diese höchstens 5 % des  $MAK$ -Wertes erreichen. Vergleicht man die Ergebnisse dieser orientierenden Untersuchungen mit jenen, die ähnliche Messungen in nordamerikanischen und europäischen Städten lieferten, so zeigt die kurze Zusammenstellung in Tabelle 8, daß die in Wien gemessenen Konzentrationen recht gut mit jenen anderorts ermittelten übereinstimmen (7), (8), (9).

Obwohl über die Messung der Konzentration gasförmiger Luftverunreinigungen erst im nächsten Kapitel berichtet wird, soll — um den Zusammenhang mit den eben besprochenen Resultaten zu wahren — hier noch auf einige Voruntersuchungen über den

Gehalt der Atmosphäre an flüchtigen Bleiverbindungen hingewiesen werden.

Es besteht kein Zweifel, daß ein Teil des Bleigehaltes der Luft aus den Abgasen der Kraftfahrzeuge — bedingt durch die vielen Treibstoffen als Antiklopfmittel zugesetzten organischen Bleiverbindungen — stammt. Soweit bei der Verbrennung feste Bleiverbindungen entstehen, so verbrennt z. B. Bleitetraäthyl durch das zugesetzte Äthylchlorid oder Äthylbromid tlw. zu Bleichlorid oder Bleibromid, werden diese bei der Probesammlung mit Filter erfaßt. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß zugleich mit unverbranntem Kraftstoff auch nicht oder nur teilweise chemisch veränderter Dampf von Bleitetraäthyl in die Atmosphäre gelangt. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde eine einfache Versuchsanordnung zusammengestellt. Hinter einem Microsorbanfilter von  $22 \text{ mm } \phi$ , das die festen Luftverunreinigungen auffangen sollte, wurde zur Absorption der flüchtigen Bleiverbindungen eine Intensivwaschflasche mit einer methanolischen Jodlösung (10) angeordnet. Die nachfolgende Waschflasche mit Natriumsulfidlösung diente nur zum Schutz der Pumpe gegen verdampftes Jod. Da vorerst nur Vergleiche durchgeführt wurden, war eine genaue Gasmengenmessung nicht notwendig. Die Probemenge betrug bei einer Versuchsdauer von 20 Minuten und einer Strömungsgeschwindigkeit von ungefähr  $2 \text{ l pro Minute etwa } 40 \text{ l}$ .

Bei der Auswertung wurde sowohl das auf dem Filter, als auch das in der Absorptionslösung befindliche Blei in das Dithionosalz umgewandelt. Die relative Farbtiefe ergab das Verhältnis Blei fest zu Blei flüchtig. Ein Vorversuch, bei dem ein stark mit Blei-

Tabelle 8

Einige Resultate von Bleikonzentrationsmessungen in den USA und Europa

Mittelwerte aus 24 USA-Städten 1954/1955	Einwohnerzahlen in 105 Personen	<1	1—5	5—10	10—20	>20
ohne Los Angeles nach (7)	Mittelwert der Pb-Konzentration in $\mu\text{g/m}^3$	1,47	1,63	1,81	1,99	2,85
Los Angeles 1954/1955 nach (7)		inversionsfreie Monate		Monate mit häufigen Inversionen		Mittel
	Pb-Konz. in $\mu\text{g/m}^3$	4,48		5,62		5,41
Großstadt im NO der USA 1959 nach (8)		0,1 — 4,7 $\mu\text{g/m}^3$				
0,1 — 4,7 $\mu\text{g/m}^3$ Mailand 1958/1959 nach (9)		Monatsmittelwerte:		0,8 — 4,5 $\mu\text{g/m}^3$		
		Maximum:		7,5 $\mu\text{g/m}^3$		

tetraäthyl beladener Benzindampf durch ein Filter gesaugt wurde, zeigte, daß am leeren Filter keine nachweisbaren Adsorptionsverluste auftraten, sondern die eingebrachte Bleimenge quantitativ hinter dem Filter nachzuweisen war.

Bei weiteren Versuchen ergab sich die Tatsache, daß es diese Absorptionsmethode für das flüchtige Blei — wegen des hohen Dampfdruckes der Reagenzien — nicht gestattet, eine hinreichend große Luftmenge, wie sie bei den geringen Bleigehalten in der freien Atmosphäre notwendig ist, durch die Absorptionsflüssigkeit zu leiten. Um dieser Schwierigkeit zunächst auszuweichen, wurde die Versuchsanordnung dort aufgestellt, wo höhere Bleikonzentrationen zu erwarten waren, und zwar in einem freien Hof, aber 3 m hinter dem Auspuff eines Otto-Motors. Für die Versuche wurden sowohl Viertakt- als auch Zweitaktmotore verwendet, alle mit dem gleichen verbleiten Superbenzin betankt. Es zeigte sich, daß beim Viertaktmotor bei Leerlauf (Motor auf normaler Betriebstemperatur) und bei mittlerer konstanter Belastung praktisch das gesamte Blei in Form von festen Stäuben vorlag, beim Beschleunigen hingegen flüchtige Bleiverbindungen ausgeworfen wurden, die anteilmäßig bis zum Mehrfachen der gleichzeitig auftretenden festen Bleimenge ausmachten. Bei Zweitakttern wurden hingegen bereits im Leerlauf (Standgas) erhebliche Mengen flüchtiger Bleiverbindungen ermittelt. Außerdem ergab sich, daß das Verhältnis der Bleiemission fest zu dampfförmig eines Otto-Motors nicht nur vom augenblicklichen Betriebszustand (Leerlauf, Beschleunigung, gleichmäßig konstante Belastung usw.) abhängig ist, sondern auch vom technisch mechanischen Zustand des Motors (Dichtigkeit der Ventile, Kolbenringe usw.). Tabelle 9 zeigt die mittleren Verhältniswerte der Bleikonzentration fest zu flüchtig, gemessen etwa 3 m hinter dem Auspuffrohr.

Tabelle 9

Verhältniswert der Bleikonzentration fest zu flüchtig

	mittlere Verhältniswerte der Bleikonzentration fest zu flüchtig bei:		
	Leerlauf	Halblast	Beschleunigung
4-Takt Motor	1 : 0,15	1 : 0,0	1 : 6
2-Takt Motor	1 : 3	1 : 0,1	1 : 8

Aus den Ergebnissen dieser Vorversuche resultiert, daß mit erheblichen Mengen flüchtiger Bleiverbindungen in der freien Atmosphäre gerechnet werden muß.

#### Messung der Konzentration der gasförmigen Luftverunreinigungen Schwefeldioxid und nitrose Gase:

Zum Unterschied gegenüber den festen Luftverunreinigungen ist es bei den gas- und dampfförmigen nicht möglich, ihre Gesamtkonzentration zu bestimm-

men, sondern man kann nur jede einzelne als chemische Verbindung nachweisen und deren Konzentration ermitteln. Je nach der angewandten Methode wird fallweise nicht nur der in gasförmiger Phase vorliegende, sondern auch der an festen Teilchen adsorbierte bzw. von Tröpfchen absorbierte Teil der Verbindung bestimmt. Da die gasförmigen Luftverunreinigungen erfahrungsmäßig in einem Konzentrationsbereich von Teilen pro Million und darunter vorliegen, können keine gewöhnlichen gasanalytischen Methoden, sondern nur spezielle mikroanalytische Verfahren angewendet werden. Sehr hoch sind die Anforderungen, die an die Selektivität der Verfahren gestellt werden müssen, da immer Begleitsubstanzen wechselnder Menge und Zusammensetzung vorhanden sind, die eventuell störend wirken können.

Die Konzentrationen werden entweder in  $\text{mg}/\text{m}^3$  (Masse/Effektivvolumen) oder in parts per million (ppm) =  $\text{cm}^3/\text{m}^3$  (Volumen/Volumen) angegeben. Da die Konzentrationen der verschiedenen toxischen Gase in der freien Atmosphäre meist sehr raschen und starken Schwankungen unterworfen sind, wird der MIK-Wert für einen bestimmten Zeitraum festgelegt. Laut VDI-Richtlinien 2450 (11) dient dieses für die einzelnen MIK-Werte festgelegte Meßzeitintervall als Kriterium für die Unterscheidung zwischen Kurzzeit- und Langzeitmethoden. Beträgt z. B. das geforderte Meßzeitintervall eine Stunde, so sind alle Methoden, die für eine einmalige Konzentrationsbestimmung eine größere Zeitspanne benötigen, Langzeitmethoden, diejenigen mit kleineren Meßzeitintervallen Kurzzeitmethoden.

Je nach der Meßdauer ist der gefundene Wert ein Mittelwert über kürzere oder längere Zeit. Je länger diese Meßdauer ist, desto weniger aufschlußreich sind diese Werte, da die gefährlichen, kurzzeitig auftretenden Konzentrationsspitzen nicht mehr erkannt werden können. Das Bestreben geht daher in die Richtung, möglichst kontinuierlich registrierende Meßgeräte zu entwickeln, die eine Ansprechzeit von weniger als eine Minute haben. Da diese Geräte einen großen Aufwand erfordern, gibt es sie erst für wenige Verbindungen.

Außer in Hinsicht auf das Meßzeitintervall kann man die verwendeten Methoden noch nach anderen Gesichtspunkten einteilen. Um der Definition des MIK-Wertes gerecht zu werden, muß sich das Ergebnis der Methode auf ein gemessenes Luftvolumen beziehen ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ), während früher zum Teil Verfahren angewandt wurden, die z. B. Masse pro Fläche und Zeit ergaben. Das bekannteste Beispiel ist die Schwefelbestimmung nach Liesegang (12), bei der eine mit Absorptionslösung getränkte Filterpapierglocke von gegebener Oberfläche im Freien aufgestellt, eine bestimmte Zeit der vorbeistreichenden Luft ausgesetzt, dann extrahiert und der Schwefel gravimetrisch bestimmt wurde. Außerdem unterscheidet man Methoden, bei denen Probenahme und Auswertung getrennt vorgenommen werden — z. B. die Probenahme im freien Feld und die Auswertung später im Laboratorium von solchen, bei denen Probenahme und Messung gleichzeitig erfolgt, z. B. durch Messung der Änderung der elektrolytischen

Leitfähigkeit. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ist die Trennung in rein physikalische Methoden, bei denen die zu untersuchende Luft überhaupt nicht verändert wird — z. B. IR-Absorptions- oder Wärmeleitfähigkeitsmessungen — und in Austragsmethoden, bei denen der gesuchte Stoff aus einer gemessenen Menge Luft in einer Meßzelle durch eine chemische Reaktion oder einen physikalischen Vorgang gebunden und konzentriert wird. Die so gewonnene Probe kann dann nach einem geeigneten Verfahren analysiert werden, z. B. gravimetrisch oder kolorimetrisch.

Da die MIK-Werte als mittlere Konzentrationen für bestimmte Meßzeitintervalle definiert sind, müssen Messungen zur Erfassung der Intervall-Mittelwerte in entsprechender Weise durchgeführt werden. Bei diskontinuierlichen Verfahren ist die Probenahmedauer auf das vorgegebene Meßzeitintervall abzustimmen, sie darf auf keinen Fall länger sein. Bei Verwendung kontinuierlich registrierender Geräte müssen die erhaltenen Konzentrationskurven integriert werden.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen zu der Methodik der Messung der Konzentration gasförmiger Luftverunreinigungen sei nun zunächst auf die Konzentrationsbestimmung von Schwefeldioxid in der freien Atmosphäre näher eingegangen.

Schwefeldioxid entsteht aus den verschiedenen Brenn- bzw. Kraftstoffen, Kohle, Heizöl, Erdgas, Benzin usw. aber auch bei verschiedenen chemischen und metallurgischen Prozessen. Als Emittenten kommen daher für die allgemeine Verbreitung die Haushaltsfeuerungen, die Kraftstationen der Industrie und der Kraftfahrzeugverkehr in Betracht, für lokale Konzentrationen z. B. Schwefelsäurefabriken, Zelluloseerzeugungen, Röstanlagen für schwefelhaltige Erze usw.

Akute Vergiftungen durch Schwefeldioxid sind selten, da die starke Reizwirkung auf die Schleimhäute eine rechtzeitige Warnung bewirkt. Mit der Dauerwirkung niedriger Konzentrationen beschäftigt sich eine Anzahl von Arbeiten, doch weichen die Ergebnisse vielfach von einander ab. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die Empfindlichkeit der einzelnen Individuen äußerst verschieden ist, andererseits kommt Schwefeldioxid in der Atmosphäre nicht allein vor und die übrigen mitwirkenden Faktoren beeinflussen die Resultate. Einwandfrei steht aber fest, daß die Pflanzen und besonders einzelne Arten z. B. Koniferen eine weitaus höhere Anfälligkeit für Schädigungen durch Schwefeldioxid aufweisen als Menschen und Tiere.

Laut VDI-Richtlinien (13) wurden die vorläufigen Einwirkungsgrenzwerte als halbstündliche Mittelwerte wie folgt festgesetzt:

MIK<sub>D</sub> für Dauereinwirkung: 0,5 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> Luft (etwa 0,2 ppm aufgerundet)

MIK<sub>K</sub> für Kurzzeiteinwirkungen:  
innerhalb von 2 Stunden jeweils einmal ein Halbstundenwert von 0,75 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> Luft (etwa 0,3 ppm).

In der Bundesrepublik Deutschland wurde 1964 durch eine Verwaltungsvorschrift (14) der MIK<sub>D</sub>-

Wert auf 0,4 mg/m<sup>3</sup> (etwa 0,15 ppm) gesenkt. Dieser Wert gilt als jene Toleranzgrenze, unterhalb der auch für die empfindlichsten Pflanzen keine Schädigung eintritt. Vergleichsweise sei erwähnt, daß der MAK-Wert für Schwefeldioxid nach (6) 13 mg/m<sup>3</sup> (etwa 5 ppm) beträgt.

Für die orientierenden Schwefeldioxidmessungen im Raum von Wien in der Zeit von 1963 — 1965 wurden zwei Verfahren angewendet:

1) Ein diskontinuierliches Kurzzeitmeßverfahren und zwar die Methode nach West-Gaeke (15).

2) Ein kontinuierliches und registrierendes konduktometrisches Verfahren.

1) Die Methode nach West-Gaeke eignet sich besonders zur Durchführung stichprobenartiger Messungen, z. B. um jene Orte festzulegen, an denen später ein registrierendes Meßgerät aufgestellt werden soll und zur gelegentlichen Kontrolle in Gebieten geringerer SO<sub>2</sub>-Konzentration. Das Verfahren beruht auf der Absorption des Schwefeldioxides in einer 0,1 mol. Natriumtetrachloromercuratlösung. Bei der chemischen Umsetzung des Schwefeldioxides mit dieser Lösung entsteht eine stabile Verbindung, die einige Stunden ohne Verluste aufbewahrt werden kann. Durch Zusatz von Pararosanilinchlorhydrat und Formaldehyd entsteht ein Farblack, der kolorimetrisch ausgewertet werden kann.

Diese Schwefeldioxidbestimmung ist sehr selektiv, das Resultat wird nur durch Stickstoffdioxid in einer Konzentration von über 4 mg/m<sup>3</sup> beeinflusst, ein Wert, der, wie später beschrieben, bei unseren Messungen nie aufgetreten ist. Gegebenenfalls kann auch diese Störung durch einen Zusatz von Aminosulfonsäure zur Reaktionslösung ausgeschaltet werden. Die Methode ist für Mengen von 0,5 bis 20 µg Schwefeldioxid geeignet. Es ist vorteilhaft, die Probemenge je nach der zu erwartenden Schwefeldioxidkonzentration zu variieren, sonst muß die Probelösung gegebenenfalls nachträglich verdünnt werden. Meist reicht eine Luftmenge von 40 l aus, bei niedrigeren Konzentrationen werden bis zu 80 l benötigt. Da die Strömungsgeschwindigkeit nicht über 2,5 l/min steigen darf, um eine quantitative Absorption zu sichern, benötigt man etwa eine Viertelstunde, um eine Probe von 40 l zu nehmen. Will man direkt den halbstündigen Mittelwert erhalten, muß der Luftdurchsatz entsprechend geringer eingestellt werden.

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Sonde, die, um Adsorptionsverluste zu vermeiden, möglichst kurz sein und aus ausgedämpftem Geräteglas Jena 20, oder noch besser aus Teflon bestehen soll. Dann folgt eine Frittenwaschflasche mit 10 ml Absorptionslösung, eine Luftmengenmeßeinrichtung und eine Pumpe. Soll die Konzentration auf Normalkubikmeter bezogen werden, so muß auch der Druck und die Temperatur der Luft gemessen werden.

Zur Auswertung werden zur Probe je 1 ml der Reagenzlösungen zugegeben, d. i. Pararosanilinchlorhydrat-Lösung (0,04 % Farbstoff + 6 % Salzsäure) und Formaldehyd (0,2 %). Die entstehende rot-violette Farbe erreicht nach 15 bis 30 Minuten ihr Maximum und wird bei 560 nm photometriert. Das

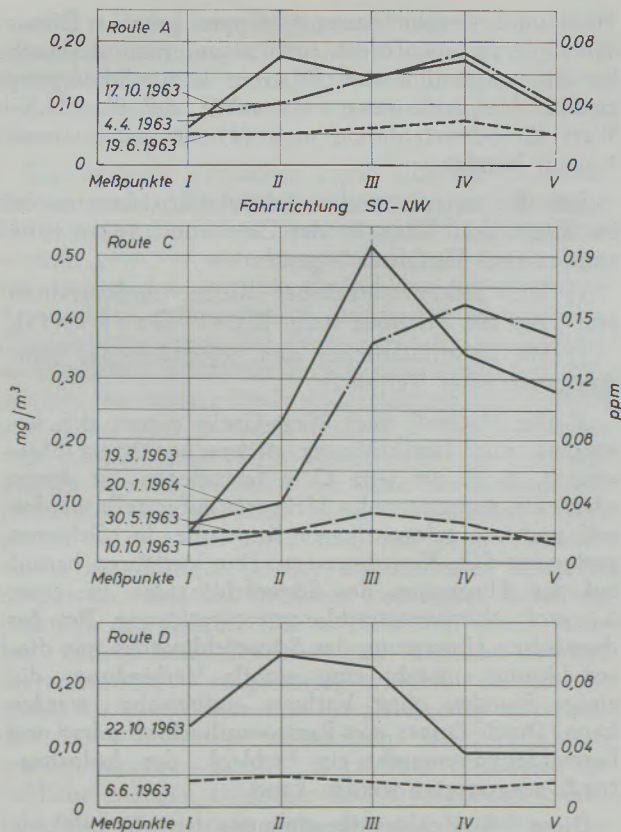


Abb. 5

Nach West-Gaeke gemessene  $\text{SO}_2$ -Konzentration bei Messfahrten längs der Routen A, C und D

Photometer wird mit einer Natriumhydrosulfidlösung geeicht. Bei hinreichender Qualität der Reagenzien ist die Eichkurve eine Gerade.

Die orientierenden Stichprobenmessungen sollten zunächst nur einen allgemeinen Überblick über die im Raum von Wien auftretenden Konzentrationen geben. Die Schwefeldioxid-Meßanlage wurde im Meßwagen der Bundesstaatlichen bakteriologisch-serologischen Untersuchungsanstalt, Wien IX., Währinger Straße 25a, abgekürzt BBSUA, installiert und ferner vier Routen — ihren Verlauf zeigt Abb. 3 — mit je 5 Meßpunkten festgelegt, die im Zuge der Hauptwindrichtungen SO-NW quer durch Wien führten. Die Meßfahrten erstreckten sich meist auf den Zeitraum von 8-13 Uhr. Selbstverständlich konnten die Messungen nur zeitlich hintereinander ausgeführt werden. Es war daher nicht möglich, die zur gleichen Zeit an den 5 Meßpunkten herrschende Schwefeldioxid-Situation zu erfassen. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse einiger solcher Meßfahrten. Trotz des Zeitunterschiedes ergibt sich auf allen quer durch Wien führenden Meßstrecken eine einheitliche Tendenz. Die Schwefeldioxidwerte sind am Stadtrand nieder, steigen gegen die Innenstadt an und fallen an der Peripherie wieder ab. Im Sommerhalbjahr sind diese Differenzen nur geringfügig, während sie im Winterhalbjahr — der Heizperiode — stark ausgeprägt sind.

Im Laufe der Jahre wurden ferner bei Meßfahrten noch andere Punkte im Stadtgebiet erfaßt, deren

Lage der Abb. 3 zu entnehmen ist, außerdem wurden laufend an der Technischen Hochschule Wien, Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie (Lehargasse, III. Stock) Messungen durchgeführt. Unter anderem sollten diese den Tagesgang der Schwefeldioxidwerte an einem bestimmten Meßplatz erfassen. Abb. 6 zeigt einige Beispiele solcher Tageskurven, die verstärkten horizontalen Striche in der Abbildung deuten Beginn und Dauer der Probenahme an. Es lassen sich aus den Ergebnissen allerdings keine eindeutigen Schlüsse ziehen, ob die im Winterhalbjahr auftretenden Schwankungen nur durch den Hausbrand (Zentralheizung der Technischen Hochschule und des Theaters an der Wien) oder durch Verkehrsspitzen hervorgerufen werden. Daß diese Verkehrsspitzen im Sommerhalbjahr kaum Auswirkungen zeigen, könnte durch andere Windverhältnisse begründet sein.

Insgesamt wurden in den Jahren 1963 und 1964 mehr als 300 Einzelmessungen durchgeführt, davon 197 an den verschiedenen Meßpunkten im Stadtgebiet und 115 am Standort Lehargasse. Eine Einteilung der Ergebnisse dieser Messungen in Hinblick auf die Erreichung bzw. Überschreitung der MIK-Werte zeigt Tabelle 10. In dieser ist zunächst über die Versuchsperiode geordnet die Zahl der Einzelmessungen pro Heizperiode bzw. heizungsfreien Zeitraum angegeben. Die beiden letzten Spalten geben die Zahl der Messungen, bei denen der  $\text{MIK}_D$ - bzw.  $\text{MIK}_K$ -Wert erreicht bzw. überschritten wurde. Ausnahmslos liegen die zugehörigen Meßtage in der Heizperiode.

Tabelle 10

Überblick über die Resultate der  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsmessungen nach West-Gaeke mit Bezug auf das Erreichen des  $\text{MIK}_D$ - bzw.  $\text{MIK}_K$ -Wertes

Zeit	Konzentration			
	Zahl der Messungen	0,4 $\text{mg/m}^3$ und darüber	davon 0,5 $\text{mg/m}^3$ und darüber	davon 0,75 $\text{mg/m}^3$ und darüber
1. 1. — 15. 4. 63	38	10	9	5
15. 4. — 15. 10. 63	87	—	—	—
15. 10. — 15. 4. 64	165	30	13	3
15. 4. — 15. 10. 64	11	—	—	—
15. 10. — 31. 12. 64	11	—	—	—

2) Wie schon oben erwähnt, wurden die Schwefeldioxidmessungen noch nach einem zweiten Verfahren durchgeführt, und zwar nach einem kontinuierlichen und registrierenden. Dieses beruht auf der Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit einer spezifischen Absorptions- und Reaktionsflüssigkeit durch Kontakt mit dem zu untersuchenden Gas, in diesem Falle der atmosphärischen Luft. Zur Messung dient eine 0,0001 n Schwefelsäure mit Zusatz von Wasserstoffperoxid und etwas Netzmittel. Schwefeldioxid wird absorbiert, zu Schwefelsäure oxydiert und die Zunahme der Leitfähigkeit ist ein direktes Maß für die Menge Schwefeldioxid.

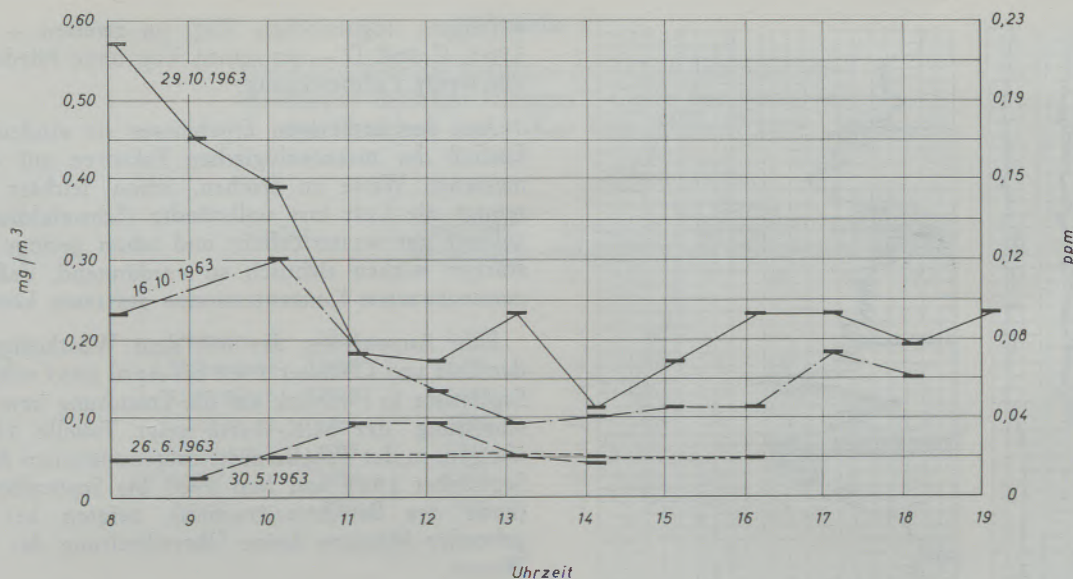


Abb. 6

Nach West-Gaeke gemessener tageszeitlicher Verlauf der  $\text{SO}_2$ -Konzentration an Meßstelle Institut für analytische Chemie und Mikrochemie

Die Selektivität dieses Verfahrens ist allerdings geringer als die der Methode nach West-Gaeke, denn die Ergebnisse werden durch andere ionenbildende Stoffe beeinflusst. So stören z. B. Schwefeltrioxid und Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Chlor, Stickstoffdioxid, Fluorwasserstoff und Ammoniak, während Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid, Cyanwasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe keinen Einfluß haben. Die Störungen sind nur zum Teil durch geeignete Absorptionsvorlagen ausschaltbar.

Für die Messungen wurden Geräte der Firma Wösthoff/Bochum mit der Bezeichnung Ultragas 3 verwendet. Bei diesen Geräten dient eine Mehrkolbenpumpe zur zeit- und verhältniskonstanten Förderung von Flüssigkeit und Gas. Nach der Temperierung in einer Glaswendel strömt die Flüssigkeit durch die erste Leitfähigkeitsmeßstrecke und anschließend mit der entsprechenden Menge Luft gemischt, durch den Reaktionsraum. Dann wird Gas und Flüssigkeit wieder getrennt und letztere durchläuft die zweite Meßstrecke. Die Differenz der Leitfähigkeiten wird nach elektronischer Verstärkung kontinuierlich registriert.

Der Gerätetyp „ULTRAGAS 3“ stellt eine transportable Geräteausführung dar, welche sich sowohl für laboratoriumsmäßige Verwendung als auch Messungen im Außeneinsatz eignet. Die zum eigentlichen Analysengerät gehörenden Teile (Förderpumpe, Meßzelle, Vorratsbehälter für die Reaktionsflüssigkeit sowie die erforderlichen Vorlagen usw.) sind in einem Metallgehäuse untergebracht. Zur Registrierung des Meßwertes dient ein Kompensations-Linienschreiber.

In der gegenwärtigen Ausführung ist das Gerät für die Bereiche von 0–1,6, 0–5 und 0–10  $\text{mg}/\text{m}^3$  ausgerüstet und auch mit einer automatischen Nullpunktkontrolle in Abständen von 4 Stunden ver-

sehen. Außerdem kann eine Integriervorrichtung mit Datendrucker nachgeschaltet werden, die nach Wahl auf 15, 30 oder 60 Minuten eingestellt werden kann. Es ist also bei der Durchführung von Immissionsmessungen möglich, sowohl den Augenblickswert, als auch einen Mittelwert über eine vorgewählte Zeit zu registrieren.

Vorteile des Gerätes sind vor allem die rasche Anzeige von Konzentrationsspitzen und die anschauliche Darstellung des Tagesverlaufes. Außerdem ermöglicht es die fast völlige Wartungsfreiheit während längerer Zeiträume, z. B. über das Wochenende, das Gerät ohne Kontrolle weiter zu betreiben. Nachteile sind außer der geringen Selektivität das Auftreten von Schwefelpilzen in der Reaktionsflüssigkeit, was trotz des vorgeschalteten Glasfrittenfilters immer wieder zum Zerlegen und gründlichen Reinigen des Gerätes zwingt.

Ein solches Gerät ist, wechselweise mit einem gleichgebauten zweiten, seit 4. September 1964 mit nur geringen Unterbrechungen in kontinuierlichem Betrieb. Aufstellungsort war zunächst das schon erwähnte Institut für analytische Chemie und Mikrochemie und dann ab 2. November 1964 die Dachstation der BBSUA.

Die auftretenden Schwefeldioxidkonzentrationen waren, vor allem in der Nichtheizperiode, so gering, daß sich auch im niedersten Meßbereich von 0–1,6  $\text{mg}/\text{m}^3$  keine praktisch verwertbaren Anzeigen ergaben. Im Einvernehmen mit der Firma Wösthoff wurde das Gerät dieser Tatsache angepaßt, und zwar durch Einbau eines anderen Pumpengetriebes. Dadurch wurde der Durchsatz der Reaktionsflüssigkeit auf die Hälfte bzw. auf ein Viertel gesenkt. Durch die längere Verweilzeit im Reaktionsraum trat eine entsprechend höhere Anreicherung der Reaktionsflüssigkeit an



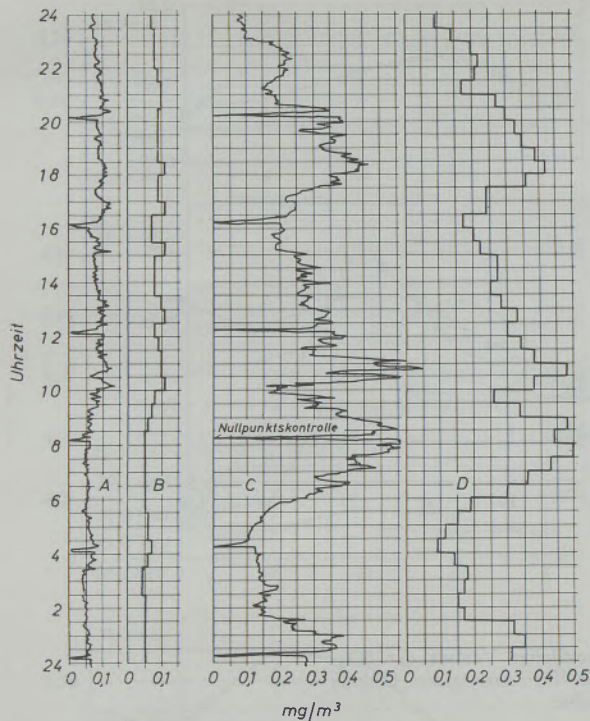


Abb. 7

Verlauf der  $\text{SO}_2$ -Konzentration in 24 Stunden und Halbstundenmittelwerte. Gemessen mit dem Wösthoff „Ultragras 3“-Gerät an der Meßstelle BBSUA

- A Registrierstreifen vom 10. 1. 1965
- B Halbstundenmittelwerte dazu
- C Registrierstreifen vom 29. 1. 1965
- D Halbstundenmittelwerte dazu

Schwefeldioxid ein und dadurch eine Verdoppelung bzw. Vervielfachung der Anzeige. Allerdings muß durch die Einführung des Reduziergetriebes einerseits eine Vergrößerung der Anzeigeverzögerung in Kauf genommen werden, andererseits integriert das gleiche Reaktionsflüssigkeitsvolumen nun auch über eine doppelt bzw. vierfach so große Gasmenge. Dies zeigt sich im Registrierstreifen durch eine weniger markante Aufzeichnung der einzelnen Spitzen.

Zunächst wurde die vierfache Untersetzung verwendet, bis am 15. Oktober 1964 mit dem Einsetzen der Heizperiode ein so deutlicher Anstieg der Schwefeldioxidwerte erfolgte, daß sich der Übergang auf die zweifache Untersetzung als notwendig erwies, die dann bis Ende Mai 1965 in Betrieb blieb und ab Juni 1965 wieder durch das Viertelgetriebe ersetzt wurde.

Eine ausführliche Diskussion der bisher erhaltenen Ergebnisse würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen und soll einer späteren Veröffentlichung vorbehalten sein. Als Beispiel seien jedoch hier zwei charakteristische Tageskurven gebracht. Abb. 7 zeigt die Ergebnisse zweier verschiedener Tage, und zwar die vom Schreiber direkt aufgezeichneten Kurven (A und C) und die dazugehörigen mit Hilfe des Integrators ermittelten Werte (B und D). Beide Tage stammen aus der Heizperiode, doch handelt es sich im ersten Falle — 10. 1. 1965, A und B — um einen

windigen, regnerischen Tag, im zweiten — 29. 1. 1965, C und D — um einen Tag ohne Niederschlag mit wenig Luftbewegung.

Aus den bisherigen Ergebnissen ist eindeutig ein Einfluß der meteorologischen Faktoren auf die gemessenen Werte zu ersehen. Schon leichter Regen reinigt die Luft fast vollständig (Schwefeldioxid ist äußerst gut wasserlöslich) und schon geringe Windstärken wirken sichtlich so verdünnend, daß keine nennenswerten Konzentrationen auftreten können.

Eine Auswertung der mit dem Wösthoffgerät in der Zeit von Oktober 1964 bis April 1965 erhaltenen Ergebnisse in Hinblick auf die Erreichung bzw. Überschreitung der MIK-Werte zeigt Tabelle 11. Die übrigen, in der Tabelle nicht aufgenommenen Monate, September 1964 und Mai 1965 bis September 1965 (Ende des Berichtszeitraumes), zeigten bei durchgehender Messung keine Überschreitung des  $\text{MIK}_D$ -Wertes.

Unter Zahl der Messungen ist hier die Anzahl der Halbstundenabschnitte (abgekürzt A) zu verstehen, an denen das registrierende Gerät in Betrieb war. T bedeutet die Anzahl der Tage innerhalb eines Monats auf die sich die Überschreitungen verteilen.

Im Zusammenhang mit der Tabelle 11 zeigt die Abb. 8 — zusammengefaßt für das ganze Winterhalbjahr 1964/1965 — an wievielen Tagen eine einmalige,

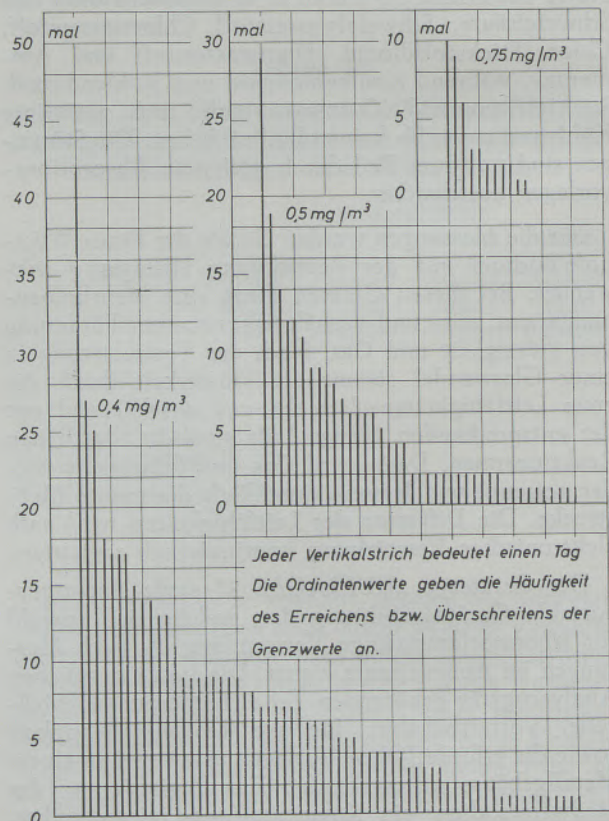


Abb. 8

Häufigkeit des Erreichens bzw. Überschreitens der Grenzwerte von  $0,4$ ,  $0,5$  und  $0,75 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  pro Tag im Winterhalbjahr 1964/1965

Tabelle 11

Überblick über die Resultate der SO<sub>2</sub>-Konzentrationsmessungen mit dem Ultragas 3-Gerät mit Bezug auf das Erreichen des MIK<sub>D</sub>- bzw. MIK<sub>K</sub>-Wertes

Zeit		Konzentration						
		Zahl der Messungen A	0,4 mg/m <sup>3</sup> und darüber		davon 0,5 mg/m <sup>3</sup> und darüber		davon 0,75 mg/m <sup>3</sup> und darüber	
			T	A	T	A	T	A
Oktober	1964	1465	1	5	—	—	—	—
November	1964	1190	9	29	3	9	—	—
Dezember	1964	909	9	39	5	11	—	—
Jänner	1965	1260	21	185	13	69	4	8
Februar	1965	1344	5	85	4	49	3	12
März	1965	1488	16	143	13	71	4	21
April	1965	1440	4	9	3	4	—	—

zweimalige . . . x-malige Erreichung bzw. Überschreitung der in der Tabelle genannten Grenzwerte pro Tag auftrat.

Wie schon vorher erwähnt, wird die Schwefeldioxidbestimmung nach West-Gaeke durch einen Gehalt der Probeluft von mehr als 4 mg/m<sup>3</sup> (2 ppm) an nitrosen Gasen gestört. Unter dem Sammelnamen nitrose Gase faßt man alle toxisch wirkenden Stickoxide N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> zusammen. Hauptbestandteil ist neben dem Stickstoffdioxid das Stickstoffmonoxid, denn obwohl das Gleichgewicht unter den Bedingungen der freien Atmosphäre ganz auf Seiten des Dioxides liegt, stellt es sich so langsam ein, daß stets ein großer Anteil Monoxid vorliegt. Da Stickstoffmonoxid immer so gemessen wird, daß es zu Dioxid oxydiert und dieses bestimmt wird, geht man in der Praxis oft so vor, daß man nur die Summe der Stickoxide bestimmt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Giftwirkung des Monoxides bedeutend geringer ist. Nitrose Gase sind Lungen- und Blutgifte. Die Geruchsschwelle liegt bei 0,2 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>, doch tritt rasche Ermüdung des Geruchssinnes ein und bei allmählichem Ansteigen der Konzentration fällt die Warnung durch Geruchs- und Reizwirkung ganz aus. Typisch für Nitrose-Vergiftungen ist die Latenzzeit; die Vergiftungssymptome treten meist erst nach mehreren Stunden auf.

Da die Messungen zunächst nur zu einer ersten Information über den Gehalt an nitrosen Gasen dienen sollten, wurden sie ausschließlich mit Hilfe der Prüfröhrchen der Dräger-Werke durchgeführt, und zwar wurden Röhrchen mit der Nr. Ch 294 und der Bezeichnung 0,5/a „Nitrose Gase“ verwendet. Ein solches Röhrchen ist mit einem substituierten aromatischen Amin gefüllt, das sich durch den Einfluß von Stickstoffdioxid von weiß nach blau verfärbt. Diese Reaktion ist hinreichend spezifisch und weder Feuchtigkeit noch Temperaturschwankungen im Bereich von 0–40 °C beeinflussen das Meßergebnis. Um gleichzeitig Stickstoffmonoxid erfassen zu können, ist eine oxidierende Vorsicht eingebaut, deren Kapazität ausreicht, die für den Meßbereich in Frage kommende Menge NO auch ohne Sauerstoffzufuhr

in NO<sub>2</sub> umzusetzen. Das Meßergebnis ist also NO<sub>2</sub> + NO, angegeben als NO<sub>2</sub>.

Das Prüfröhrchen 0,5/a ist geeicht für 5 Pumpenhübe der zugehörigen Handpumpe, entsprechend 500 cm<sup>3</sup>, und erfaßt Konzentrationen von 0,5 bis 10 ppm, ist also zunächst gedacht für Werte im Bereich des MAK-Wertes für NO<sub>2</sub>, der mit 10 mg/m<sup>3</sup> (etwa 5 ppm) festgelegt ist (6). Der MIK<sub>D</sub>-Wert für NO<sub>2</sub> (16) beträgt 1 mg/m<sup>3</sup> als Halbstunden-Mittelwert, der MIK<sub>K</sub>-Wert ist 3 mal täglich ein Halbstunden-Mittelwert von 2,0 mg/m<sup>3</sup>. Man kann jedoch mit diesen Röhrchen auch Messungen im Bereich des MIK-Wertes und darunter durchführen, da laut Angabe der Firma Dräger (17) die Anzeigeempfindlichkeit des Röhrchens auch beim Durchsaugen größerer Luftmengen nicht geändert wird und ferner die Reaktionsgeschwindigkeit genügend groß ist, um eine Änderung der Durchströmgeschwindigkeit in weiten Grenzen zu gestatten. Bei unseren Messungen wurden sowohl mit der Handpumpe bis zu 25 Hübe gemacht als auch mit einer motorisch angetriebenen Pumpe so lange Luft durch ein Röhrchen gesaugt, bis die Färbung die Endmarke erreichte und dann aus der gemessenen Luftmenge die Konzentration berechnet. Aus beiden Versuchsreihen wurden übereinstimmende Resultate erhalten.

Bevor auf die Ergebnisse einiger Messungen kurz eingegangen wird, sei noch darauf hingewiesen, daß die örtliche Konzentration von nitrosen Gasen infolge ihres polaren Charakters sehr rasch abklingt, wenn die Emission aufhört. Orientierende Messungen knapp hinter dem Auspuff eines Benzinmotors ergaben eine Konzentration von 60–80 mg/m<sup>3</sup> (30 bis 40 ppm), hinter einem Dieselmotor wurde infolge der höheren Betriebstemperatur sogar der 10fache Wert gemessen. Dem gegenüber ergaben die etwa 80 Messungen, bei denen die Probenahme immer am Straßenrand und in etwa 1,5 m Höhe stattfand, wesentlich geringere Werte und in der Höhe des ersten Stockwerkes wurde die Konzentration unmeßbar klein. Diese Messungen wurden zum Teil an den bei den Schwefeldioxidmessungen erwähnten Plätzen vorgenommen, zum Teil an verschiedenen anderen ver-

kehrreichen Kreuzungen der Innenstadt. Der Höchstwert wurde am 15. Jänner 1965 am Stephansplatz mit  $0,8 \text{ mg/m}^3$  (etwa  $0,4 \text{ ppm}$ ) gefunden, ein Wert, der also noch unter dem  $\text{MK}_{\text{D}}$ -Wert liegt. Im Durchschnitt lagen die gemessenen Werte bei Trockenheit und Windstille (Niederdruckwetter) zwischen  $0,2$  und  $0,6 \text{ mg/m}^3$ , während an gut durchlüfteten Plätzen bzw. bei Regen oder größerer Windstärke auch bei starker Verkehrsfrequenz keine mit dieser Methode

erfaßbaren Konzentrationen festzustellen waren. Eine Verfälschung der Schwefeldioxidmeßergebnisse nach West-Gaeke ist also nicht zu befürchten.

\*) R. Baumann, E. Kadan, Abteilung für Lufthygiene der Bundesstaatl. bakt.-serol. Untersuchungsanstalt Wien sowie J. A. Schedling, Inst. f. med. Physik, Universität Wien und G. Wagner, Wien, Abteilung für Gasanalyse am Inst. f. Analytische Chemie und Mikrochemie, Technische Hochschule Wien.

### Zusammenfassung

Die Erfahrungen in anderen Ländern, in denen die Untersuchungen der Verunreinigung der Atmosphäre durch das zivilisatorisch bedingte Aerosol seit langer Zeit und mit großem personellen und materiellen Aufwand betrieben werden, haben gezeigt, daß es zur Beurteilung der Situation erforderlich ist, die Menge der luftfremden Stoffe in der Volumeinheit der Luft zu ermitteln. Die vorliegende Arbeit enthält die Resultate solcher Konzentrationsmessungen an festen und gasförmigen Stoffen wie z. B. Staub, Schwefeldioxid, Blei und nitrosen Gasen. Die erziel-

ten Ergebnisse stellen nur erste Informationen über die herrschende Situation dar und dürfen nicht verallgemeinert werden. Es wird die Aufgabe der kommenden Jahre sein, durch Fortsetzung der Messungen die Resultate besser zu sichern und durch Erweiterung des Meßprogrammes, Erprobung neuer Methoden, und Entwicklung von Meßverfahren weitere Komponenten der luftfremden Stoffe zu erfassen, wie dies in jüngster Zeit hinsichtlich der Konzentrationsbestimmung der 3,4-Benzopyrene bereits gelungen ist.

### Summary

Experience gathered in other countries, where atmospheric impurities caused by the aerosol produced by civilization has been investigated at a large scale and since an extended period, has shown, that for properly judging the situation it is necessary to determine the amount of impurities present per unit volume. The paper presented here gives the results of such measurements of the concentration of solid and gaseous materials, such as dust, sulfur dioxide,

lead and nitrous fumes. The results obtained are only a primary information on the present situation and may not be generalized. For the years to come, it is planned to continue the measurements and to extend the program, to include new methods in order to obtain data on more types of air impurities, as has lately been possible with respect to the determination of the concentrations of 3,4-benzopyrenes.

### Résumé

L'expérience pratique acquise dans d'autres pays dans lesquels les recherches sur la pollution atmosphérique imputable aux aérosols résultant de la civilisation, ont été conduites depuis longtemps en faisant appel à un personnel nombreux et à des moyens matériels considérables, a montré que pour apprécier cette pollution, il faut déterminer la teneur en matières étrangères par unité de volume d'air. Ce travail présente les résultats de telles mesures de concentrations effectuées pour des polluants solides et gazeux comme par exemple les poussières, l'anhydride sulfureux, le plomb et les gaz nitraux. Les

résultats obtenus ne représentent qu'une première information sur l'état de pollution et ne doivent pas être généralisés. On se propose dans les années qui vont suivre, d'obtenir des résultats plus précis en multipliant les mesures et d'étendre en développant le programme de mesures, en essayant de nouvelles méthodes et en créant des procédés de mesure nouveaux les déterminations actuelles à celles d'autres polluants de l'atmosphère, comme il en a été récemment pour l'évaluation de la concentration des benzopyrènes — 3,4.

### Literaturverzeichnis

1. Methods of Measuring Air Pollution, OECD-Bericht, Paris, 1964.
2. Schedling, J. A., Mitteilungen der Österreichischen Sanitätsverwaltung, 63, 3, 1962.
3. DIN 1952, VDI-Durchflußmeßregeln, 6. Ausgabe, Nov. 1948.
4. Winkel, A., Staub 19, 7, 1959.
5. Machata, G., und Stenzel, E., Int. Archiv für Gewerbesch-pathologie und Gewerbehygiene 20, 113, 1963.
6. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen gesundheitsschädlicher Stoffe, Arbeitsschutz Nr. 9, 1963.

7. Cholak, J., Schafer, L. J. Sterling, T. D., J. Air Pollution Control Assoc. 11, 6, 1961.
8. Brief, R. S., Jones, A. R., Yoder, J. D., J. Air Pollution Control Assoc. 10, 5, 1960.
9. D'Ambrosio, A., Amministrazione Provinciale di Milano, 1959.
10. Snyder, L. J., u. Henderson, S. R., Analyt. Chemistry 33, 1175, 1961.
11. VDI-Richtlinien 2450.
12. Liesegang, W., Gesundheits-Ingenieur 54, 705, 1931; 61, 320, 1938.
13. VDI-Richtlinien 2108.
14. Gemeinsames Ministerialblatt (DBR), Z. 3191 A, Herausgegeben vom Bundesministerium des Inneren, Bonn, den 14. September 1964.
15. West, P. W., u. Gaeke, G. C., Analyt. Chemistry 28, 1816, 1956.
16. VDI-Richtlinien 2105.
17. Mitteilungen zum Dräger-Gasspürgerät 44, Folge November 1960.

DK 622.7 : 622.368.22 : 553.682.2  
DEC E 141c

## Besonderheiten der Magnesitaufbereitung und die Entwicklung in Radenthein

Von V. Weiss, Radenthein

*(Rohstoffquellen der Magnesitindustrie; Stellung und Aufgabe der Rohmagnesitaufbereitung im Produktionsverlauf; Aufbereitungsmethoden; die Entwicklung der Aufbereitung im Werk Radenthein.)*

*(Crude ore resources of the magnesite industry; position and goal of the crude ore beneficiation in the course of production; beneficiation methods; development of the beneficiation process in the Radenthein works of Austro-American Magnesite Co.)*

*(Sources de matières premières de l'industrie de la magnésie; importance et buts de la préparation de la magnésie dans les processus de production; méthodes de préparation; développement de la préparation à l'usine de Radenthein.)*

### 1. Rohstoffquellen:

Die heutigen Rohstoffquellen der Magnesitindustrie sind im wesentlichen

die Ganglagerstätten und manchmal auch sedimentären Lagerstätten des kryptokristallinen Magnesits, das Meerwasser durch seine Magnesiumsalze  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$

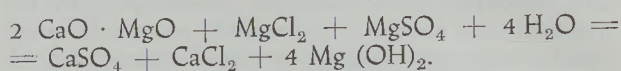
und vor allem die Mittel- und Großvorkommen von Spatmagnesitlagerstätten.

Noch zu erwähnen wäre eine abbauwürdige Bruzitlagerstätte in Kanada.

Der dichte Magnesit, der in Österreich in Kraubath bis vor einigen Jahren abgebaut wurde und in größeren Lagerstätten auf der Balkanhalbinsel und in der Türkei vorkommt, entstand im Prinzip aus einer Kohlensäurereaktion mit Serpentin. Der dabei frei gewordene Quarz ( $SiO_2$ ) bildet — häufig in feinstverteilter Form — die Hauptverunreinigung. Der Eisengehalt und CaO-Gehalt ist meist gering. Die Aufbereitungsmethoden bei diesem Magnesittypus beschränken sich, soweit bekannt, neben gelenkter Abbauweise, noch auf händisches Sortieren. Dabei spielt neben der Tatsache, daß es sich meist um kleinere oder stark verästelte Ganglager handelt, die geographische Lage, sowie die wirtschaftliche Struktur des Landes eine gewisse Rolle (1).

Die Gewinnung von Magnesit, richtiger von Magnesiumhydroxid aus dem Meerwasser hat seit dem Kriegsende an Bedeutung gewonnen und wird hauptsächlich in England, den USA und Japan betrieben. Es handelt sich dabei um einen chemischen Prozeß, der als solcher ein Randkapitel der bergmännischen Verfahrenstechnik darstellt. Für die Gewinnung von 1 t Sintermagnesit ( $MgO$ ) sind theoretisch etwa 500 m<sup>3</sup> ozeanisches Seewasser erforderlich.

Der Gewinnungsvorgang ist kompliziert und im wesentlichen eine chemische Reaktion zwischen kalziniertem Dolomit oder Kalk und den im Meerwasser gelösten Magnesiumsalzen. Dabei wird Magnesiumhydroxid ausgeflockt und das Kalzium geht als Salz in Lösung. Diese Reaktion findet in Rührwerken und Rundeindickern statt.



Das eingedickte Magnesiumhydroxid wird entwässert und durch Sinterbrand in Sintermagnesit übergeführt. Reine Sorten werden in 2 Stufen gebrannt und dazwischen als Kauster brikettiert. Der so aus dem Seewasser gewonnene Sintermagnesit zeichnet sich durch hohe Reinheit, also durch einen hohen Gehalt an  $MgO$ , aus; dies ist aber für gute feuerfeste Eigenschaften nicht in jedem Anwendungsbereich allein hinreichend oder ausschlaggebend (2) (3).

Die wirtschaftlich wichtigste Art, die auch für die österreichische Magnesitindustrie die Basis bildet, ist der durch hydrothermale Verdrängung entstandene kristalline Magnesit. Seine Erscheinungsform ist meist grobkörnig, er kann aber auch sehr feinkristallin auftreten. Die Begleitminerale sind entsprechend seiner Entstehung im wesentlichen Dolomit ( $Ca, Mg$ )  $CO_3$  und Kalkspat ( $CaCO_3$ ), sowie bei eisenärmeren Magnesiten Talk ( $H_2Mg_3SiO_3$ )<sub>4</sub>, weiters Quarz ( $SiO_2$ ) und Magnesiaglimmer ( $K_2(MgFeAl)$ )<sub>6</sub>  $(OH)_4$  ( $Si_6Al_2O_{20}$ ). Es finden sich auch Spuren von Bitumen, Graphit, Pyrit ( $FeS_2$ ), manchmal auch Fahlerze ( $Cu_8Sb_2S_7$ ) und bei eisenreichen Magnesiten Chlorit ( $Al_2O_3 \cdot 3 SiO_2$ ) in seiner Gesellschaft. Eine besondere Art der Verunreinigung ist der Eisengehalt. Dieser ist isomorph im Magnesiumkarbonat enthalten. Der Dolomit kann als primärer Dolomit und als sekundärer Dolomit, der durch die sogenannte Redolomitierung entstanden ist, auftreten (4) (5).

Der Dolomit- bzw. Kalkgehalt drückt sich in der chemischen Analyse im CaO-Wert aus, die Silikatminerale im  $SiO_2$ -Gehalt. Der Eisengehalt im Magnesit wird als  $Fe_2O_3$  angegeben, oder mit den übrigen Metallanteilen zusammengefaßt als Sesquioxid  $R_2O_3$  ausgedrückt.

### 2. Stellung und Aufgabe der Aufbereitung im Produktionsverlauf:

Aus diesen genannten Rohstofftypen werden in mehreren Produktionsstufen basisch-feuerfeste Steine und Massen hergestellt, wobei wie schon erwähnt, die

Verarbeitung kristalliner Magnesite im Vordergrund steht. Die Entwicklung der letzten Jahrzehnte hat bei den Abbaumethoden, selbst bei schwierigsten Lagerstättenverhältnissen, wie im Falle Radenthein, zur großräumigen, rationellen Massengewinnung geführt (6). Damit ist die qualitative Vereinheitlichung des Bergbauproduktes, sowie eine der Gewinnungsart entsprechende Körnungskarakteristik verbunden. Weiters hat sich die Feuerfesttechnik, die Verbraucherindustrie und die Konkurrenz in einem Maße entwickelt, daß an Stelle der wenigen Sinterqualitäten heute schon innerhalb eines Magnesitunternehmens weit über 80 chemisch verschiedene Produkte in Form von Steinen und Sintersorten hergestellt werden. Die Stellung der Aufbereitung im Produktionsverlauf ist also durch folgende Merkmale gekennzeichnet (siehe Beispiel ÖAMAG Radenthein, Abb. 1):

1. die spezifischen Merkmale der Lagerstätte,
2. die vereinheitlichten Ausgangsprodukte, mit einer in Grenzen vorgegebenen Körnungskarakteristik, aus welchen
3. eine Vielzahl verschiedener Aufbereitungsprodukte bei schärfster Einhaltung der jeweiligen Spezifität, hergestellt werden muß,
4. die Erfordernisse der anschließenden Produktionsstufen.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, bedarf es der exakten Führung hochentwickelter Aufbereitungsverfahren auf leistungsfähigen Maschinen mit einer modernen meß- und regeltechnischen Ausrüstung. Dabei ist es Aufgabe der Aufbereitung, den vom Bergbau kommenden Rohmagnesit in der Weise

von den Gangarten zu befreien, daß ein ganz bestimmter CaO- bzw. SiO<sub>2</sub>-Wert im Konzentrat verbleibt, wobei die Werte je nach Sintersorte für CaO zwischen 1–7 0/0 und die für SiO<sub>2</sub> zwischen 0,1–4,0 0/0, glühverlustfrei, liegen. Diese Anteile sind im Konzentrat bis zu 10<sup>-2</sup> 0/0 genau einzuhalten und müssen außerdem zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen. Für die nachfolgende Sinterung und für die feuerfesten Eigenschaften des Sintermagnesits sind diese Bedingungen von ausschlaggebender Bedeutung.

Aus diesem Grunde wird auch der Aufbereitungserfolg im Betrieb aus den SiO<sub>2</sub>-, CaO- und Glühverlustwerten von A, B und C ermittelt. Diese vom Aufbereitungsbetrieb geforderte Genauigkeit stellt vorläufig dadurch eine obere Grenze dar, daß sie die chemische Bestimmungsgenauigkeit erreicht hat.

Für Sonderzwecke in der Feuerfesttechnik, wie beispielsweise die Auskleidung von Weißzementöfen, ist ein niedriger Eisengehalt im Sintermagnesit gewünscht. Das im kristallinen Magnesit vorkommende Eisen ist wie erwähnt, im Kristallgitter an Stelle von Magnesium eingebaut und kann daher mit den physikalischen Aufbereitungsmethoden nicht ausgeschieden werden. In diesem Falle müssen noch von Natur eisenarme Magnesite, wie beispielsweise die kryptokristallinen Magnesite, verwendet werden.

### 3. Aufbereitungsmethoden:

Die Aufbereitung hinsichtlich der Kieselsäureträger Talk und Biotite stößt auf keine besonderen Schwierigkeiten. Diese monoklinen Minerale mit ihrer voll-

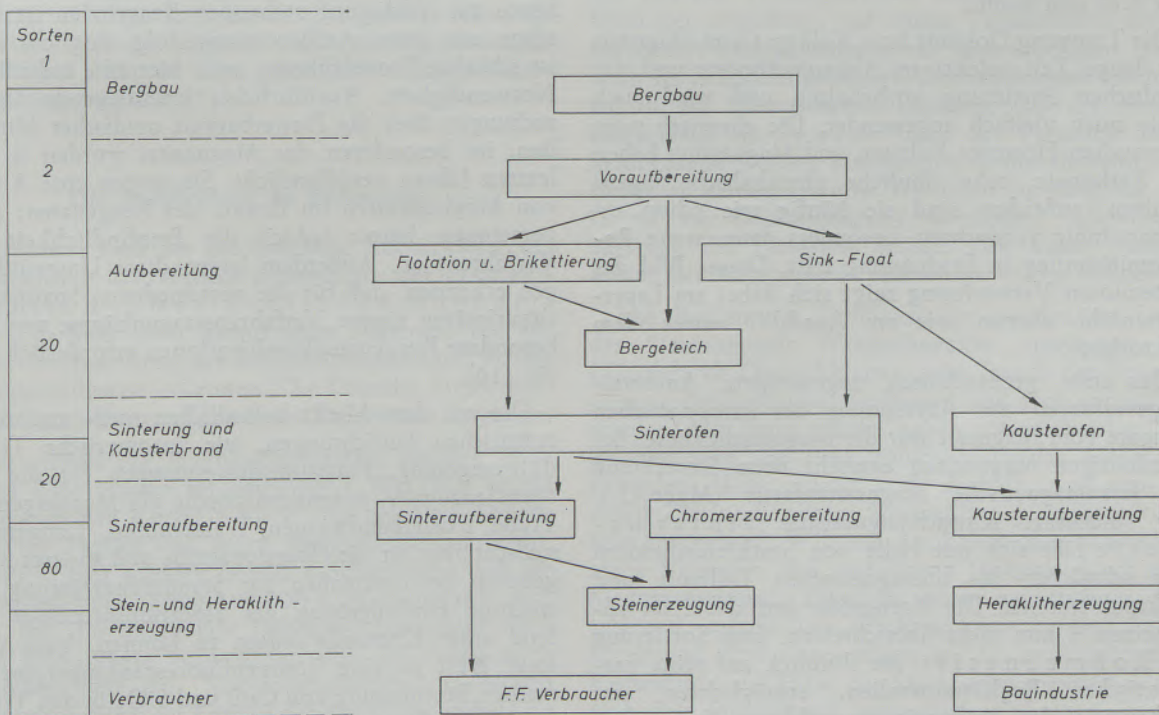


Abb. 1

Produktionsstammbaum des Werkes Radenthein der ÖAMAG

kommenen Spaltbarkeit kommen nesterartig, besonders in den Randpartien des Magnesits vor und setzen der Zerstörung, von der Lagerstätte beginnend über die Gewinnung, Vorzerkleinerung und Förderung, bis zur Aufbereitung, weniger Widerstand entgegen als die Karbonate. Sie sind schließlich zum größten Teil bereits im Feinkorn angereichert und können beispielsweise durch einen Waschprozeß hinlänglich ausgehalten werden. Diese Sortierung nach der Gleichfälligkeit ist jedoch mit beträchtlichen Magnesitverlusten verbunden. Das Flotationsverfahren arbeitet vergleichsweise mit einem bedeutend besseren Aufbereitungserfolg. Sicher sind hier auch Spiralscheider wirtschaftlich und mit Erfolg einzusetzen. Zum Vergleich wurden in Radenthein in einem Falle beim Waschprozeß folgende Werte erreicht:

A	3,15 ‰ SiO <sub>2</sub>
B	15,82 ‰ „
C	1,59 ‰ „

das bedeutet, bei 11 Gew.-% Wäscheabgängen wurden 55 ‰ der Kieselsäure ausgetragen. Das Anreicherungsverhältnis der Kieselsäure in den Bergen betrug dabei 5,0.

In der Flotation:

A	8,50 ‰ SiO <sub>2</sub>
B	42,33 ‰ „
C	0,57 ‰ „

Hier können bei 19 Gew.-% Bergeanfall 95 ‰ der Kieselsäure abgeschieden werden. Das Anreicherungsverhältnis beträgt ebenfalls 5,0.

Bei Quarz als Kieselsäureverunreinigung besteht die Möglichkeit einer Wichteaufbereitung, besonders aber auch der flotativen Trennung, zumal die Verteilung sehr fein sein kann.

Die Trennung Dolomit bzw. Kalkspat von Magnesit war lange Zeit selektiven Abbaumethoden und der händischen Sortierung vorbehalten und wird auch heute noch vielfach angewendet. Die chemisch nahe verwandten Elemente Kalzium und Magnesium haben als Karbonate sehr ähnliche physikalische Eigenschaften, außerdem sind sie häufig wie schon erwähnt, innig verwachsen, besonders dann, wenn Redolomitisierung in Erscheinung tritt. Dieses Bild der systemlosen Verwachsung zeigt sich dabei am Lagerstättenbild ebenso, wie am Anschliff unter dem Mikroskop.

Das erste großtechnisch angewendete Aufbereitungsverfahren zur Abtrennung der karbonatischen Gangart vom Magnesit war die Magnetscheidung. Bei eisenhaltigen Magnesiten entsteht beim Sinterbrand das ferromagnetische Magnesiumferrit (MgFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Der solcherart schwachmagnetische Sintermagnesit läßt sich mit Hilfe von Starkfeldscheidern vom schwächer- bis unmagnetischen Dolomit und Kalkspat trennen. Die Korngröße darf dabei im allgemeinen 5 mm nicht überschreiten. Eine Sortierung des Rohmagnesits, im Hinblick auf seine karbonatischen Begleitminerale, ermöglichten erst hochentwickelte Aufbereitungsverfahren. Es ist dies einmal die Aufbereitung nach der Wichte, wobei nur geringe Unterschiede zwischen Dolomit und Kalkspat ( $\gamma = 2,70 - 2,95$ ) und dem Magnesit ( $\gamma = 3,00 -$

3,10) genügen müssen. Dieser Umstand und der oft sehr hohe Verwachsungsgrad, wie auch die hohen Anforderungen an das Konzentrat, machen es verständlich, daß nur ein guter Betriebsablauf und eine genaue Prozeßüberwachung einen befriedigenden Aufbereitungserfolg gewährleisten.

Die laufende Kontrolle der Wichte, der Viskosität und der Instabilität bei Suspensionstrüben ist neben anderen sehr entscheidend. Interessant wäre der Einsatz von echten Schwereflüssigkeiten, die neuerdings konkurrenzfähig auf den Markt kommen (7). Die Schwertrübeaufbereitung arbeitet bei einer Körnung von ca. 4–60 mm, wobei sich eine engere Kornfraktion besser sortieren läßt. Wenn, wie es vorkommen kann, der wechselnde Verwachsungsgrad ein gewisses Maß überschreitet, kann diese Grobkornaufbereitung, auch bei günstigsten Betriebsverhältnissen, mitunter den Erwartungen nicht mehr entsprechen. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Meldung aus der CSSR, wo eine neu gebaute Schwertrübeaufbereitung im Magnesitwerk SMZ Kosice, entgegen den ursprünglichen Plänen nicht als Hauptsortierungsverfahren, sondern nur als Vorsortierung vor einer Flotationsaufbereitung eingesetzt werden konnte (8).

In dieser Hinsicht ist der Flotationsprozeß beträchtlich im Vorteil. Während man bei der Sink-Schwimm-Aufbereitung wegen zu starker gegenseitiger Teilchenbehinderung das Korn 4 mm nicht unterschreiten kann, wird der Flotation eine Körnung <200  $\mu$  angeboten. Dieser hohe Aufschluß ist eine Waffe gegen die Verwachsung, die chemische Verwandtschaft der karbonatischen Gangarten zum Magnesit jedoch ist auch hier eine bedeutende Schwierigkeit. Mit den heute zur Verfügung stehenden Reagenzien ist zwar schon ein guter Aufbereitungserfolg möglich, doch ist schärfste Prozeßführung auch hier eine unbedingte Notwendigkeit. Ausführliche, grundlegende Untersuchungen über die Flotierbarkeit oxidischer Mineralien, im besonderen des Magnesits, wurden in den letzten Jahren veröffentlicht. Sie zeigen eine Anzahl von Möglichkeiten im Einsatz der Reagenzien; allen gemeinsam haftet jedoch die Empfindlichkeit des Verfahrens an. Außerdem lassen diese Untersuchungen erkennen, daß für die verschiedenen Spatmagnetitvarietäten eigene Verfahrensbaumdiagramme und insbesondere Reagenzienkombinationen erforderlich sind (9) (10).

Die auf dem Markt befindlichen meß- und regeltechnischen Einrichtungen, wie automatische Trübedichteregeler, Präzisionsdosierpumpen für die Reagenzienzugabe, potentiometrische pH-Messungen der Trübe, Dosierbandwaagen, Wasseruhren, Temperaturmeßschreiber für die Flotationstrübe und anderes mehr, gehören gewissermaßen zur Standardausrüstung, um wichtige Einflußgrößen des Flotationsprozesses laufend unter Kontrolle halten zu können. Von höchstem Wert ist eine Röntgenfluoreszenzapparatur zur raschen Bestimmung von CaO und SiO<sub>2</sub> in den Trennprodukten. Eine möglichst konstante Körnungseigenschaft der Mühlenaufgabe schafft die Voraussetzung für eine gleichmäßig arbeitende Mahl- und Klassiereinrichtung, die ebenfalls grundlegenden Einfluß auf

den Flotationserfolg nimmt. Der Entwässerungsanlage kommt insofern große Bedeutung zu, als die Konzentratmenge 60–90 Gew.-% der Flotationsaufgabe darstellt und für die nachfolgende Brikettierung eine möglichst niedrige Restfeuchtigkeit erwünscht ist. Das Stückigmachen der Flotationskonzentrate ist für den anschließenden Sinterbrand notwendig. Gewisse Anforderungen an die feuerfesten Eigenschaften geben der Brikettierung gegenüber der Pelletierung den Vorzug.

Will man die Sink-Schwimm-Aufbereitung der flotativen Aufbereitung gegenüberstellen, so wird beim Vergleich beider Aufbereitungserfolge die Flotation den Vorzug bekommen. Dies gilt auch im Hinblick auf die Homogenität des Sinters, sowie auf die hohe Treffsicherheit der geforderten Spezifitäten. Die Kosten allerdings sind durch die erforderliche Mahlung, Entwässerung und Brikettierung im Falle der Flotation etwa 4 mal so hoch. Eine Kombination beider Verfahren in der Weise, daß die Wichteaufbereitung als Vorsortierung der groben Fraktionen und eine Allflotation als Hauptsortierung eingesetzt wird, kann als die derzeit wirtschaftlich und verfahrenstechnisch beste Lösung angesprochen werden.

Was die Wahl der Zerkleinerungsmethoden betrifft, wäre für die nachfolgende Sortierung natürlich ein selektiver Aufschluß erwünscht. Hinsichtlich der Blattsilikate ist das ohne besondere Maßnahmen möglich. Bezüglich der karbonatischen Gangarten sind die Verhältnisse von Lagerstätte zu Lagerstätte verschieden. So haben beispielsweise ausführliche Untersuchungen am Rohmagnesit der Millstätter Alpe negative Resultate gebracht, im Falle Hochfilzen jedoch, wo der Kalkspat als Begleitmineral in den Vordergrund tritt, zeigt dieser eine größere Härte als Magnesit und die Kristalle sind frei nebeneinander ausgebildet. Hier ist also schon eine selektive Zerkleinerung möglich (11).

### Die Entwicklung in Radenthein

Betrachtet man die geschichtliche Entwicklung der Aufbereitung des Werkes Radenthein, der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G., so kann man daraus ganz allgemein die zunehmende Bedeutung der Aufbereitungstechnik für die Magnesitindustrie erkennen. Die Ursache dieser Entwicklung wurde im allgemeinen Teil bereits dargelegt.

Der Abbau der Magnesitlagerstätte auf der Millstätter Alpe begann im Jahre 1909. Bis 1913 wurde die gewünschte Reinheit durch eine gelenkte Abbaweise im Tagbau und durch Handscheidung erreicht. In diesem Jahr standen bereits 8 Schachtöfen und die Jahresförderung betrug 190.000 t. Es zeigte sich auch bald, daß der anfallende Feinanteil besonders stark durch Blattsilikate verunreinigt war. So wurde noch im selben Jahr eine Siebtrommelwäsche in Betrieb genommen, durch sie konnte der Kieselsäuregehalt im Sinter auf 6–7 % gehalten werden. 1914 wurde dann der erste Magnesitdrehofen der Welt in Betrieb genommen und gleichzeitig die Wäsche erweitert. Um

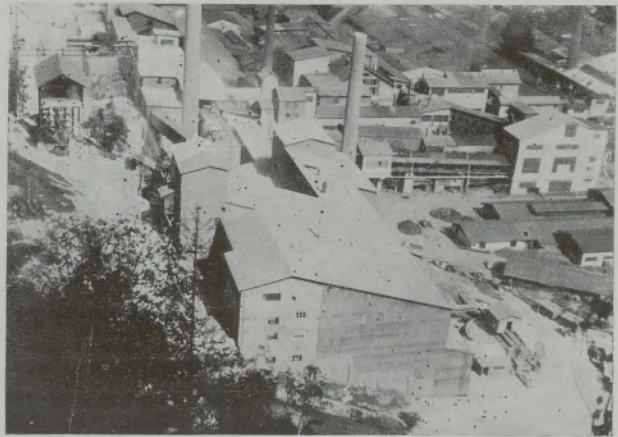


Abb. 2

Gesamtansicht der Aufbereitungsanlage. Im Vordergrund das Gebäude der Flotation und Brikettierung. Dahinter links das Zwischenlager und die Gebäude für die Voraufbereitung und die Schwertrübesortierung

die Korngröße den Drehofenbedingungen anzupassen, wurde ein Walzenstuhl als zweite Brechstufe errichtet. Die beim Waschprozeß auftretenden Verluste wurden durch die steigende Produktion immer größer, weshalb in den Jahren 1923–24 daran gegangen wurde, diese soweit verwertbar, aufzufangen. In Zusammenarbeit mit der Fa. Krupp-Gruson wurden zur Aufbereitung dieser Schlämme Spitzkästen errichtet, deren Unterlauf später einer Flotation zugeführt wurde. Diese vermutlich erste Talkflotation der Magnesitindustrie in der Welt bestand aus 8 Zellen, in welchen mit Braunkohlenteeröl Talk ausgeschwommen wurde. Die talkfreie Flotationstrübe wurde darauf in einem Eindicker eingedickt, auf einem Vakuumfilter weiter entwässert und gemeinsam mit dem stückigen Haufwerk im Drehofen gesintert. Untersuchungen brachten jedoch das überraschende Ergebnis, daß der Kieselsäuregehalt im Sinter trotz der Flotation nicht herabgesetzt werden konnte. Durch die Gasströmung findet im Rotierofen eine Windsichtung statt, die auf Grund der Gleichfälligkeit bevorzugt Talkteilchen austrägt, die Flotation brachte also keine Verbesserung der Sinterqualität und wurde wieder stillgelegt.

Mit Beginn der Dreißigerjahre wurden an Stelle der Siebtrommeln Waschschnecken eingesetzt, die später durch Quetschbleche, zum Zweck der Intensivierung der Reibarbeit verbessert und auch vergrößert wurden. Mit ihnen wurde, neben entsprechenden Abbaumethoden, bis 1946 grundsätzlich das Auslangen gefunden. Nicht zuletzt auch deshalb, weil man zu dieser Zeit noch wenige Sintersorten geringerer Reinheit unterschied. Während der Kriegsjahre unternommene Versuche, den eisenarmen Dolomit durch eine Magnetscheidung, zwischen einem zweistufigen Sinterbrand, auszuhalten, brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Erst 1946 gelang es, die unmagnetischen Bestandteile mit Hilfe von Starkfeldtrommelscheidern, nach dem Sinterbrand, teilweise auszuhalten. Es sind dies Trommelscheider der Fa. Krupp-Rheinhausen mit  $\varnothing$  400x1000 mm, die bei 5 Ampere Erregerstromstärke und 50 Upm, Sinterkorn  $< 5$  mm sortieren.



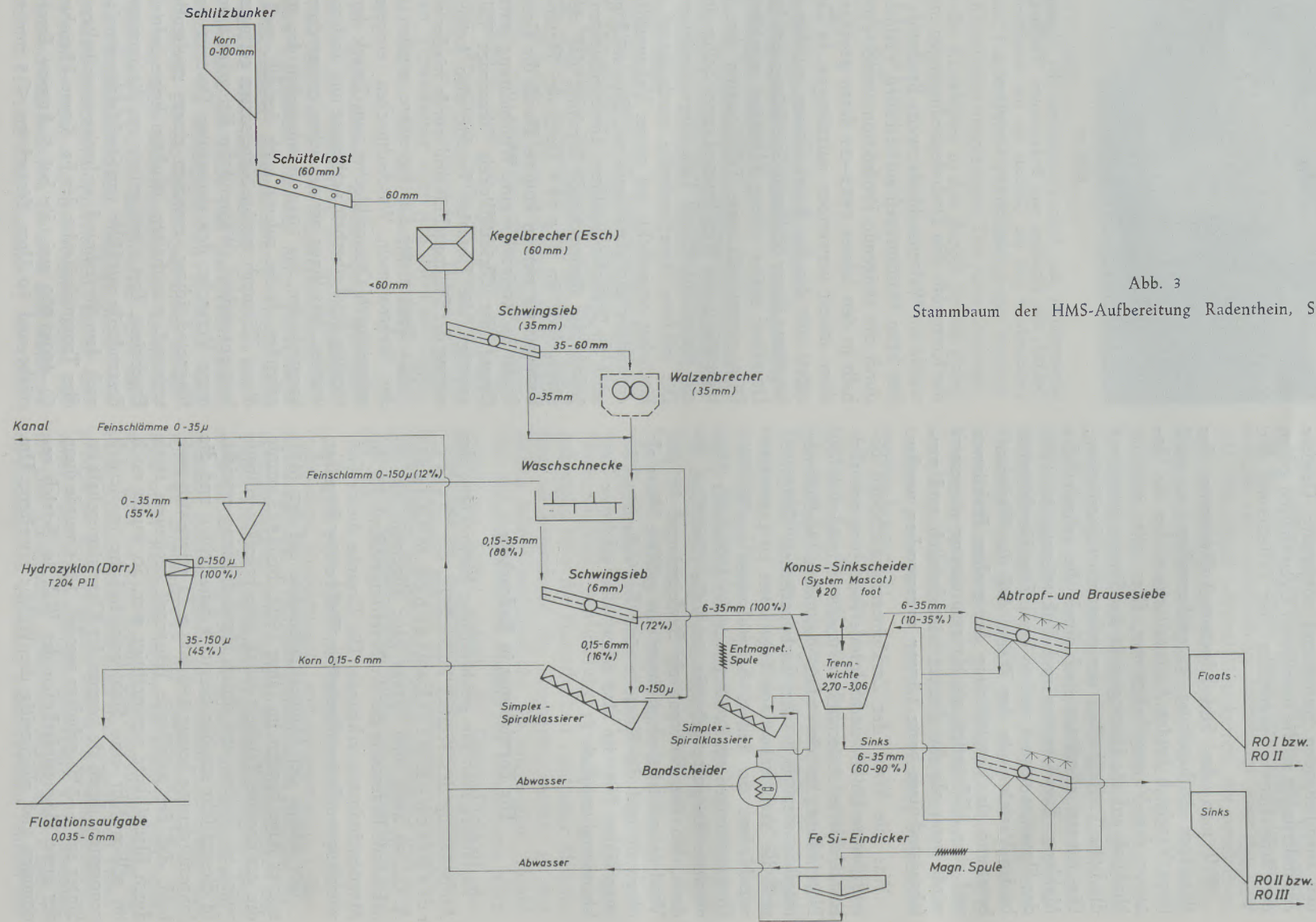


Abb. 3  
Stammbaum der HMS-Aufbereitung Radenthein, Stand 1964

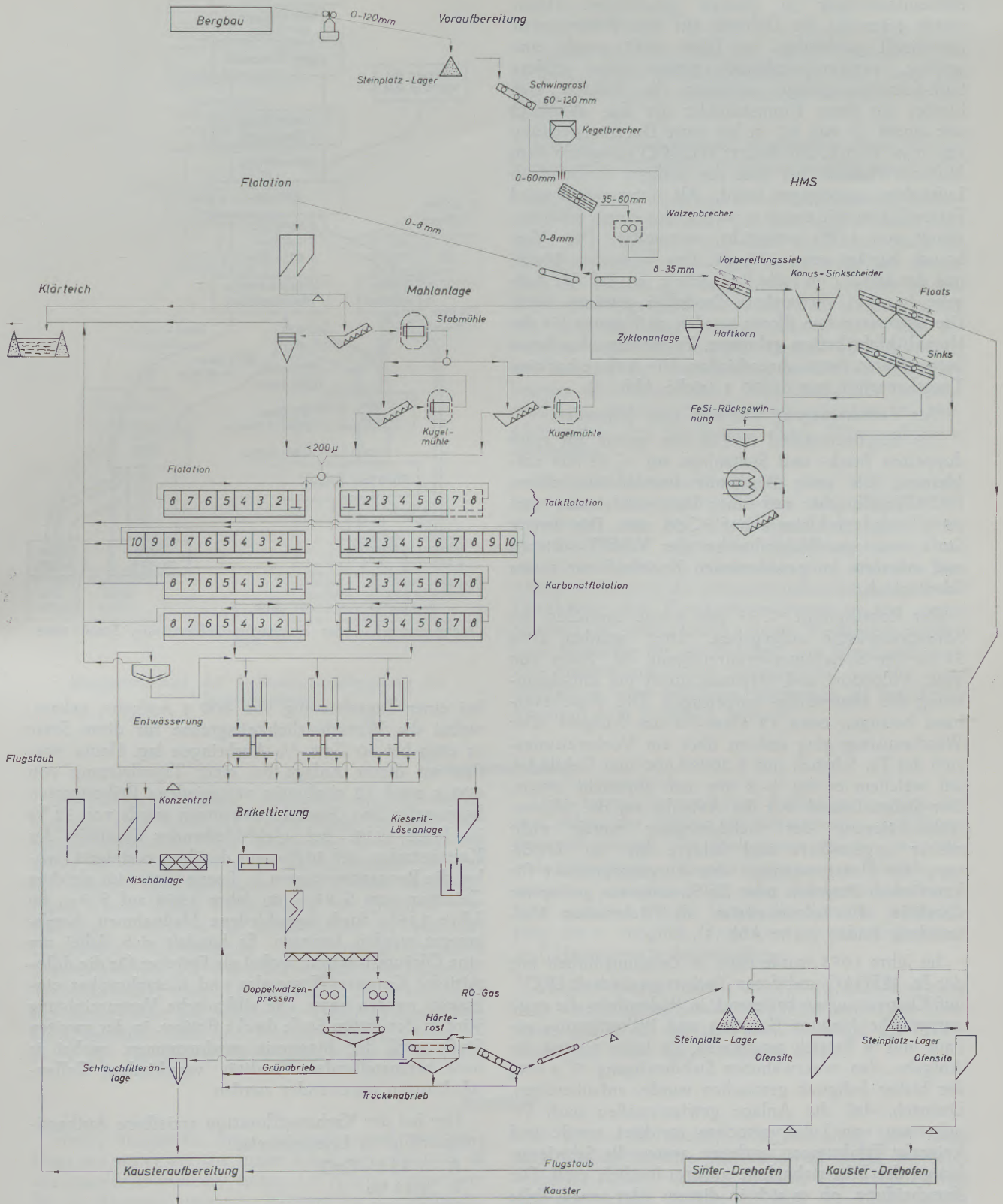


Abb. 4

Stammbaum der gesamten Rohmagnesitaufbereitung nach Umstellung der Vorbereitung auf Feuchtabrieb der Flotationsaufgabe

1951 wurde dann in Radenthein die erste Schwertrübeaufbereitung in Betrieb genommen. Damit wurde erstmalig der Dolomit aus dem Rohmagnesit maschinell geschieden. Im Jahre 1955 wurde eine weitere, verfahrenstechnisch gleiche aber größere Sink-Schwimm-Anlage errichtet. Es handelt sich hierbei um einen Konusscheider der Fa. WEMCO mit einem  $\phi$  von 6,7 m bei einer Durchsatzleistung von max. 65 t/h. Die Bauart WEMCO entspricht dem Maskotverfahren, bei dem das Sinkgut durch einen Luftheber ausgetragen wird. Als Schwerstoff wird Ferrosilizium mit einem  $\gamma = 6,8$ , das einen Siliziumgehalt von 15 % enthält, verwendet. Der Verbrauch beträgt etwa 220 g/t. Das besondere Merkmal der HMS\*) im Falle Radenthein ist, daß die Aufgabe in zwei verwertbare Produkte getrennt wird. Die dolomitreichen Floats werden zu Kauster für die Heraklithfabrikation gebrannt. Es werden also keine verwertbaren Berge abgeschieden. Die Anlage hat eine Tageskapazität von 1.600 t (siehe Abb. 3).

Der Verfahrensgang war nun kurz folgender:

Das Bergbaumaterial 0–120 mm wurde auf einer doppelten Brech- und Siebanlage auf  $< 35$  mm zerkleinert. Die erste Brechstufe bestand aus einem ESCH-Kegellbrecher mit einer Durchsatzleistung von 65 t/h und zerkleinert auf  $< 60$  mm. Die zweite Stufe war ein Walzenbrecher der VÖEST-Liezen und arbeitete im geschlossenen Kreislauf mit einem Schwingsieb.

Der Rohmagnesit  $< 35$  mm wurde daraufhin der Schneckenwäsche aufgegeben. Hier wurden etwa 50 % der Kieselsäureverunreinigung in Form von Talk, Phlogopit und Meroxen durch die Entschlammung des Haufwerkes aufgetragen. Die Wäscheverluste betragen etwa 12 Gew.-% der Aufgabe. Der Wäscheaustrag ging sodann über ein Vorbereitungssieb der Fa. Schenck mit 1.200x3.600 mm Siebfläche, auf welchem er bei 4–8 mm naß abgesiebt wurde. Der Siebrückstand war die Aufgabe für die Schwertrübesortierung der Siebdurchgang wurde nicht weiter angereichert und bildete bis zur Errichtung der Flotationsanlage das Ausgangsprodukt für kaustischen Magnesit oder für Sintertypen geringerer Qualität, die beispielsweise als Flickmassen Verwendung finden (siehe Abb. 4).

Im Jahre 1958 wurde dann in Zusammenarbeit mit der Fa. WEDAG und deren Tochtergesellschaft EKOF, auf Kleinversuchen basierend, in Radenthein die erste europäische Magnesitflotation und Brikettierung gebaut und in Betrieb genommen. Sie hatte vorerst die Aufgabe, den vorerwähnten Siebdurchgang  $< 4$  mm, der bisher lediglich gewaschen wurde, aufzubereiten. Dadurch, daß die Anlage gewissermaßen nach Ergebnissen von Laborversuchen errichtet wurde und keinerlei Erfahrungen vorlagen, waren die Schwierigkeiten der Inbetriebnahme außerordentlich groß. Die Entscheidung, ob es sich in diesem oder jenem Falle um eine maschinelle Unzulänglichkeit oder um die negative Auswirkung einer Einflußgröße im Verfahren handelt, nahm mitunter Monate in Anspruch. Die Anlage wurde für die Herstellung einer Qualität,

\*) Heavy Media Separation.

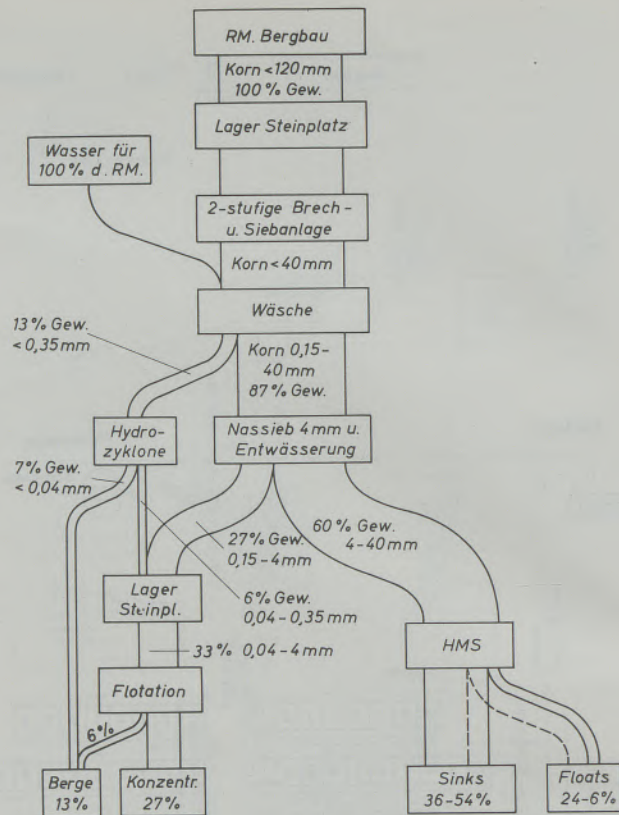


Abb. 5

Mengenstrombild der Rohmagnesitaufbereitung, Stand 1964

bei einer Tagesleistung von 400 t Aufgabe, gebaut, wobei die Wirtschaftlichkeitsgrenze für diese Sorte in etwa bei 60 Gew.-% Ausbringen lag. Heute werden auf dieser Anlage bei einer Tagesleistung von 600 t rund 10 qualitativ verschiedene Brikettsorten hergestellt. Das Gewichtsausbringen wurde von 52 % im Jahre 1959, bei gleichbleibender Qualität des Konzentrates, auf 80 % und darüber, gesteigert, wobei die Reagenzienkosten je Tonne Sinter im gleichen Zeitraum von S 83.— im Jahre 1959 auf S 9.— im Jahre 1965, durch verschiedene Maßnahmen, herabgesetzt werden konnten. Es handelt sich dabei um eine Ölsäureflotation, wobei als Drücker für die dolomitische Gangart Wasserglas und Metaphosphat eingesetzt werden kann. Die silikatische Verunreinigung wird in der ersten Stufe direkt flотиert, in der zweiten Stufe wird der Magnesit geschwommen, wobei je nach herzustellender Qualität verschiedene Zellschaltungen angewendet werden.

Der bei der Karbonatflotation erzielbare Aufbereitungserfolg ist beispielsweise:

- A 1,82 % CaO
- B 4,83 % „
- C 0,59 % „

Daraus errechnet sich bei einem Bergeanfall von 29 Gew.-% ein CaO-Ausbringen in den Bergen von 77 %, die CaO-Anreicherung in den Bergen beträgt 2,66. Vergleichsweise dazu ein Beispiel der Sink-Float-Anlage:

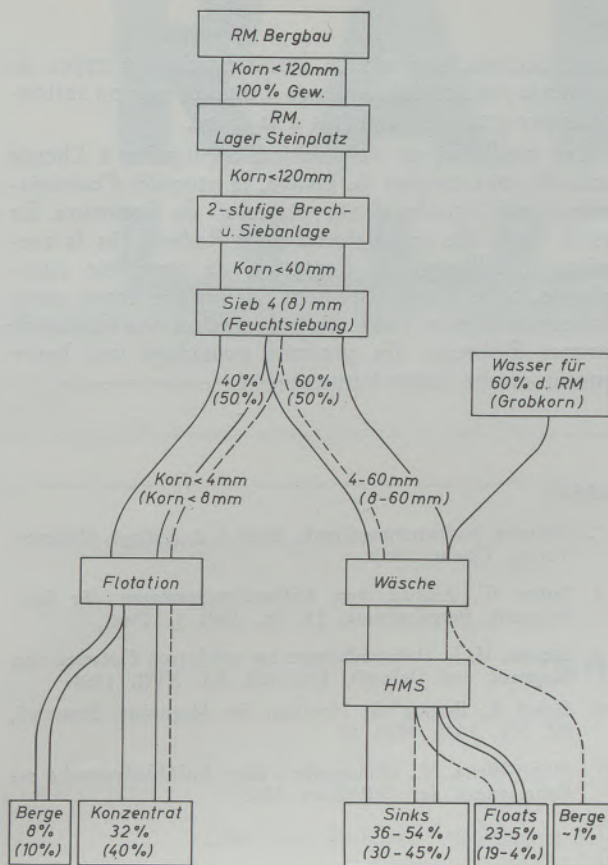


Abb. 6

Mengenstrombild der Rohmagnesitaufbereitung bei Feuchtabsiebung

- A 2,02 % CaO
- B 4,34 % „
- C 1,09 % „

Daraus errechnet sich bei einem Floatsanfall von 33 Gew.-% ein CaO-Ausbringen in den Floats von 71 %, das Anreicherungsverhältnis von CaO in den Floats ist 2,15.

Seit der Inbetriebnahme wurden auf dieser Anlage bereits etwa 1 Million Flotationsbriketts hergestellt.

Als letzte Entwicklung in der Aufbereitung Radenthein ist die Umstellung auf bergfeuchte Absiebung noch zu erwähnen. Durch diese Maßnahme wird die Flotationskörnung 0–8 mm nicht mehr wie bisher über die Wäsche geschickt (Abb. 5), sondern es soll die Flotationsaufgabe vorher abgesiebt werden, so daß nur mehr die HMS-Aufgabekörnung 8–35 mm gewaschen wird (Abb. 6). Der Umbau ist gegenwärtig im Gange. Diese Veränderung des Verfahrensstrombaumes wird eine bessere Ausnützung des Bergbauproduktes mit sich bringen und außerdem die Verschmutzung des Vorfluters durch Wäscheschlämme verhindern.

Dank des Unternehmerrutes und der Entwicklungsarbeit der österreichischen Magnesitindustrie, gemeinsam mit den Bemühungen deutscher Aufbereitungsfirmen sowie der Forschungsarbeiten an der Montanistischen Hochschule und anderen Forschungsstätten, ist die Magnesitaufbereitung durch die Einführung des Flotationsverfahrens in ein neues Stadium getreten. Durch dieses Verfahren wurden neue Maßstäbe für die Reinheit und Gleichmäßigkeit von Sintermagnesit aus Spatmagnesit möglich, was letztlich in einer erhöhten Haltbarkeit als feuerfester Magnesit zum Ausdruck kommt.

### Zusammenfassung

Spatmagnesit, dichter Magnesit und Seewassermagnesit sind heute die wesentlichen Rohstoffe der Magnesitindustrie. Von besonderer Bedeutung, vor allem für die österreichische Magnesitindustrie, sind die alpinen Spatlagerstätten. Die diesem Magnesittypus eigene innige Verwachsung mit Dolomit bzw. Kalkspat, verursacht im wesentlichen die von der Lagerstätte kommenden aufbereitungstechnischen Schwierigkeiten. Die rasche Entwicklung der Feuerfest-Technik bringt eine fortschreitende Differenzierung der Sintersorten bei steigenden Qualitätsansprüchen. Demgegenüber steht die Sortenvereinheitlichung als Folge der rationellen Massengewinnung im Bergbau.

Die heute verwendeten Aufbereitungsmethoden sind neben der Wäsche die Schwertrübe- und Flotationsaufbereitung. In Radenthein wurde 1958 die erste europäische Magnesitflotation in Betrieb genommen, nachdem 1951 eine Schwertrübeaufbereitung errichtet wurde. Durch die flotative Aufbereitung ist es möglich, Produkte von hoher Reinheit und Homogenität herzustellen.

Darüber hinaus brachte die Flotationsaufbereitung neue verfahrenstechnische Möglichkeiten, deren Auswertungen noch voll im Flusse sind und der Feuerfesttechnik neue starke Impulse geben.

### Summary

Sparry magnesite, dense magnesite, and magnesite from sea water are the major crude ore resources of the magnesite industry today. Of special importance for the Austrian magnesite industry are the alpine deposits of spar-magnesite. Characteristic for this type of magnesite ore is its intimate intergrowth with dolomite and lime-spar, thus causing the major beneficiation problems. The quickly developing refractories technology required an ever increasing differentiation of sinter magnesite types with increasing demand

with respect to quality. On the other side, large scale mining requires unification of crude ore sorts without selective mining. Present day beneficiation methods include washing of crude ore, heavy media separation, and froth-flotation. In 1958 the first European magnesite flotation went into operation in Radenthein. Prior to this, a heavy media separation unit went into operation in 1951. By means of the flotation process it is possible to obtain products of high homogeneity and purity.

### Résumé

Le spath magnésien, la magnésie dense et la magnésie d'eau de mer sont à l'heure actuelle les principales matières premières de l'industrie de la magnésie. Les gisements alpins de spath magnésien ont une importance particulière pour l'industrie autrichienne de la magnésie. La croissance intime avec la dolomie ou le spath calcique propre à ce type de magnésie est la principale cause des difficultés imputables au gisement, que l'on éprouve au cours de la préparation. Le développement rapide des produits réfractaires et de leurs techniques de fabrication entraîne un progrès dans la différenciation des types de magnésies frittées et des exigences de qualité sans

cesse accrues. Par contre, l'unification des types de magnésie est une conséquence d'une extraction rationnelle par grandes quantités à la mine.

Les méthodes de préparation appliquées à l'heure actuelle sont en plus du lavage, le procédé d'enrichissement par liquide dense et celui de flottation. En 1958, on a mis en exploitation à Radenthein la première installation de flottation de magnésie européenne, celle d'enrichissement par liquide dense avant été construite en 1951. La préparation par flottation permet d'obtenir des produits possédant une haute pureté et une haute homogénéité.

### Literaturverzeichnis

1. Petrascheck, W. E., Lagerstättenlehre, 2. Auflage, Springer-Verlag, Wien, 1961.
2. Taupitz, K. G., Sintermagnetit und Sinterdolomit, Keramische Zeitschrift, 17. Jahrg., Nr. 11 u. 12, 1965.
3. Haefliger van, A. W., Sintermagnetit, Sprechsaal Nr. 14, 1963.
4. Friedrich, Zur Erzlagerstättenkarte der Ostalpen, Radex-Rundschau 1953, Heft 7/8.
5. Angel, F., und F. Trojer, Der Ablauf der Spätmagnetit-metasomatose, Radex-Rundschau 1953, Heft 7/8.
6. Weiß, P., Erfahrungen im Talzusub des Magnetitbergbaues auf der Millstätter Alpe, Berg- und Hüttenmännisches Monatsheft, Jahrgang 110, Heft 12, 1965.
7. Gründer, Aufbereitungskunde, Band I, 2. Auflage, Hübener-Verlag, Goslar, 1965.
8. Jason, V., Ausbau von Aufbereitungsanlagen für Rohmagnetit, Bergakademie, 18. Jg., Heft 1, 1966.
9. Steiner, H. J., Untersuchungen zur selektiven Flotation von Magnetit und Dolomit, Erzmetall, Bd. XVII, 1964.
10. Siebel, J., Beitrag zur Flotation des Magnetits, Erzmetall, Bd. XV, 1962, Heft 11.
11. Muhri-Weiss, V., Diplomarbeit über Aufschlußversuche am Rohmagnetit der Millstätter Alpe.

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichisch-Amerikanische Magnetit A. G., Radenthein, Kärnten

Verantwortlicher Schriftleiter: Direktor Dipl.-Ing. Karl Leitner, Radenthein, Kärnten

Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt

# R A D E X

## R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 5

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1966

### INHALT

	Seite
Über das Einleiten von Sauerstoff in die Flamme von Mischgasöfen Von W. Deilmann und E. Klimanek, Neunkirchen/Saar . . . . .	269
Beitrag zur Eisenschwamm-Erzeugung Von B. Marincek, Zürich . . . . .	280
Einfluß der Schrottgüte und der Einsatzbedingungen auf Leistung und Kosten des Siemens-Martin-Ofens Von A. Schöberl, E. Pink und J. Baumgartner, Kapfenberg . . . . .	291
Gefügebau, technologische und Korrosionseigenschaften chemisch beständiger Stähle mit hohen Borgehalten Von H. Zitter, H. Weingerl und F. Matzer, Kapfenberg . . . . .	304
Auflösungserscheinungen bei Erdalkalikarbonaten II Von F. Halla, Wien und R. Van Tassel, Brüssel . . . . .	312
Der Einfluß des Zerdrückungsgrades eines Chromerzes auf das Bursting Von W. Zednicek, Radenthein . . . . .	316



# RADIX

## RUNDSCHAU

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.

DK 669.183.312.217 : 662.95 : 662.612.58  
DEC K 22/31

## Über das Einleiten von Sauerstoff in die Flamme von Mischgasöfen\*)

Von W. Deilmann und E. Klimanek, Neunkirchen/Saar

*(Theoretische Betrachtungen; Entwicklung des SM-Stahlwerkes Neunkirchen; Berechnung des Brennerimpulses; Berechnung des Impulses der Mischgasflamme; Berechnung des Impulses durch O<sub>2</sub>-Zusatz; Einbau der O<sub>2</sub>-Düsen; Arbeitsweise mit O<sub>2</sub>-Beheizung; Ergebnisse der Arbeitsweise mit O<sub>2</sub>-Beheizung; Änderung des Ofenverschleißes; Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen.)*

*(Theory; development of the open hearth steel plant Neunkirchen; calculation of the burner impulse; calculation of the impulse of the mixed gases flame; calculation of the impulse with O<sub>2</sub>-addition; installation of the oxygen jets; operating method with O<sub>2</sub>-combustion; results of operation with O<sub>2</sub>-combustion; change of furnace wear; discussion of economy.)*

*(Considérations théoriques; développement de l'aciérie Martin de Neunkirchen; calcul de l'impulsion de la flamme du brûleur; calcul de l'impulsion de la flamme de gaz mixte; calcul de l'impulsion due à l'insufflation d'O<sub>2</sub>; installation des lances à O<sub>2</sub>; marche avec insufflation d'O<sub>2</sub>; résultats de la marche avec insufflation d'O<sub>2</sub>; modification de l'usure du four; considérations économiques.)*

Für die erfolgreiche Anwendung von O<sub>2</sub> beim SM-Verfahren gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. O<sub>2</sub>-Zugabe zur Verbesserung der Beheizung.
2. Das Frischen mit O<sub>2</sub>.

Über beide Anwendungsarten sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, von denen hier nur auf die vor diesem Ausschuß vorgetragenen Arbeiten von W. Gerling und K. O. Zimmer hingewiesen werden soll, die den Stand der Technik ausführlich beschreiben (1).

Durch das Frischen mit O<sub>2</sub> lassen sich beim Arbeiten mit höheren RE-Einsätzen Leistungssteigerungen durch Verkürzung der Frischzeiten erzielen. Dagegen werden beim O<sub>2</sub>-Zusatz zur Verbesserung der Beheizung Leistungssteigerungen durch Verkürzung der Einschmelzzeiten erreicht. Das gilt besonders für den klassischen SM-Ofen mit Gasbeheizung und der damit relativ niedrigen Wärmebeaufschlagung und für das Arbeiten mit höheren Schrotteinsätzen und den dabei eintretenden langen Einschmelzzeiten.

Über die O<sub>2</sub>-Anwendung unter diesen Verhältnissen soll im Nachfolgenden berichtet werden.

### Theoretische Betrachtungen

Die Wärmemenge, die zur Übertragung zur Verfügung steht, wird durch die Temperaturdifferenz zwischen Heizmittel und Wärmgut bestimmt. Der Wärmeübergang erfolgt durch Leitung, Konvektion oder Strahlung, wobei die einzelnen Übertragungsarten sich gegenseitig überlagern. Größe und Modalität des Wärmeüberganges lassen sich nach den bekannten Gesetzen der Wärmelehre errechnen. Bei der Wärmeübertragung von Flammen sind die Verhältnisse jedoch sehr verwickelt. Eine exakte Vorausberechnung der dabei erzielbaren Ergebnisse ist mit unseren heutigen Kenntnissen noch nicht möglich (2).

Auf Grund der Strahlungsgesetze muß aber der Wärmeübertragung durch Strahlung eine überwiegende Bedeutung beigemessen werden. Da diese Art der Wärmeübertragung durch leuchtende Flammen begünstigt wird, wurde bei der Entwicklung der Flammöfen die Hauptaufmerksamkeit der Verbesserung der Leuchtkraft der Flammen gewidmet.

Durch Strahlung wird die Wärme nach allen Seiten gleichmäßig übertragen und neben der Erwärmung des Einsatzes wird das ff-Mauerwerk in gleicher Weise thermisch beansprucht. Dagegen läßt sich der Wärmeübergang durch Konvektion auf ein bestimmtes Ziel richten und damit ein optimaler Wärmeübergang auf den Einsatz bei Schonung des Zustellungsmauerwerks erreichen. Es muß also das Ziel sein, diesen Anteil der Wärmeübertragung so weit wie möglich zu erhöhen. Eine Beeinflussung des konvektiven Wärmeüberganges ist durch den Brennerwinkel und durch den Flammenimpuls möglich. Der Anteil an Wärme, der durch Konvektion übertragen werden kann, wurde bis in unsere Zeit hinein stark unterschätzt. So ist es denn nicht verwunderlich, daß der 1. SM-Ofen von Sireuil (1865) mit waagrechten Brennerzügen gebaut wurde, wobei ja der Anteil des Wärmeüberganges durch Konvektion nur sehr gering ist (Abb. 1). Auch bei der Ofenkonstruktion von Friedrich Siemens (1885) sollten waagerechte Gas- und Luftzüge eine freie Flammenentfaltung ermöglichen, die für den Prozeß als notwendig erachtet wurde (Abb. 2). Durch mehr oder weniger starke Neigung der Brennerzüge trugen die späteren Ofenkonstruktionen dem konvektiven Wärmeübergang Rechnung.

Durch die Arbeiten des Internationalen Flammenforschungsinstitutes von Ijmuiden und der IRSID ist es heute möglich, den optimalen Wärmeübergang in Flammöfen zu überprüfen (3). Da die Leistung unserer heutigen SM-Öfen bereits durch die Haltbarkeit des ff-Mauerwerks begrenzt wird, muß diesen Arbeiten besondere Beachtung geschenkt werden.

Die Bestwerte der Wärmeübertragung lassen sich durch heiße, leuchtende Flammen mit großer Geschwindigkeit erzielen. Diese Bedingungen sind bei

\*) Vortrag auf der Sitzung des Stahlwerksausschusses der Eisenhütte Südwest am 15. 3. 1966 in Neunkirchen.



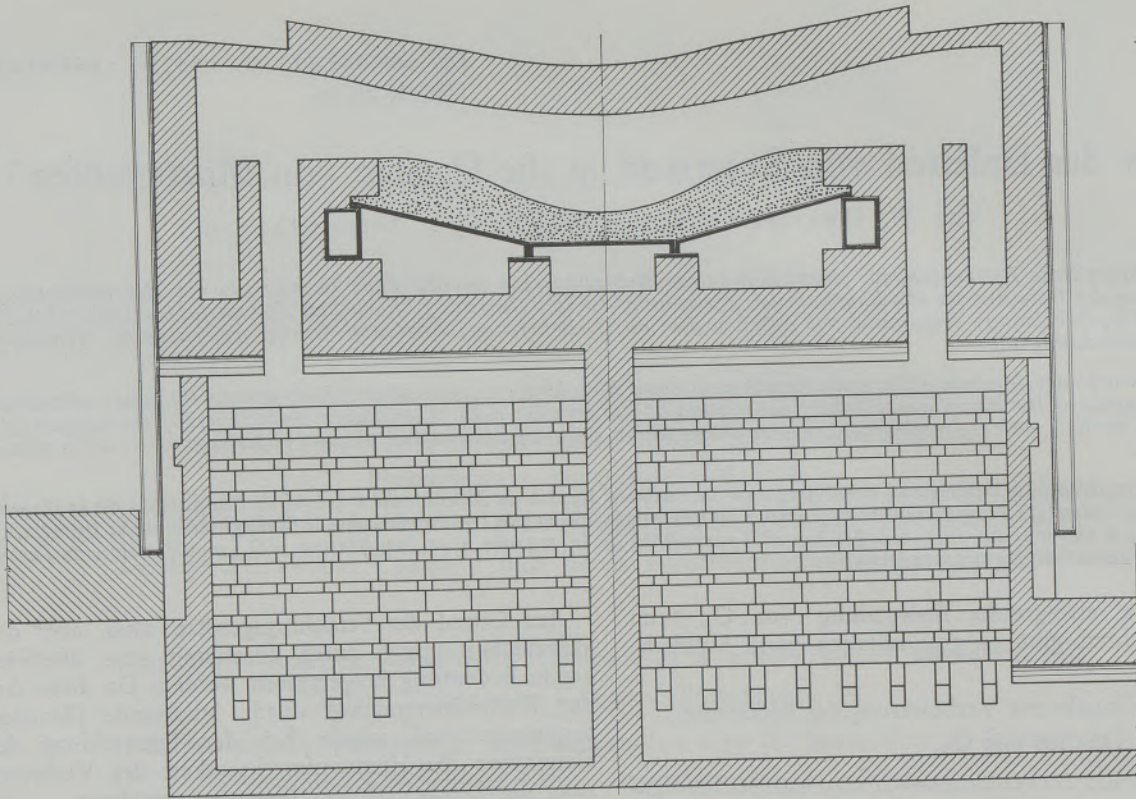


Abb. 1

1.-SM-Ofen von Sireuil (1865)

Mischgasöfen nicht ohne weiteres zu erfüllen, da ja die Brennerquerschnitte, durch die die Flammgeschwindigkeit gegeben ist, so bemessen sein müssen, daß eine ausreichende Abgasmenge aufgenommen wird, um möglichst hohe Gittertemperaturen und nach dem Umstellen wiederum hohe Flammentemperaturen erreichen zu können. Durch  $O_2$ -Anwendung können aber die für den Wärmeübergang günstigen Bedingungen aus folgenden Gründen erreicht werden:

1. Durch die ballastfreie und vollständige Verbrennung des Mischgases mit  $O_2$  werden infolge der geringeren Rauchgasmenge die höchstmöglichen Flammentemperaturen erzielt. Damit erreicht die Temperaturdifferenz zwischen Flamme und Einsatz ihren höchsten Wert und die ausnutzbare Wärmemenge ein Maximum.
2. Durch den zusätzlichen Impuls des  $O_2$  werden höhere Flammgeschwindigkeiten, bessere Durch-

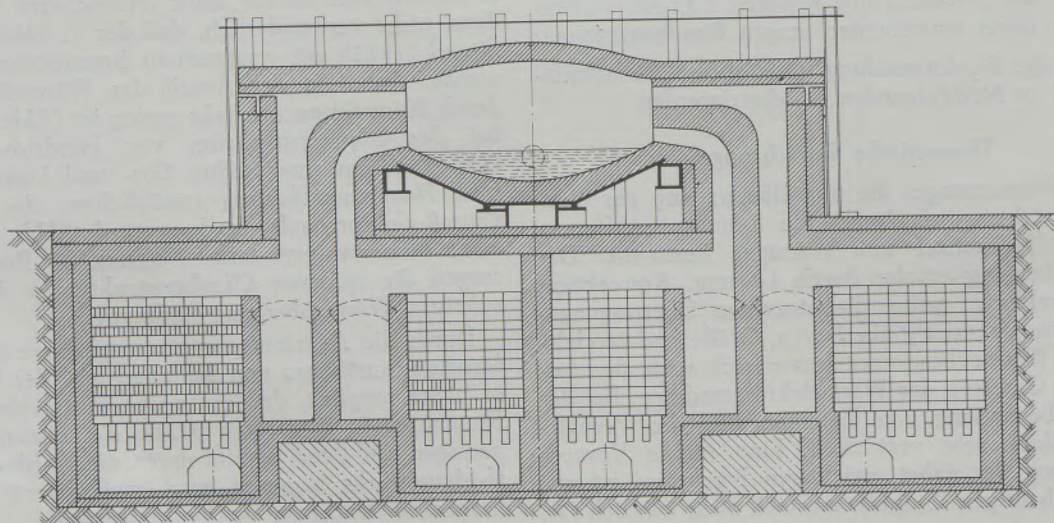


Abb. 2

Ofenkonstruktion von F. Siemens (1885)

Tabelle 1

Abmessungen der 75-t-SM-Öfen, Neunkircher Eisenwerk AG (Jänner 1966)

Herdlänge: 11.000, Herdbreite: 3.820, freies Herdraumvolumen: ca. 85 m <sup>3</sup> (oberhalb der Schaffplatte)		
Herdfäche: 38,0 m <sup>2</sup> , Herdfächenbelastung: 1,98 to/m <sup>2</sup>		
Stärke der Zustellung: Vorderwand 510/450, Rückwand: 770/450, Neigung: 10 %		
Gewölbezustellung: Silikasteine, Kastenbauweise, Spannweite 4.850, Radius 5.400, Widerlagerhöhe: 1380, Gewölbstich 570		
	Gas	Luft
<b>Siemensköpfe:</b>		
Neigung der Sohle	12°	26°
Querschnitt der Züge	800 x 560 = 0,3840 m <sup>2</sup> (r = 500)	1800 x 600 = 0,9650 m <sup>2</sup> (r = 2550)
Querschnitt der Schächte	800 x 800 = 0,64 m <sup>2</sup>	2 x (800 x 600) = 0,96 m <sup>2</sup>
<b>Umsteuerung:</b>	Forterventil	Siemensklappe (Luftzuführung durch natürl. Zug)
<b>Unterofen</b>		
Schlackenammerquerschnitt	1552 x 3450 = 5360 m <sup>2</sup>	1552 x 3450 = 5360 m <sup>2</sup>
Höhe Feuerbrücke	2,99	2,76
Gitterwerk Volumen	4280 x 3745 x 3135 = 50,5 m <sup>3</sup>	8460 x 3000 x 3135 = 80,3 m <sup>3</sup>
Heizfläche	796,3 m <sup>2</sup>	1241,0 m <sup>2</sup>
Gittergewicht	47,7 to	75,9 to
freier Querschnitt	4,0 m <sup>2</sup>	6,25 m <sup>2</sup>
Gittersystem	Ovalstein RC 80,	Kanalweite 80°
Verhältnis Luft : Gas	1,6 : 1	

mischung und Intensivierung der Verbrennung und damit ein höherer Flammenimpuls erzielt. Durch die dabei entstehende, kurze, scharfe Flamme wird der Anteil des Wärmeüberganges durch Konvektion erhöht.

Diese Arbeitsweise wird vor allem in mehreren französischen Stahlwerken erfolgreich durchgeführt (4).

Der Flammenimpuls ist folgendermaßen definiert:  
Flammenimpuls = sekundl. Gasmenge x Gaseintrittsgeschwindigkeit.

Nach den Arbeiten von Ijmuiden und der IRSID liegt der günstigste Wärmeübergang von Flammen bei einem Flammenimpuls von

1.2 — 2.0 kp / 1 x 10<sup>6</sup> kcal und Stunde.

Mischgasöfen mit ihren relativ geringen Gasgeschwindigkeiten haben aber nur einen Flammenimpuls von etwa:

0.2 — 0.4 kp / 1 x 10<sup>6</sup> kcal und Stunde.

Durch Erhöhung des Flammenimpulses ist also bei Mischgasöfen noch eine Verbesserung des Wärmeüberganges und damit eine Leistungssteigerung zu erzielen. Daß diese Leistungssteigerung ohne größere Umbauarbeiten und Investitionen zu erreichen sind, ist besonders vorteilhaft.

Nach den Vorschlägen von R. Rinesch soll die O<sub>2</sub>-Zugabe im unteren Flammenteil erfolgen. Dadurch treten gerade in dem Teil die höchsten Flammentemperaturen auf, der vornehmlich am Wärmeübergang durch Konvektion beteiligt ist, so daß eine weitere Erhöhung dieser Wärmeübertragungsart eintritt. Dieser heiße Flammteil wird aber nach oben

durch kältere Flammenzonen abgeschirmt, und die Wärmestrahlung zum Gewölbe und der dadurch verursachte Verschleiß werden nicht wesentlich erhöht (5).

Diese Vorstellungen werden durch die neuesten Untersuchungen von Ijmuiden bestätigt (6).

#### Entwicklung des SM-Stahlwerkes Neunkirchen

Das SM-Stahlwerk der Neunkircher Eisenwerke AG wurde 1919 mit zwei generatorgasbeheizten 40-t-Öfen in Betrieb genommen. Die Öfen hatten Siemensköpfe und saure Gewölbezustellung. Ein 3. Ofen in gleicher Konstruktion kam 1921 in Betrieb. 1930 wurden die Öfen auf 60 t Abstichgewicht vergrößert, ohne eine entsprechende Änderung der Unterofen. Außerdem wurde die Mischgasbeheizung eingeführt.

Zur Steigerung der Ofenleistung durch Verbesserung der Unterofenwirksamkeit wurden 1935/37 Versuche mit Kammerzusatzbeheizung während des Einsetzens durchgeführt, um das Absinken der Kammertemperatur während des Chargierens zu verhindern (7). Obwohl durch diese Arbeitsweise eine etwa 15 %ige Leistungssteigerung erzielt wurde, hat sie sich wegen der schwierigen Betriebsweise und der schlechteren Ofenhaltbarkeit nicht durchgesetzt.

1963 erfolgte dann die Vergrößerung der Oberöfen auf 75 t Abstichgewicht. Da größere Umbauten an den Unterofen nicht durchgeführt werden konnten, wurde lediglich der Kammerbesatz auf optimale Heizflächen und Gittergewichte geändert.

Die Abmessungen der Öfen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Zur Zeit werden etwa  $\frac{2}{3}$  der Produktion mit fl. Thomasroheiseneinsatz und  $\frac{1}{3}$  mit festem Stahleisen erschmolzen. Das Programm umfaßt etwa  $\frac{1}{3}$  unberuhigte Güten — davon zum überwiegenden Teil Kaltstaugüten und ähnliche Qualitäten —  $\frac{1}{3}$  beruhigte Röhrenstähle der Qualität St 35 und als Rest Festigkeits- und Qualitätsstähle, darunter auch niedriglegierte Qualitäten.

#### Berechnung des Brennerimpulses (Tabelle 2)

Da die Öfen mit natürlicher Luftzuführung arbeiten, ist die Mischgasmenge auf  $5000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  begrenzt. Bei einem Heizwert von etwa  $2000 \text{ kcal/Nm}^3$  entspricht das einer Wärmebeaufschlagung von etwa  $10 \times 10^6 \text{ kcal/h}$ .

Aus dem Brennerquerschnitt von  $0,3840 \text{ m}^2$  und der geschätzten Gaseintrittstemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  ergibt sich eine Gaseintrittsgeschwindigkeit von  $18 \text{ m/sec}$  und ein Flammenimpuls von  $2,5 \text{ kp}$ . Die Erhöhung dieses schwachen Flammenimpulses kann wegen der Begrenzung der Wärmebeaufschlagung durch die natürliche Luftzuführung nur durch Erhöhung der Flammengeschwindigkeit erreicht werden.

Das kann nur durch Anlagen eines Fremdimpulses geschehen, da der erforderliche Abgasquerschnitt zur Aufheizung der Gaskammern eine Verringerung der Brennerquerschnitte nicht zuläßt. Um gleichzeitig die Verbrennung zu verbessern, bietet sich die Anwendung von  $\text{O}_2$  zur Impulserhöhung an.


Das Optimum des  $\text{O}_2$ -Verbrauches zur Verbesserung der Verbrennung liegt bei etwa  $20 \text{ Nm}^3/\text{t}$ , für unsere Öfen also bei  $1500 \text{ Nm}^3/\text{Charge}$ .

Da erst mit dem  $\text{O}_2$ -Zusatz begonnen wird, wenn der Herd mit Schrott bedeckt ist (also etwa 20 min. nach dem Chargierbeginn) und eine kurze, heiße Flamme nur während des Chargierens und Einschmelzens sinnvoll ist (dieser Zeitraum dauert etwa 3,5 Stunden) ergibt sich daraus eine  $\text{O}_2$ -Menge von etwa  $450 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , die mit einem  $\text{O}_2$ -Vordruck von 7 atü zugeführt werden.

Um eine möglichst vollständige Umwandlung des Druckes in Geschwindigkeit zu erreichen, wird die Düse als Lavaldüse ausgeführt.

Durch diesen zusätzlichen Impuls von  $8,43 \text{ kp}$  erreicht der Gesamtimpuls die untere Grenze des Bereiches, der eine optimale Leistung ermöglicht.

Tabelle 2

Berechnung des Impulses der Mischgasflamme	
$Q_{\text{Mischgas}} = 5.000 \text{ Nm}^3/\text{h}, \gamma_{\text{Mischgas}} = 1.0 \text{ kp/Nm}^3$	
Eintrittstemp.: $t = 1100^\circ\text{C}$	
Querschnitt des Gaszuges: $f = 0.3840 \text{ m}^2$	
$Q_{\text{sec}} = \frac{Q_M \times \gamma_M}{3600} = 1.39 \text{ kp/sec}$	
Eintrittsgeschw.: $w = \frac{t + 273}{273} \times \frac{Q_M}{3600 \times f} = 18 \text{ m/sec}$	
Flammenimpuls: $I_M = \frac{Q_{\text{sec}} \times w}{g} = 2.5 \text{ kp}$	
Berechnung des Impulses durch $\text{O}_2$ -Zusatz	
	
$p_1 = 70.000 \text{ kp/m}^2$	$p_2 = 10.000 \text{ kp/m}^2$
$T_1 = 15^\circ\text{C} = 288^\circ\text{K}$	$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}} = 4.012$
$v_1 = \frac{p_0 \times v_0}{T_0} \times \frac{T_1}{p_1} = 0.1055 \text{ m}^3, v_2 = 4.012 \times v_1 = 0.423 \text{ m}^3$	
$\text{O}_2$ -Menge: $Q_{\text{O}_2} = 450 \text{ Nm}^3/\text{h}$	$\gamma_{\text{O}_2} = 1.429 \text{ kp/Nm}^3$
Strömungsenergie: $L = \frac{\kappa}{\kappa - 1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = 11.080 \text{ kpm}$	
Strahlgeschw. (adiabat. Ausdehnung): $w = \sqrt{2 g L} = 466 \text{ m/sec}$	
$\text{O}_2$ -Impuls: $I_{\text{O}_2} = \frac{Q_{\text{O}_2} \times \gamma_{\text{O}_2} \times w}{3600 \times g} = 8.43 \text{ kp}$	

Diese Impulserhöhung kann man auch durch Dampfzusatz erhalten. Da die erforderliche Dampfmenge mit dem notwendigen Zustand nicht zur Verfügung steht, konnte die damit erreichbare Leistungssteigerung nicht ermittelt werden. Nach M. Faure ist aber eine optimale Leistungssteigerung mit Dampfzusatz allein nicht zu erzielen (8).

### Der Einbau der O<sub>2</sub>-Düsen

Der Betrieb mit O<sub>2</sub>-Düsen wird als eine wesentliche Änderung nach § 16 der Gewerbeordnung angesehen, so daß für den Einbau der O<sub>2</sub>-Düsenanlage die Genehmigung des Gewerbeamtes erforderlich ist. Die Genehmigung wurde mit der Auflage erteilt, daß neben der Beachtung der für den Betrieb mit O<sub>2</sub> erlassenen Sicherheitsvorschriften zur Verhütung von Explosionen durch geeignete Maßnahmen sicherzustellen ist, daß O<sub>2</sub> erst dann zum Einsatz kommt, wenn Gas und Luft bereits im Ofen anliegen.

Bis zur Einführung des O<sub>2</sub>-Betriebes wurden die SM-Öfen von Hand umgesteuert. Da Irrtümer in der Reihenfolge der Umstellung durch menschliches Versagen ausgeschlossen werden müssen, ist die automatische Umsteuerung erforderlich. Sie erfolgt nun in folgender Reihenfolge:

1. Schließen des O<sub>2</sub>-Ventils.
2. Umstellen der Forterventils bei gleichzeitigem, automatischem Schließen der Gasdrosselklappe während des Umstellvorganges. (Damit wird die Gefahr von Explosionen im Unterofen vermindert.)
3. Umstellen der Siemensklappe.
4. Öffnen des O<sub>2</sub>-Ventils.

Die Umsteuerung ist so ausgelegt, daß bei irgendwelchen Störungen der Umstellvorgang unterbrochen wird, ein Warnsignal ertönt, und die weitere Umstellung nur noch von Hand möglich ist. Nach Beseitigung der Störungsursache kann dann die erneute automatische Umstellung erfolgen.

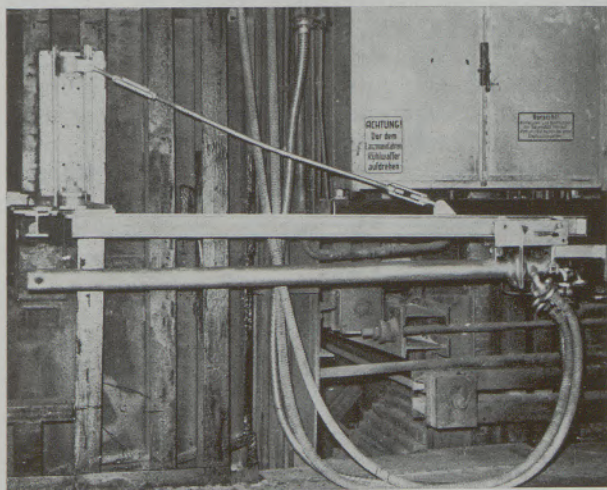


Abb. 3

O<sub>2</sub>-Düse in Ruhestellung vor dem Ofen

Planung und Ausführung der O<sub>2</sub>-Düsenanlage wurden von der Firma Maerz-Ofenbau durchgeführt. Entsprechend den Vorschlägen von R. Rinesch wurde die wassergekühlte O<sub>2</sub>-Düse zur Erzielung der

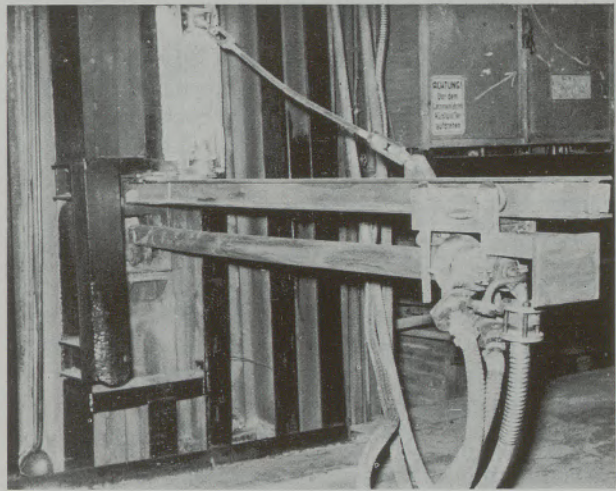


Abb. 4

O<sub>2</sub>-Düse fertig zum Einfahren in den Ofen

höchsten Wirksamkeit am Ausgang des Gaszuges eingebaut. Wegen der engen Platzverhältnisse mußte die Form einer Winkeldüse gewählt werden. Als Einbaustelle bot sich die Vorderwand wegen der besseren Beobachtungs- und Hantierungsmöglichkeiten an. Da

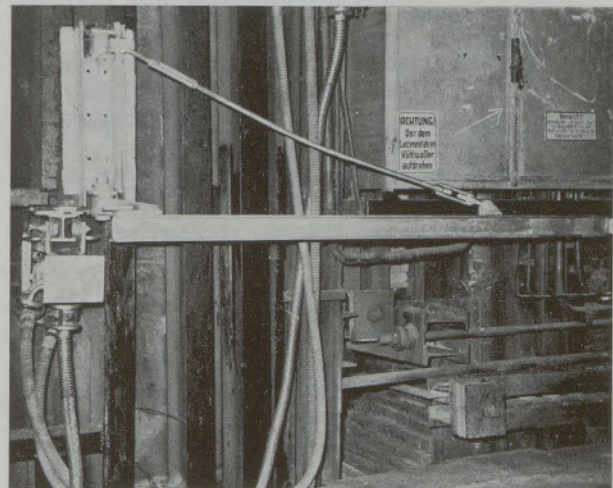


Abb. 5

O<sub>2</sub>-Düse in den Ofen eingefahren, Düsenfahrbahn vor dem Ofen angeklappt

die Düse nur während der Einschmelzzeit in den Ofen eingefahren wird, mußte auf eine betriebs sichere und einfach zu bedienende Einfahrvorrichtung besonderer Wert gelegt werden. In der Ruhestellung ist die Düsenfahrbahn mit Düsenschlitten und Düse horizontal an die Vorderwand angeklappt (Abb. 3). Da das Düsenlager in der Vorderwandarmierung liegt,

ragt der Düsen Schlitten nach dem Einfahren der Düse nur noch unwesentlich aus der Vorderwand heraus und ein horizontales Abschnen und Anwinkeln der Düsenfahrbahn ist auch in Betriebsstellung möglich. Beschädigungen der Düsen einrichtungen durch den Chargierkran können deshalb nicht eintreten (Abb. 4 und 5).

Die Düse ist im Düsen Schlitten so gelagert, daß jederzeit eine Änderung des Düsenwinkels zur Herd schale möglich ist. Die genaue Einstellung dieses Winkels ist besonders wichtig, weil davon die Ofenleistung und auch Gewölbe- bzw. Herdverschleiß abhängen. Für unsere Verhältnisse liegt der günstigste Düsenwinkel bei etwa  $20^\circ$ , er wird aber entsprechend den Betriebsverhältnissen von Fall zu Fall korrigiert. Zur Vermeidung von Beschädigungen der Vorder- und Rückwand ist eine Einstellung des Düsenstrahles in Richtung der Herdachse erforderlich. Zum Schutze der Vorderwand ist hierbei ein schwacher Winkel zur Rückwand hin günstig.

Während die  $O_2$ -Schnellschlußventile in Armaturschranken unmittelbar vor jedem Ofen untergebracht sind, befinden sich alle Umsteuer- und Regelgeräte in den Meßwarten. Dort sind auch neben den Einstell- und Registriergeräten die Anzeigergeräte für Kühlwasserdruck und -temperatur vorhanden. Bei Unter- bzw. Überschreiten der Sollwerte werden optische und akustische Warnsignale ausgelöst. Bei Störungen in der Kühlwasserversorgung wird die  $O_2$ -Zufuhr automatisch gesperrt.

#### Arbeitsweise mit $O_2$ -Beheizung

Nach den ersten Versuchschargen ließ sich feststellen, daß für unsere Verhältnisse die höchsten Leistungssteigerungen durch den  $O_2$ -Zusatz bei der Arbeitsweise mit fl. Thomasroheisen zu erzielen ist. Da weder unsere Chargier- und Gießgrubenverhältnisse, noch die zur Verfügung stehende  $O_2$ -Menge einen Vollbetrieb mit  $O_2$ -Beheizung zulassen, erfolgt der  $O_2$ -Zusatz in 1. Linie bei den Chargen mit Thomasroheiseneinsatz. Diese Arbeitsweise soll nun kurz beschrieben werden.

Wie bei der normalen Arbeitsweise werden je nach dem Zustand des Herdes einige Mulden Kalk nach dem Abstich auf den Herd gefahren und der Herd anschließend mit Leichtschrott bedeckt. Erst dann werden die  $O_2$ -Düsen in den Ofen gefahren — etwa 20 min nach Chargierbeginn. Das weitere Chargieren erfolgt in der üblichen Weise, wobei der Schrott möglichst nicht zu dicht vor die  $O_2$ -Düsen gekippt werden soll, um zu vermeiden, daß durch den abgelenkten  $O_2$ -Strahl Beschädigungen des Gewölbes oder der übrigen Ofenzustellung eintreten. Die mit  $O_2$ -Zusatz erzeugte Flamme hat gegenüber der normalen Flamme einen deutlich sichtbaren, hellen, asymmetrischen, im unteren Teil liegenden Flammenkern. Der höhere Flammenimpuls läßt sich zudem an der kurzen, scharfen Flammenform und dem für Düsenbetrieb typischen Zischgeräusch erkennen. Die besten Leistungen werden auch hier bei kurzen Chargierzeiten erzielt. Die gute Einschmelzwirkung der  $O_2$ -beheizten

Flamme wird durch frühzeitiges Einfüllen des Thomasroheisens verstärkt. Diese Zeit ist neben der Chargierleistung der wichtigste Einflußfaktor für eine optimale Ofenleistung. Die günstigste Zeit für das Einfüllen ist unmittelbar nach Ende des Chargierens. Die Dauer des  $O_2$ -Zusatzes richtet sich nach der Chargiergeschwindigkeit, Schrottbeschaffenheit und Zeit des Roheisenkippen, normalerweise liegt sie bei 3,5 Stunden. Die Temperatur des Unterofens steigt während des  $O_2$ -Zusatzes kaum an, womit wohl die bessere Wärmeausnutzung bestätigt wird. Ein metallurgischer Einfluß des  $O_2$ -Zusatzes ist nicht feststellbar, wie ein Vergleich der Schlackenanalysen der ersten und letzten Proben beider Arbeitsweisen zeigt (Tabelle 3). Lediglich der Roheisenabbrand liegt etwa 10 % höher als beim Normalbetrieb, ein Zustand, der zeitweise sogar erwünscht ist. Doch kann dieser Abbrand durch Einsatz von Kohle kompensiert werden.

Tabelle 3

Schlackenanalysen beim Betrieb mit Thomasroheiseneinsatz

	ohne $O_2$ -Zusatz		mit $O_2$ -Zusatz	
	1. Probe %	letzte Probe %	1. Probe %	letzte Probe %
Fe	7.44	11.63	7.56	12.24
FeO	6.93	10.54	7.08	11.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.93	4.92	2.94	4.56
SiO <sub>2</sub>	8.50	7.57	10.92	8.01
CaO	50.41	49.21	48.25	49.04
MgO	7.13	7.17	6.94	7.04
MnO	4.82	4.82	5.75	5.44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.17	13.21	14.63	11.81
S	0.146	0.094	0.176	0.237
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.82	1.86	2.16	1.75

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei ausschließlich festem Einsatz. Wegen der niedrigen Wärmebeaufschlagung besteht hier die Gefahr, daß der schnell niederschmelzende Schrott auf dem Herd wieder einfriert, und dadurch die Chargendauer verlängert wird. Mit dem  $O_2$ -Zusatz wird bei diesen Chargen erst nach gutem Durchwärmen des Schrottes — etwa 3 Stunden nach Chargierbeginn — begonnen und dauert etwa nur 2 Stunden. Da über diese Arbeitsweise noch zu wenig Erfahrungen vorliegen, können die optimalen Chargierverhältnisse noch nicht angegeben werden. Aber mit der eben beschriebenen Arbeitsweise lassen sich Leistungssteigerungen von 10 % erreichen.

#### Ergebnisse der Arbeitsweise mit $O_2$ -Beheizung

Die ersten Versuche mit  $O_2$ -Beheizung wurden 1964 an Ofen 1 durchgeführt. Wegen der positiven Ergebnisse wird ab August 1965 an allen Öfen mit  $O_2$ -Zusatz gearbeitet. Von diesem Zeitpunkt ab werden bis zu 70 % der Produktion mit  $O_2$ -Beheizung erzeugt.

Abb. 6 zeigt die Ofenleistungen aller Chargen, die mit Mischereisen eingesetzt wurden aus der Zeit der 32.—48. Woche von 1965. Zum Vergleich wurden die Chargen der gleichen Arbeitsweise aus demselben Zeitabschnitt des Vorjahres miteingezeichnet. Dabei

wurden alle Chargen dieser Arbeitsweise ausgewertet, selbst wenn die Betriebsverhältnisse die optimalen Bedingungen für die Chargierleistung und für die Zeit der Roheisenzugabe nicht zuließen. Neben dem unterschiedlichen Erzeugungsprogramm lassen sich daraus die Streuungen der Ofenleistungen erklären.

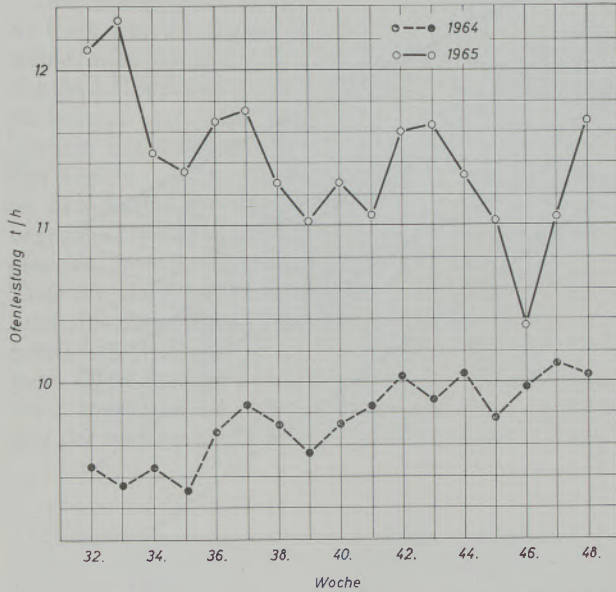


Abb. 6

Ofenleistung 32. — 48. Woche, 1964 bzw. 1965

Um zu zeigen, daß die Betriebsverhältnisse in den beiden Referenzperioden ungefähr gleich waren, wird in Abb. 7 die Häufigkeitsverteilung der Chargiergeschwindigkeiten gezeigt, die für die beiden Zeiträume ungefähr deckungsgleich ist.

Bei den Chargen mit O<sub>2</sub>-Zusatz pendelt die Ofenleistung um 11,5 t/h und liegt damit etwa 15 % über der Leistung der normalen Arbeitsweise. Der starke Leistungsabfall in der 46. Woche ist darauf zurückzuführen, daß in dieser Woche nur soviel O<sub>2</sub> zur Verfügung stand, um einen Ofen, der am Ende dieser Woche zur Hauptreparatur abgestellt wurde, mit O<sub>2</sub>-Zusatz betreiben zu können.

In Abb. 8 wird die Abhängigkeit der Ofenleistung von der Roheisenzugabezeit für die 2 Chargiergeschwindigkeitsbereiche von über und unter 40 t/h gezeigt. Obwohl viele Faktoren die Ofenleistung beeinflussen, zeigt das Diagramm nur geringe Streuungen und bestätigt damit, daß neben der Chargiergeschwindigkeit die Zeit der Roheisenzugabe den Haupteinfluß auf die Ofenleistung hat. Hiernach sind

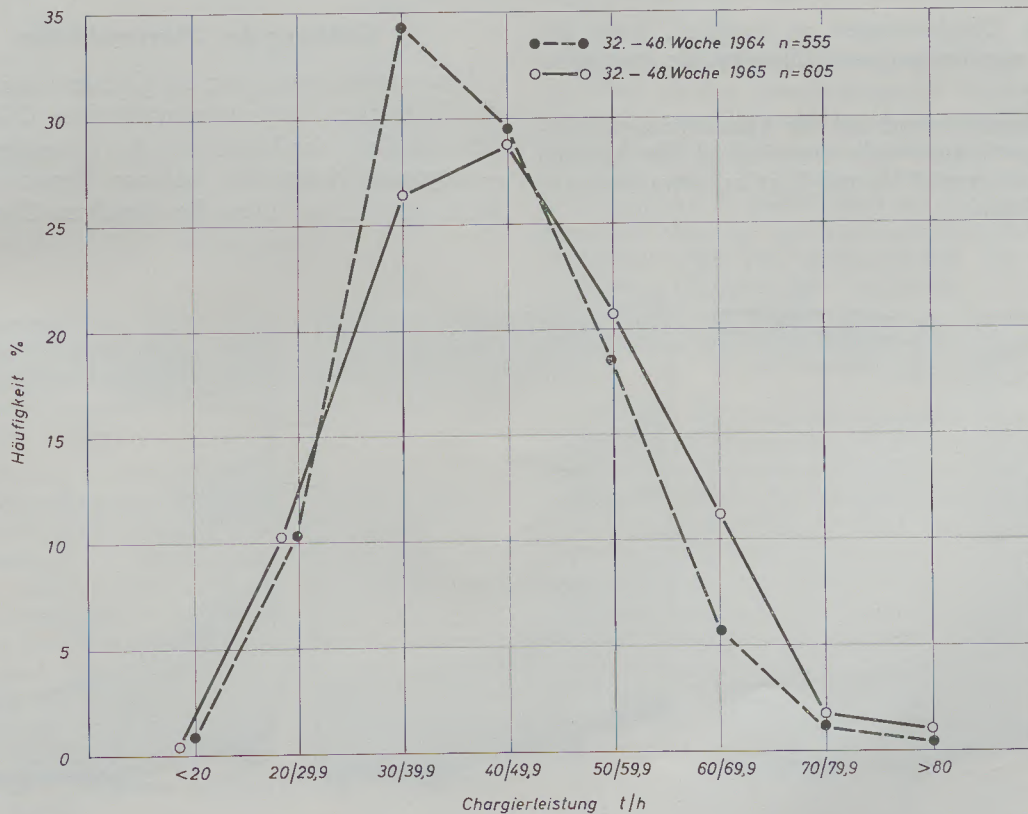


Abb. 7

Häufigkeit der Chargierleistung

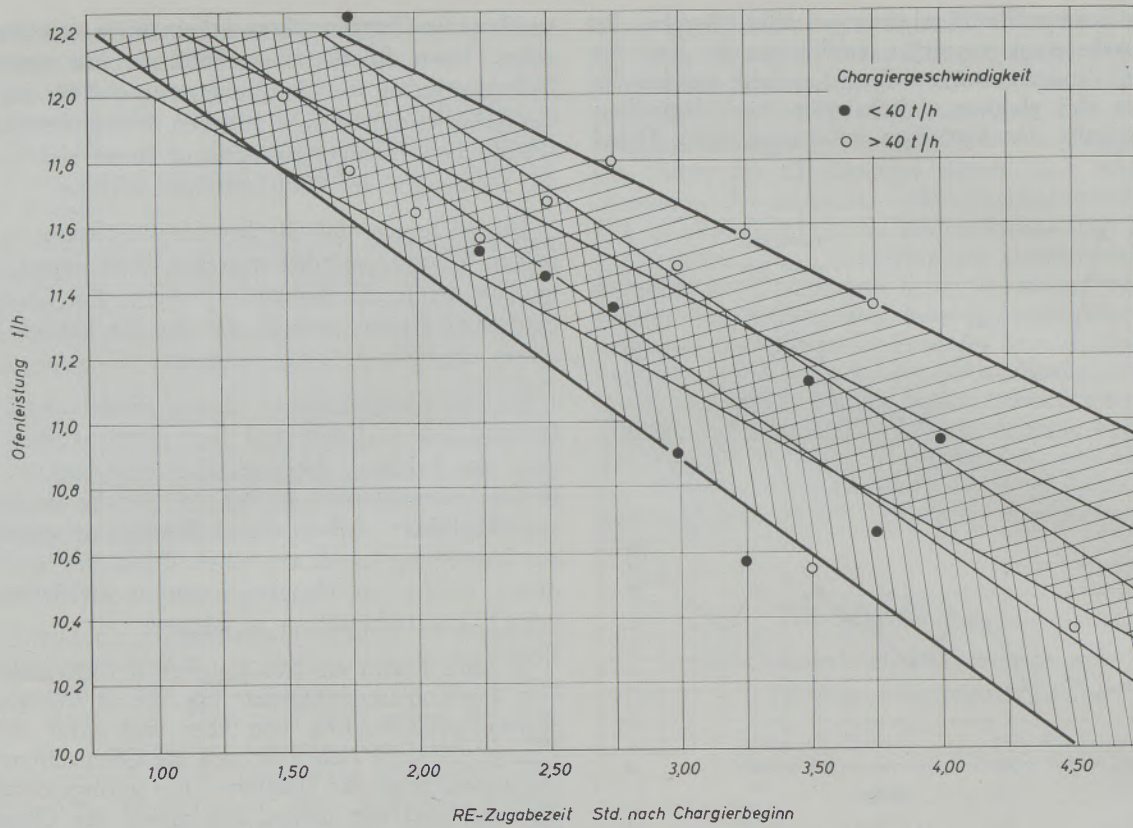


Abb. 8

Abhängigkeit der Ofenleistung von der RE Zugabezeit

die besten Ofenleistungen zu erreichen, wenn das Roheisen unmittelbar nach Chargierende zugegeben wird.

Der Wärmeverbrauch bei der Arbeitsweise mit  $O_2$ -Zusatz vermindert sich entsprechend der höheren Leistung um etwa 5 % und liegt bei etwa  $0,95 \times 10^6$  kcal/t Rohstahl.

### Änderung des Ofenverschleißes

Eine weitere Steigerung der Ofenleistung ist durch die Haltbarkeit der sauer zugestellten Ofenteile — des Gewölbes, der Köpfe und der Unterofengewölbe — begrenzt. Neben den höheren Flammentemperaturen bewirkt vor allem die schnellere Chargenfolge

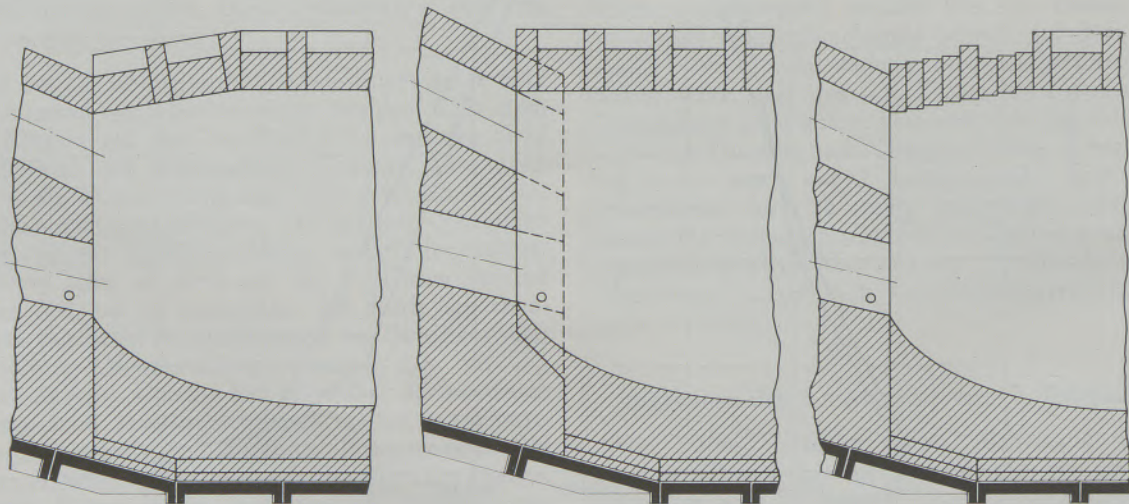


Abb. 9

Änderungen des Hauptgewölbes für  $O_2$ -Zusatz

beim  $O_2$ -Betrieb ein Ansteigen des Ofenverschleißes. Da der Übergang auf eine hochwertige, basische Zustellung aber ohne eine grundlegende Änderung der Oberofenkonstruktion nicht möglich ist, mußten zunächst andere Wege gesucht werden, um den höheren Verschleiß aufzufangen.

Das Hauptgewölbe, das in Kastenbauweise nach K. Kreuzer zugestellt ist, kann durch Nachsetzsteine auch beim  $O_2$ -Betrieb ohne weiteres bis zur üblichen Reparatur gehalten werden. Durch basisches Nachsetzen ist hier sogar noch eine Reserve vorhanden. Ein stärkerer Verschleiß zeigte sich aber an den Sätteln — d. h. am Übergang vom Hauptgewölbe zu den Luftzuggewölben. Um diesem Verschleiß zu begegnen, wurde das Hauptgewölbe horizontal durchgezogen, wobei allerdings gleichzeitig die Länge der Züge um etwa 30 cm verkürzt wurde (Abb. 9). Während sich diese Maßnahme für die Haltbarkeit günstig auswirkte, fiel die in der 1. Hälfte der Ofenreise gute Ofenleistung von etwa Mitte der Reise, trotz der Flammenimpulserhöhung doch sehr stark ab. Hier war der natürliche Verschleiß gewissermaßen vorweg-

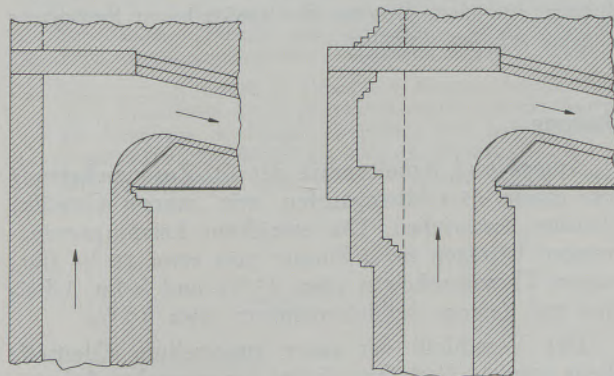


Abb. 10

Änderung des Gasspiegels für  $O_2$ -Zusatz

genommen worden. Als 2. Änderung wurde daher die Abschrägung des Hauptgewölbes zu den Köpfen hin in basischer Hänge-Konstruktion ausgeführt. Damit konnte der erhöhte Verschleiß an dieser Stelle aufgefangen werden.

Der stärkste Verschleiß zeigt sich an den Ofenköpfen. Vor allem ging die Haltbarkeit der Gasspiegel stark zurück und in der Trennwand zwischen Gas- und Luftschacht — ohnehin die schwache Stelle des Kopfes — erhöhte sich die Gefahr des Durchbruches. Um den Verschleiß zu verringern, wurde der Querschnitt an der Umlenkstelle vom Gaszug in den Gaschacht durch Zurücksetzen des Gasspiegels vergrößert (Abb. 10). Dadurch wird die Abgasgeschwindigkeit vermindert und der Aufprall der heißen Abgase auf den Gasspiegel abgebremst. Diese Maßnahme brachte einen spürbaren Rückgang des Verschleißes an dieser Stelle.

Weiterhin traten Durchbrüche in der Zunge zwischen Gas- und Luftzug auf. Das Gaszuggewölbe be-

steht normalerweise aus 2 übereinanderliegenden Halbwölbern, von denen nur im vorderen Teil der obere Halbwölber basisch ist.

Um hier die Durchbrüche zu vermeiden, wurde die Zustellung des Gaszuggewölbes zunächst ganzbasisch ausgeführt. Doch trat dadurch eine sehr starke Ansatzbildung auf der Gaszugsohle ein, die durch die Düsenkühlung noch begünstigt wird. Da die Flammenführung hierdurch stark behindert und die Beseitigung der Ansätze sehr schwierig ist, mußte die basische Zustellung der Gaszuggewölbe wieder aufgegeben werden. Als 2. Änderung wurde die Zustellung in übereinanderliegenden Ganzwölbern im Verband ausgeführt, wobei der untere Ring wieder durchgehend aus Silikasteinen besteht. Die Chromitschicht zur Trennung von basischem und saurem Mauerwerk wurde fallengelassen. Zur Aufnahme des Längsschubs der Züge wurde lediglich der vordere Teil der Gaszugmündung in Halbwölbern zugestellt. Auf diese Weise konnte der Verschleiß an dieser Stelle in den üblichen Grenzen gehalten werden.

Der erhöhte Verschleiß der Vorderwand wurde durch Einführung der aufgehängten Vorderwandkonstruktion ohne Erhöhung der Wandstärke und Einbau eines Kühlrohres unterhalb des Gewölbewiderlagers aufgefangen. Die Erneuerung eines so zugestellten Vorderwandpfeilers ist zudem ohne Schwierigkeiten während des Betriebes in kurzer Zeit möglich. Die sauer zugestellten Ofentüren mußten durch basische ersetzt werden. Der Rückwandverschleiß war kaum höher als normal. Irgendwelche Schwierigkeiten traten hier nicht auf.

Ein höherer Verschleiß zeigt sich auch am Herd, vor allem an den Feuerbrücken im Bereich der  $O_2$ -Düsen. Da zur Düsenpülung kein ausreichend überhitzter Dampf zur Verfügung stand, wurde der Herdverschleiß durch heruntertropfendes Kondenswasser noch verstärkt. Es wurde daher auf die Dampfpülung verzichtet, ohne daß hierdurch irgendwelche Nachteile eingetreten sind. Der Herdverschleiß, der durch die schnellere Chargenfolge verursacht wird, konnte durch Einsatz von Mg-Sinter bei den Herd Reparaturen und zum Ausflicken von Löchern in Grenzen gehalten werden.

Die durch die schnellere Chargenfolge eintretende höhere Beanspruchung des Unterofens zeigte sich vor allem in den Trennwänden zwischen Gas- und Luftschlackenkammern. Da hier eine absolute Gasdichtigkeit erforderlich ist, konnte eine höherwertig basische Zustellung nicht eingeführt werden. Eine Verstärkung dieser Trennwand, sorgfältige Kontrolle und Ausflicken bei den Reparaturen, beseitigt hier die Schwierigkeiten. Darüber hinaus auftretende kleinere Durchbrüche werden während des Betriebes mit einer sauren Spritzmasse zugespritzt. Als Spritzapparat hat sich dabei die Purette der Firma Purmetall am besten bewährt.

Um ein erhöhtes Zusetzen der Gasgitter zu vermeiden und damit die Wirksamkeit der Regenerativkammern zu erhöhen, werden die Gasgitter wöchentlich 1- bis 2mal von oben her mit  $H_2O$  ausgespritzt,



entsprechend den Erfahrungen des Stahlwerkes von Beautor, über die J. Spitley (9) berichtete. Obwohl unsere Erfahrungen mit dieser Arbeitsweise noch gering sind, kann schon jetzt gesagt werden, daß das Abfallen der Leistung gegen Ende der Ofenreise geringer wird. Außerdem läßt sich an der stärkeren Ansammlung von Staub- und Steinteilchen in den Unterzügen die Wirksamkeit dieses Verfahrens erkennen.

Trotz all dieser Maßnahmen ist aber der Verschleiß der sauer zugestellten Teile etwa 10 % höher als normal. Hierdurch wird die mögliche Leistungssteigerung, die durch den O<sub>2</sub>-Zusatz zu erzielen ist, begrenzt. Um sie voll ausschöpfen zu können, ist die ganzbasierte Ofenzustellung notwendig und auch bei uns vorgesehen.

#### Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Wegen des gemischten Betriebes und der noch relativ kurzen Betriebsdauer mit O<sub>2</sub>-Zusatz ist das Erstellen einer exakten Wirtschaftlichkeitsberechnung schwierig.

Die hier gemachten Angaben sollen lediglich einen Anhalt geben und die Größenordnung der möglichen Kostenänderung abschätzen lassen. Wichtig ist es vor

allem zu wissen, bis zu welchem O<sub>2</sub>-Preis diese Arbeitsweise noch rentabel ist.

Als Unkosten beim Betrieb mit O<sub>2</sub>-Zusatz treten folgende Kostenarten auf:

1. Die Kapitalkosten für die Anlage (K).
2. Die Wartungskosten (W).
3. Die Kosten des O<sub>2</sub>-Verbrauches (P<sub>O<sub>2</sub></sub> × Q<sub>O<sub>2</sub></sub>)
4. Die Kosten für den erhöhten Ofenverschleiß (V).

Demgegenüber tritt eine Senkung bei folgenden Kostenarten ein:

1. Verringerung der Brennstoffkosten (B).
2. Erniedrigung der Fix- und unterprop. Kosten (F).

Aus der Gegenüberstellung dieser Kosten läßt sich der O<sub>2</sub>-Preis errechnen, bei dem Kostengleichheit eintritt:

$$(P_{O_2} \times Q_{O_2}) + (K + W + V) = B + F$$

$$P_{O_2} = \frac{(B + F) - (K + W + V)}{Q_{O_2}}$$

Für die hier beschriebenen Verhältnisse liegt dieser Preis bei etwa 0,25 DM/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. Daß sich auch bei noch höheren O<sub>2</sub>-Preisen eine Rentabilität des Verfahrens aus dem Gewinn der zusätzlichen Erzeugung ergibt, sei nur erwähnt.

#### Zusammenfassung

Für die Leistung der SM-Öfen ist der Flammenimpuls eine wichtige Kenngröße. Nach den Arbeiten des internationalen Flammenforschungsinstituts von Ijmuiden und der IRSID soll für optimale Ofenleistungen der Flammenimpuls im Bereich von 1,2–2,0 kp/1x10<sup>6</sup> kcal und h liegen. Der relativ schwache Flammenimpuls der klassischen Mischgasöfen zeigt, daß hier noch Leistungssteigerungen möglich sind, die mit relativ einfachen Mitteln nutzbar gemacht werden können. Zur Impulserhöhung der Flamme bietet sich O<sub>2</sub> an, da hierdurch gleichzeitig die Flammentemperatur erhöht wird und damit optimale Bedingungen für den Wärmeübergang zu schaffen sind.

Anlage und Arbeitsweise der O<sub>2</sub>-Zusatzbeheizung bei einem 75-t-Mischgasofen mit saurem Gewölbe werden beschrieben. Die erreichten Leistungssteigerungen betragen beim Einsatz von etwa 20 % flüssigem Thomasroheisen etwa 15 % und beim Arbeiten mit festem Stahleiseneinsatz etwa 10 %.

Der Verschleiß der sauer zugestellten Ofenteile liegt etwa 10 % höher als bei der normalen Arbeitsweise. Maßnahmen, um diesen Verschleiß aufzufangen, werden angegeben.

Eine kurze Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zeigt, daß Kostengleichheit gegenüber dem Normalbetrieb für die beschriebenen Verhältnisse bei einem O<sub>2</sub>-Preis von 0,25 DM/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> eintritt, wobei die erzielte Mehrproduktion nicht berücksichtigt wurde.

#### Summary

For judging the efficiency of open hearth furnaces the flame impulse is an important factor. According to the results of research work conducted by the international Flame Research Institute and by IRSID, for optimal furnace performance the flame impulse should be in the range of 1.2–2.0 kp/1x10<sup>6</sup> kcal and hr. The relatively weak flame impulses of the classical mixed gas furnaces show that there are still some reserves available to increase efficiency by relatively simple means. To increase the impulse of the flame, oxygen seems apt, since hereby the flame temperature is increased at the same time and thus conditions are improved for heat transfer.

Design and operation of an oxygen supplementary heating of a 75-ton mixed gas furnace with acid roof are described. When using appr. 20 per cent liquid basic converter iron metal efficiency can be increased by appr. 15 per cent using solid steel charges by appr. 10 per cent.

The wear of the acid furnace lining also increases by about 10 per cent as compared with normal operation. Measures to reduce the increased wear are indicated.

A short calculation of the economy shows that equal costs with standard operation are given when oxygen is available at a price of 0.25 DM/Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>, not considering the production increase.

## Résumé

L'impulsion de la flamme est une caractéristique importante pour la production des fours Martin. D'après les travaux de l'Institut international d'étude des flammes de Ijmuiden et ceux de l'IRSID, l'impulsion de la flamme doit être située dans un intervalle compris entre 1,2 et 2,0 kg force/1x10<sup>6</sup> kcal par h. L'impulsion relativement faible des fours à gaz mixte classiques montre que là encore des augmentations de rendement sont possibles que l'on peut exploiter avec des moyens relativement simples. Pour augmenter l'impulsion de la flamme on dispose de l'O<sub>2</sub>, car la température de la flamme s'élève en même temps et des conditions optimales sont ainsi créées pour le transfert de chaleur.

On décrit une installation et le mode de fonctionnement du chauffage d'appoint à l'O<sub>2</sub> dans le cas

d'un four de 75 t chauffé au gaz mixte, à voûte acide. Les augmentations de rendement atteignent environ 15 % dans le cas d'une teneur de 20 % de fonte thomas liquide dans les charges et 10 % dans le cas de charges à base de fonte d'affinage solide.

L'usure des parties du four à revêtement acide est d'environ 10 % plus forte que dans le cas d'une marche normale. On indique les mesures à prendre pour limiter cette usure.

Une brève étude économique montre que dans les conditions décrites et pour un prix de l'O<sub>2</sub> de 0,25 DM/Nm<sup>3</sup>, on arrive à une égalité de prix avec la marche normale, l'augmentation de production obtenue n'ayant pas été considérée.

## Literaturverzeichnis

- Gerling, W., u. K. O. Zimmer, Anwendung von O<sub>2</sub> in einem SM-Stahlwerk, Stahl und Eisen 1958, S. 156/160.
- Heiligenstaedt, W., Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, 3. Auflage, 1951.
- Kissel, R., L. Septier, G. Husson und S. Terrat, Der Impuls der Flamme, Theorie und Anwendung beim SM-Ofen, Berg- u. Hüttenmännische Monatshefte 1963, S. 130/136.
- Septier, L., S. Terrat, R. Kissel u. I. Moreau, Amélioration de la Production des Fours Martin chauffés au gaz pauvre par l'injection de Fluides comprimés dans leurs Brûleurs à gaz, Revue de Métallurgie 1961, S. 223/240.
- DP Auslegeschrift 1 052 617 V 12 304 7a/24c vom 12. 3. 1959.
- Chedaille, J., Etude expérimentale de l'influence, sur le transfert de Chaleur, de l'injection d'Oxygène pur sous une Flamme industrielle d'Huile, 6. Journée d'Etudes sur les Flammes, 24. 11. 1965 in Paris.
- Engels, F., G. Prieur, Leistungssteigerung bei SM-Öfen durch Kammerzusatzbeheizung, Stahl und Eisen 1943, S. 145/150.
- Faure, M., L'Oxygène dans les fours Martin Français, Seconde Journée de l'Oxygène en Siderurgie 24. Jan. 63, Paris.
- Spitzley, J., Nettoyage des Empilages d'une Four Martin en Marche avec un Jet d'Eau sous pression. Commission des Ingénieurs d'Aciéries Martin JL/CB serv. 526, Nr. 65 — 723.

DK 669.181.4

## Beitrag zur Eisenschwamm-Erzeugung

Von B. Marincek, Zürich

Mitteilung aus dem Institut für Metallurgie, Gießereikunde und metallische Werkstoffe der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

(Nachteile der heutigen über den Hochofen führenden Stahlerzeugung; Grundlagen der Eisenoxid-Reduktion; absoluter Reduktionsgrad; Voraussetzungen des Eisenschwamm-Verfahrens; heute bekannte Verfahren; Heizöl-Sauerstoff-Verfahren; Folgerungen.)

(Disadvantages of the present-day method to produce steel by using blast furnaces; basis of the iron oxide reduction; absolute degree of reduction; premisses of the sponge-iron process; processes known today; heavy oil/oxygen process; conclusions.)

(Inconvénients de l'élaboration de l'acier comportant le processus du haut fourneau; principes de la réduction de l'oxyde de fer; degré de réduction absolu; conditions d'application des procédés de production de l'éponge de fer; procédés connus à l'heure actuelle; procédé du combustible liquide-oxygène; conclusions.)

### 1. Einleitung

Vor der Eisenerzverhüttung im Hochofen wurden die Eisenerze direkt zu Stahl im teigigen Zustande — in der Form der Rennluppe — verarbeitet. Vor allem die geringe Produktion beim großen Brennstoffverbrauch und das schlechte Eisenausbringen — die Rennluppen-Schlacken entsprechen heute den verwertbaren Eisenerzen — waren der Grund, daß immer größere Rennluppen-Öfen gebaut wurden, bis infolge der zunehmenden Wärmekonzentration die Liquidustemperatur überschritten und statt der teigigen Eisenluppe das flüssige Roheisen als Produkt der Eisenverhüttung resultierte.

Weil bei der Roheisenherstellung infolge der höheren Arbeitstemperatur nicht nur die Eisenoxide, sondern auch die weniger stabilen Oxide teilweise mitreduziert werden, und sich gleichzeitig in der Eisenschmelze auch Kohlenstoff löst, ist es möglich, aus dem Roheisen erst im anschließenden Frischprozeß Stahl zu erhalten. Dieses heute übliche indirekte, über das Roheisen führende Stahlerzeugungsverfahren hat gegenüber der alten Arbeitsweise die Vorteile der fast beliebigen Produktionsmenge bei geringem Wärmeverbrauch, des hohen Eisenausbringens, der guten Trennung von der Gangart-Schlacke, sowie der weitgehenden Entschwefelung des Roheisens. Trotz dieser Vorteile ist der Hochofen, der in den letzten 10 Jahren wesentlich verbessert wurde, mit entscheidenden Nachteilen belastet, so z. B. daß für den Hochofen nur teurer, hochfester Koks und bei niedrigem Koksverbrauch nur eisenreiche, gut vorbereitete Eisenerze, vor allem als Pellets oder Sinter, in Betracht kommen, und daß die Hochofen-Anlage besonders bei sehr großen Leistungen mit hohen Kapitalkosten (etwa 100 DM/jato bei einer Leistung von etwa 1 Mill. t Roheisen jährlich) belastet ist.

In den letzten Jahrzehnten wurde immer wieder versucht, das Eisen im teigigen oder festen Zustande, z. B. als Eisenschwamm, aus den Eisenerzen zu erzeugen. Nur wenige Eisenschwamm-Verfahren konn-

ten heute den großtechnischen Umfang (s. Tabelle 1) erreichen oder behalten; keines von diesen hat den Weg über den Hochofen gefährdet, zum Teil, weil allen ein bedeutend höherer Wärmeverbrauch, bzw. ein schlechterer Wärmewirkungsgrad und eine geringere Wärmekonzentration, somit geringere Produktion, eigen ist. Ein Eisenschwamm-Verfahren kann aber nur dann wirtschaftlich sein, wenn sein Produkt mit dem Stahlschrott in Wettbewerb treten kann.

### 2. Grundlagen der Eisenoxid-Reduktion

In den Eisenerzen liegt das Eisen als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vor. Bei der Reduktion geht zuerst der Sauerstoffabbau bis  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Abb. 1), dann bis zum Wüstit und zuletzt bis zum metallischen Eisen vor sich. Der Reduktionsgrad ist dabei meist als die abgebaute zu der am Anfang an Eisen gebundenen

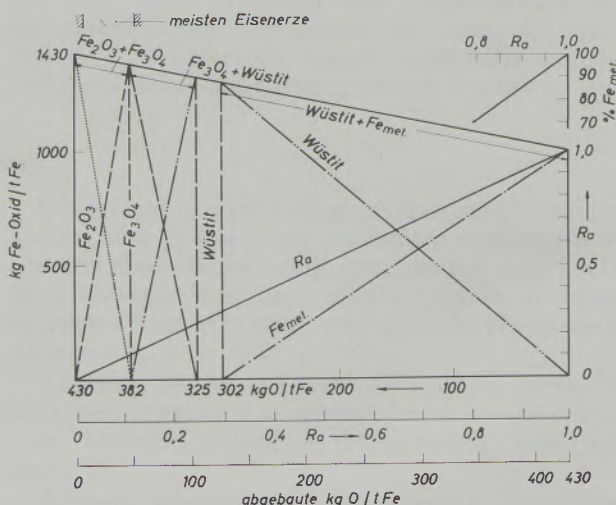


Abb. 1

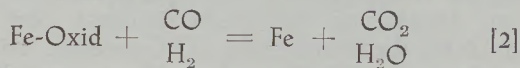
Reduktionsverhältnisse bei Eisenoxiden (900 °C)

Sauerstoffmenge definiert; weil aber die Sauerstoffmenge der Erze, je nach ihrem Vorkommen, zwischen  $FeO_{1,30}$  und  $FeO_{1,47}$  liegen kann und deshalb der Reduktionsgrad von Erz zu Erz variiert, ist es zweckmäßiger, den absoluten Reduktionsgrad  $R_a$  (Abb. 1) einzuführen (1), bei dem die abgebaute auf die höchstmögliche an Eisen gebundene Sauerstoffmenge (d. h. als  $Fe_2O_3$ ) bezogen wird nach

$$R_a = \frac{\text{abgebaute O-Menge in kg/1000 kg Fe}}{430} \quad [1]$$

Hiernach beträgt der Reduktionsgrad ( $R_a$ ) der  $Fe_3O_4$ -haltigen Erze 0,08 und bei Wüstit bereits 0,30. Bei  $R_a$  0,30 nimmt die Menge des metallischen Eisens zu ( $\% Fe \text{ met.} = 1,43 R_a - 43$ ) (Abb. 1 rechts oben) und erreicht z. B. bei  $R_a = 0,90$  85  $\%$  und bei  $R_a = 0,95$  93  $\%$ ; der Rest ist der an Fe gebundene Sauerstoff (als  $FeO_{1,05}$ ).

Aus wirtschaftlichen Gründen kommen als Reduktionsmittel für die Eisenoxide nur CO und  $H_2$  nach



in Betracht. Bei der Reduktion mit festem C (2) reduziert auch CO; weil das gebildete  $CO_2$ -Gas durch C nach der Boudouard-Reaktion zu CO reduziert wird, geht die Gesamtreaktion nach



vor sich. Die Stoff- und Wärmeumsätze dieser drei Reduktionsvorgänge (3) enthält Tabelle 2. Hiernach sind für die Trennung von 1 kg O, das in den Eisenoxiden an Fe gebunden ist, entweder 1,4  $m^3$  CO

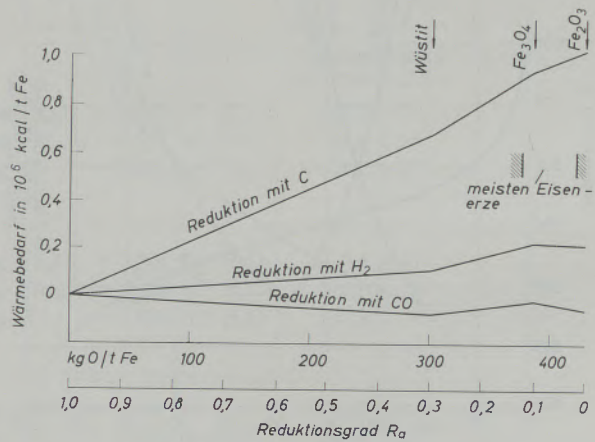


Abb. 2  
Reduktionswärme bei der Reduktion der Eisenoxide mit C, CO und  $H_2$

bzw.  $H_2$ , oder 0,75 kg C notwendig, und es bilden sich 1,4  $m^3$   $CO_2$ ,  $H_2O$  oder CO. Die CO-Reduktion braucht keine Wärme (schwach exotherme Reaktion), die Reduktion mit  $H_2$  ist schwach und diejenige mit C stark endotherm (Abb. 2).

Tabelle 1  
Eisenschwamm-Verfahren (ohne Erzaufbereitung)

Verfahren	Red.-Mittel	Ofen	% Reduktionsgrad	Wärmebedarf in Mill./kcal		Verbrauch je t $Fe_{met.}$	Wärme-wirkungs-grad in %	
				je t Eisenschwamm	je t $Fe_{met.}$			
A. Esso	$H_2 + CO$	Fließbett	bis 95	4,4	5,2	680 $m^3$ Erdgas 134 kg Koks	33	
H-Iron	$H_2$	Fließbett	bis 95	4,8	5,0		34	
Hyl	$H_2 + CO$	Behälter	93	5,1	5,9		31	
Wiberg	$H_2 + CO$	Schachtofen	87	4,1	4,7	48 $m^3$ Erdgas 935 kWh	36	
Purofer	$H_2 + CO$	Schachtofen	95	3,5	3,7		500 $m^3$ Erdgas	46
B. Höganäs	C	Tunnelofen	90	3,6	4,0	220 kg Koks 230 kg Heizöl	43	
SL	C	Drehofen	95	3,3	3,5		620 kg Anthrazit 5 $m^3$ Erdgas	49
RN	C	Drehofen	87	4,8	5,7			30
C. Heizöl-Sauerstoff	$H_2 + CO$	Schachtofen	95	2,3	2,4	200 kg Heizöl 150 $m^3$ $O_2$ (100 kWh)	71	
D. Hochofen	C (CO)	Schachtofen	99		3,5 — 4,2 *) (Roheisen)	5 — 600 kg Koks	57 — 48	
Elektroverh. Ofen	C	Schachtofen	99		9,4 (Roheisen)	400 kg Koks 2200 kWh	21	

Umrechnung: 1 kg Koks u. Anthrazit = 7000 kcal, 1  $m^3$  Erdgas = 7000 kcal, 1kg Heizöl = 10.000 kcal, 1 kWh = 3000 kcal

\*) Ohne Sinter- bzw. Pellet-Herstellung, für die im Durchschnitt weitere 1 Mill. kcal notwendig sind

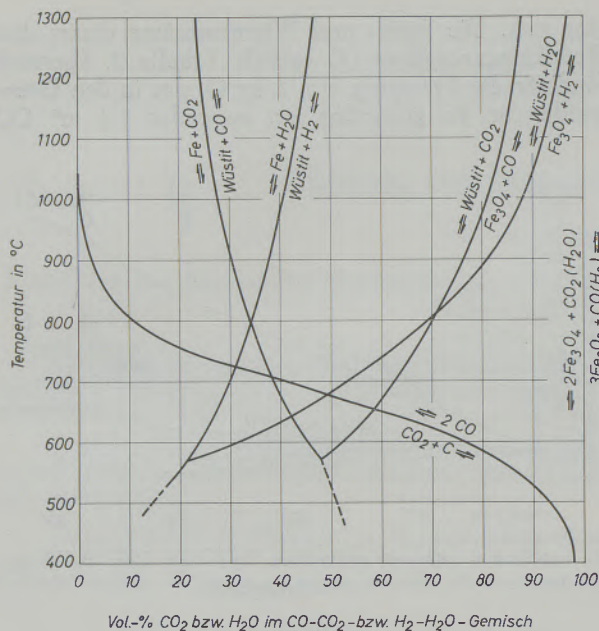
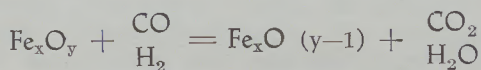


Abb. 3

Reduktionsgleichgewichte der Eisenoxide mit CO- bzw. H<sub>2</sub>-Gasen in Anwesenheit von Kohlenstoff

Die Gleichgewichte der Reduktion der Eisenoxide mit CO-CO<sub>2</sub>-Gasgemischen sind in Abb. 3 (Baur-Glässnerkurven) dargestellt; die Reduktion verläuft nach



d. h. dabei werden CO oder H<sub>2</sub> verbraucht und die gleiche CO<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>O-Menge gebildet, wodurch die Reduktionskraft der CO- bzw. H<sub>2</sub>O-Gase abnimmt.

Hiernach sind für die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Reduktion bereits geringste CO-Konzentrationen genügend (Gasausnutzung d = 1,00). Für die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Wüstit-Reaktion muß die Reduktionskraft des Gases, d. h. seine CO-Konzentration bedeutend höher sein, bei z. B. 900 °C höchstens 80 % CO<sub>2</sub> enthalten (Ausnutzung d = 0,80). Eine noch höhere Reduktionskraft ist für die Wüstit-Eisen-Stufe notwendig; bei z. B. 900 °C darf das CO-CO<sub>2</sub>-Gasgemisch nicht mehr als 30 % CO<sub>2</sub> aufweisen (Ausnutzung d = 0,30), d. h. über 0,7 bleiben unausgenutzt. Dabei ist die notwendige, aus CO und CO<sub>2</sub> bestehende Gasmenge gleich

$$B = \frac{100}{\% \text{CO}_2 (\text{Anfang}) - \% \text{CO}_2 (\text{Ende})} \text{ bei } \% \text{CO}_2 (\text{Ende}) < 0,30 \quad [4]$$

Die für die Reduktion der Eisenoxide notwendigen CO-Gasmengen sind in Abhängigkeit von der zu reduzierenden Sauerstoffmenge in Abb. 4 dargestellt. Der Umfang, d. h. die abzubauenen Sauerstoffmenge in der Wüstit-Fe-Stufe bestimmt infolge der schlechten Ausnutzung der Reduktionsgase (bei 900 °C d < 0,30) die erforderliche CO-Gasmenge. Bei der Erreichung des Gleichgewichtes (d = 0,30) liegt bei 900 °C die notwendige CO-Gasmenge um 1400 m<sup>3</sup>/t Fe, bei der Nichterreichung (d < 0,30) des Gleichgewichtes entsprechend höher (Abb. 4). Davon setzen sich 423 m<sup>3</sup> zu CO<sub>2</sub> um und der Rest (etwa 980 m<sup>3</sup>) bleibt unverbraucht; weil die restlichen CO-Gase ein Mehrfaches der für die Reduktion der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Wüstit notwendigen CO-Gasmenge (etwa 180 m<sup>3</sup>) darstellen, sind die Reduktionsverhältnisse in der Wüstit-Fe-Stufe die wichtigsten und entscheidend für den Reduktionsmittelbedarf.

Während die CO-Reduktion in der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Wüstit-Stufe mit steigender Temperatur immer besser vor sich

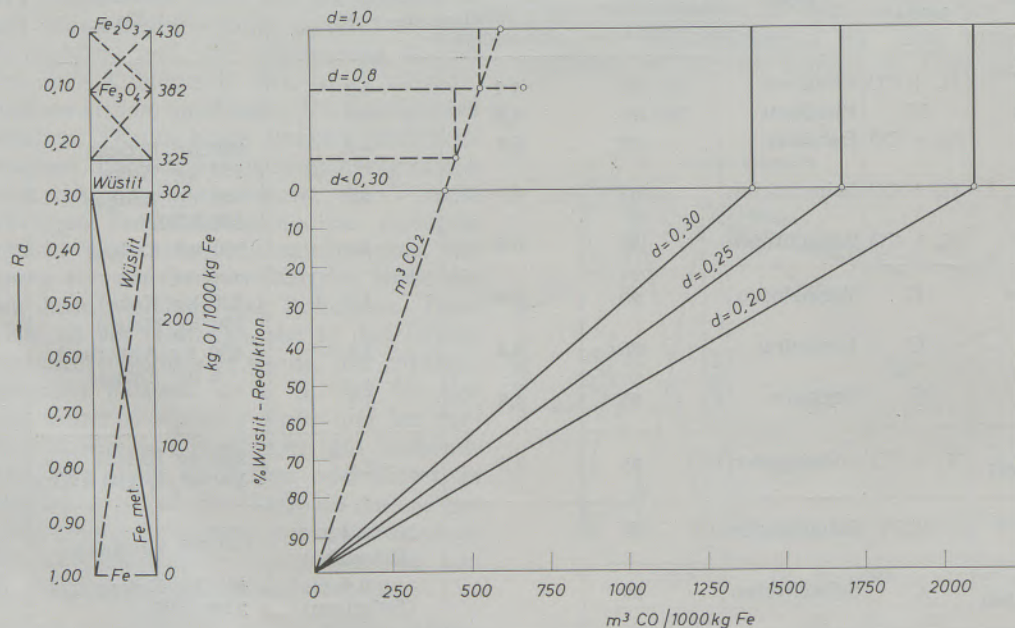


Abb. 4

Für die Reduktion der Eisenoxide notwendige CO-Gasmenge

Tabelle 2

Wärme- und Stoffumsatz der Reduktion der Eisenoxide (Reaktionswärme in kcal/kg Fe bei 25 °C, m<sup>3</sup> bei 0 °C)

	Wärmebedarf in kcal/kg Fe
<b>A. Reduktion mit CO</b>	
1,430 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,067 m <sup>3</sup> CO = 1,382 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 0,067 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	- 37,8 ± 16
1,382 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 0,135 m <sup>3</sup> CO = 1,302 kg Fe <sub>0,95</sub> O + 0,135 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	+ 62,6 ± 15
1,302 kg Fe <sub>0,95</sub> O + 0,400 m <sup>3</sup> CO = 1,000 kg Fe + 0,400 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	- 78,2 ± 22
<b>B. Reduktion mit H<sub>2</sub></b>	
1,430 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,067 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> = 1,382 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 0,067 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	- 8,4 ± 13
1,382 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 0,135 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> = 1,302 kg Fe <sub>0,95</sub> O + 0,135 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	112,3 ± 9
1,302 kg Fe <sub>0,95</sub> O + 0,400 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> = 1,000 kg Fe + 0,400 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	107,4 ± 3
<b>C. Reduktion in Anwesenheit von C bei hohen Temperaturen</b>	
1,430 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,036 kg C = 1,382 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 0,067 m <sup>3</sup> CO	81,7 ± 15
1,382 kg Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 0,072 kg C = 1,302 kg Fe <sub>0,95</sub> O + 0,135 m <sup>3</sup> CO	264,1 ± 12
1,302 kg Fe <sub>0,95</sub> O + 0,215 kg C = 1,000 kg Fe + 0,400 m <sup>3</sup> CO	676,4 ± 13

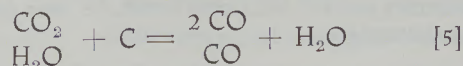
geht (endotherme Reaktion, Tabelle 2), wird die Wüstite-Fe-Reaktion mit zunehmender Temperatur immer schlechter.

Ähnliche Verhältnisse herrschen bei der Reduktion mit H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gasgemischen, nur daß bei hohen Temperaturen H<sub>2</sub>-Gase, und bei tieferen CO-Gase besser reduzieren, gleiche Reduktionskraft besitzen beide Gase um etwa 810 °C (Abb. 3).

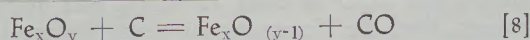
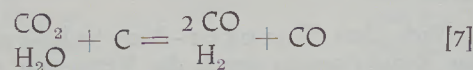
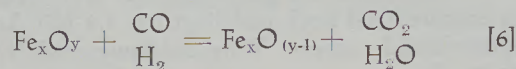
Die Reduktion mit Wasserstoff wird bei allen Eisenoxiden mit zunehmender Temperatur besser (endotherme Reaktionen, Tab. 2).

Die Reduktionsfähigkeit eines aus etwa je Hälfte CO und H<sub>2</sub> bestehenden Gasgemisches ist dagegen für die Wüstite-Eisen-Stufe praktisch temperaturunabhängig (um etwa 30 % CO + H<sub>2</sub>).

Die Anwesenheit von Kohlenstoff bewirkt, daß bei höheren Temperaturen sowohl CO<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub>O zu CO und H<sub>2</sub> nach



reduziert werden, wodurch die Reduktionskraft der CO- bzw. H<sub>2</sub>-Gase, die sonst durch die Reduktionsprodukte (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) abnimmt, erhalten bleibt; die Reduktion verläuft dabei nach



Bei hohen Temperaturen (oberhalb 1000 °C) liegt die Gleichgewichtslage weitgehend auf der CO-Seite (Abb. 3).

Die Kinetik der Reduktion der Eisenoxide mit den CO- und H<sub>2</sub>-Gasen, die in letzter Zeit mehrmals behandelt wurde (4), (1) entspricht der Beziehung

$$-\frac{dn_{\text{O}}}{dt} = K_{\text{Oxid}} \cdot O_{\text{Oxid}} \cdot m_{\text{Oxid}} (C_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{ gl.} \\ - C_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}) \text{ Mol/s} \quad [9]$$

Hiernach ist der Sauerstoffabbau  $\frac{(-dn_{\text{O}})}{dt}$  von der Reaktionsfläche ( $O_{\text{Oxid}} \cdot m_{\text{Oxid}}$ ), von der Differenz zwischen der Gleichgewichts- und der vorhandenen Gaskonzentration ( $C_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{ gl.} - C_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ ) sowie von der Geschwindigkeitskonstante

$$\log K_{\text{Oxid}} = \frac{A}{4,575 T} + \log K_{0, \text{Oxid}} \quad [10]$$

abhängig. Die Reduktionsgeschwindigkeit von Wüstite mit H<sub>2</sub> und CO hat zwar die gleiche Temperaturabhängigkeit (Aktivierungsenergie  $A = 15'300$ ), aber unterschiedlichen Häufigkeitsfaktor  $K_0$  (2); dabei reduziert H<sub>2</sub> 4,5–5 mal schneller als CO ( $K_0 = 588$  bzw. 124). Die Reduktionsgeschwindigkeit mit CO-H<sub>2</sub>-Gasgemischen entspricht der Summe der Teilreduktionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten (2). So ist z. B. bei 1000 °C die Reduktionsgeschwindigkeit bei reinem H<sub>2</sub> um 5,0, bei CO um 1,6 und bei 50 % H<sub>2</sub> und 50 % CO um 4,4 g Sauerstoff/cm<sup>2</sup>h, d. h. Pellet mit 1 cm Durchmesser (2 g Gesamtgewicht, 0,6 g Sauerstoff, Außenoberfläche 3 cm<sup>2</sup>) wird bei 1000 °C in 1,5 (H<sub>2</sub>), 7,5 (CO) und 2,7 (50 % H<sub>2</sub> + 50 % CO) Min. reduziert, vorausgesetzt, daß die Reduktionsgase in reiner Form zur Verfügung stehen, sonst ist die Reduktionsgeschwindigkeit entsprechend der obigen Gleichung kleiner.

Zusammenfassend folgt, daß die Reduktion mit C die größte Wärmemenge beansprucht, wobei sich CO

als Abgas bildet. Eine wirtschaftliche Reduktion mit C ist somit nur dann möglich, wenn diese energie-reichen CO-Gase ausgenutzt werden, oder wenn C in den Brennstoffen zu günstigen Preisen zur Verfügung steht.

Die Reduktion mit CO- und H<sub>2</sub>-Gasen kommt vor allem dann in Betracht, wenn diese wirtschaftlich hergestellt werden können. Weil die wasserstoffhaltigen Gase um etwa 4 bis 5 mal schneller reduzieren, ist es vorteilhaft, wenigstens mit CO-H<sub>2</sub>-haltigen Gasgemischen zu arbeiten.

### 3. CO- und H<sub>2</sub>-Erzeugungs-Reaktionen

Für die CO- und/oder H<sub>2</sub>-Erzeugung kommt die Vergasung der festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe mit reinem Sauerstoff, atmosphärischer Luft, CO<sub>2</sub> oder Wasserdampf in Betracht (Tabelle 3). Die Vergasung des Kohlenstoffs mit gasförmigem Sauerstoff geht im Hochofen mit Heißluft vor sich, wobei sowohl der Sauerstoffbedarf als auch die entwickelte Wärmemenge sehr groß sind. Im Gegensatz dazu verläuft die Vergasung mit CO<sub>2</sub> und Wasserdampf — auch bei den übrigen Brennstoffen — endotherm.

Günstigere Verhältnisse liegen im Vergleich zu Kohlenstoff beim Heizöl vor, weil nur etwa die Hälfte des Sauerstoffs für die Vergasung bei allerdings geringerer entwickelter Wärmemenge bei größerer gebildeter Reduktionsgasmenge (2,9 m<sup>3</sup>) je kg Brennstoff im Vergleich zum Kohlenstoff (1,865 m<sup>3</sup>), notwendig ist. Am günstigsten bezüglich des Verbrauches an Oxydationsmitteln ist die Vergasung des Methans; dabei ist aber auch die entwickelte Wärmemenge am kleinsten. Aus theoretischen Gründen ist auch die Wasserelektrolyse zu erwähnen, die einmal, wenn der elektrische Strom preisgünstig sein wird, für die Reduktion der Eisenoxide in Betracht kommen kann, wobei der Wasserstoff für die Reduktion und der Sauerstoff für die Vergasung, z. B. des Heizöls zu CO und H<sub>2</sub>, verwendet werden kann.

Die Vergasung des Heizöls mit O<sub>2</sub> bietet die günstigsten Voraussetzungen für die CO- und H<sub>2</sub>-Herstellung, weil die notwendige Sauerstoffmenge im Vergleich mit dem Kohlenstoff geringer ist und weil die Wärmeentwicklung günstiger als beim Methan verläuft, womit dieser Vorgang für die Eisenschwamm-Erzeugung besondere Vorteile bietet.

### 4. Heute betriebene Eisenschwamm-Verfahren

Nur wenige Eisenschwamm-Verfahren haben den Weg in die Praxis gefunden, einige sind erst laboratoriumsmäßig entwickelt (Tabelle 1); ihr Vergleich ist nur bei gleicher Basis möglich. Berücksichtigt man, daß die Erzmengen und somit die Erzkosten an einem bestimmten Standort für alle Verfahren etwa gleich sind, und daß auch die Umwandlungskosten bei etwa den gleichen transportierten Rohstoffmengen vergleichbar sind, obgleich Unterschiede (Kohlentransport ist teurer als Heizöl oder Erdgas) bestehen, dann kann für ein Eisenschwamm-Verfahren vor allem der Energieverbrauch, bzw. die Energiekosten, entschei-

dend sein. Der Vergleich nach dem Energieverbrauch ist auch deshalb von Vorteil, weil die Energiekosten verhältnismäßig unverändert und in einer bestimmten Gegend vergleichbar sind. Aus diesem Grunde ist in der Tabelle 1 für jedes Verfahren der Energieverbrauch angegeben. Sowohl beim elektrischen Strom als auch beim Sauerstoff ist die für die verbrauchte Strommenge notwendige Energiemenge eingesetzt (3000 kcal/kWh, richtig nur, wenn die elektrische Energie thermisch erzeugt wird).

Beim SL-Verfahren (5) durchlaufen die Stückerze (8—20 mm) oder die Pellets (8—15 mm) mit dem Kohlenstoffträger (meist Anthrazit 0—10 mm) und den Zuschlägen einen mit Zentral- und Mantelbrennern (mit Heizöl oder Erdgas beheizt) versehenen Drehofen; der Eisenschwamm fällt heiß an und muß in der Kühltrommel auf die Raumtemperatur gebracht werden. Der Wärmebedarf liegt bei einem Reduktionsgrad von 95 % um etwa 3,5 Mio kcal/t met. Fe. Der hohe Reduktionsgrad wird durch den Kohleüberschuß, der wieder verwendet wird, der relativ niedrige Wärmebedarf durch die hohe Leistung (etwa 0,7—1,0 t/m<sup>3</sup> Ofenvolumen/Tag) und durch die gute Wärmeausnutzung des Drehofens erreicht. Der Wärmewirkungsgrad von etwa 50 % ist für den an und für sich wärmetechnisch ungünstig arbeitenden Drehofen sehr gut.

Nach dem Wiberg-Verfahren (6) geht die Reduktion der Stückerze oder der Pellets in einem Schachtofen mit einem aus 67 % CO und 33 % H<sub>2</sub> bestehenden Reduktionsgas, das durch die Vergasung des Kokes, Heizöls oder Erdgases mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O unter Zufuhr von elektrischem Strom erzeugt und auf 1000 °C erhitzt wird, vor sich. Dieses heiße Gas wird unten in einer Menge von 1200 m<sup>3</sup>/t Eisenschwamm in den Schachtofen eingeleitet, wodurch der Eisenschwamm heiß anfällt und in der Kühltrommel gekühlt werden muß. Ein Teil der Gichtgase dient der Reduktionsgaserzeugung, der andere der Erhitzung der Beschickung nach der Verbrennung mit der Luft. Der Reduktionsgrad liegt meist um 85 %, die Leistung um 1,5 t Eisenschwamm/m<sup>3</sup> Ofenraum/Tag. Der Gesamtwärmebedarf (Koks und elektrischer Strom) liegt bei thermischer Erzeugung des elektrischen Stromes um 4,7 Mio kcal/t met. Fe, was einer Wärmeausnutzung von 36 % entspricht.

Beim Hyl-Verfahren (7) wird das Reduktionsgas (73 % H<sub>2</sub>, 16 % CO, 4 % CH<sub>4</sub>, 7 % CO<sub>2</sub>) durch die partielle Oxydation von Erdgas mit Wasserdampf diskontinuierlich erzeugt und in Reaktoren für die Eisenerzreduktion gebraucht. Der Wärmeverbrauch ist entsprechend hoch und liegt um 5,9 Mio kcal/t Fe entsprechend einem Wärmewirkungsgrad von nur 30 %.

Nach dem Purofer-Verfahren (8) wird das Reduktionsgas durch die Vergasung von Erdgas mit O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zu etwa 70 % H<sub>2</sub> und 30 % CO erzeugt. Weil die Vergasung zu wenig Wärme liefert, wird das Reduktionsgas in zwei Regeneratoren, die abwechselungsweise als Spaltöfen oder als Wärmespeicher (Verbrennung des nicht ausgenutzten Reduktionsgases mit Luft) arbeiten, auf über 1000 °C er-

hitzt. Die Reduktion der Eisenerze erfolgt in einem oben mit Möller chargierten und von unten nach oben mit Reduktionsgas durchströmten Schachtofen. Der Eisenschwamm wird unten heiß abgezogen und durch die Kühltrommel geleitet. Der mit Erdgas gedeckte Wärmeverbrauch liegt bei einem Reduktionsgrad von 95 % um 3,5 Mio kcal/t Eisenschwamm (Wärmewirkungsgrad gegen 50 %), die Leistung um 5 t/m<sup>3</sup> Ofenraum/Tag.

Alle übrigen Verfahren (mit Ausnahme des Högnäs-Verfahrens) haben sich bis heute in der Praxis nicht durchgesetzt. Zusammenfassend kann der Tab. 1 entnommen werden, daß die heute betriebenen Eisenschwamm-Verfahren einen Wärmebedarf aufweisen, der dem des Hochofens gleich oder größer ist. Weil aber das Roheisen im Hochofen flüssig bei einem Reduktionsgrad von fast 100 % anfällt, ist der Wärmewirkungsgrad dieser Eisenschwamm-Verfahren ungünstiger. Aus wärmetechnischen Gründen können diese Eisenschwamm-Verfahren den Hochofen nicht gefährden.

### 5. Günstig arbeitendes Eisenschwamm-Verfahren

Weil ein Eisenschwamm-Verfahren nur dann in Betracht kommt, wenn sein Produkt mit dem Schrott in Wettbewerb treten kann und das Verfahren wärmetechnisch günstiger als der Hochofen arbeitet, muß ein Eisenschwamm-Verfahren sowohl stoff- als auch wärmewirtschaftlich günstig und bei niedrigen Gesamtkosten arbeiten.

Ein ideales Eisenschwamm-Verfahren soll deshalb einfach sein und mit einem möglichst geringen Wärmeverbrauch arbeiten, was durch die vollständige Ausnutzung der Reduktionsgase, der Wärme der Abgase und des Eisenschwamms (der kalt aus dem Ofen kommen soll) erzielbar ist, und das bei günstigen Energiekosten arbeitet. Bei der Reduktion mit CO oder CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gasgemisch sind dann bei z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Erzen nur rund 600 m<sup>3</sup>/t Fe notwendig. Weiterhin soll die Gaserzeugungsreaktion auch die für das Verfahren notwendige Wärmemenge liefern, was bei der Vergasung des Kohlenstoffs oder des Heizöls mit Sauerstoff (s. Tabelle 3) der Fall ist

Tabelle 3

Herstellung von CO und/oder H<sub>2</sub> ist nach folgenden Reaktionen möglich:

I. Aus Kohlenstoff:		
1)	1 kg C (in Koks) + 0,932 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> (4,438 m <sup>3</sup> Luft) = 1,865 m <sup>3</sup> CO (+ 3,506 m <sup>3</sup> N <sub>2</sub> ) + 2323 kcal je m <sup>3</sup> CO: 0,535 kg C und 0,50 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	
2)	1 kg C (in Koks) : 1,865 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> = 3,730 m <sup>3</sup> CO — 3370 kcal	
3)	1 kg C (in Koks) + 1,865 m <sup>3</sup> (1,498 kg) H <sub>2</sub> O (g) = 1,865 m <sup>3</sup> CO + 1,865 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> — 2516 kcal (— 3,392 kcal fl. H <sub>2</sub> O)	
II. Heizöl:		
1)	1 kg Heizöl (0,84 kg C + 0,12 kg H) + 0,783 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> (3,728 m <sup>3</sup> Luft) = 1,566 m <sup>3</sup> CO + 1,334 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> (+ 2,935 m <sup>3</sup> N <sub>2</sub> ) + 1500 kcal	
2)	1 kg Heizöl (0,84 kg C + 0,12 kg H) + 1,258 kg H <sub>2</sub> O (fl.) = 1,565 m <sup>3</sup> CO + 2,900 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> — 2509 kcal	
3)	1 kg Heizöl (0,84 kg C + 0,12 kg H) + 1,565 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> = 3,130 m <sup>3</sup> CO + 1,334 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> — 3226 kcal	
III. Methan (Erdgas):		
1)	1 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> + 0,5 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> = 1 m <sup>3</sup> CO + 2 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> + 380 kcal	
2)	1 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> + 1 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> = 2 m <sup>3</sup> CO + 2 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> — 2640 kcal	
3)	1 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> + 0,804 kg H <sub>2</sub> O (g) = 1 m <sup>3</sup> CO + 3 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> — 2180 kcal	
IV. Durch Wasserelektrolyse:		
1)	2 H <sub>2</sub> O = 2 H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> — 3,6 kWh/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> 1 kg H <sub>2</sub> O (fl.) = 1,243 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> + 0,621 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> — 3860 kcal	
V. Wärme- und Stoffbedarf je m <sup>3</sup> CO oder/und H <sub>2</sub> :		
C + O <sub>2</sub>	0,536 kg C + 0,500 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	+ 1247 kcal
C + CO <sub>2</sub>	0,286 kg C + 0,500 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	— 904 kcal
C + H <sub>2</sub> O (g)	0,268 kg C + 0,400 kg H <sub>2</sub> O (g)	— 675 kcal
Heizöl + O <sub>2</sub>	0,345 kg Heizöl + 0,270 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	+ 517 kcal
Heizöl + CO <sub>2</sub>	0,224 kg Heizöl + 0,350 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	— 723 kcal
Heizöl + H <sub>2</sub> O (g)	0,224 kg Heizöl + 0,282 kg H <sub>2</sub> O (g)	— 562 kcal
CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	0,338 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> + 0,167 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	+ 126 kcal
CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>	0,250 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> + 0,250 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>	— 661 kcal
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (g)	0,250 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> + 0,201 kg H <sub>2</sub> O (g)	— 545 kcal
Wasserelektrolyse	3,6 kWh/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> + 0,5 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	— 3100 kcal



(Erdgas liefert zu wenig Wärme). Die Reduktionstemperatur soll, um eine hohe Produktion zu erreichen, möglichst hoch liegen, und die Erze sollen eine für die Reduktion günstige Form, z. B. die der Pellets mit großer Oberfläche, aufweisen.

Die theoretische, für die vollständige Reduktion der Eisenoxide notwendige Wärmemenge entspricht der Zersetzungswärme der Oxide und liegt bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um 1,76 und bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  um 1,60 Mio kcal/t met. Fe, d. h. bei den meisten aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestehenden Eisenerzen um 1,7 Mio kcal. Bei den Verfahren, die flüssiges Roheisen liefern (z. B. Hochofen), erhöht sich diese um den Wärmehalt des flüssigen Eisens (etwa 0,3 Mio kcal) und um die chemische Wärme der Legierungselemente (etwa 0,05 Mio kcal), d. h. auf 1,9 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bzw. 2,1 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), d. h. für die meisten Eisenerze nur 2,0 Mio kcal/t met. Fe. Dazu kommen noch die Wärmeverluste des Ofens, der Abgase und des heißen Produktes (beim Schachtofen etwa 10 % und beim Drehrohrföfen etwa 40 % der Gesamtwärmemenge) hinzu.

Die Energiekosten verschiedener Rohstoffe (9), auf 1 Mio kcal bezogen, sind in der Tab. 4 zusammengestellt (europäische Verhältnisse). Hiernach sind Kohle und Erdgas verhältnismäßig teuer; am günstigsten ist Erdöl. Diese Preise sind vom Standort abhängig, was jeweils berücksichtigt werden muß.

Tabelle 4

Heizwert und Verrechnungspreis für die wichtigsten Energieträger im Jahre 1964 (Mitteleuropa)

	Heizwert kcal je kg, Nm <sup>3</sup> , kWh	Verrechnungs- preis <sup>1)</sup> SFr. je 10 <sup>6</sup> kcal
Hochföfenkoks	7.000	14.—
Koksgrus	5.900	11.90
Kokskohle	7.000	11.—
Kraftwerkskohle	6.500	11.10
Braunkohle, roh	1.900	8.50
Braunkohle, bri- kettiert	4.700	11.30
Heizöl	9.900	9.30
Koksofengas	4.000	19.60 <sup>2)</sup>
Hochofengas	1.000 <sup>3)</sup>	11.90
Generatorgas	1.450	23.70
Erdgas	7.600	13.—

## 6. Heizöl-Sauerstoff-Eisenschwamm-Verfahren

Die Überlegung, daß sich nur ein Eisenschwamm-Verfahren mit niedrigstem Wärme- und Reduktionsstoff-Verbrauch wirtschaftlich im Vergleich zum Hochofen oder zu Schrott durchsetzen kann, führte zum Heizöl-Sauerstoff-Verfahren.

Um mit der Reduktionsgaserzeugung gleichzeitig auch die gesamte notwendige Wärmemenge zu erhalten, wird bei diesem Verfahren Heizöl mit Sauerstoff zu 46 %  $\text{H}_2$  und 54 %  $\text{CO}$  vergast. Die bei

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -haltigen Erzen notwendige Reduktionsgasmenge von 600 m<sup>3</sup> ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ )/t Fe liefert die Vergasung von 208 kg Heizöl mit 163 m<sup>3</sup>  $\text{O}_2$  (bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -haltigen Erzen 185 kg Heizöl und 145 m<sup>3</sup>  $\text{O}_2$ ). Weil sich bei der Wüstit-Reduktion, die 420 m<sup>3</sup> Reduktionsgas verbraucht, im Gleichgewichte bei dieser Gas-

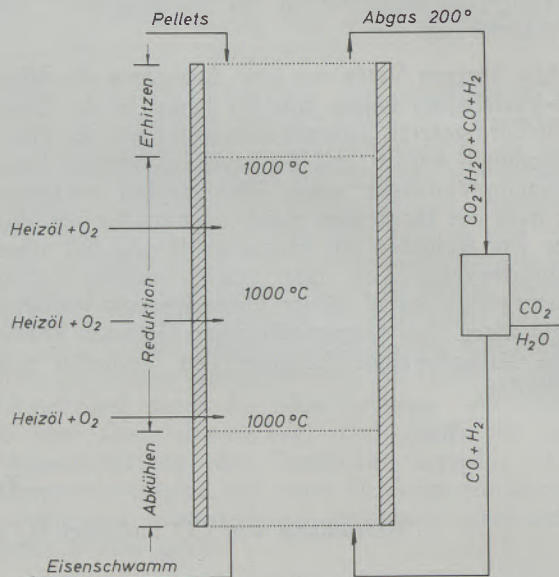


Abb. 5

Schematische Darstellung des Heizöl-Sauerstoff-Verfahrens

zusammensetzung nur 35 % ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) bilden, ist hierfür eine Reduktionsgasmenge von mindestens 1200 m<sup>3</sup> notwendig. Diese Gasmenge wird durch die Rückführung des Gichtgases (Umlaufgas, zweckmäßigerweise 800 m<sup>3</sup>/t Fe, wodurch die gesamte Reduktionsgasmenge auf 1400 m<sup>3</sup> ansteigt) erreicht, das aber, um seine Reduktionskraft wiederzugewinnen, von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  (zum Beispiel durch die Wasserkühlung und chemische Wäsche) befreit werden muß. Ein Teil des Umlaufgases wird für die Kühlung des Eisenschwammes im Gegenstrom, um seine Wärme zurückzugewinnen, verwendet.

Die schematische Darstellung des im wärmetechnisch günstig arbeitenden Schachtofen durchgeführten Verfahrens zeigt Abb. 5. Der oben aufgegebene Möller, am günstigsten aus für die Reduktion vorteilhaften, poröses Gefüge aufweisenden Pellets (auch aus grünen Pellets) bestehend, erhitzt sich beim Herunterrutschen durch die entweichenden heißen Gase auf die Reduktionstemperatur von etwa 900 °C (Erhitzungszone). Die durch die Vergasung des Heizöls erzeugten heißen, aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  bestehenden Reduktionsgase werden mit dem Rest des Umlaufgases in der Mitte des Ofens mit einer Temperatur von etwa 950–1000 °C in verschiedenen Höhen eingeblasen, um eine breite Reduktionszone, die zu hoher Ofenleistung führt, zu erreichen. Um die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung bei der Vergasung des Heizöls mit  $\text{O}_2$  zu vermeiden, können die hochohitzten Gase über glühenden Koks geleitet werden. Mehr Wärme (z. B. bei Erzen mit mehr Gangart) kann bei der Vergasung

durch die teilweise Oxydation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , weniger (z. B. bei gangartärmeren Erzen) durch die Vergasung mit  $\text{CO}_2$  oder durch die Mitvergasung von Erdgas erreicht werden.

Während die Reduktion der höheren Eisenoxide bereits in der Erhitzungszone vor sich geht, verläuft die Wüstiteisen-Reduktion weitgehend in der Reduktionszone (Reduktionsgrad von 95 % und mehr). Der heiße pyrophore Eisenschwamm wird durch einen Teil des aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  bestehenden Umlaufgases weitgehend abgekühlt.

Die Reduktionsgeschwindigkeit des Verfahrens ist bei hohen Temperaturen infolge der langen Reduktionszone und der günstigen Gaszusammensetzung (Gas mit  $\text{H}_2$ : $\text{CO}$  von rund 1 und ohne Stickstoff reduziert etwa gleich schnell (8) wie reines  $\text{H}_2$ , d. h. 4–5 mal schneller als  $\text{CO}$ , siehe Abb. 6) sehr groß (wenigstens 2,5 t Eisenschwamm/ $\text{m}^3$  Ofenraum/Tag), wodurch sich ein kleiner Ofenraum ergibt. Infolge des Fehlens des Luftstickstoffs im Reduktionsgas sind die bewegten Gasmengen klein, was sich günstig auf die Abmessungen des Gassystems und der Gaswäsche auswirkt.

Weil sowohl die Abgase, als auch der Eisenschwamm den Schachtofen verhältnismäßig kalt verlassen, und weil die Reduktionsgase für die Reduktion vollständig ausgenützt werden, liegt der Wärmeverbrauch um etwa 200 kg Heizöl (2 Mio kcal/t Eisen inklusive Brennen der grünen Pellets, für die sonst 0,4 bis 0,5 Mio kcal/t Eisen notwendig sind), wobei aus Eisenerz in einem Arbeitsgang Eisenschwamm, ein Edelschrott (Eisen ohne unerwünschte Spurenele-

mente), erzeugt wird. Sehr niedrige Schwefelgehalte sind im Eisenschwamm beim Zumischen von Dolomit erreichbar.

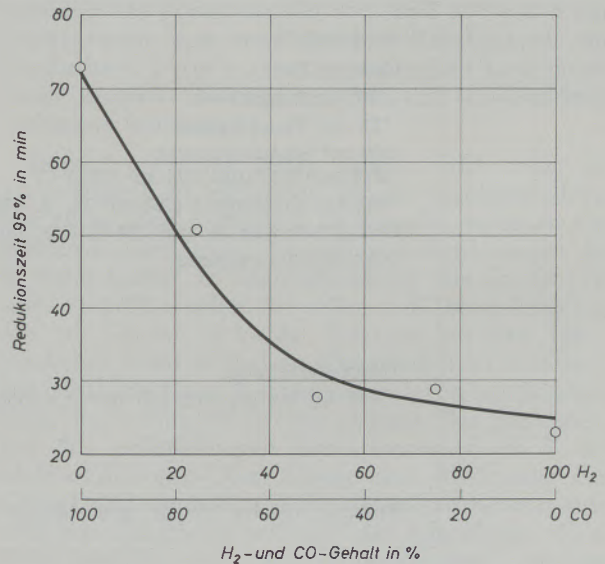


Abb. 6  
Reduktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Gehalt des Gases

Der Vorteil des Heizöl-Sauerstoff-Verfahrens ist, daß die Vergasungswärme genügt, um den Wärmebedarf zu decken, d. h. um die Erze zu erhitzen und zu reduzieren; dadurch ergibt sich eine sehr einfache

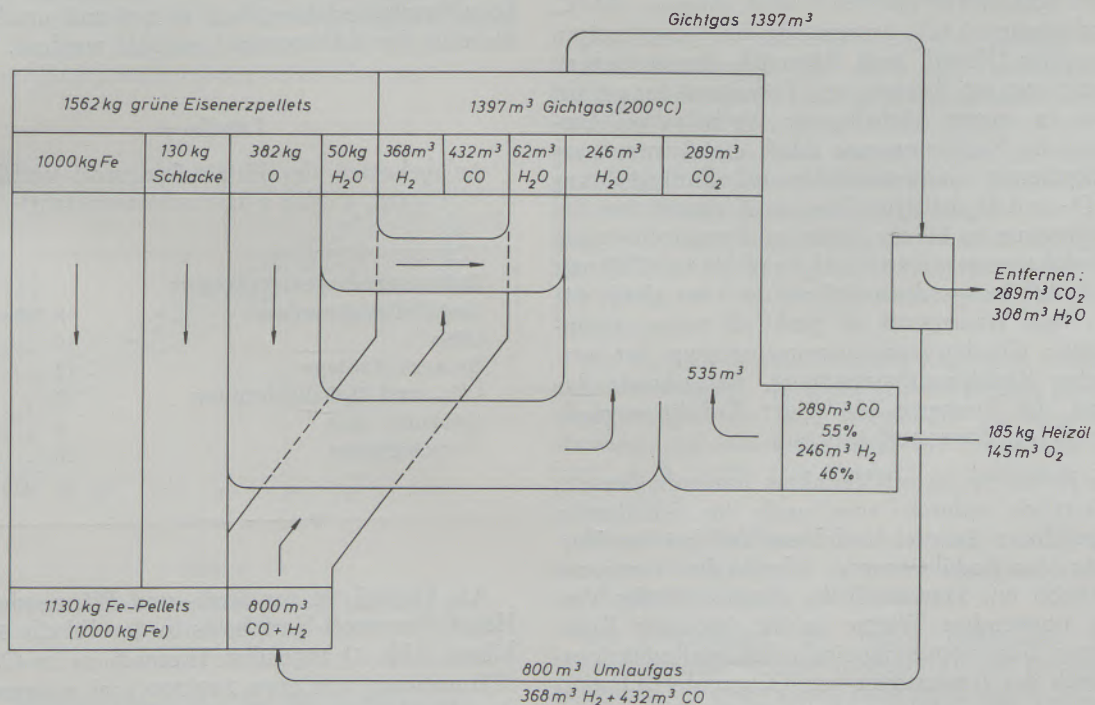


Abb. 7  
Stoffflußbild des Heizöl-Sauerstoff-Verfahrens

Tabelle 5

Stoff- und Wärmeumsatz des Heizöl-Sauerstoff-Verfahrens zur Herstellung von Eisenschwamm (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Erz mit 50 kg Schlacke und 100 kg Feuchtigkeit/t Fe als grüne Pellets)

Wärmebedarf:		kcal
1000 kg Fe	25 auf 50 ° (1000.2,8)	2,800
50 kg Schlacke	25 auf 50 ° (50.5)	250
125 m <sup>3</sup> Feuchtigkeit	25 auf 200 ° (544)	68,000
600 m <sup>3</sup> Reduktionsgas (276 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O und 324 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> )	25 auf 200 ° (69.6)	41,700
800 m <sup>3</sup> Umlaufgas (352 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> u. 432 m <sup>3</sup> CO)	25 auf 200 ° (57.2)	45,800
Reduktionswärme (mit 54 % CO und 46 % H <sub>2</sub> )		68,400
Ofen-Wärmeverluste		50,550
		277,500
Wärmelieferung:		
185 kg Heizöl mit 145 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> (1500)		277,500
Bedarf: 185 kg Heizöl und 145 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> / 1050 kg Eisenschwamm		

Arbeitsweise, die aus der Vergasung, Reduktionsarbeit und Auswaschung der oxydierten Gasbestandteile besteht. Die gesamte Wärmemenge wird im Reduktionsofen erzeugt (beim Wiberg-Verfahren im nebenstehenden elektrischen Ofen) und es ist kein Regenerator (wie beim Purofer-Verfahren) notwendig. Weitere Vorteile sind reiche, stickstofffreie Reduktionsgase, deshalb sehr niedrige Wärmeverluste (auch weil im Schachtofen gearbeitet wird, Abgase 200 °C, Eisenschwamm 50 °C), Anwendung des preisgünstigen Brennstoffes (Heizöl, auch Schweröl), der einfach zu transportieren ist, Brennen und Reduktion der grünen Pellets in einem Arbeitsgang, vollständige Ausnützung der Reduktionsgase durch die Auswaschung der oxydierten Gasbestandteile und Zurückführung der CO- und H<sub>2</sub>-haltigen Gase im Kreislauf, um den Eisenschwamm zu kühlen, günstige Zusammensetzung der Reduktionsgase (46 % H<sub>2</sub> und 54 % CO) mit einer Reduktionsgeschwindigkeit, die etwa gleich wie beim reinen Wasserstoff ist, praktisch temperaturunabhängige Gleichgewichtszusammensetzung der verwendeten Reduktionsgasmischung, weitgehende Reduktion der Eisenerze (95 %iger Reduktionsgrad), und niedriger Sauerstoffverbrauch.

Das Heizöl-Sauerstoff-Verfahren unterscheidet sich grundsätzlich dadurch vom auch im Schachtofen durchgeführten Purofer-Verfahren, daß bei der Herstellung der Reduktionsgase (durch die Vergasung des Heizöls mit Sauerstoff) die gesamte für das Verfahren notwendige Wärme anfällt (wodurch Regeneratoren nicht notwendig sind), daß das Reduktionsgas durch das Auswaschen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O weitgehend für die Reduktion ausgenutzt wird und dadurch nur etwa 200 kg Heizöl/t Fe (2,0 Mill. kcal anstatt 3,5 Mill. kcal beim Purofer-Verfahren) notwendig sind, daß im Schachtofen die Wüstiteisen-

Reduktionszone dadurch, daß die Reduktionswärme der Wüstiteisen-Reduktion beim Arbeiten mit 54 % CO und 46 % H<sub>2</sub> sehr schwach endotherm ist und daß die heißen Reduktionsgase an verschiedenen Stellen eingeblasen werden, sehr lang ist, was zur hohen Leistung/m<sup>3</sup> Ofenraum führt, sowie daß der heiß reduzierte Eisenschwamm im Ofen durch das Umlaufgas gekühlt wird (der Eisenschwamm fällt nicht, wie beim Puroferverfahren, heiß an und muß anschließend nicht in der Kühltrommel gekühlt werden).

Tabelle 6

Anlagekosten des Heizöl-Sauerstoff-Verfahrens (rd. 1 Mio t Eisenschwamm/Jahr)

Rohmateriallager, Transport und Pelletisieranlage	3 Mio sFr.
Öfen	10 " "
Sauerstoffanlage	17 " "
CO <sub>2</sub> - und H <sub>2</sub> O-Entfernung	15 " "
Gebäude, Bau	5 " "
Verschiedenes	10 " "
	60 Mio sFr.

Als Beispiel ist der Stoff- und Wärmeumsatz des Heizöl-Sauerstoff-Verfahrens in der Tabelle 5 (Stoffbilanz, Abb. 7) angeführt. Hiernach ist im Ofen eine Wärmemenge von etwa 280'000 kcal notwendig, die durch die Vergasung des Heizöls mit Sauerstoff gedeckt wird; der entsprechende Gesamtenergieverbrauch liegt um 185 kg Heizöl oder 1,85 Mio kcal, bezogen auf t met. Fe. Für die Vergasung sind 145 m<sup>3</sup>

Sauerstoff notwendig, für deren Herstellung etwa 0,3 Mio kcal in Form von Strom (1 kWh = 3000 kcal) notwendig sind, wodurch der gesamte Wärmebedarf um etwa 2,2 Mio kcal/t Eisenschwamm (Wärmewirkungsgrad um 70 %) liegt. Bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Erzen erhöht sich der Heizöl-Verbrauch auf etwa 210 kg, der Sauerstoffverbrauch auf 165 m<sup>3</sup> und der Gesamtenergie-Verbrauch auf 2,4 Mio kcal/t Eisenschwamm.

Die Anlagekosten einer Heizöl-Sauerstoff-Eisenschwammanlage sind in der Tabelle 6, die Eisenschwammkosten (die nach 28 + 200 kg Heizöl + 1 t Fe in Erz sFr./t Eisenschwamm berechnet werden können) in der Tabelle 7 und in Abb. 8 dargestellt.

Tabelle 7

Eisenschwamm-Kosten (in sFr./t Eisenschwamm)

Eisenerz fein (pelletisierfähig)	65 — 85 sFr.
10 kg Bentonit	2 „
200 kg Heizöl (60 sFr./t)	12 „
150 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	5 „
Löhne	3 „
Unterhalt, indirekte Kosten usw.	9 „
Abschreibung und Verzinsung (15 %)	9 „
	105 — 125 sFr.

Es zeigt sich, daß die Wirtschaftlichkeit der Eisenschwamm-Herstellung vor allem vom Erzpreis abhängig ist und daß z. B. an der europäischen Küste bei den heutigen Erzpreisen ein mit dem Schrott vergleichbarer Eisenschwammpreis zu erzielen ist.

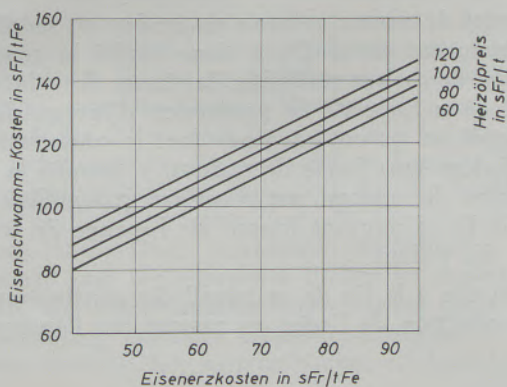


Abb. 8

Eisenschwamm-Kosten in Abhängigkeit vom Erz- und Heizölpreis

## 7. Weiterverarbeitung des Eisenschwamms

Eisenschwamm besteht je nach dem Reduktionsgrad aus metallischem Eisen und aus dem Eisenoxidul (bei z. B. 95 % Reduktionsgrad enthält der eisenhaltige

Teil rund 90 % Fe met. und 10 % FeO) neben der den verwendeten Eisenerzen entsprechenden Gangart.

Eisenschwamm behält die Form der zu reduzierenden Eisenerze. In der Pelletform hat der Eisenschwamm ein Porenvolumen von rund 50 % und ein Schüttgewicht von etwa 1,5 t/m<sup>3</sup> (Stahlschrott im Durchschnitt 1 t/m<sup>3</sup>); seine Lagerfähigkeit kann durch einen dünnen Überzug aus Schweröl entscheidend verbessert werden.

Eisenschwamm mit wenig Gangart (nicht mehr als 5 %) kommt als Edelschrott für die Stahlherstellung vor allem dann vorteilhaft in Betracht, wenn an die Stahlzusammensetzung besondere Anforderungen (z. B. tiefer Gehalt an Spurenelementen wie Cr, Sn, Cu usw.) gestellt werden. So sollen z. B. beim Arbeiten nur mit Schrott 20 % des Einsatzes aus dem jungfräulichen Eisen (Roheisen, Eisenschwamm) bestehen. Bei günstigen Eisenschwammkosten (etwa wie Schrott) kann dieses Material Schrott ersetzen. Das Einschmelzen des pelletförmigen Eisenschwammes, z. B. im Elektrolichtbogen-Ofen, bringt eine Abkürzung der Charge und somit eine Leistungssteigerung mit sich, weil das Chargieren während des Schmelzens, d. h. beim geschlossenen Ofen, kontinuierlich erfolgen kann; der Stromverbrauch nimmt dabei schwach ab.

Eisenschwamm läßt sich, besonders mit höherem Ganganteil, im Hochofen auf Roheisen umschmelzen; dabei nimmt die Schmelzleistung des Hochofens zu, z. B. bei 50 % Fe aus Eisenschwamm auf 140 %, weil für 1 t Roheisen aus Eisenschwamm nur etwa 250 kg Koks notwendig sind.

## 8. Folgerungen

Die starke Weiterentwicklung der Technik in den letzten Jahrzehnten hat auch die Gewinnung des Eisens und des Stahls (Eisengewinnung macht bekanntlich über 95 % aller Metalle aus) erfaßt; so wird seit etwa zehn Jahren Stahl aus dem flüssigen Roheisen nach dem in der Schweiz entwickelten Sauerstoff-Aufblase-Verfahren erzeugt. In den letzten Jahren wird immer häufiger erörtert, ob die Eisenerz-Verhüttung im Hochofen richtig ist und ob nicht die direkte Eisenerzeugung aus Erz (als Eisenschwamm) mehr Vorteile bietet.

Die Eisenschwamm-Erzeugung kann sich jedoch nur dann durchsetzen, wenn sie gegenüber dem Hochofen preisgünstiger ist und wenn der erzeugte Eisenschwamm mit dem Stahlschrott in Wettbewerb treten kann, d. h. wenn sein Produkt wirtschaftliche Vorteile bringt.

Aus oben erwähnten Gründen sind für die Eisenschwammerzeugung vor allem die Energiekosten bzw. der Energieverbrauch entscheidend.

Die Betrachtung der heute bekannten Eisenschwammverfahren zeigt (Tabelle 3), daß ihr Energieverbrauch im günstigsten Falle etwa gleich hoch wie im Hochofen (rd. 3,5 · 10<sup>6</sup> kcal/t ist. Beim Heizöl-Sauerstoff-Eisenschwamm-Verfahren inklusive für das Brennen der Pellets sind 2,2 bis 2,4 Mio kcal/t und als Reduktionsmittel ist das überall preisgünstige Heiz-

öl notwendig. Aus solchem Eisenschwamm könnte der Stahl im Elektrolichtbogen-Ofen, wofür  $1,5 \cdot 10^6$  kcal (500 kWh)/t Stahl notwendig sind, für insgesamt 4 Mio kcal/t erzeugt werden; heute sind in Mitteleuropa für die Stahlherstellung im Durchschnitt etwa 4,7 Mio kcal/t notwendig (9).

Würde die Roheisenherstellung im Hochofen durch ein Eisenschwamm-Verfahren ersetzt, dann wäre es

zweckmäßiger, die Erze an der Grube zu Eisenschwamm zu reduzieren und Eisenschwamm unter Einsparung der Fracht (etwa 1/3) an die Stahlwerke für die Stahlherstellung zu liefern, wofür sich am besten der Elektro-Ofen eignet; dabei stellt der Elektrolichtbogen-Ofen wahrscheinlich nicht den günstigsten Ofen dar.

### Zusammenfassung

Die immer teurere Kokswärme des Hochofens zwingt dazu, die Eisenreduktion wirtschaftlicher, z. B. über den Eisenschwamm, durchzuführen. Obgleich die Eisenschwammerzeugung theoretisch weniger Wärme als die Roheisenherstellung im Hochofen braucht, und nicht an die Kokswärme gebunden ist, benötigen alle heute bekannten Eisenschwammverfahren eher größere Energiemengen und konnten dadurch den Hochofen nicht gefährden.

Das Eisenschwamm-Verfahren der Zukunft muß vor allem einen niedrigen Wärmeverbrauch aufweisen

und durch eine genügend große spezifische Leistung gekennzeichnet sein. Deshalb wurde der mögliche Wärmeverbrauch und die Reduktionsgeschwindigkeit, sowie ein Eisenschwammverfahren (Heizöl-Sauerstoff-Verfahren) erörtert, dessen Wärmeverbrauch auch in Form von Heizöl inklusive Erzaufbereitung um etwa 2,0 Mill. kcal/t Fe liegt und in der Lage sein soll, Eisenschwamm zum Schrottpreis zu liefern.

Zuletzt wurden die Folgerungen für die Eisenerzeugung über den Eisenschwamm gezogen.

### Summary

Heat produced from coke is becoming more and more expensive for blast furnace operation urging for a more economic iron reduction process, such as the sponge iron process. Although the manufacture of sponge iron theoretically requires less heat than that of iron in the blast furnace, all sponge iron processes known today require more energy and could not compete the blast furnace. The sponge iron process of the future has to be characterized by a lower

heat consumption and a sufficiently high specific efficiency. Therefore, the possible heat consumption and the speed of reduction, as well as a sponge iron process (heavy-oil/oxygen-process) was discussed, which has a heat consumption including the ore dressing within a range of 2 mill. kcal/t Fe using fuel oil and which should produce sponge iron at the price of scrap. Finally, conclusions are drawn on the effect of the use of sponge iron for iron production.

### Résumé

Le prix toujours élevé de la chaleur obtenue par combustion du coke au haut fourneau, incite les producteurs à effectuer la réduction du fer par des procédés moins onéreux, par exemple celui de l'éponge de fer. Quoique l'obtention de cette dernière exige théoriquement moins de chaleur que l'élaboration de la fonte dans un haut fourneau et bien qu'elle ne soit pas liée à la chaleur dégagée par le coke, tous les procédés de production d'éponge de fer connus jusqu'à ce jour présentent des besoins d'énergie plutôt élevés et n'ont pu par conséquent entrer en concurrence avec le haut fourneau.

Le procédé de production d'éponge de fer de l'avenir doit avant tout consommer une faible

quantité de chaleur et avoir un rendement spécifique suffisamment élevé. On a donc étudié la consommation de chaleur réalisable, la vitesse de réduction, ainsi qu'un procédé de production d'éponge de fer (procédé au mazout-oxygène) dont la consommation de chaleur sous forme de mazout, y compris la préparation du minerai, est d'environ 2,0 millions de kcal/t Fe et pouvant fournir de l'éponge de fer au prix des riblons.

On tire à la fin de ce travail des conclusions sur la production de l'acier en passant par l'éponge de fer.

### Literaturverzeichnis

1. Marincek, B., Radex-Rundschau (1966), S. 24–33.
2. Kohl, H. K., und B. Marincek, Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965), S. 851–859.
3. Marincek, B., Stoff- und Wärmeumsatz metallurgischer Vorgänge, Verlag Springer 1965.
4. Kohl, H. K., B. Marincek, Helvetica Chimica Acta 48 (1965), S. 1857.
5. Siballim, J. G., AISI General Meeting, New York, May 1962.
6. Stalhed, J. L., J. Metals 9 (1957), S. 246–249.
7. Starratt, F. W., J. Metals 11 (1959), S. 315–318.
8. Bogdandy, L. v., Stahl-Eisen 82 (1962), S. 869–883.
9. Rheinländer, P., Stahl-Eisen 85 (1965), S. 1659–1668.

DK 669.183.21.012.7 : 669.183.23

## Einfluß der Schrottgüte und der Einsatzbedingungen auf Leistung und Kosten des Siemens-Martin-Ofens

Von A. Schöberl, E. Pink und J. Baumgartner, Kapfenberg

Mitteilung aus den Stahlwerksbetrieben der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., A.G.

*(Einsatzverhältnisse im 40-t-SM-Ofen; Einfluß der Kohlungsmittel auf die Kohlenstoff-, Schwefel- und Phosphor-Einschmelzwerte; Einfluß der Schrottsorte und Beschaffenheit auf den Abbrand im Ofen sowie auf die Einsetz- und Niederschmelzzeit; Maßnahmen zur Steigerung der Einsetz- und Niederschmelzleistung.)*

*(Charging conditions of a 40-ton open hearth furnace; influence of the carburizing agents on the carbon-, sulfur- and phosphorus melt-in values; influence of the type of scrap on the deads in the kiln as well as on the charging and melt down performance; measures to increase the charging and melting performance.)*

*(Conditions de chargement au four Martin; Influence des agents de carburation sur les teneurs en carbone, soufre et phosphore en fin de fusion; influence de la qualité des riblons et de leur constitution sur les pertes par combustion au four et sur les durées de chargement et de fusion.)*

### Einleitung

In Edelstahlwerken mit Lichtbogen- und Siemens-Martin-Öfen etwa gleichen Fassungsvermögens sind Kostenvergleiche für Stähle mit derselben chemischen Zusammensetzung, die in beiden Schmelzeinrichtungen erzeugt werden können, aus wirtschaftlichen Gründen unerlässlich. Eine Aufgliederung der Herstellungskosten zeigt, daß die Kosten für die Einsatzstoffe wesentlich über jenen, die für das Schmelzen und Vergießen erforderlich sind, liegen.

Im Lichtbogenofen kann der feste Einsatz nur aus handelsüblichem Schrott, einschließlich Kohlenstoff- und Manganträgern, bestehen, während der Siemens-Martin-Ofen im allgemeinen ohne Roheisen, neben Schrott, nicht auskommt. Unter Beachtung der im Edelstahlwerk der Gebr. Böhler & Co., A.G. in Kapfenberg, geltenden Preise sind daher die Kosten für den festen Einsatz im Lichtbogenofen etwas niedriger als jene im Siemens-Martin-Ofen. Aus dem Vergleich der Ofenkosten hingegen geht hervor, daß beim Lichtbogenofen der Aufwand an Energie, Elektroden und gasförmigem Sauerstoff, der zur Beschleunigung des Frischprozesses dient, die Ofenkosten des Siemens-Martin-Ofens beträchtlich überschreitet. Für unlegierte und niedriglegierte Stähle ist daraus zu folgern, daß deren Erschmelzung — selbst unter Berücksichtigung strenger Güteanforderungen — im Siemens-Martin-Ofen wirtschaftlicher erfolgen kann.

In mehreren Arbeiten (1), (2), (3), (4), (5) sind Maßnahmen zur Leistungssteigerung im Siemens-Martin-Ofen behandelt worden. So konnten nach Umstellung von Generatorgas- auf Erdgas-Öl-Beheizung durch Entwicklung geeigneter Brenner die Stundenleistung verbessert und der spezifische Wärmeverbrauch gesenkt werden. Die Verwendung von feuerfesten Stoffen, die der neuen Beheizungsart besser entsprechen, bedingte eine Erhöhung der Haltbarkeit und damit eine Senkung der Zustellungskosten.

In folgender Untersuchung werden daher insbesondere die Einsatzverhältnisse in einem Erdgas-Öl-beheizten Siemens-Martin-Ofen mit 40 t Fassungsvermögen berücksichtigt und Maßnahmen beschrieben, die eine weitere Leistungssteigerung und somit Erniedrigung der Herstellungskosten erwarten lassen.

### Einsatzverhältnisse

Das Schmelzprogramm des Siemens-Martin-Ofens umfaßt unlegierte und niedriglegierte Stähle mit Kohlenstoffgehalten von 0,03 bis 1,5 % und Chromgehalten bis 1,6 %. Diesem weiten Kohlenstoffbereich liegt derzeit in der Kalkulation ein fester Einsatz von durchschnittlich 30 % Roheisen und 70 % Schrott zugrunde. Dieser, gegenüber anderen Siemens-Martin-Works sehr niedrige, Roheisensatz ist nur durch Verwendung von Kohlungsmitteln, die Roheisen ersetzen, möglich. Ohne Kohlungsmittel würde das Schmelzprogramm einen Roheisenanteil von im Mittel 40 % erfordern. Durch die Verwendung von Kohlenstoffträgern, wie z. B. Koksgrus, konnte der Roheisenanteil im Einsatz vorerst auf 30 % und in der Folge, durch Gußbruch an Stelle von Roheisen, auf durchschnittlich 25 % gesenkt werden. Diese Änderung der Einsatzverhältnisse verursachte jedoch eine Verlängerung der Einsetzzeit und damit eine Verminderung der Schmelzleistung. Die Kohlungsmittel Koksgrus und Gußbruch haben, bedingt durch ihre chemische Zusammensetzung, auch höhere Schwefel- und Phosphor- sowie niedrigere Mangan-Einschmelzwerte zur Folge, die zu einer Verlängerung der Schmelzzeit führen.

a) Einfluß der Kohlungsmittel auf die Kohlenstoff-, Schwefel- und Phosphor-Einschmelzwerte

Aus metallurgischen Gründen wird für jeden Stahl ein bestimmter Einschmelzkohlenstoffgehalt angestrebt. Die Wahl und das Verhalten der Kohlenstoffträger während des Niederschmelzens sind daher von

Bedeutung. Über die Wirksamkeit eines Kohlun-  
gmittels gibt sein Ausbringen Aufschluß, worunter das  
Verhältnis der Kohlenstoffmenge in der Einschmelz-  
probe zu jener, die durch den gesamten Einsatz ein-  
gebracht wird, zu verstehen ist. Der Kohlenstoffge-  
halt des Schrottes findet keine Berücksichtigung.

Tabelle 1 enthält die Zusammensetzung der ver-  
wendeten Kohlenstoffträger.

In Abb. 1 wird zur Ermittlung des Kohlenstoff-  
ausbringens der Roheisenbedarf von 40-t-Schmelzen  
für nur Roheisen im Einsatz und für Roheisen ein-  
schließlich 400 kg Koksgrus, in Abhängigkeit vom  
Einschmelzkohlenstoffgehalt, dargestellt. Das Kohlen-  
stoffausbringen ist vom Einschmelzkohlenstoffgehalt  
abhängig und beträgt z. B. bei nur Roheisen und  
einem Einschmelzkohlenstoffgehalt von 0,5 % durch-  
schnittlich 36 % und steigt bei einem Einschmelz-  
kohlenstoffgehalt von 1,70 % auf im Mittel 74 %  
an. Für Roheisen und 400 kg Koksgrus dagegen sinkt  
das Kohlenstoffausbringen, bezogen auf den Ein-  
schmelzkohlenstoffgehalt von 0,5 %, auf durch-  
schnittlich 28 % und nimmt bei 1,70 % Kohlen-  
stoffeinlaufgehalt auf 58 % ab.

Durch den Einsatz von 400 kg Koksgrus als Koh-  
lenstoffträger werden bei der Erschmelzung von Stäh-  
len mit einem erwünschten Einschmelzkohlenstoffge-  
halt von 0,5 % 4200 kg Roheisen, bei Stählen  
mit einem Kohlenstoffeinschmelzgehalt von ungefähr  
0,9 %, bei gleichem Koksgrussatz, 3500 kg und bei  
hochgekohlten Stählen mit notwendigen Einschmelz-  
gehalten von ungefähr 1,70 % Kohlenstoff nur  
2300 kg Roheisen eingespart.

Wird daraus das Kohlenstoffausbringen nur auf den  
Koksgruszusatz von 400 kg, die 330 kg Kohlenstoff  
entsprechen, bezogen, so zeigt sich — im Gegensatz  
zu nur Roheisen bzw. Roheisen und Koksgrus im Ein-

satz — ein gegenteiliges Verhalten. Für einen Kohlen-  
stoffeinschmelzgehalt von 0,5 % errechnet sich für  
Koksgrus ein Kohlenstoffausbringen von 50 % und  
für einen Kohlenstoffeinschmelzgehalt von 1,70 %  
nur 28 %. Diese Verminderung des Kohlenstoffaus-  
bringens für das Kohlunsmittel Koksgrus ist dadurch  
bedingt, daß die Aufkohlungsreaktion endotherm  
verläuft und dieser Vorgang um so vollständiger vor  
sich geht, je höher die Temperatur beim Einschmelzen  
ist. Die durchschnittliche Einschmelztemperatur bei  
einem Einlaufkohlenstoffgehalt von 0,5 % beträgt  
etwa 1550 °C, bei 1,70 % Kohlenstoff annähernd  
1480 °C.

Das verhältnismäßig geringe Kohlenstoffausbringen  
aus dem Koksgrus war Anlaß, andere Kohlunsmittel,  
wie Elektrodenmehl, Nußkoks, Kohlebriketts und  
auch Gußbruch, auf das Kohlenstoffausbringen zu  
untersuchen.

Aus Abb. 2 ist der Einfluß der genannten Kohlen-  
stoffträger, einschließlich des Roheisens, auf das  
Kohlenstoffausbringen für Stähle mit einem Ein-  
schmelzkohlenstoffgehalt von ungefähr 1 % zu er-  
kennen. Die durch diese Kohlunsmittel in die  
Schmelze eingebrachten Schwefel- und Phosphorge-  
halte sind ebenfalls aus dieser Abbildung ersichtlich.  
Bei Verwendung von nur Roheisen im Einsatz liegt  
das Kohlenstoffausbringen bei etwa 60 %. Dieses  
Ausbringen vermindert sich für die Kohlunsmittel  
Koksgrus, Elektrodenmehl und Nußkoks auf unge-  
fähr 53 % und sinkt bei Kohlebriketts auf 49 % ab.  
Werden an Stelle von 2000 kg Roheisen 2000 kg  
Gußbruch und 400 kg Koksgrus eingesetzt, so nimmt  
das Kohlenstoffausbringen auf 43 % ab. Dieses ge-  
ringere Kohlenstoffausbringen bei Verwendung von  
Gußbruch erklärt sich durch den niedrigeren Kohlen-  
stoffgehalt des Gußbruches gegenüber Roheisen.

Tabelle 1

Durchschnittsanalysen von Einsatzstoffen

Roheisen, Gußbruch u. C-Träger	C	Si	Mn	S	P	
	in %					
Roheisen 1,5 — 2 % Mn	4,1	0,85	1,8	0,05	0,150	
Roheisen 2 — 3 % Mn	4,15	0,4	2,3	0,06	0,075	
Roheisen 3 — 4 % Mn	4,2	0,4	3,5	0,04	0,07	
Ausländisches Roheisen	3,8	0,8	1,10	0,03	0,160	
Gußbruch (Maschinengußbruch)	3,2	1,8	0,5	0,170	0,800	
Kokillengußbruch	aus Elektroofen	3,0	1,75	0,60	0,080	0,080
	aus Kupolofen	3,0	1,75	0,60	0,120	0,180
Kohlunsmittel	C	Asche	S	P		
	in %					
Koksgrus	82	11,5	0,620	0,039		
Elektrodenmehl	96	3,3	0,540	—		
Kohlebriketts	56	5,5	1,03	—		
Graphit	57	41,0	0,300	—		





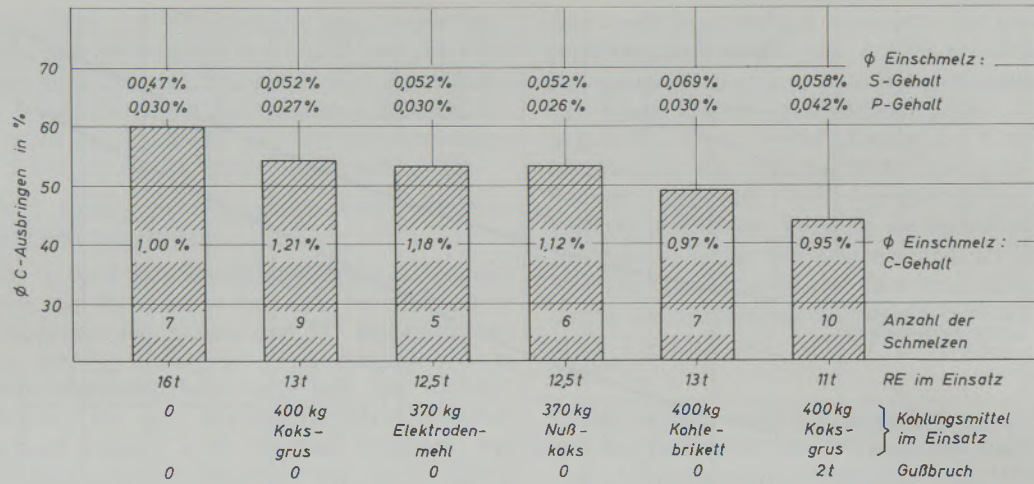


Abb. 2

Verwendung verschiedener Kohllegungsmittel und deren Kohlenstoffausbringen für einen Einschmelzkohlenstoffgehalt von ~ 1% (Einsatzgewicht 40 t)

Einsetz- und Niederschmelzzeit auftritt. Die Kohllegungsmittel selbst verursachen weiters eine Erhöhung der Schwefel- und Phosphoreinschmelzgehalte.

Die bei den Siemens-Martin-Stählen in Kapfenberg geforderten niedrigen Schwefel- und Phosphorgehalte können nur durch metallurgische Maßnahmen, die jedoch die Frischperiode verlängern, erzielt werden.

Alle Bemühungen, einen Teil des Roheisens durch Kohlenstoffträger zu ersetzen, führten in den letzten Jahren zu einer Senkung des Roheisensatzes von ursprünglich im Mittel 40% auf derzeit 25%. Da der Roheisenpreis, gegenüber jenem von Schrott, auf Kapfenberger Verhältnisse bezogen, beachtlich höher liegt, haben diese Überlegungen zu einer wesentlichen Verminderung der Einsatzkosten beigetragen.

So konnte, bei Verwendung von 400 kg Koksgrus und Änderung des Roheisensatzes von 40 auf 30%, eine Verbilligung der Einsatzkosten um 5,5% erreicht werden. Demgegenüber verlängert sich jedoch durch das Kohllegungsmittel die Schmelzzeit, und die durchschnittliche Stundenleistung von 7,2 t fällt auf 6,5 t ab. Erhöhte Brennstoffkosten und zusätzlicher Kalk, zwecks Erzielung der geforderten niedrigen Schwefel- und Phosphorgehalte, steigern die Ofenkosten um etwa 11%. Für diese Einsatzverhältnisse ergibt sich trotzdem, bezogen auf die Einsatz- und Ofenkosten, eine Gesamteinsparung von 2%.

Durch Verwendung von 400 kg Koksgrus und 2000 kg Gußbruch kann das Roheisen im Einsatz von 40% auf durchschnittlich 25% gesenkt werden, so daß gegenüber nur Roheisen im Einsatz eine Verbilligung

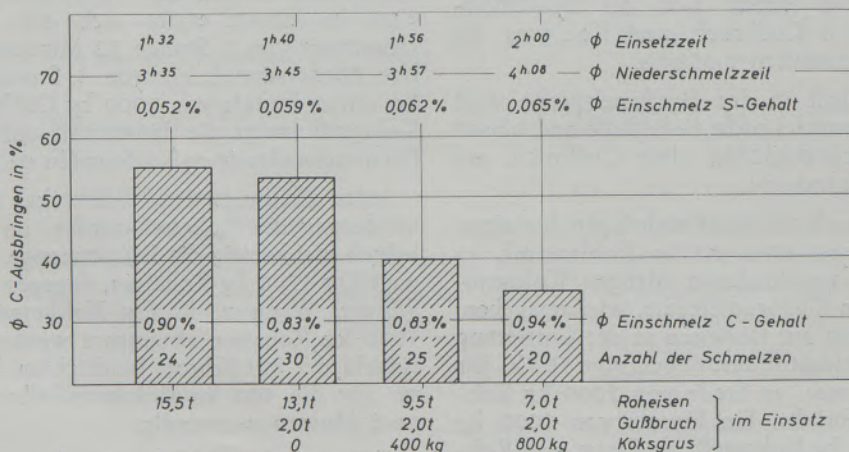


Abb. 3

Abhängigkeit des Kohlenstoffausbringens von der Menge des Kohllegungsmittels für einen Einschmelzkohlenstoffgehalt von ~ 0,9% (Einsatzgewicht 40 t)

ligung um 8 % erreicht wird. Die Stundenleistung von 6,5 t, gegenüber 7,2 t bei nur Roheisen im Einsatz, bedingt jedoch die gleiche Erhöhung der Ofenkosten um ungefähr 11 %. Die Verwendung von Gußbruch und Koksgrus ergibt somit eine Gesamteinsparung von etwa 4,0 %, bezogen auf die Einsatz- und Ofenkosten.

Diese beachtliche Einsparung durch Änderung des Einsatzes, durch Verwendung von Kohlungsmitteln an Stelle von Roheisen, bedeutet — da sich die Herstellungskosten vermindern — einen wirtschaftlichen Erfolg.

b) Einfluß der Schrottsorte und Beschaffenheit auf den Abbrand im Ofen sowie auf die Einsatz- und Niederschmelzzeit.

Bei Vollbeschäftigung aller Schmelzeinrichtungen ist das Schrottaufbringen im Inland nicht ausreichend, weshalb Auslandsschrott zu höheren Preisen eingeführt werden muß. In einem Edelstahlwerk, das über

Elektro- und Siemens-Martin-Öfen verfügt, wird den vielfach mit Korb beschickten Lichtbogenöfen nach Möglichkeit Schwerschrott bzw. gut aufbereiteter Schrott mit hohem Schüttgewicht zugeteilt, während die Siemens-Martin-Öfen mit minderwertigem Schrott das Auslangen finden müssen.

Im Handel wird der Schrott nach seinen Abmessungen in verschiedene Sorten eingeteilt. Der Schrott muß wegen seiner Sperrigkeit überwiegend einer Aufbereitung unterzogen werden, um ihn mit den vorhandenen Einsetzvorrichtungen, wie Körbe und Mulden mit vorgegebenem Inhalt in möglichst kurzer Zeit in den Ofen zu bringen. Die Kenntnis des Schüttgewichtes in  $\text{kg/m}^3$  sowohl im Anlieferungszustand als auch nach der Aufbereitung ist daher für die Beurteilung der Schrottgüte von Bedeutung.

In Tabelle 2 sind die Schüttgewichte für die wichtigsten Schrottsorten im Anlieferungszustand zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß die kleinstückigen Schrottsorten 13 bis 13d mit verhältnismäßig hohen Schüttgewichten von 800 bis  $4000 \text{ kg/m}^3$

**Tabelle 2**  
Schüttgewichte der wichtigsten Schrottsorten

<b>Sorte 13:</b>	
Abmessung bis 0,3 m · bis 0,3 m · bis 0,3 m > 10 mm Bleche, Unterlagsplatten, Schwellennägel, Schienenschrauben und Laschen	4000 — 4500 $\text{kg/m}^3$
<b>Sorte 13a:</b> Abmessung 1,0 m bis 0,5 m · 0,5 m > 8 mm	
a) Bleche, Konstruktionselemente mit Verstrebung U-, L-, I-, $\phi$ ohne Verstrebung	800 $\text{kg/m}^3$ 1600 $\text{kg/m}^3$ 2500 $\text{kg/m}^3$
b) Konstruktionsbleche glatt (Knotenbleche)	
<b>Sorte 13b:</b> Abmessung bis 0,5 m · bis 0,5 m > 8 mm klein geschnittene Bleche, L-, U-, I-, $\phi$	1300 — 1500 $\text{kg/m}^3$
<b>Sorte 13c:</b> Abmessung bis 0,3 m · bis 0,3 m > 5 mm klein geschnittene Bleche, L-, U-, I-, $\phi$ , Rohre	800 — 900 $\text{kg/m}^3$
<b>Sorte 13d:</b> Abmessung bis 0,3 m · bis 0,3 m > 3 mm klein geschnittene Bleche, Rohre, L-, U-, I-, $\phi$ und Fahrradrahmen	500 — 600 $\text{kg/m}^3$
<b>Sorte 0:</b> Abmessung 1,5 · 0,5 m · 0,5 m > 5 mm	
a) Waggonteile in Blechform ohne Verstrebung mit Verstrebung	700 $\text{kg/m}^3$ 300 $\text{kg/m}^3$
b) Landwirtschaftsgeräte: Bleche, Räder, $\phi$ -, L-	450 $\text{kg/m}^3$
c) Autoteile und Autoachsen, Bremsstrommeln und Lenkgestänge	900 $\text{kg/m}^3$
d) Autokonstruktionen: LKW-Bodenkonstruktion, Führerhaus	700 $\text{kg/m}^3$
e) Schiffsbleche > 5 mm stark	300 $\text{kg/m}^3$
<b>Sorte 1a:</b> Abmessung 1,5 m · 0,5 m · 0,5 m > 8 mm	
a) Waggonkonstruktionsteile U-, L-, I-, Bleche ohne Verstrebung	1200 $\text{kg/m}^3$
b) Baukonstruktionen mit Verstrebungen und Träger- konstruktionen U-, L-, I-, $\phi$	1000 $\text{kg/m}^3$
c) Nutzeisenprofile ohne Verstrebung und Träger- konstruktionen U-, L-, I-, $\phi$	1800 $\text{kg/m}^3$

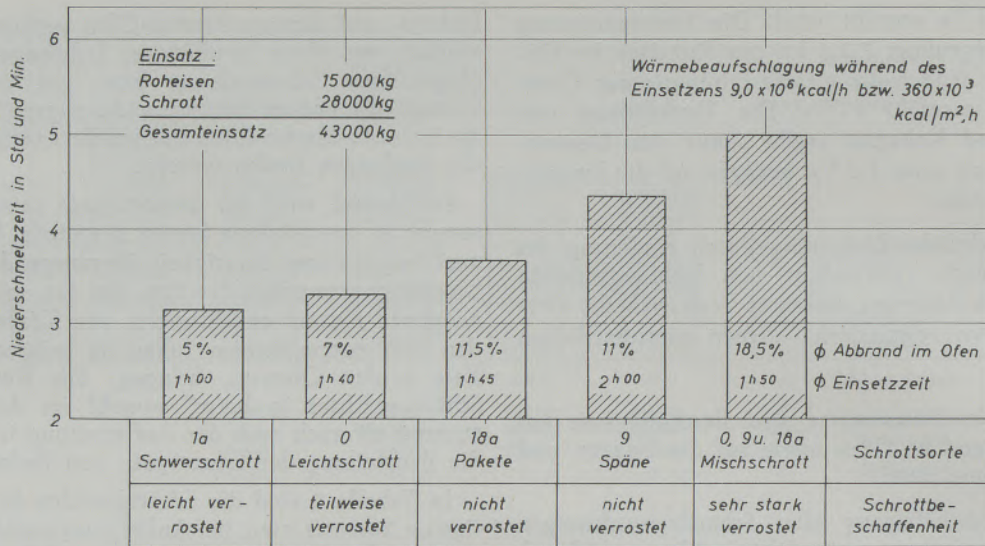


Abb. 4  
 Niederschmelzzeit in Abhängigkeit von der Schrottsorte und -beschaffenheit

ohne Aufbereitung einsetzbar sind. Die Schrottsorten 0 und 1a mit Schüttgewichten von 300 bis 1800 kg/m<sup>3</sup> dagegen müssen auf Grund ihrer Abmessungen für den Siemens-Martin-Ofen zerkleinert werden. Die Aufbereitungskosten je Tonne Stahl betragen derzeit ungefähr S 120.—.

Für die Beurteilung der Schrottgüte ist, neben seinem Schüttgewicht und der chemischen Zusammensetzung auch dessen Oberflächenbeschaffenheit von Einfluß. Stark verrosteter Schrott bewirkt z. B. während des Niederschmelzens eine starke Oxydation des Kohlenstoffes und dadurch niedrigere Kohlenstoffeinschmelzwerte, weshalb solcher Schrott, neben seinem hohen Abbrand, auch einen höheren Roh-eisensatz erfordert. Der gleiche Nachteil ist bei Paketen, die meist aus gepreßten niedriggekohlten Blechen bestehen, festzustellen. Mit Farbanstrichen behafteter Schrott, wie Träger, Brückenteile usw., verursacht ein Einfiltrieren von z. B. Blei in den Herd und beeinträchtigt dessen Haltbarkeit.

Die ständige Verschlechterung des Schrottes, vor allem durch mit Gummi behaftete Autobestandteile, führt zu höheren Schwefeinschmelzgehalten. Aus nachstehender Zusammenstellung geht die Verschlechterung des Schrottes, gekennzeichnet durch den Schwefeinschmelzgehalt, in den letzten Jahren hervor:

Durchschnittlicher Schwefelgehalt in der Einschmelzprobe in ‰:

Generatorgas-Feuerung			
1954/55	1956	1957	1959
0,052	0,055	0,056	0,058
Erdgas-Öl-Feuerung			
1960	1961/62	1963	1964/65
0,056	0,058	0,055	0,062

Der Schwefeinschmelzgehalt wird bekanntlich u. a. durch den Schwefelgehalt des Brennstoffes mitbestimmt. Bei diesen Angaben ist zu berücksichtigen, daß durch Generatorgas bei z. B. einer Wärmezufuhr von 10<sup>6</sup> kcal/h ungefähr 1000 g Schwefel, bei Erdgas-Öl-Feuerung und gleicher Wärmebelastung lediglich 24 g Schwefel in den Ofen eingebracht werden. Die Umstellung der Öfen von Generatorgas- auf Erdgas-Öl-Beheizung hat trotz des niedrigen Schwefelgehaltes im Brennstoff nicht zu der erwarteten Senkung der Schwefeinschmelzgehalte geführt. Die Verschlechterung der Schrottgüte durch das Ansteigen von Autobestandteilen im Schrott ist daher eindeutig erwiesen.

Von Wichtigkeit für die Wirtschaftlichkeit des Siemens-Martin-Ofen-Betriebes ist vor allem das metallurgische Ausbringen aus dem Einsatz und die Niederschmelzzeit.

Im Folgenden wird auf Grund einer größeren Versuchsreihe der Abbrand für verschiedene Schrottsorten im 40-t-Ofen ermittelt. Als Abbrand wird das Gewichtsverhältnis des flüssigen Stahles in der Pfanne zum festen Einsatz bezeichnet. Die Schmelzversuche werden mit einer gleichbleibenden Menge Roheisen von 15 t, die 34,5 ‰ des Gesamteinsatzes entsprechen und einen Einschmelzkohlenstoffgehalt von etwa 1 ‰ anstreben, durchgeführt. Der auf 40 Tonnen fehlende Einsatz wird durch die jeweils zu untersuchende Schrottsorte ergänzt. Die Wärmebeaufschlagung bei sämtlichen Schmelzen beträgt während des Einsetzens  $9 \times 10^6$  kcal/h, die einer Herdflächenbelastung von  $360 \times 10^3$  kcal/m<sup>2</sup>, h entsprechen.

In Abb. 4 sind, in Abhängigkeit von der Schrottsorte und deren Beschaffenheit, sowohl der Abbrand im Ofen als auch die Einsetz- und Niederschmelzzeit dargestellt. Die aufbereiteten Schrottsorten 1 und 1a, die einem Schwerschrott gleichzusetzen sind, ergeben einen Abbrand von im Mittel 5 ‰. Die Einsetzzeit

beträgt auf Grund des hohen Schüttgewichtes 1 Stunde und die Niederschmelzzeit 3 Stunden 10 Minuten. Für Leichtschrott der Sorte 0 erhöht sich der Abbrand auf 7 0/0, für das Einsetzen werden 1 Stunde 40 Minuten und für das Niederschmelzen 3 Stunden 20 Minuten benötigt. Pakete der Sorte 18a ergeben einen Abbrand von durchschnittlich 11,5 0/0, die Einschmelzzeit nimmt auf 1 Stunde 45 Minuten und die Niederschmelzzeit auf 3 Stunden 40 Minuten zu. Der Abbrand bei nicht verrosteten Spänen beträgt etwa 11 0/0; die dadurch verlängerte Einsetzzeit von 2 Stunden verursacht eine Niederschmelzzeit von bereits 4 Stunden 20 Minuten. Mischschrott der Sorten 0, 9 und 18a, der durch eine lange Lagerung stark verrostet war, hat einen Abbrand von 18,5 0/0 zur Folge; die Einsetzzeit beträgt 1 Stunde 50 Minuten und die Niederschmelzzeit 5 Stunden. Diese ungünstigen Einsetzverhältnisse verursachen einen Kohlenstoffeinschmelzwert von nur 0,05 0/0, der eine Aufkohlung der Schmelze und damit einen weiteren beträchtlichen Zeitverlust in der Frischperiode bedingte.

Aus der gleichen Abbildung geht ebenso der Einfluß der verschiedenen Schrottsorten und ihrer unterschiedlichen Schüttgewichte auf die Einsetz- und Niederschmelzzeit klar hervor.

Von weiterem Einfluß auf die Niederschmelzzeit sind auch die Wärmeleitahlen der Einsatzstoffe.

In Abb. 5 sind für verschiedene Einsatzstoffe die Wärmeleitahlen bei 0 °C zusammengestellt (6). Danach weisen z. B. Rücklaufschrött, festes Roheisen, Grauguß und Schwerschrott Wärmeleitahlen von 35

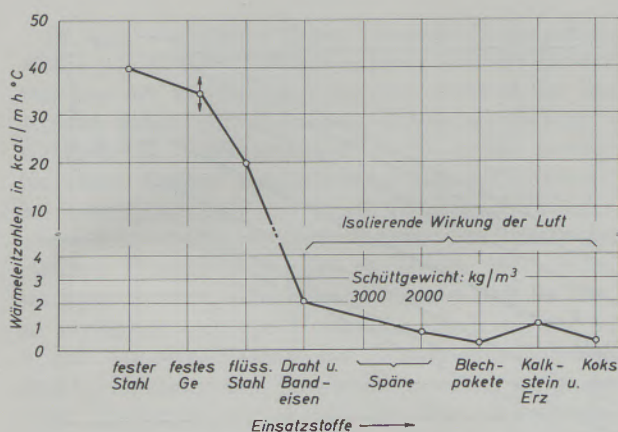


Abb. 5

Wärmeleitahlen für verschiedene Einsatzstoffe bei 0 °C (nach W. Heiligenstaedt)

bis 40 kcal/m, h, °C auf. Bei flüssigem Stahl von 1600 °C sinkt die Wärmeleitahl auf 20 kcal/m, h, °C und erfährt bei Draht, Band-eisen, Bündeln, Spänen und Blechpaketen eine starke Abnahme auf Werte unter 2 kcal/m, h, °C. Diese niedrigen Wärmeleitahlen gelten auch für die Zusatzstoffe, wie Kalk, Erz und Kohlungsmittel. Das Absinken der Wärmeleitahlen unter 2 kcal/m, h, °C wird durch die isolierende Wirkung der zwischen den Einsatzstoffen be-

findlichen Luft hervorgerufen. Dem Einfluß der Wärmeleitahlen der Einsatzstoffe auf die Niederschmelzzeit kommt daher Bedeutung zu.

Zusammenfassend kann aus diesen Untersuchungen gefolgert werden, daß unter den bestehenden Betriebsbedingungen, bei Verwendung von dünnwandigen sperrigen Leichtschrott mit niedrigen Schüttgewichten, in Verbindung mit ungünstigen Schwefeleinschmelzwerten, eine Leistungsverminderung verbunden ist. Diese Einsetzverhältnisse verursachen eine durchschnittliche Verlängerung der Einsetzzeit von 1½ auf 2 Stunden und eine Zunahme der Niederschmelzzeit von 3 Stunden 45 Minuten auf etwas über 4 Stunden. Hohe Schwefeleinschmelzwerte bedeuten eine Verlängerung der Frischperiode, um die geforderten niedrigen Gehalte zu erzielen. Die Verlängerung der Niederschmelzzeit hat während des Niederschmelzens eine starke Oxydation des Kohlenstoffes zur Folge, die durch einen erhöhten Roheisensatz ausgeglichen werden muß. Leichtschrott, Späne und Pakete ergeben außerdem einen starken Abbrand im Ofen und eine verminderte Leistung, die den wirtschaftlichen Betrieb nachteilig beeinflusst.

Die Verwendung von Leichtschrott verursacht, unter den derzeitigen Betriebsverhältnissen, eine Senkung der monatlichen Rohstahlerzeugung. Die Schmelzzeitverlängerung erfordert einen erhöhten Roheisenbedarf, der die Einsatzkosten um etwa 2 0/0 verteuert. Am nachteiligsten auf das Kostenbild wirkt sich der starke Abbrand, der bereits bei einer Zunahme von 5 0/0 die Einsatzkosten um annähernd 6 0/0 erhöht, aus. Die Steigerung des Wärmebedarfes von z. B.  $1,12 \times 10^6$  kcal/t bei guten Schrottverhältnissen auf  $1,31 \times 10^6$  kcal/t durch minderwertigen Schrott, das entspricht 17 0/0, erhöht die Brennstoffkosten um etwa 30 0/0. Schließlich benötigen die bei Edeltählen geforderten niedrigen Schwefelgehalte beim Fertigmachen eine zusätzliche Kalkmenge von ungefähr 500 kg und damit Kosten, so daß der Gesamtverlust bei den beschriebenen ungünstigen Betriebsbedingungen mit etwa 100.— S/t angenommen werden kann.

Aus dieser Betrachtung geht der beherrschende Einfluß der Schrottgüte auf die Leistung und Kosten des Siemens-Martin-Ofens hervor. Der Schrotteinkauf soll diesem Umstand Rechnung tragen und sich nicht nur auf kaufmännische Erwägungen beschränken.

### Maßnahmen zur Steigerung der Einsetz- und Niederschmelzleistung

Aus den bisherigen Untersuchungen geht eine klare Beziehung zwischen der Einsetz- und Niederschmelzzeit hervor. Um die Möglichkeit einer Leistungssteigerung durch Erhöhung der Einsetzgeschwindigkeit zu überprüfen, sind beim bestehenden 40-t-Siemens-Martin-Ofen mit verhältnismäßig kleinen Einsetztüren von nur 1100 mm Breite und bei einem Muldeninhalt von nur 0,35 m³ weitere Schmelzversuche durchgeführt worden. Eine Steigerung der Einschmelzgeschwindigkeit konnte bei dieser Muldengröße nur durch einen gut aufbereiteten Schrott erfolgen.

In Abb. 6 ist die Abhängigkeit der Einsetzzeit vom durchschnittlichen Schrottgewicht je Mulde für einen festen Einsatz von 40 t zu erkennen. Dieser Einsatz enthält einen gleichbleibenden Anteil von Roheisen im Ausmaß von 11 t und 400 kg Koksgrus als Koh-

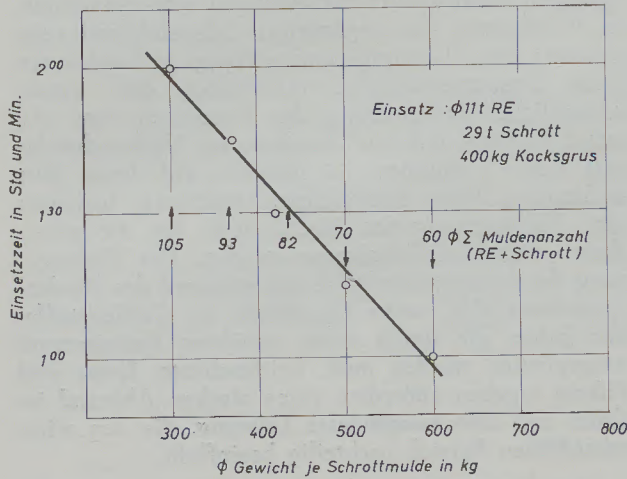


Abb. 6

Abhängigkeit der Einsetzzeit vom Schrottmuldengewicht

lungsmittel. Der verwendete Schrott, der den derzeitigen Einsatzverhältnissen entspricht, setzt sich aus Leichtschrott, Paketen und Spänen zusammen. Für den Gesamteinsatz sind durchschnittlich 105 Mulden notwendig, woraus sich je Mulde ein mittleres Schrott-

gewicht von etwa 300 kg ergibt. Für diese Gattierung beträgt die Einsetzzeit im Mittel 2 Stunden. Kann das Muldeninhaltgewicht durch aufbereiteten Schwertschrott auf 600 kg erhöht werden, dann vermindert sich die gesamte Muldenzahl, unter den gleichen Einsatzbedingungen, auf 60 und die Einsetzzeit auf 1 Stunde.

Aus Abb. 7 geht der Zusammenhang zwischen der Muldenanzahl und der Einsetzzeit hervor. Das Ergebnis aus einer Vielzahl von Schmelzen zeigt eindeutig die Verkürzung der Einsetzzeit durch die verringerte Muldenzahl. Bei einer Muldenzahl von 60 ist für eine Mulde eine Beschickungszeit von 60 Sek., bei 120 Mulden eine solche von 70 Sek. je Mulde notwendig.

Der Zusammenhang zwischen Einsetzzeit und Niederschmelzen, bei einer Wärmebelastung von  $9 \times 10^6$  kcal/h ( $360 \times 10^3$  kcal/m<sup>2</sup>h) während des Einsetzens, ist aus Abb. 8 ersichtlich. Für eine Einsetzzeit von 1 Std. 35 Min. werden für das Niederschmelzen durchschnittlich 3 Std. 35 Min. benötigt; eine Einsetzzeit von 2 Std. verlängert die mittlere Niederschmelzzeit bereits auf 4 Stunden.

Weitere Schmelzversuche sollten den Zusammenhang zwischen der Einsetzzeit und der davon abhängigen Niederschmelzzeit, bei verschiedenen Wärmebeaufschlagungen während des Einsetzens, klären. Bei dieser Untersuchung besteht der feste Einsatz einmal nur aus Roheisen und Schrott, dann aus Roheisen, 400 kg Koksgrus und Schrott und schließlich aus Roheisen, 800 kg Koksgrus und Schrott.

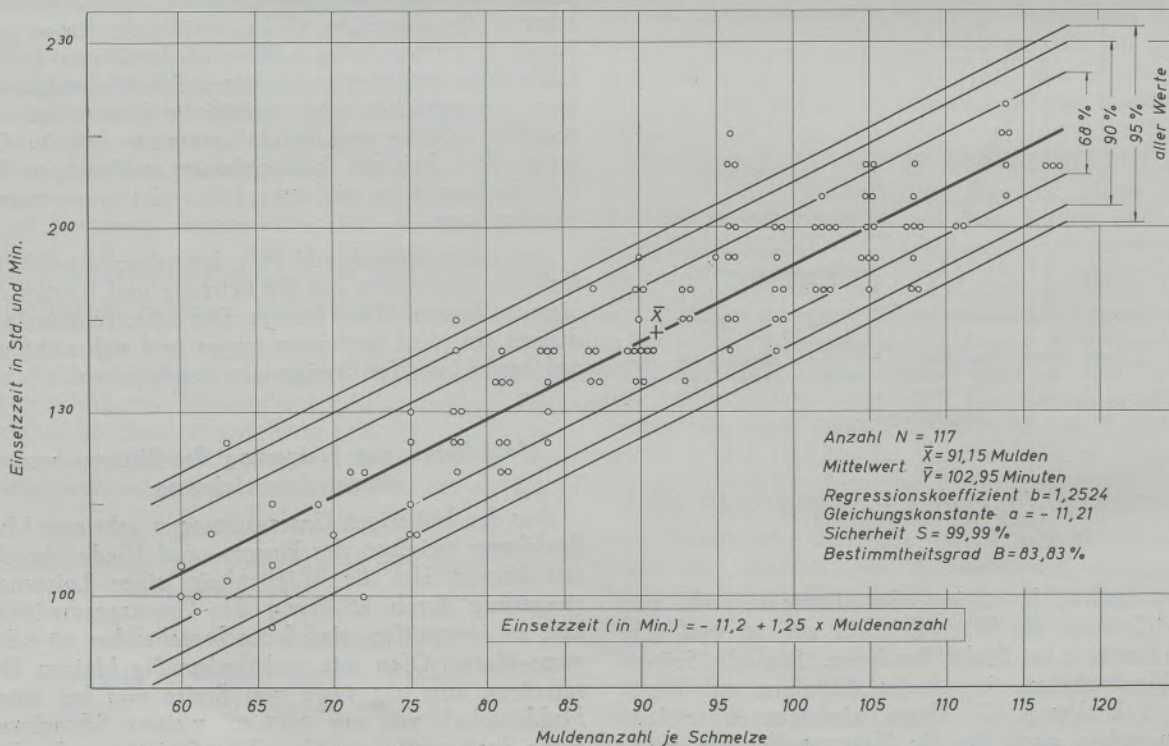


Abb. 7

Abhängigkeit der Einsetzzeit von der Muldenanzahl

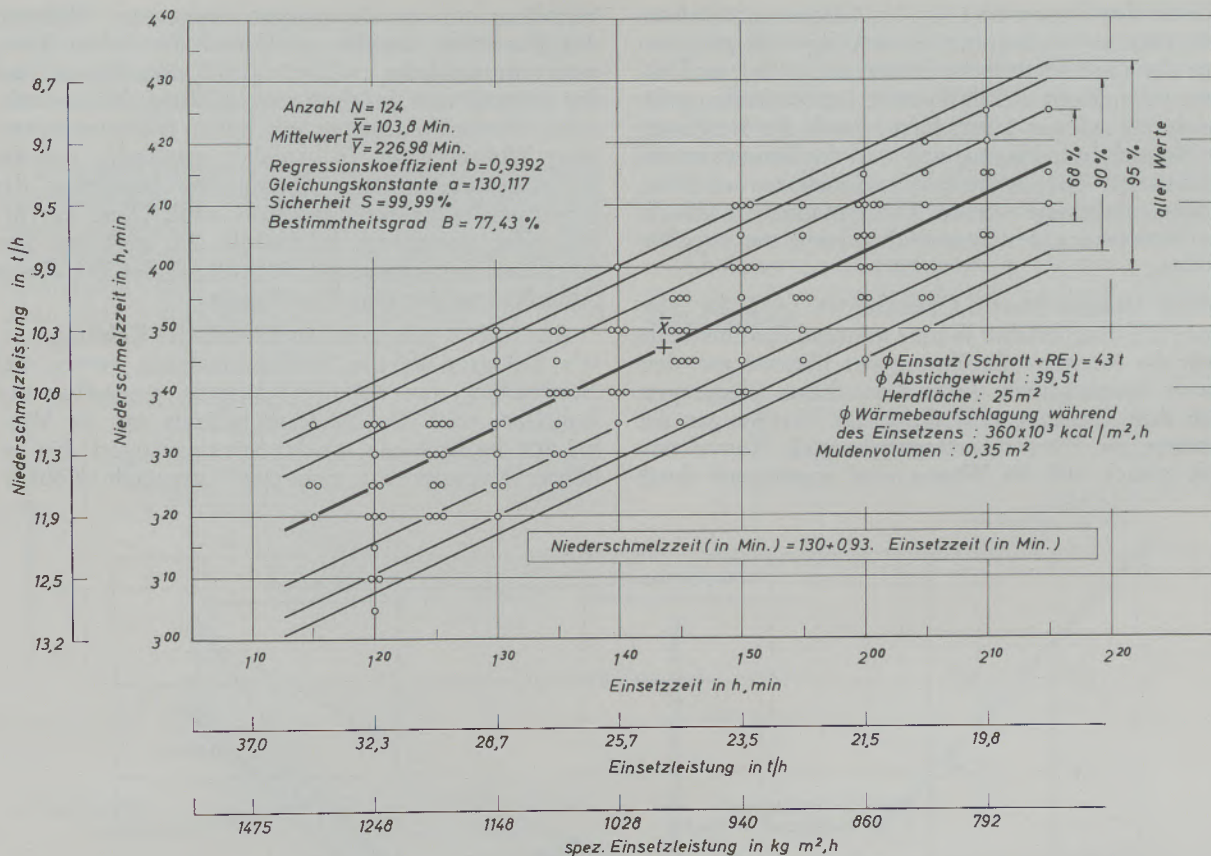


Abb. 8

Abhängigkeit der Niederschmelzzeit von der Einsetzzeit

In Abb. 9 ist unter diesen Einsatzbedingungen die Abhängigkeit der Niederschmelzzeit von der Einsetzzeit und der Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens dargestellt. Bei einer Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens von  $9 \times 10^6 \text{ kcal/h}$  beträgt, für einen Einsatz von Roheisen und Schwertschrott, bei einer Einsetzzeit von 1 Std. 10 Min., die Niederschmelzzeit 3 Std. 30 Min. Erhöht sich, unter den gleichen Einsatzbedingungen — jedoch bei minderwertigem Schrott — die Einsetzzeit auf 1 Std. 50 Min., so verlängert sich die Niederschmelzzeit bereits auf 3 Std. 50 Min. Besteht der Einsatz aus Roheisen, 400 kg Koksgrus und Schwertschrott, dann steigt, bei einer Einsetzzeit von 1 Std. 20 Min., die Niederschmelzzeit auf 3 Std. 40 Min. Wird an Stelle von Schwertschrott Leichtschrott eingesetzt, so nimmt die Einsetzzeit auf 2 Std. und die Niederschmelzzeit auf 4 Std. zu. Bei einem Einsatz von Roheisen, 800 kg Koksgrus und Schwertschrott liegt die Einsetzzeit bei 1 Std. 30 Min. und die Niederschmelzzeit beträgt 3 Std. 50 Min. Für gleiche Einsatzverhältnisse, jedoch Leichtschrott, beträgt die Einsetzdauer 2 Std. 10 Min. und die Niederschmelzzeit verlängert sich auf 4 Std. 15 Min.

Die Steigerung der Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens von  $9$  auf  $11 \times 10^6 \text{ kcal/h}$ , entsprechend einer Herdflächenbelastung von  $440 \times 10^3 \text{ kcal/m}^2, \text{ h}$ , verändert diese Zahlen wie folgt:

Für einen Einsatz von nur Roheisen und Schwertschrott und eine Einsetzzeit von 1 Std. 10 Min. ist eine Niederschmelzzeit von 3 Std. 15 Min. festzustellen, die sich bei Zusatz von 400 kg Koksgrus und einer Einsetzzeit von 1 Std. 20 Min. auf 3 Std. 25 Min. erhöht. Bei einer Menge von 800 kg Koksgrus und einer Einsetzdauer von 1 Std. 30 Min. erfolgt eine weitere Verlängerung der Niederschmelzzeit auf 3 Std. 35 Min.

Die Verwendung von Leichtschrott ergibt folgende Änderungen:

Bei nur Roheisen und Leichtschrott und einer Einsetzzeit von 1 Std. 50 Min. beträgt die Niederschmelzzeit 3 Std. 45 Min. 400 kg Koksgrus im Einsatz erhöhen, bei einer Einsetzdauer von 2 Std., die Niederschmelzzeit auf 3 Std. 55 Min. und diese steigt bei 800 kg Koksgrus und einer Einsetzzeit von 2 Std. 10 Min. auf 4 Std. 05 Min. an.

Diese Untersuchungen lassen grundsätzlich erkennen, daß unter der Voraussetzung gleicher Einsatzbedingungen und kurzer Einsetzzeiten (Schwertschrott), durch Erhöhung der Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens von  $9$  auf  $11 \times 10^6 \text{ kcal/h}$ , eine Verkürzung der Niederschmelzzeit von durchschnittlich 15 Min. möglich ist. Bei langen Einsetzzeiten, wie sie durch Leichtschrott bedingt sind, besteht zwischen beiden Wärmebeaufschlagungen während des Niederschmelzens kein merklicher Unterschied.

Unter den derzeit bestehenden Schrottverhältnissen (Roheisen + Leichtschrott + 400 kg Koksgrus) beträgt die durchschnittliche Einsetzzeit 2 Std. und die Niederschmelzzeit 3 Std. 55 Min. Bei Verkürzung der Einsetzzeit auf nur 1 Std. kann, durch die Steigerung der Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens von 9 auf  $11 \times 10^6$  kcal/h, die Niederschmelzzeit auf 3 Std. 15 Min. verbessert werden. Diese Maßnahme erlaubt eine Verkürzung der Gesamtschmelzzeit um ungefähr 40 Min.

Beim Siemens-Martin-Ofen-Betrieb wird die vom Brennstoff eingebrachte Wärme während des Einsetzens durch die intensive Berührung der Flamme mit dem Schrott hauptsächlich durch Konvektion übertragen. Nach dem Einsetzen tritt durch das Verflüssigen des Einsatzes die Wärmeübertragung mittels Konvektion stark zurück und die Wärme wird vorwiegend durch

Strahlung auf das Schmelzgut abgegeben. Während des Einsetzens besteht auf Grund des hohen Temperaturunterschiedes zwischen dem kalten Einsatz und der Flamme und durch die Ausnützung der konvektiven Wärmeübertragung ein hoher feuerungstechnischer Wirkungsgrad. Es ist daher notwendig, daß die Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens der Einsetzgeschwindigkeit angepaßt wird. Diese aus Erfahrung gewonnene Erkenntnis, die auch aus dem Schrifttum hervorgeht (7), (8), (9), findet bei diesen Schmelzversuchen eine Bestätigung.

Aus Abb. 9 geht auch der Einfluß des Kohlungsmit-tels Koksgrus auf die Niederschmelzzeit hervor. Bei Verwendung von 400 kg Koksgrus, gegenüber nur Roheisen, wird die Niederschmelzzeit um 10 Min., bei 800 kg Koksgrus um 20 Min. verlängert. Ein erhöhter Koksatz hat eine stark streuende Kohlen-

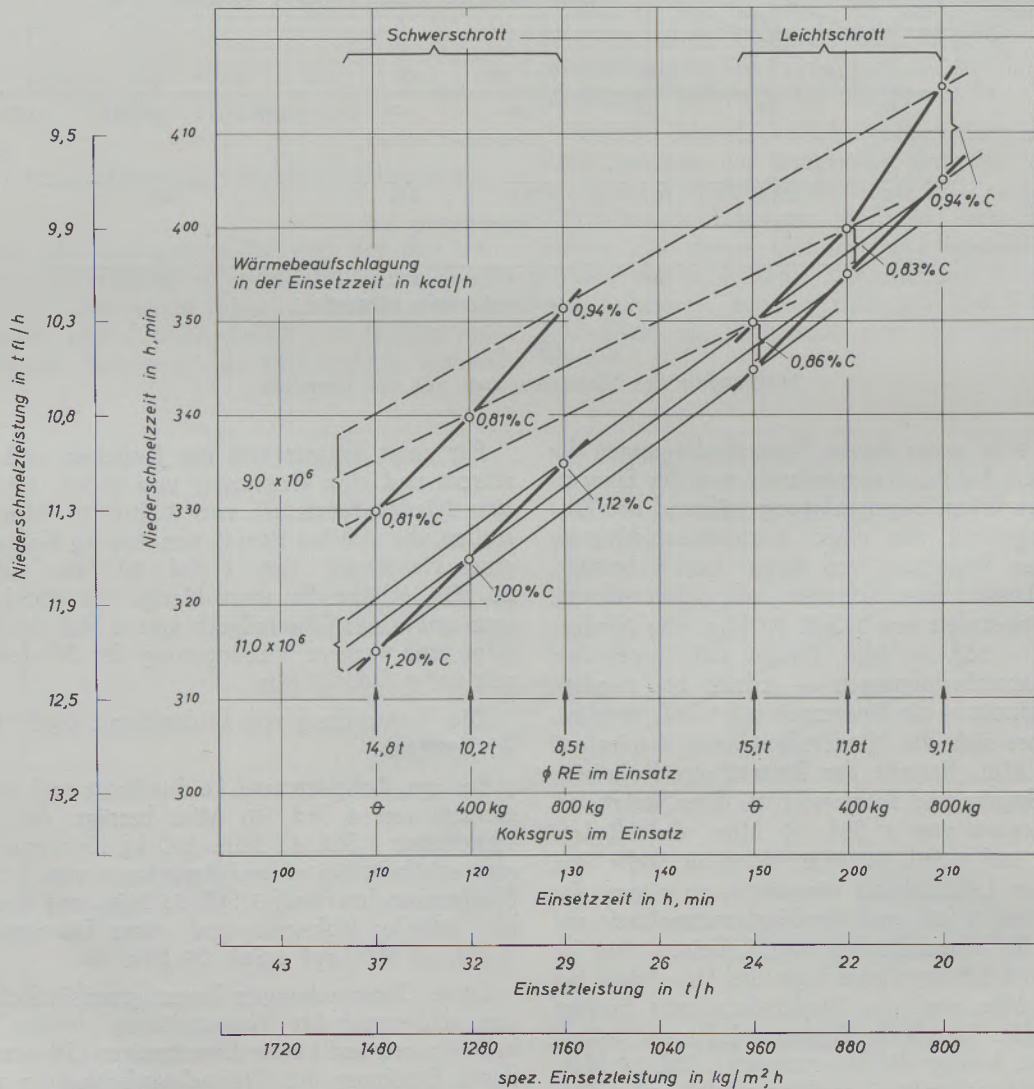


Abb. 9

Abhängigkeit der Einschmelzzeit von den Einsatzbedingungen, der Einsetzzeit und der Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens

stoffaufnahme des Einsatzes während des Niederschmelzens und damit sehr unterschiedliche Kohlenstoffeinschmelzwerte zur Folge, wodurch der angestrebte Einschmelzkohlenstoffgehalt schwierig zu treffen ist.

Inwieweit die Niederschmelzzeit bei einem gleichen Roheisenanteil im Einsatz den Einschmelzkohlenstoffgehalt beeinflusst, ist in Abb. 10 ersichtlich. Bei einer Niederschmelzzeit von 3 Std. 20 Min. wird ein Einschmelzkohlenstoffgehalt von im Mittel 1,10 % erzielt. Bei Verlängerung der Schmelzzeit auf 4 Std.

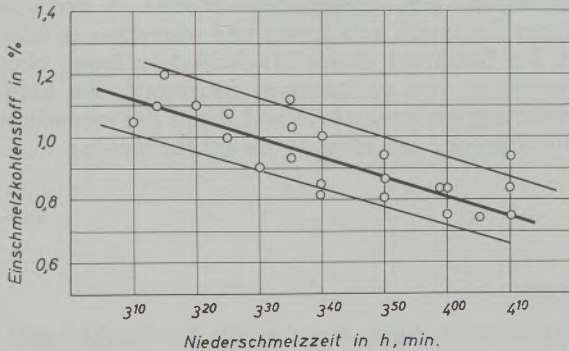


Abb. 10

Abhängigkeit des Einschmelzkohlenstoffgehaltes von der Einschmelzzeit bei gleichen Einsatzbedingungen

verringert sich dieser Gehalt auf durchschnittlich 0,8 %. Bei der Erschmelzung von Stählen gleichen Kohlenstoffgehaltes ist in letzterem Falle ein höherer Roheisenanteil erforderlich, wodurch die Einsatzkosten verteuert werden.

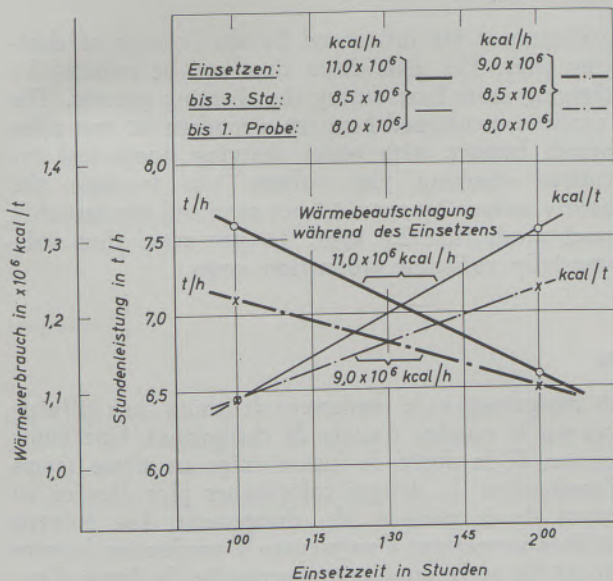


Abb. 11

Abhängigkeit der Stundenleistung und des Wärmeverbrauchs von der Einsatzzeit und der Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens

Abb. 11 zeigt die Abhängigkeit der Stundenleistung und des Wärmeverbrauches von der Einsatzzeit sowie von der Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens. Bei einer Wärmebeaufschlagung von  $9 \times 10^6$  kcal/h wird bei einer Einsatzzeit von 2 Std. eine Stundenleistung von 6,5 t, bezogen auf gute Blöcke, erzielt, und der Wärmeverbrauch liegt bei  $1,23 \times 10^6$  kcal/t. Durch eine Erhöhung der Beschickungsgeschwindigkeit und Verkürzung der Einsatzzeit auf 1 Std. kann die Stundenleistung auf 7,1 t gesteigert und der Wärmeverbrauch auf  $1,10 \times 10^6$  kcal/t gesenkt werden.

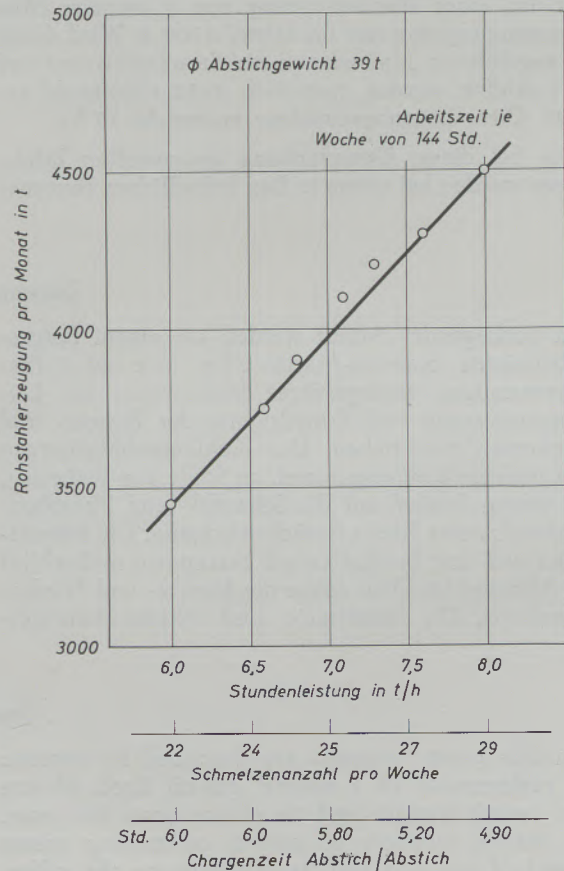


Abb. 12

Abhängigkeit der monatlichen Rohstahlerzeugung von der Stundenleistung

Wird die Wärmebeaufschlagung während des Einsetzens auf  $11 \times 10^6$  kcal/h erhöht, so steigt, bei einer Einsatzzeit von 2 Std., die Stundenleistung geringfügig auf 6,6 t an, während der Wärmeverbrauch auf  $1,30 \times 10^6$  kcal/t zunimmt. Durch die Verkürzung der Einsatzzeit auf 1 Std. ist eine Erhöhung der Stundenleistung auf 7,6 t und eine Senkung des Wärmeverbrauches auf  $1,10 \times 10^6$  kcal/t festzustellen.

Aus diesen Ergebnissen geht eindeutig die Steigerung der Stundenleistung durch die Verkürzung der Niederschmelzzeit hervor. Ein Vergleich beider Wärmeverbrauchskurven für eine Belastung von 9 und  $11 \times 10^6$  kcal/h läßt erkennen, daß bei Einsatzzeiten unter 1 Std. und einer Wärmebeaufschlagung



von  $11 \times 10^6$  kcal/h ein niedrigerer Wärmeverbrauch je Tonne mit einer wesentlichen Leistungssteigerung verbunden ist. Erhöht sich die Einsetzzeit auf über 1 Std., so steigt bei einer Wärmebeaufschlagung von  $11 \times 10^6$  kcal/h, gegenüber einer von nur  $9 \times 10^6$  kcal/h während des Einsetzens, der Wärmeverbrauch. Es ist daher anzustreben, das Einsetzen möglichst in etwa 1 Std. durchzuführen.

Die Steigerung der Stundenleistung bedingt naturgemäß eine Erhöhung der monatlichen Rohstahlerzeugung (Abb. 12). Unter Zugrundelegung einer wöchentlichen Arbeitszeit von 144 Stunden ergibt sich, bei einem durchschnittlichen Abstichgewicht von 39 t und einer Stundenleistung von 6,5 t, eine Monatserzeugung von nur im Mittel 3700 t. Wird durch die angeführten Maßnahmen die Stundenleistung auf 7,5 t erhöht, werden monatlich 4250 t Rohstahl erzeugt. Diese Leistungszunahme entspricht 15 %.

Die bei dieser Untersuchung gesammelten Erfahrungen werden bei einem in Bau befindlichen Siemens-

Martin-Ofen mit 40 t Fassungsvermögen zur Anwendung kommen. Bei diesem Ofen sind Einsetztüren mit 1450 mm Breite vorgesehen, um den Schrott gleichmäßiger als bisher im Ofen verteilen zu können. Zwecks Verkürzung der Einsetzzeit wird das Muldenvolumen von derzeit  $0,35 \text{ m}^3$  auf  $0,70 \text{ m}^3$  vergrößert, wodurch sich das bisherige Muldeninhaltgewicht von durchschnittlich 300 auf 600 kg bei gleichen Schrottverhältnissen, erhöht. Die Muldenzahl, welche die Einsetzzeit weitgehend bestimmt, kann durch diese Maßnahmen ungefähr auf der Hälfte gesenkt werden.

Ein rasches Einsetzen erfordert ebenso die Steigerung der Wärmebeaufschlagung während dieser Periode, um den eingebrachten Schrott in der verkürzten Zeit rasch aufwärmen und schmelzen zu können. Bei Beachtung dieser Möglichkeiten kann, ohne Anwendung von gasförmigem Sauerstoff, die Stundenleistung um etwa 15 % und damit die monatliche Rohstahlmenge um etwa 16 % erhöht werden.

### Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit werden bei einem Erdgas-Öl-beheizten Siemens-Martin-Ofen mit 40 t Fassungsvermögen durchgeführte Maßnahmen zur Leistungssteigerung und Erniedrigung der Einsetz- und Ofenkosten beschrieben. Das Kohlenstoffausbringen verschiedener Kohlungsmittel, an Stelle von Roheisen, und dessen Einfluß auf die Schwefel- und Phosphoreinschmelzwerte findet Berücksichtigung. Die Schrottsorten und ihre Beschaffenheit bestimmen maßgeblich den Abbrand im Ofen sowie die Einsetz- und Niederschmelzzeit. Die Einsetzzeit und Niederschmelzzeit

werden durch die Anzahl der Beschickungsmulden beeinflusst. Eine Verkürzung der Niederschmelzzeit erfordert gleichzeitig die Anwendung höherer Wärmebelastungen während des Einsetzens. Die angeführten Maßnahmen können bei einem neuzeitlichen 40-t-Siemens-Martin-Ofen mit breiteren Einsetztüren und vergrößertem Muldenvolumen die Stundenleistung um etwa 15 % und die monatliche Rohstahlerzeugung um annähernd 16 % verbessern und dadurch wesentlich zur Senkung der Herstellungskosten beitragen.

### Summary

In this paper measures are described to improve the performance of a natural gas/oil fired 40 ton open hearth furnace and to reduce costs for same. The carbon recovery of various carburizing agents instead of pig iron and its influence on the sulfur, and phosphorus melt-in values is considered. The types and qualities of scrap considerably determine the deads in the kiln, as well as the charging and melt-down times. The charging time and the melting

performance are influenced by the number of charging pans. The melt down time can be reduced by charging more heat during the charging process. The measures mentioned here for a modern 40 ton open hearth furnace with wider charging doors and increased charging pan volume can increase the hourly output by appr. 15 per cent and the monthly steel production by appr. 16 per cent, thus substantially reducing production costs.

### Résumé

On décrit dans ce travail les moyens mis en oeuvre pour augmenter la production et abaisser les prix des charges et du four dans le cas d'un four Martin de 40 t chauffé au gaz naturel et mazout. On étudie notamment le rendement en carbone de différents agents de carburation remplaçant la fonte, ainsi que leur influence sur les teneurs en soufre et en phosphore en fin de fusion. La qualité et la constitution physique des riblons utilisés exercent une influence déterminante sur les pertes par combustion du four et sur les durées de chargement et de fusion. La durée

de chargement et le rendement de fusion sont influencés par le nombre d'auges de chargement. Une diminution de la durée de fusion exige en même temps l'application de charges calorifiques plus élevées au cours de la période de chargement. Les moyens utilisés permettent d'augmenter la production horaire de 15 % et la production mensuelle de fonte d'environ 16 % dans un four Martin moderne de 40 t à portes de chargement élargies et à auges de capacité agrandie, ce qui constitue une contribution notable à l'abaissement des frais de production.

## Literaturverzeichnis

1. Pink, E., O. Krifka und A. Schöberl, Radex-Rdsch., 1961, S. 647/656.
2. Pink, E. u. A. Schöberl, Radex-Rdsch., 1962, S. 109/121.
3. Schöberl, A. u. E. Pink, Radex-Rdsch., 1963, S. 501/518.
4. Schöberl, A., u. E. Pink, Berg- u. Hüttenm. Mh., 108 (1963) S. 181/189.
5. Schöberl, A. u. E. Pink, Radex-Rdsch., 1965, S. 545/558.
6. Heiligenstaedt, W., „Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen“, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, 1951.
7. Bartu, F., Radex-Rdsch., 1956, S. 39/59.
8. Görgen, R., Stahl u. Eisen, 79 (1959) S. 1483/1491.
9. Bartu, F., Radex-Rdsch., 1965, S. 699/709.

DK 620.18 : 620.193 : 620.17 : 669.017 : 669.15'26'24-194

## Gefügeaufbau, technologische und Korrosionseigenschaften chemisch beständiger Stähle mit hohen Borgehalten

Von H. Zitter, H. Weingerl und F. Matzer, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Gebr. Böhler u. Co., Aktiengesellschaft, Edelstahlwerke Kapfenberg

*(Metallkundliche Untersuchungen von Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen mit Borgehalten von 1—2%; mechanische und Dauerstandseigenschaften; Korrosionsverhalten in Säuren; Zunderbeständigkeit an Luft.)*

*(Metallurgical investigations on chromium and chromium-nickel steels with a boron content of 1—2%; mechanical and creep properties; corrosion properties in acids; resistance to scaling in air.)*

*(Etude métallographique d'aciers au chrome et chrome-nickel tenant 1 à 2% de bore; caractéristiques mécaniques et de fluage; résistance à la corrosion par les acides; résistance à l'oxydation à l'air.)*

Von den im Reaktorbau zur Neutronenabsorption verwendeten Metallen haben sich borhaltige Legierungen auf der Basis der austenitischen Chrom-Nickel-Stähle mit Erfolg eingeführt, die bis etwa 1,5 % Bor angeboten werden. Eine Verformung dieser Legierungen mit Borgehalten bis 2 % ist in technischem Maßstab nur durch Einhaltung besonderer Maßnahmen möglich (1).

Die Neutronenabsorption der durch Verformung herstellbaren Chrom-Nickel-Bor-Stähle reicht für Schutzschilde und auch für Regelstäbe im allgemeinen aus. Den an diese Teile gestellten mechanischen Forderungen sind die borlegierten Stähle ebenfalls gewachsen, obwohl ihre Zähigkeitseigenschaften wesentlich geringer als die der borfreien Chrom-Nickel-Stähle sind.

Für die Auswahl dieser Stahlgruppe als Reaktorwerkstoff waren aber nicht zuletzt die günstigen Korrosionseigenschaften der bekannten 18/8 Chrom-Nickel-Stähle entscheidend, die sowohl für die hohen Reinheitsforderungen der umgebenden Medien als auch für die verlangte Betriebssicherheit Voraussetzung sind.

Obwohl die Eignung der borhaltigen austenitischen Chrom-Nickel-Stähle als Reaktorwerkstoff anerkannt wird, besteht keine einheitliche Auffassung über ihre optimale chemische Zusammensetzung. Das hat seinen Grund einerseits in dem die Verformbarkeit begrenzenden Borgehalt, der im Schrifttum verschieden angegeben wird. Auf der anderen Seite liegen nur wenige und zum Teil widersprechende Angaben über die Art der Ausscheidungen und ihre Zusammensetzung vor, auf die die Zusammensetzung der Matrix aus Gründen der Gefügestabilität und Korrosionsbeständigkeit abgestimmt werden muß.

Bei Durchsicht der Literatur fällt auf, daß, unabhängig vom Borgehalt, Stähle mit verschiedenen Chrom- und Nickelgehalten Verwendung finden. J. Hochmann und A. Desestret (2) nahmen eine bevorzugte Abbindung des Nickels durch das Bor an. Demgegenüber wiesen H. Cornelius (3)

sowie K. Bungardt und R. Oppenheim (4) einen beträchtlichen Chromgehalt in den Boriden nach, die von K. Swoboda und H. Malissa (5) als  $(CrFe)_2B$  identifiziert werden konnten. Dieser im Hinblick auf die chemische Beständigkeit der Stähle wesentlichen Feststellung wird bei der Erzeugung nur zum Teil Rechnung getragen.

### Versuchswerkstoffe:

Die Zusammensetzung der untersuchten Stähle wurde nach folgenden Gesichtspunkten festgelegt: Der Borgehalt ist durch die Verformbarkeit nach oben mit 2 % Bor begrenzt. Damit ist der Stahl mit maximalem Einfangsquerschnitt bestimmt. Als vernünftigste Abstufung nach unten haben sich Stähle mit 1 % Bor eingeführt (6).

Vorversuche mit borhaltigen Chrom-Nickel-Stählen ergaben eine vollständige Ausscheidung des Bors als Chrom-Eisen-Borid. Nach der Zusammensetzung dieses Borides war bei einem Borgehalt von 1 % mit einer Abbindung von etwa 5 % Chrom zu rechnen, welche der Grundmasse entzogen werden. Bei einem Stahl mit 2 % Bor würde die Chromverarmung der Grundmasse somit etwa 10 % betragen.

Durch die Ausscheidung würde der Chromgehalt der Matrix die im Schrifttum angegebenen korrosionschemischen Resistenzgrenzen unterschreiten. Diese werden von H. G. Feller und H. A. Uhlig (7) mit 12 % angegeben, während sie C. Carius (8) sowohl in Leitungswasser wie auch in sauren Medien übereinstimmend bei etwa 14 % Chrom fand.

Darüber hinaus gelangt man aus dem Bereich des metastabilen Austenits in das Gebiet des Mischgefüges Austenit-Martensit. Diese Gefügeumwandlung wirkt sich ebenfalls ungünstig auf die Korrosionsbeständigkeit aus.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde die Analyse der untersuchten Stähle so gewählt, daß der Chromgehalt der Matrix über 15 % lag. Eine weitere Erhöhung erschien im Hinblick auf die Anforderungen in einem Siedewasserreaktor, dessen einzige Kor-

Tabelle 1  
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle

Legierungstyp	Schm. Nr.	Chemische Zusammensetzung in %						
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	B
20 10 1 Cr Ni B	1	0,04	0,83	1,23	20,48	10,66	—	0,98
	2	0,04	0,84	1,14	20,53	10,70	—	0,91
	3	0,04	0,55	1,05	19,98	10,87	—	1,00
25 10 2 Cr Ni B	4	0,05	0,88	1,30	25,48	10,70	—	2,01
	5	0,04	0,83	1,32	25,37	10,75	—	2,03
	6	0,05	0,87	1,29	25,27	10,75	—	1,97
20 10 1 Cr Ni B Nb	7	0,05	0,70	1,26	25,68	10,69	—	1,95
	8	0,05	0,77	1,22	20,63	10,75	0,55	1,03
25 10 2 Cr Ni B Nb	9	0,05	0,81	1,27	20,28	10,70	0,57	1,03
	10	0,04	0,88	1,30	25,42	10,79	0,59	2,00
20 1 Cr B	11	0,05	0,73	1,22	20,53	—	—	1,00
18 10*) Cr Ni	12	0,06	0,72	0,81	17,95	10,13	—	—
18 Cr*)	13	0,10	0,40	0,40	17,50	0,30	—	—
14 Cr*)	14	0,09	0,38	0,42	14,45	0,24	—	—

\*) Vergleichsstähle

rosionsbeanspruchung reinstes Wasser bei verschiedenen Temperaturen darstellt, nicht notwendig.

Es wurden 50-kg-Schmelzen mit den in Tabelle 1 angegebenen Analysen abgossen. Die Blöckchen wurden teilweise zu Blech mit einer Stärke von 15 mm, teilweise zu Stabstahl mit 50 mm  $\phi$  verarbeitet.

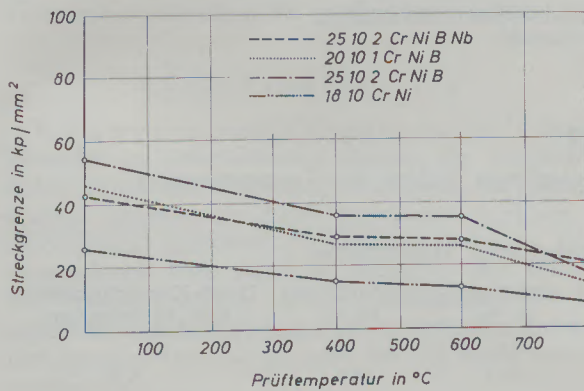


Abb. 1

Streckgrenze borlegierter, rostfreier Stähle bei verschiedenen Temperaturen

Mechanische Eigenschaften:

Die Bruchfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung, Einschnürung und Kerbschlagzähigkeit wurde an Rundzugproben nach DIN 50125 bei Raumtemperatur an einigen Schmelzen bestimmt. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 2 wiedergegeben. Gegenüber den borfreien Chrom-Nickel- und Chromstählen weisen die borlegierten Stähle eine erhebliche Steigerung der Festigkeit und den damit verbundenen Zähigkeitsverlust auf. Bei höheren Temperaturen wurden die in Abb. 1 wiedergegebenen Streckgrenzen erhalten. Das Ausmaß der Festigkeitserhöhung stimmt im gesamten Temperaturbereich mit den von K. Bungardt und R. Oppenheim (4) an einem Stahl mit 1,3 % Bor festgestellten Verhalten etwa überein.

Das Zeitstandsverhalten der borlegierten Chrom-Nickel-Stähle ist günstiger als das der borfreien

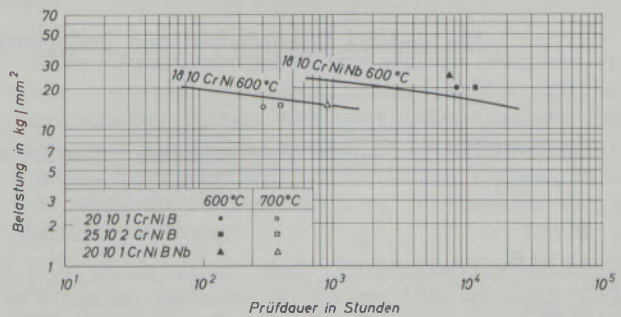
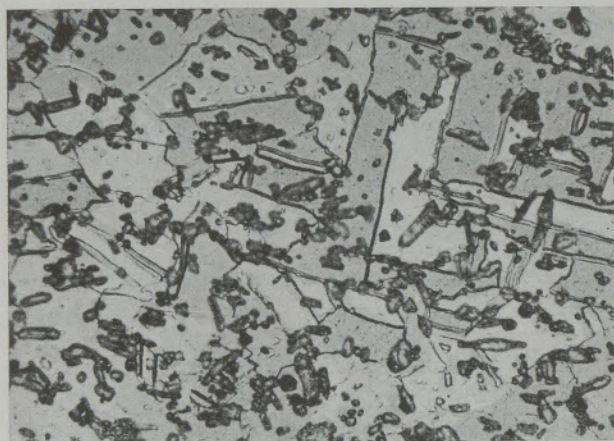


Abb. 2

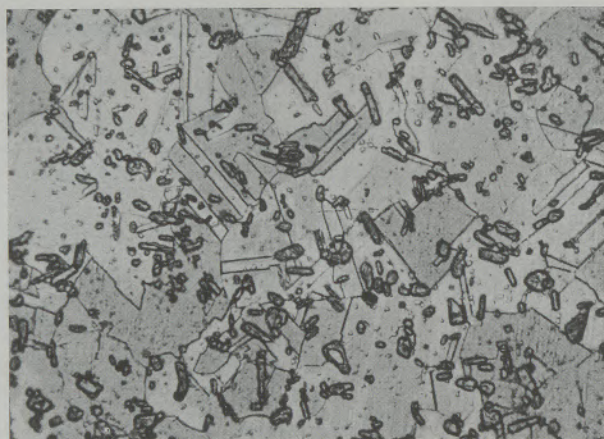
Zeitstandsverhalten von Chrom-Nickel-Bor-Stählen

Varianten (Abb. 2). So liegen die bei 700°C ermittelten Werte aller drei borlegierten Stähle im Bereich der 600°C-Werte des borfreien Chrom-Nickel-Stahles. Auch bei einer Versuchstemperatur von

## 20 10 1 Cr Ni B Stahl

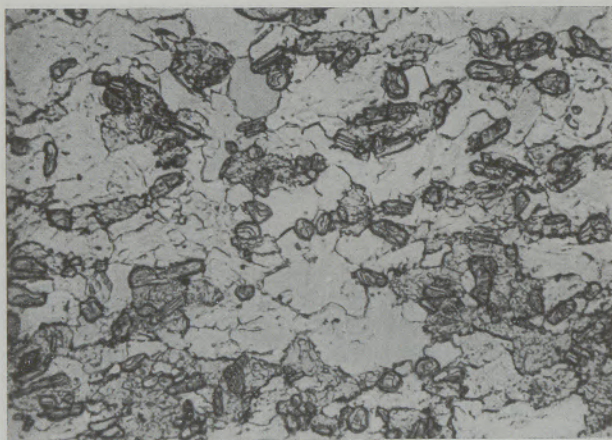


naturhart

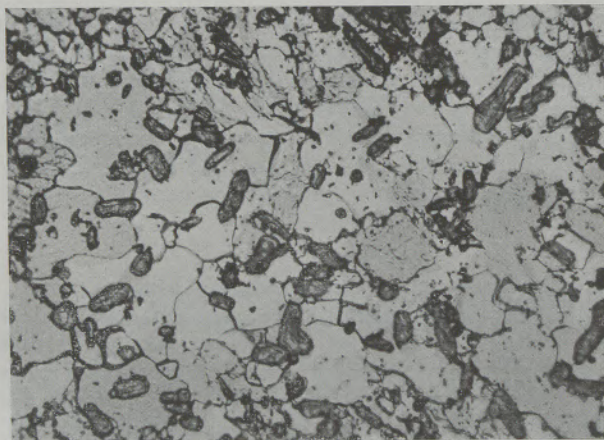


abgelöscht

## 20 1 Cr B Stahl



naturhart



geglüht

Abb. 3

Gefüge von naturhartem und wärmebehandeltem austenitischem und ferritischem Borstahl

Tabelle 2

Mechanische Eigenschaften von borlegierten, rostfreien Stählen bei Raumtemperatur

Legierungstyp	Schm. Nr.	Mechanische Eigenschaften				
		Streckgrenze in kp/mm <sup>2</sup>	Zugfestigkeit in kp/mm <sup>2</sup>	Dehnung in %	Einschnürung in %	DVM-Kerbschlagzähig- keit in kpm/cm <sup>2</sup>
20 10 1 Cr Ni B	3	46,2	76,2	20,1	18,0	5,4
25 10 2 Cr Ni B	7	55,0	77,0	12,2	11,4	1,8
20 10 1 Cr Ni B Nb	8	42,6	72,3	28,8	36,0	4,6
20 1 Cr B	11	56,0	77,7	12,2	28,4	1,0

Tabelle 3  
Ergebnisse der Isolierung

Legierungstyp	Schm. Nr.	Wärmebehandlung	Chemische Zusammensetzung in %				
			bezogen auf Stahl		bezogen auf Boride		
			B <sub>Stahl</sub>	B <sub>isolierbar</sub>	Cr	B	Fe
20 10 1 Cr Ni B	1	10 <sup>4</sup> sec. 1050 °/Wasser	0,98	0,96	58,6	9,7	31,7
20 10 1 Cr Ni B		10 <sup>4</sup> sec. 1200 °/Wasser		0,91	60,0	9,3	30,7
20 10 1 Cr Ni B		10 <sup>4</sup> sec. 1050 °/Wasser + 10 <sup>9</sup> sec. 700°/L.		0,94	59,5	9,4	31,1
25 10 2 Cr Ni B	4	10 <sup>4</sup> sec. 1050 °/Wasser	2,01	1,78	58,5	8,9	32,6
20 1 Cr B	11	10 <sup>5</sup> sec. 800 °/Ofen	1,00	0,88	58,6	8,7	32,7

600 °C liegt die Zeitstandsfestigkeit borlegierter Stähle über der des niobstabilisierten Chrom-Nickel-Stahles.

#### Gefügeuntersuchung:

Die metallographische Untersuchung erstreckte sich auf das Ablösch- bzw. Weichglühgefüge sowie auf die Verteilung der Boride. Wie Abb. 3 zeigt, beeinflusst eine Wärmebehandlung die Form und Menge der Ausscheidungen nicht.

Im Hochtemperaturmikroskop wurde das Aufschmelzverhalten der gegossenen und verformten Stähle bestimmt. Bei 1210–1240 °C begann das Eutektikum aufzuschmelzen. Bei geringfügig erhöhter Temperatur schmolzen die großen Boridnadeln.

#### Rückstandsanalyse:

K. Bungardt und R. Oppenheim (9) haben versucht, in nichtrostenden Stählen die ausgeschiedenen Boride durch Rückstandsisolierung zu erfassen. Hierbei konnten sie durch anodisches Auflösen in alkoholischer Salzsäure nur ein Drittel des im Stahl vorhandenen Bors als Borid isolieren. Bei unseren Vorversuchen konnte in Übereinstimmung mit Ergebnissen von A. Baumeil (10) unter den gleichen Bedingungen fast das gesamte Bor als Borid isoliert werden.

Die auf 18/8-Basis erschmolzenen, borhaltigen Stähle ergaben dabei ein Verhältnis Chrom/Eisen ~ 5/4.

Bei den vorliegenden Stählen hatte die nach dem gleichen Verfahren durchgeführte Rückstandsisolierung das in Tabelle 3 eingetragene Ergebnis: die praktisch vollständig isolierbaren Boride wiesen, unabhängig von der Wärmebehandlung, bei allen untersuchten Stählen ein Chrom/Eisen-Verhältnis von 2/1

auf. Aus der chemischen Analyse berechnet sich die Formel des Borides mit  $\text{Cr}_{1,35}\text{Fe}_{0,65}\text{B}$ .

Die Nickelgehalte der Isolate lagen auch bei Chrom-Nickel-Stählen unter der chemischen Nachweisgrenze. Nickel scheidet daher als Boridbildner aus.

Von den Isolaten wurden Diffraktometeraufnahmen gemacht\*). Sämtliche Linien konnten Boriden vom Typ des rhombischen  $\text{Cr}_2\text{B}$  zugeordnet werden. Die Gitterkonstanten des isolierten Mischborids stimmen gut mit den bisher nur an Reinsubstanzen gemessenen Werten überein und betragen  $a = 40,57 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,28 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,25 \text{ \AA}$ .

Hinweise auf das Vorhandensein eines tetragonalen Borids, welches außer Chrom die meisten Übergangsmetalle, so auch das Eisen bilden, konnten nicht gefunden werden, ebenso fehlten Interferenzen anderer Boride oder von Karbiden.

#### Chromgehalt der Matrix und der Boride

Die Schrifttumsangaben und eigenen Versuche ergaben von der Wärmebehandlung unabhängige, bei verschiedenen Stählen aber stark unterschiedliche Zusammensetzungen der Boride. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die unterschiedlichen Chromgehalte der Stähle die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Boride beeinflussen.

Es wurde daher dieser Zusammenhang an Hand sämtlicher zugänglicher Werte (Abb. 4) untersucht. Die dort eingetragenen Ergebnisse waren teilweise durch Rückstandsanalyse, teilweise mit der Mikrosonde erhalten worden. Es wurde versucht, eine Abhängigkeit zwischen den Chromgehalten der Matrix und denen der Boride abzuleiten.

\*) Für die Ausführung dieser Arbeit sind wir Herrn Doktor H. Robitsch zu Dank verpflichtet.

Für das Gleichgewicht  $Fe_M + Cr_B \rightleftharpoons Fe_B + Cr_M$  ergibt sich aus den Werten der Abb. 4 im Mittel eine Konstante des Massenwirkungsgesetzes von

$$\frac{Fe_B \cdot Cr_M}{Cr_B \cdot Fe_M} = 0,129 \pm 0,017.$$

Dabei bedeuten  $Fe_M$  und  $Cr_M$  die Gehalte in der Matrix und  $Fe_B$  und  $Cr_B$  die Gehalte im Borid in Prozent.

Für austenitische Stähle mit  $Fe_M + Cr_M \approx 85\%$  errechnet sich daraus die Beziehung

$$Cr_B = \frac{90 \cdot Cr_M}{11 + 0,87 \cdot Cr_M}$$

Für ferritische Stähle mit  $Fe_M + Cr_M \approx 98$  gilt:

$$Cr_B = \frac{90 \cdot Cr_M}{12,6 + 0,87 \cdot Cr_M}$$

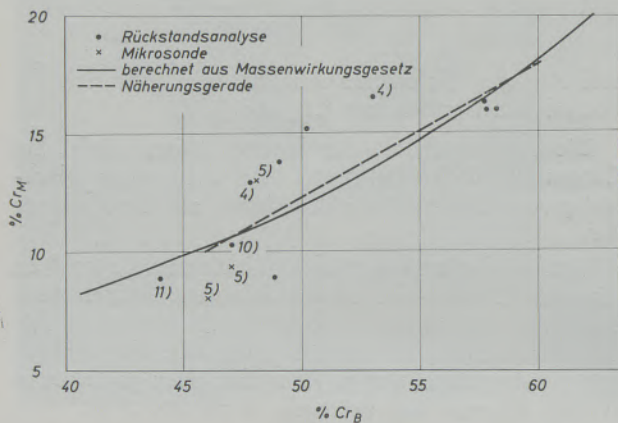


Abb. 4

Zusammenhang zwischen Chromgehalt der Matrix und dem der Boride

Die Abhängigkeit für austenitische Stähle ist in Abb. 4 als ausgezogene Kurve dargestellt. Im technisch interessanten Bereich von 10–18% Chrom in der Matrix kann man die Kurve durch die Gerade  $\% Cr_B = 28,5 + 1,8 \cdot Cr_M$  annähern. Diese Beziehung ist als strichlierte Gerade in der Abbildung eingetragen.

Aus dieser Beziehung und auf Grund der festgestellten Tatsache, daß Bor praktisch vollständig als  $M_2B$  ausgeschieden wird, berechnet sich für den Fall, daß bei gegebenem Borgehalt ein bestimmter Mindest-Chromgehalt in der Matrix verlangt wird, der Chromgehalt, der dem Stahl zulegiert werden muß ( $Cr_{St}$ ), nach der Formel:

$$Cr_{St} = 3,6 \cdot \% B + Cr_M \cdot (0,09 \cdot \% B + 1).$$

Das Korrosionsverhalten:

Abtragende Korrosion:

Die abtragende Korrosion wurde an abgelöschten Proben in konzentrierter, siedender Salpetersäure so-

wie in 5%iger Salzsäure bei 40°C überprüft. Die Versuche wurden an Stählen des Typs 18/10 mit 1 bzw. 2% Bor und einem ferritischen 20%-Chromstahl mit 1% Bor und zum Vergleich an einem borfreien 14- bzw. 18%igen Chromstahl und einem 18/10 Chrom-Nickel-Stahl durchgeführt.

In Abb. 5 sind die Ergebnisse der Korrosionsprüfung graphisch dargestellt. Sowohl in Salzsäure als auch in Salpetersäure ist ein Anstieg der Gewichtsverluste mit steigenden Borgehalten festzustellen.

Eine Überprüfung am Isolat zeigte, daß das Borid unter den obigen Bedingungen in Salzsäure unwesentlich, in Salpetersäure dagegen stark angegriffen wird. Der unterschiedliche Angriff auf Borideinschlüsse und Matrix ist auch aus Ätzversuchen an metallographischen Schliffen zu ersehen, die in den Abb. 6 und 7 wiedergegeben sind.

In Salpetersäure wird das Borid aus der Matrix herausgelöst, während in Salzsäure die Grundmasse deutlich stärker als die Einschlüsse abgetragen wird.

Die Messung des spezifischen Widerstandes von Boridpreßlingen ergab Werte von 0,5  $\Omega \cdot cm$ . Damit ist die Möglichkeit einer Lokalelementtätigkeit zwischen Einschlüssen und Grundmasse gegeben.

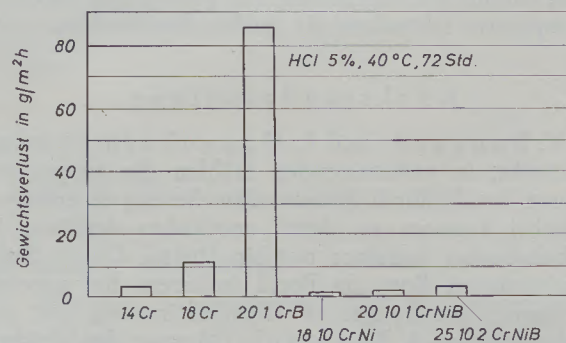
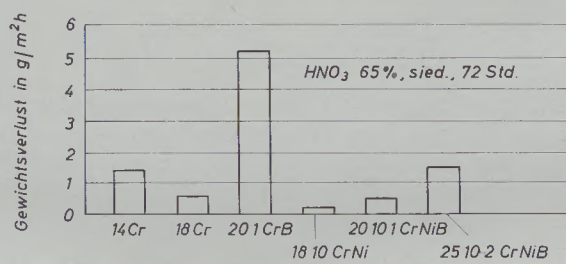
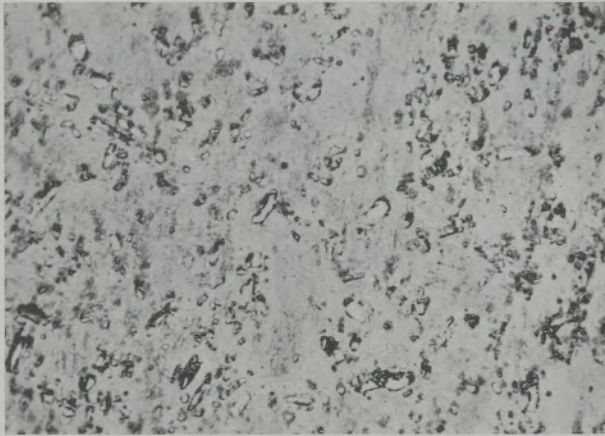


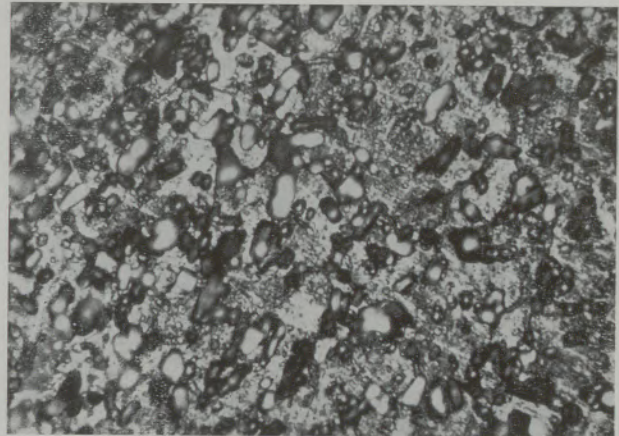
Abb. 5

Korrosionsverhalten von borlegierten im Vergleich zu borfreien chemisch beständigen Stählen

Die Strom-Spannungs-Kurven beider Komponenten bestätigten ihr Korrosionsverhalten (Abb. 8). Im aktiven Bereich, der dem Angriff in Salzsäure entspricht, liegen die anodischen Stromdichten des Stahles höher, im transpassiven Bereich, der dem Angriff der Salpetersäure entspricht, wird das Borid stärker aufgelöst.



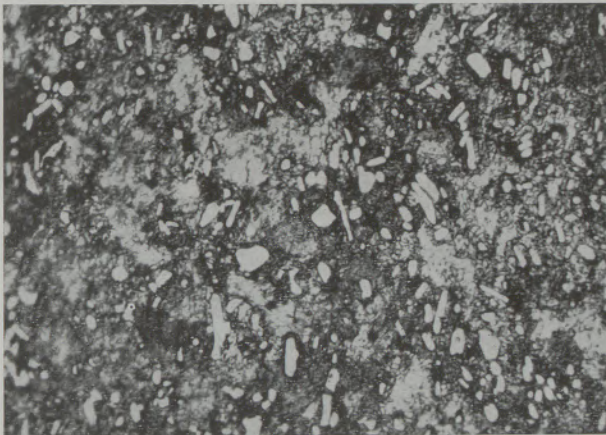
nach 1 Stunde



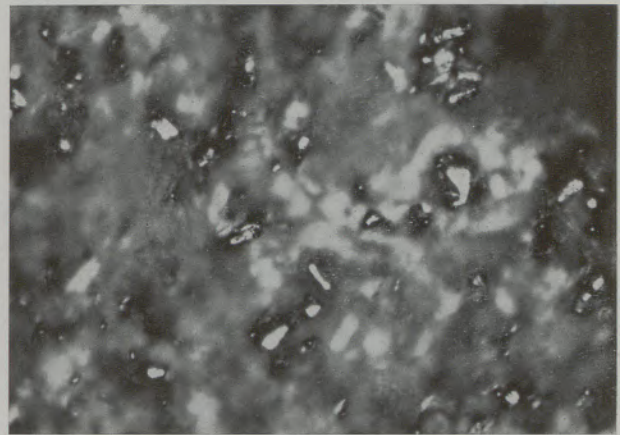
nach 42 Stunden

Abb. 6

Bevorzugter Angriff auf die Boride in Salpetersäure



nach 1 Stunde



nach 16 Stunden

Abb. 7

Bevorzugter Angriff auf die Matrix in Salzsäure

Die mit steigendem Borgehalt festgestellte Erhöhung des Korrosionsanriffes ist demnach auf die größeren Boridmengen zurückzuführen, die in Salpetersäure direkt aufgelöst werden, in Salzsäure als Kathode wirken.

Zunderbeständigkeit:

Die Zunderbeständigkeit der obigen Stähle wurde zwischen 600 und 1100 °C bestimmt. In Abb. 9 sind die Zunderverluste über der Glüh Temperatur für die ferritischen, in Abb. 10 für die austenitischen Stähle aufgetragen. Wie daraus hervorgeht, übt Bor einen günstigen Einfluß auf die Zunderbeständigkeit der Stähle aus.

Die Auswertung mit Hilfe graphischer Korrelation brachte folgendes Ergebnis: Neben dem bekannt günstigen Einfluß des Chroms erhöht auch Bor die Zunderbeständigkeit. Eine Verdichtung der Zunderschicht, etwa durch glasartige Borverbindungen, könnte diese Tatsache erklären.

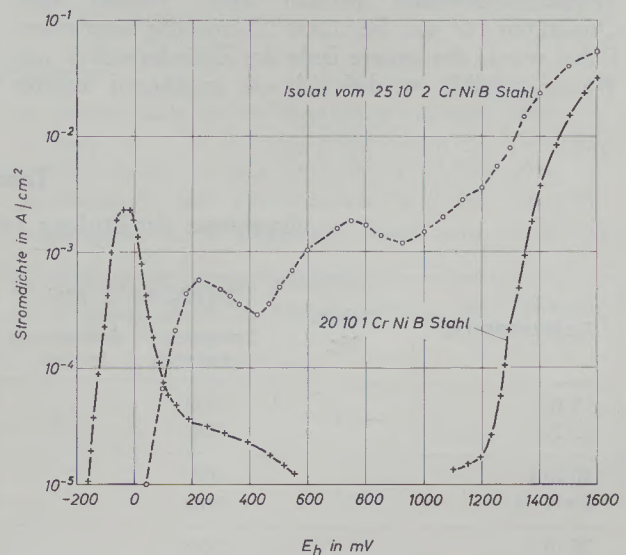


Abb. 8

Stromdichte-Spannungs-Kurven von Chrom-Nickel-Bor-Stahl und isoliertem Borid



Prüfung auf interkristalline Korrosion:

Wie Vorversuche ergaben, ist die herkömmliche Art der Prüfung auf interkristalline Korrosion nach Strauß wegen der geringen Dehnung der borlegier-

Temperaturgradient einstellte. Anschließend wurden die Stähle in verschiedenen Medien behandelt und die Breite des Angriffsbereiches bzw. die Abtragungstiefe in dieser Zone abgeschätzt.

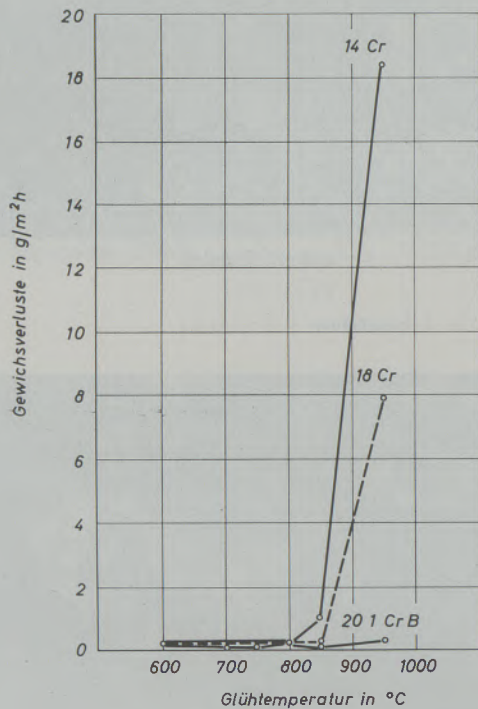


Abb. 9

Zunderbeständigkeit ferritischer, borfreier und borlegierter Chrom-Stähle

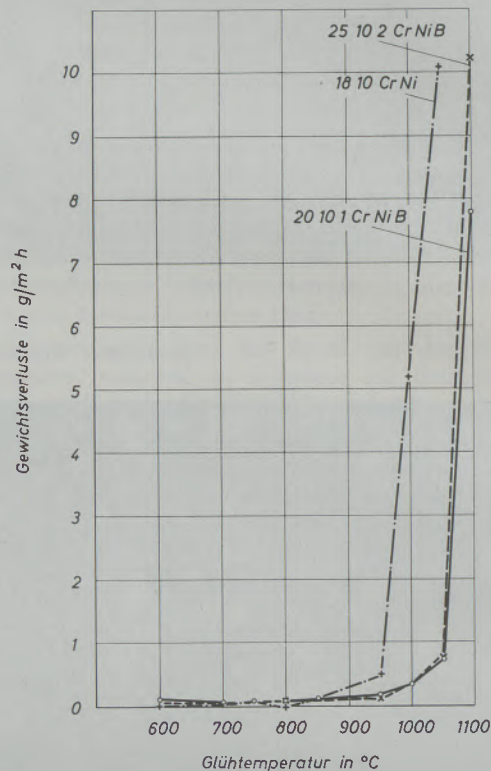


Abb. 10

Zunderbeständigkeit austenitischer, borfreier und borlegierter Chrom-Nickel-Stähle

ten Stähle nicht möglich. Bei geringen Chromgehalten trat außerdem eine Kupferabscheidung auf der gesamten Oberfläche auf. Zur Feststellung des anfälligen Temperaturbereiches wurden daher Proben aller Qualitäten  $10^4$  sec. bei  $1200^\circ\text{C}$  einseitig angelassen. Dabei wurde das andere Ende der Zylinderproben mit Wasser gekühlt, so daß sich ein annähernd linearer

Wie die Versuche zeigten, trat bei allen austenitischen Stählen außer der niobstabilisierten Type des 20/10/1 Chrom-Nickel-Bor-Stahles in dem für Chrom-Nickel-Stähle charakteristischen Temperaturbereich interkristalliner Angriff auf (Tabelle 4).

Tabelle 4

Ergebnisse der Prüfung auf interkristalline Korrosion

Legierungstyp	Schm. Nr.	$\text{HNO}_3$ , 65 %, sied.		$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 %, 40 °C		$\text{HNO}_3$ , 10 %, HF 3 %, 70 °C	
		Temperaturbereich	Abtragung in mm	Temperaturbereich	Abtragung in mm	Temperaturbereich	Abtragung in mm
18 10 Cr Ni	12	520 795	1,8	445 715	3,3	500 715	0,2
20 10 1 Cr Ni B	1	525 700	1,0	460 565	0,7	535 730	1,6
25 10 2 Cr Ni B	4	560 740	1,1	505 635	0,5	580 755	2,0
20 10 1 Cr Ni B Nb	8		0		allgem. Angriff		0

### Zusammenfassung

In chemisch beständigen Stählen mit höheren Borgehalten scheidet sich das gesamte Bor als  $(\text{CrFe})_2\text{B}$  mit wechselnder Zusammensetzung aus. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurden Stähle mit einem Chromgehalt der Matrix von etwa 15 % erschmolzen und untersucht. Eine vergleichende Auswertung von Angaben des Schrifttums und eigenen Versuchen ergab eine gesetzmäßige Beziehung zwischen dem Chromgehalt der Matrix und dem der Boride.

Der Borzusatz bewirkt bei allen Stählen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur eine Steigerung der Festigkeit und einen Abfall der Zähigkeitseigenschaften. Das Zeitstandsverhalten wird durch Zulegieren von Bor verbessert.

Die Korrosionseigenschaften der borlegierten Stähle fallen gegenüber den borfreien Stählen sowohl in oxydierenden als auch in reduzierenden Säuren ab. Die Zunderbeständigkeit hingegen wird durch Bor günstig beeinflusst.

### Summary

In stainless steels with higher boron contents, all the boron is precipitated in the form of  $(\text{CrFe})_2\text{B}$  of varying composition. On account of this fact, steels containing about 15 % chromium in the matrix were melted and subjected to investigations. A comparison of the data taken from literature and the results of the investigations revealed a definite relationship between the chromium content of the matrix and the chromium content of the borides.

The addition of boron increased the tensile strength and decreased the toughness of all steels under investigation tested at room temperature and elevated temperatures. Additions of boron improve the creep strength.

The corrosion properties in reducing and oxidizing acids of boron alloyed steels are inferior to those of steels without boron additions. However, boron increases the resistance to scaling.

### Résumé

Dans les aciers résistant à la corrosion à teneurs élevées en bore, la totalité du bore se sépare sous forme de  $(\text{CrFe})_2\text{B}$  de composition variable. Compte tenu de ce fait, on a élaboré des aciers ayant une teneur de 15 % de chrome dans la matrice et on les a étudiés. Une interprétation comparative des résultats obtenus et de ceux relevés dans la littérature a indiqué une relation entre la teneur en chrome de la matrice et la teneur en borures.

L'addition de bore provoque dans tous les aciers, aussi bien à température ambiante qu'à température

élevée, une augmentation de la résistance à la traction et un abaissement des caractéristiques de résilience. La résistance au fluage se trouve améliorée par l'addition de bore. Les caractéristiques de résistance à la corrosion des aciers au bore s'abaissent, par rapport à celles des aciers exempts de bore, aussi bien dans les acides oxydants que dans les acides réducteurs. Par contre, la résistance à l'oxydation est favorablement influencée par le bore.

### Literaturverzeichnis

1. Gebr. Böhler u. Co., Österr. Patent Nr. 230 406 vom 20. 6. 1961. K. Swoboda, H. Straube, unveröffentlichte Untersuchungen.
2. Hochmann, J., A. Desestret, Bericht P/1272, Proc. atomic Energy, Bd. 5, Properties of reactor mat. (1958), Genf.
3. Cornelius, H., Arch. Ehw. 12 (1938/39), 499.
4. Bungardt, K., R. Oppenheim, Arch. Ehw. 32 (1961), 95–101.
5. Swoboda, K., H. Malissa, Mikrochim. Acta 1965, 3, 531–48.
6. Böhler Stähle für die Kerntechnik, Ausgabe 1964.
7. Feller, H. G., H. H. Uhlig, J. electrochem. Soc. 107 (1960), Nov. S. 864–68, s. a. Nickel-Ber. 19 (1961), 104.
8. Carius, C., Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955), 769–776.
9. Bungardt, K., R. Oppenheim, Metall 1964, H. 2, 134; H. 7, 740.
10. Baeumel, A., private Mitteilung.
11. Kulmburg, A., et. al., Berg- u. Hüttenm. Mh. 109 (1964), 3, 114–19.

DK 543.257.1 : 532.73 : 546.46'264

DEC A 5261 d

## Auflösungserscheinungen bei Erdalkal karbonaten II\*)

### Ergebnisse der pH-Messungen

Von F. H a l l a, Wien, und R. V a n T a s s e l, Brüssel

(Die pH-Bestimmung in den Bicarbonat-Lösungen der Erdalkalien führt zur Frage nach der Existenz von kationischen Komplexen in diesen Lösungen; entscheidend erweist sich hierbei die Auswahl der Aktivitätskoeffizienten, die eingehender diskutiert wird.)

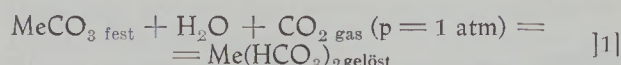
(The determination of the pH-values in the bicarbonate solutions of the alkaline earths result in the question of the existence of cationic complexes in the said solutions; the right choice of the activity coefficients which is deciding, has been discussed.)

(Les mesures de pH dans les solutions de bicarbonates alcalin-terreux conduisent à la question de l'existence de complexes cationiques dans ces solutions; la nécessité d'un choix approprié des coefficients d'activité est discutée.)

#### 1. Einleitung

Die pH-Messung an Stelle der direkten Löslichkeitsbestimmung zu setzen wurde von einigen Autoren versucht, anscheinend in der Erwartung, daß der pH-Wert rascher einem Grenzwert zustrebe und sich leichter auf  $t = \infty$  bzw. auf  $1/t = 0$  extrapolieren lasse, obwohl die Extrapolation nach einer anderen Skala natürlich nicht mehr Information zu liefern vermag.

In Wirklichkeit erlaubt der pH-Wert unter Zuhilfenahme der ersten Dissoziationskonstanten  $K_1$  der Kohlensäure die Aktivität ( $\text{HCO}_3^-$ ) zu berechnen und daraus, wenn der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{HCO}_3^-} \equiv \gamma_u$  bekannt ist, auch die Konzentration  $[\text{HCO}_3^-] \equiv u$ . Über die (in unserem Falle acidimetrisch und nur bei Vorliegen zweier verschiedener Kationen komplexometrisch bestimmte) Kationenkonzentration  $c$  gibt der pH aber nur dann Aufschluß, wenn in der Lösung nur Bikarbonat vorliegt, das durch die Reaktion

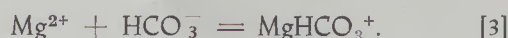


gebildet wurde, so daß die Beziehung

$$u = 2c \quad [2]$$

erfüllt ist. Gerade dieser Sachverhalt wurde angezweifelt.

Bei der Konfrontierung von [2] mit den aus den pH-Messungen gewonnenen  $u$ -Werten ergaben sich Widersprüche, die von einigen Forschern wie Greenwald (1), Garrels et al (2) und zuletzt von Langmuir (3) durch eine Komplexbildung der  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen erklärt wurden, die die effektive Konzentration  $[\text{Me}^{2+}] \equiv c$  herabsetzt, etwa nach Art der Reaktion



Als dies nicht ausreichte, wurden auch ungeladene Komplexe, etwa undissoziiert gelöstes  $\text{MgCO}_3$  angenommen. Überlegungen elektrostatischer Natur schließen wohl die Anwesenheit von zwei (oder mehreren)  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen innerhalb eines derartigen Komplexes aus, so daß wir nur mit Komplexen  $\text{K}^+$  und  $\text{K}^0$  zu rechnen haben.

Die Elektroneutralitätsbedingung nimmt, wenn wir  $v = [\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}^+$  neben  $u$  in unserem Lösungsmittel vernachlässigen, die Form an

$$2x + [\text{K}^+] = u; \quad [4]$$

die  $\text{Me}^{2+}$ -Bilanz gibt

$$x + [\text{K}^+] + [\text{K}^0] = c. \quad [5]$$

Differenzbildung zwischen der mit 2 multiplizierten Gl. [5] und der Gl. [4] ergibt

$$\text{K}^+ + 2\text{K}^0 = 2c - u. \quad [6]$$

Falls Komplexbildung besteht, muß die rechte Seite positive Werte annehmen.

#### 2. Die Beziehung zwischen $c$ und pH

Handelt es sich um reine Bikarbonatlösungen, so gilt für die erste Dissoziationsstufe der Kohlensäure  $(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+) = K_1' w_0 \equiv S$  [7] wo  $w_0$ , die Sättigungskonzentration der  $\text{CO}_2$  unter  $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ . bedeutet (vgl. Anhang). Für  $K_1'$  wurden die Werte von Harned und Mitarbeitern (4) benützt, für  $w_0$  die Angaben von Larsson und Buswell (5).

$$\text{Für } p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm. beträgt } S = 1,50 \cdot 10^{-8} (25^\circ \text{C}) \\ 1,59 \cdot 10^{-8} (21,5^\circ \text{C})$$

Langmuir (3) verwendet für  $25^\circ \log S = -7,83$  statt  $-7,824$ , wie aus obigem Wert folgen würde. Diese Differenz liegt innerhalb der Versuchsfehler der pH-Bestimmung.

Trifft [2] zu, so gibt [7]

$$2c\gamma_u = \text{Sh}^{-1}, \quad [8]$$

wo  $h^{-1} = 10^{\text{pH}}$  bedeutet. Indem wir (s. w. u.)

\*) Mit I wird in der Folge die erste Arbeit dieser Reihe, Radex-Rundschau, 1965, Seite 595 bezeichnet.

A-1180 Wien, Martinstraße 28.

Institut Royal des Sciences Naturelles, Brüssel 4.

$\gamma_u = \gamma_{\pm}^{1/2}$  setzen, erhalten wir durch Logarithmieren

$$\text{pH} = \log c + \frac{1}{2} \log \gamma_{\pm} - \log \frac{S}{2} \quad [9]$$

Es beträgt bei  $t = 20 \quad 21,5 \quad 25 \text{ } ^\circ\text{C}$   
 $-\log S/2 = 8,089, 8,100, 8,125$

Um zu Werten für  $\gamma_{\pm}$  zu gelangen, bieten sich drei Möglichkeiten. Einerseits können wir uns der Werte für die Modellsubstanzen  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  bedienen, die auch hinsichtlich des Molgewichts des Anions den Bikarbonaten des Ca und Mg nahekommen. Werte für  $\gamma_{\pm}$  dieser Substanzen sind in Landolt-Börnstein (7) tabelliert. Bis zu etwa  $\mu = 0,15$  sind sie für beide Salze bei gleichem  $\mu$  identisch, was natürlich auch für die spezifischen Ionenaktivitätskoeffizienten  $\gamma_u$  und  $\gamma_x$  (des Kations) gelten muß. Zu deren Berechnung aus  $\gamma_{\pm}$  war in (9) die mit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie hinsichtlich des Einflusses der Ionenwertigkeit verträgliche Annahme gemacht worden, daß

$$\gamma_x = \gamma_u^4, \quad [10]$$

was wegen  $\gamma_{\pm}^3 = \gamma_x \gamma_u^2 \quad [11]$

zu  $\gamma_x = \gamma_{\pm}^2$   
 $\gamma_u = \gamma_{\pm}^{1/2} \quad [12]$

führt.

Eine zweite Möglichkeit ist die direkte Berechnung nach der DEBYE-HÜCKELschen Formel mit den von Akin und Lagerwerff (6) benutzten Ionenradien, d. i. für

$$\text{HCO}_3^- : \log \gamma_u = -0,5092 \mu^{1/2} (1 + 1,45 \mu^{1/2}) \quad [13]$$

$$\text{Me}^{2+} : \log \gamma_x = -2,0368 \mu^{1/2} (1 + 1,50 \mu^{1/2}) \quad [14]$$

Schließlich läßt sich nach dem oben über die Nitrate von Ca und Mg Gesagten ohne weiters annehmen, daß diese Werte innerhalb des angegebenen Bereiches von  $\mu$  für die beiden Bikarbonate von Ca und Mg dieselben sind. Es lassen sich demnach die von Frear und Johnston (8) für  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  angegebenen Werte von  $\gamma_{\pm}$  (im Original als  $\alpha$  bezeichnet) direkt auf  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  übertragen.

Die experimentellen Werte (8) für reine Lösungen von  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  reichen nur bis  $\mu = 0,05$ ; darüber hinaus sind die höheren  $\mu$ -Werte durch Zusätze von  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{NaCl}$  bewirkt. Nur die Kurve der ersteren (X) ist eine zwanglose Fortsetzung des anfänglichen Kurvenstückes. Die mit  $\text{NaCl}$  erhaltene Kurve läßt sich, nach rückwärts schreitend, zwar auch bis zum Wert 1 für  $\mu = 0$  extrapolieren, aber auf einem anderen Weg.

In Abb. 1 sind die Werte von  $\gamma_{\pm}$  in ihrer dreifachen Herkunft dargestellt: die Kurve der Nitrate (7) und der experimentellen Werte (8) für  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ; schließlich kann aus den nach [13] und [14] berechneten spezifischen Koeffizienten auch  $\gamma_{\pm} = (\gamma_u^2 \gamma_x)^{1/3}$  gebildet werden. Um die Zeichnung nicht undeutlich zu machen, ist letztere Kurve nicht durchgezogen, sondern nur durch einzelne Punkte markiert. Sie fällt mit der experimentellen Kurve nicht zusammen. Das ist nicht verwunderlich bei der Verschiedenheit der

Lösungsmittel: reines Wasser bei den beiden letzteren Kurven, Wasser mit  $\text{CO}_2$  gesättigt bei der experimentellen Kurve. Dies kann zu einer Veränderung der DEK führen.

Gegen die Berechnungen des Ausmaßes der Komplexbildung, die Langmuir (3) auf Grund eigener pH-Messungen durchgeführt hat, wäre nichts einzuwenden, wenn nicht seine Werte von den unseren Abweichungen zeigten, die zu ganz anderen Ergebnissen führen. Bei unseren früheren Arbeiten hatte

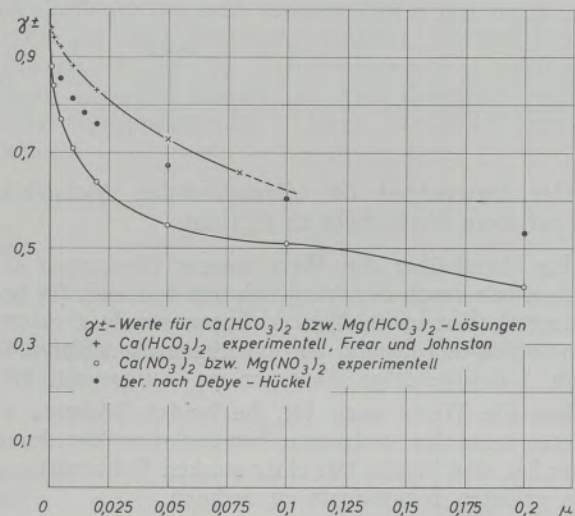


Abb. 1

$\gamma_{\pm}$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke  $\mu$

sich gezeigt, daß sich die Glaselektroden bei der pH-Messung, wohl infolge Ionenaustausches mit der Elektrode, mit einem weißen Belag bedecken. Das würde darauf hindeuten, daß durch Aufnahme von  $\text{H}^+$  aus der Lösung durch die Elektrode die Umgebung der letzteren soweit an  $\text{H}^+$  verarmt, daß es zu einer Abscheidung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder Hydro-magnesit kommt.

Diese als störend angenommene Erscheinung zu beseitigen, haben wir zwischen zwei aufeinander folgenden Messungen eine Spülung mit verdünnter  $\text{HCl}$  eingeschaltet. Es wurde vermutet, daß eine Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregel zu der erwähnten Diskrepanz in den Meßreihen führen konnte. Um dies zu prüfen, wurden die in Tab. 1 wiedergegebenen Versuche bei  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  mit einer unter  $\text{CO}_2$  aufbewahrten Stammlösung von  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $m = 0,0347$ , angestellt. Diese Probe wurde auf alle Fälle eine Stunde vor der Messung und auch während derselben mit  $\text{CO}_2$  durchgespült. Der neu zur Verwendung kommende pH-Meter von „Radiometer“-Kopenhagen (Kombinierte Glaselektrode GK 2021 C, Bereich 0–12) war bei 6,50 bis 7,02 und 9,22 neuerlich geeicht.

Es ergab sich also innerhalb der Fehlergrenze von 0,04 pH-Einheiten derselbe Wert  $6,61 \pm 0,02$ , unabhängig von der Vorbehandlung, höchstens daß bei 3), Tab. 1, der konstante Endwert viel rascher erreicht wurde.

Tabelle 1

## pH-Werte an vorbehandelter Glaselektrode

1) Elektroden mit destilliertem Wasser gespült und mit Filterpapier abgewischt							
gemessen nach	0	5	8	11	18	21	min
pH	6,65	6,61	6,60	6,60	6,59	6,59	
2) mit 0,01 n HCl zweimal und dann mit destilliertem Wasser zweimal gespült, abgewischt							
nach	0	2	8	14	17		min
pH	6,59	6,60	6,61	6,62	6,62		
3) mit 0,01 n HCl zweimal, dann mit der Probe gespült, abgewischt und mit neuer Probe gemessen							
nach	0	1	2	4	9	15	min
pH	6,64	6,61	6,61	6,61	6,61	6,61	

Der Unterschied der divergierenden Meßreihen ist auf diese Weise nicht zu erklären.

Ein Urteil über den Wert unserer Messungen erlangen wir durch den Vergleich mit den nach [9] berechneten Werten in Tab. 2. Hierzu wurde  $\mu = 3c$  genommen und der auf der experimentellen Kurve in Abb. 1 dazugehörige Wert von  $\gamma_{\pm}$  aufgesucht. Wir haben die Werte auch für die beiden höchsten  $c$ -Werte trotz der unsicheren Extrapolation berechnet. Hier hat man bereits mit einer starken Pufferwirkung des gelösten Bikarbonats zu rechnen.

pH ber. für 20 °C sollte nach [9] nur um 0,04 niedriger sein als der Wert bei 25 °C, da eine Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\pm}$  unberücksichtigt bleiben kann. Es kann daher pH<sup>20°</sup> zur Kontrolle des Wertes bei 25 ° verwendet werden, wenn dieser, wie beim ersten Wert der Reihe, auszufallen scheint.

Es zeigt sich also die Beziehung [9] innerhalb der Fehlergrenzen durch unsere Messungen bestätigt; das bedeutet, daß auch die [9] zugrunde liegende Beziehung [2] innerhalb des untersuchten Bereichs von  $c$  gelten muß und hier eine Komplexbildung nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die Werte in Tabelle 2 werden auch durch unsere zahlreichen älteren Meßreihen bestätigt, die in Abb. 2 zum Teil ersichtlich und der theoretischen Kurve nach [9] und den LANGMUIR'schen Werten (3) gegenübergestellt sind.

Die Beziehung [2] ist gegen eine Änderung des pH-Wertes sehr empfindlich.

Um sie auf den gefundenen pH-Wert 6,61 anzuwenden, war zunächst  $(\text{HCO}_3^-) = 10^{-7,824} : 10^{-6,61} = 0,0616$  zu berechnen und durch  $\gamma_u$  zu dividieren, was  $u = 0,0765$  ergibt. [2] wird dadurch zu  $2c - u = 0,0694 - 0,0765 = -0,0071 < 0$ , was keinen Sinn ergibt. Dagegen erhält man bei Verwendung des berechneten Wertes pH = 6,56 zwangsläufig den Wert 0.

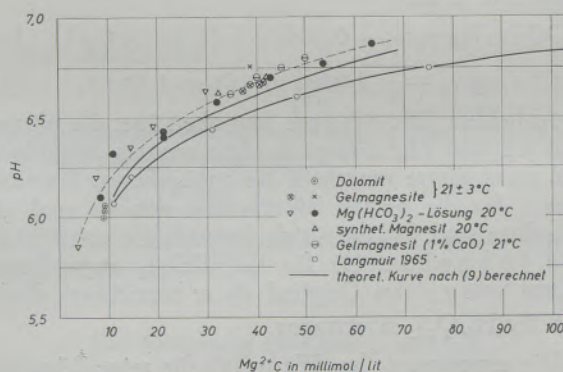


Abb. 2

pH-Werte von reinen oder Ca-haltigen  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen von verschiedener Konzentration über verschiedenen Bodenkörpern

Tabelle 2

Gefundene und berechnete pH-Werte bei 25 und 20 °C in  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen verschiedener molarer Konzentration  $c$

$(c \text{ mol. lit}^{-1}) \cdot 10^3$	11,4	21,9	34,6	55,0	68,5	82,5	95,75
$\mu$	0,034	0,063	0,104	0,165	0,206	0,248	0,287
$\gamma_{\pm}$	0,78	0,69	0,62	0,56	0,52	0,50?	0,50?
$\log \gamma_u = \frac{1}{2} \log \gamma_{\pm}$	-0,054	-0,080	-0,104	-0,126	-0,142	-0,150	-0,150
pH ber. 25 °C	6,13	6,39	6,56	6,74	6,82	6,89	6,94
pH gef. 25 °C	6,27	6,45	6,61	6,77	6,79	6,96	7,01
pH gef. 20 °C	6,12	6,48	6,54	6,72	6,77	6,85	6,88

### Anhang

Die Abhängigkeit des pH-Wertes vom Barometerstand  $B = p_{\text{CO}_2}$  ist zu vernachlässigen. Eigentlich wäre von  $B$  der Partialdruck des Wasserdampfes in den Wasch- und Lösungsgefäßen abzuziehen gewesen. Unserer Erfahrung nach war die Sättigungsgeschwindigkeit der Kohlensäure mit Wasserdampf unter unseren Bedingungen sehr gering; diese ergab sich aus

den äußerst geringen Wasserverlusten in den Lösungsgefäßen, selbst in sehr langen Zeiträumen. Diese Korrektur konnte also vernachlässigt werden. Die Änderung von  $B$  um 1 % bewirkt in pH eine Änderung um 0,004 Einheiten, was nur unter extremen Verhältnissen den Versuchsfehler erreicht.

### Zusammenfassung

pH-Messungen an zahlreichen wäßrigen  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen ergaben, im Gegensatz zu denen anderer Autoren, innerhalb eines Konzentrationsbereiches bis zu  $c = 0,09$  m keinen Hinweis auf die Existenz kationischer Komplexe. Dies wurde an Hand

einer einfachen Beziehung zwischen pH und  $c$  festgestellt, die nur bei Abwesenheit von Komplexbildung zutreffen konnte. Es wird diskutiert, welche Aktivitätskoeffizienten hierbei verwendet werden müssen.

### Summary

Contrary to the results of other authors, our pH determinations in a great number of aqueous solutions of  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  gave no indication for the formation of cationic complexes up to concentrations  $c = 0,09$  m. This was verified by the examination

of a relation between pH and  $c$  which could hold only in the absence of complexes. The activity coefficients necessary for this relation have been discussed.

### Résumé

Contrairement aux résultats d'autres chercheurs, nos mesures de pH dans nombreuses solutions aqueuses de  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  ne donnent aucune indication sur l'existence de complexes cationiques jusqu'à une concentration de  $c = 0,09$  m. Une véri-

fication est fournie par l'existence d'une relation simple entre pH et  $c$ , valable seulement en l'absence de complexes. Le choix des coefficients d'activité à introduire dans cette formule a été discuté.

### Literaturverzeichnis

- Greenwald, I. J., Biol. Chem. 141, 789, 1941.
- Garrels, R. M., M. E. Thompson und R. Siever, Am. J. Sci. 259, 402, 1961.
- Langmuir, D., J. Geology 73, 730, 1965.
- Harned, S. und B. B. Owen, „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions“, New York, 1958, Reinhold Publ. Co.
- Larsson, T. u. A. Buswell, J. Am. Waterworks Assoc. 34, 1667, 1942.
- Akin, G. W. und J. V. Lagerwerff, Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 343, 1965.
- Redlich, O. und P. Rosenfeld in Landolt-Börnstein, Physical. chem. Tabellen, 5. Aufl. Ergbd. III c, S. 2142, 2151.
- Frear, G. L. und J. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 51, 2082, 1929.
- Halla F., Sedimentology, 1, 191, 1962.

DK 620.192.7 : 666.763.46

DEC E 1422/A 55-72

## Der Einfluß des Zerdrückungsgrades eines Chromerzes auf das Bursting

Von W. Zednicek, Radenthein

*(Experimenteller Nachweis der von zahlreichen Autoren an natürlichen Chromerzen festgestellten Zusammenhänge zwischen Zerdrückungsgrad und Bursting; Hinweis auf Entwicklungsarbeiten auf Grund dieser Erkenntnisse.)*

*(Experimental proof of the relation between natural degree of brecciation of chrome ores and bursting as reported by various authors; suggestions for research development based on this knowledge.)*

*(Vérification expérimentale des relations constatées par de nombreux auteurs entre le degré d'écrasement (passé géologique) des minerais de chrome naturels et l'éclatement des briques réfractaires; référence à des travaux de développement basés sur cette constatation.)*

Das Eisenoxidbursting, ein in der Literatur bekannter Begriff, ist dadurch gekennzeichnet, daß Chromitkörner im ff. Verband durch Aufnahme von Magnetit Mischkristalle bilden, wodurch es zu einer Volumszunahme kommt, die zu stärkeren Treibrissen in einem ff. Material Anlaß geben können (4,9). Mit diesem Problem hat sich besonders ausführlich F. Trojer (12) beschäftigt. Er hat die aus zahlreichen Arbeiten vorliegenden Erkenntnisse durch neue Untersuchungsergebnisse wesentlich ergänzt, wobei sich seine Untersuchungen vor allem auf Ergebnisse stützen, die mit Hilfe des Lichtmikroskopes z. T. quantitativ erarbeitet wurden. Zusammenfassend ist in der zitierten Arbeit festgestellt worden, daß das Bursting weitgehend von der Zerklüftung des Chromerzes abhängig ist, während die chemische Zusammensetzung der für ff. Materialien derzeit verwendeten Chromerze praktisch keinen Einfluß auf das Bursting ausübt. Auf die Tatsache der engsten Verknüpfung des Burstings mit dem Zerdrückungsgrad bzw. der tektonischen Vergangenheit des in einem Chrommagnetitstein verwendeten Chromerzes hat F. Trojer (13) schon 1951 hingewiesen und ohne Vorliegen des ausführlichen Zahlenmaterials, wie in der Arbeit (12) festgehalten, aufgezeigt, daß die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Chromerzes und der Gangart nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie F. Trojer kamen auch T. R. Lynam und A. Nicholson (8), welche an fünf verschiedenen Chromiten mikroskopische Untersuchungen durchführten und feststellten, daß das Bersten in Chrommagnetitsteinen dann am geringsten ist, wenn die Chromitkörner groß sind und möglichst keine Risse und Spalten aufweisen. P. Bock und D. Harkort (1) studierten die Erscheinungen des Burstings an Massezusammensetzungen aus Chromerz und verschiedenen hohen Bindungszusätzen. Auch sie verweisen in ihrer Arbeit auf die tektonische Beeinflussung des Chromerzes und dessen Bedeutung, indem sie feststellen, daß die Größe der Kornoberfläche einen entscheidenden Faktor darstellt. W. Harjes (5) hat sich ebenfalls mit dem

Bursting an Chrommagnetit-, Magnetitchrom- und Chromitsteinen befaßt. Er untersuchte Steine aus Aken, Ungarn (Miagonit), Tschechoslowakei (Lovinit III HK) und Radenthein (Radex-E) und führt in seiner Arbeit u. a. aus, daß dichtes und wenig zerklüftetes Erz die Intensität des Burstings stark hemmt, während mit zunehmendem Zerdrückungsgrad ein Auftreiben der Chrommagnetitsteine beobachtet werden kann.

Neben diesen Arbeiten, die für die weiteren Ausführungen wesentlich erschienen, gibt es noch eine Reihe von Publikationen, die sich mit dem Bursting direkt befassen oder auf Burstingerscheinungen hinweisen. Einige davon seien noch angeführt (2), (3), (6), (7), (10), (11), (14) und (15).

Alle eingangs aufgezählten Arbeiten haben sich mit natürlichen Chromerzen, ihrem chemischen und mineralogischen Aufbau und den Einflüssen, die sich durch den Zerdrückungsgrad auf das Bursting ergeben, befaßt. Die folgende Beschreibung einer Unter-

4657

6 x

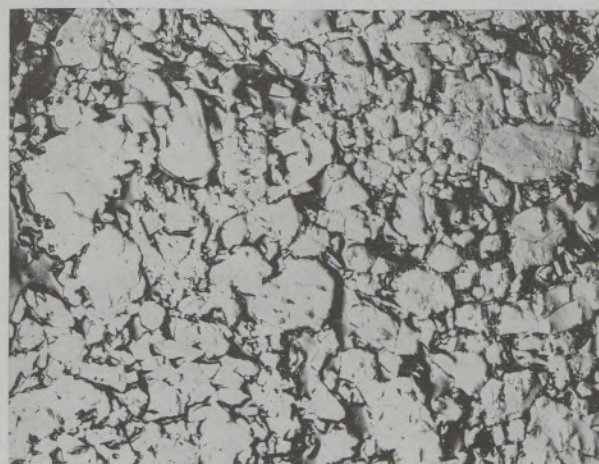


Abb. 1

KT-Korn  
Ausgangskörnung 0,3 — 3 mm

suchungsreihe soll die von natürlichen Chromerzen abgeleiteten Tatsachen in Bezug auf den Zusammenhang Zerdrückungsgrad/Bursting näher beleuchten und darüber hinaus wird auf Entwicklungstendenzen der ff. Industrie hingewiesen, die auf Grund der bisher vorliegenden Erkenntnisse verfolgt wurden. Um die von zahlreichen Autoren vertretene Ansicht des Zerdrückungsgrades als Einflußgröße für das Bursting nachweisen zu können, mußte man von der Überlegung ausgehen, von ein und demselben Erz, d. h. von einer Erzqualität, die chemisch und mineralogisch völlig gleich ist, Chromitkörner zu erhalten, die unterschiedlich stark zerdrückt sind. In der Natur mag es derartige Variationen geben, doch ist soweit die bisherigen Erfahrungen zeigen, mit zunehmender Kataklase auch eine Veränderung, wenn schon nicht in der Mineralvergesellschaftung, so zumindest des Anteiles der einzelnen Mineralkomponenten zu verzeichnen.

Da die Burstingprüfung am zweckmäßigsten an Chrommagnesitzyindern, wie dies F. Trojer (13) beschrieben hat, durchgeführt wird, ist eine Auswahl einer genügend großen Kornmenge mit einheitlichem Zerdrückungsgrad rein makroskopisch nicht möglich. Es ist daher versucht worden, einer einheitlichen Chromerzprobe durch Brechen auf bestimmten Feinheitsgrad eine vergrößerte Oberfläche zu verleihen, doch ging dabei die für die Zylinderprüfung geforderte Korngröße verloren. Aus diesem Grund gingen die Bemühungen dahin, das mechanisch zerdrückte Erz wieder zu verfestigen, um daraus die für die Prüfung gewünschte Körnung herstellen zu können. Diese so gewonnenen Chromerzkörner zeigen, wie die mikroskopischen Untersuchungen erkennen ließen, je nach Aufmahlungsgrad entsprechend erhöhte „Zerdrückung“. Da es sich dabei um eine Kataklase handelt, die künstlich erzeugt wurde (im Gegensatz zu der in der Natur vorkommenden), ist bei den so

4659

6 x

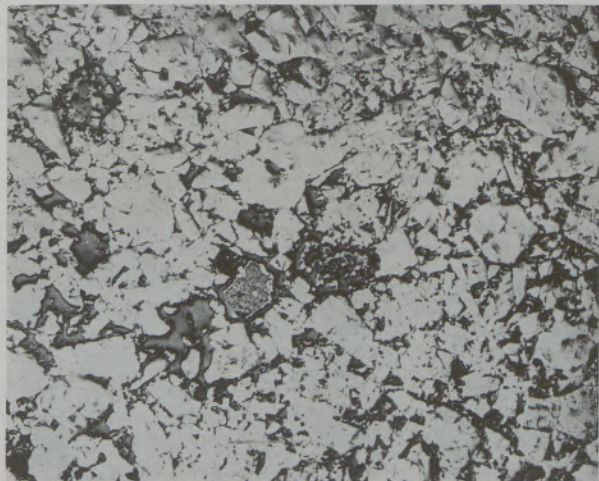


Abb. 2  
KT-Korn  
Ausgangskörnung 0,3 — 2 mm

erhaltenen Chromerzkörnungen stets von „künstlicher Tektonik“ gesprochen worden. Es sollte mit Hilfe dieser Versuche geklärt werden, ob durch „künstliche Tektonik“ gleiche Resultate zu erzielen sind, wie sie F. Trojer (12) bei natürlichen Erzen unterschiedlicher Kataklase aufzeigen konnte.

4661

6 x

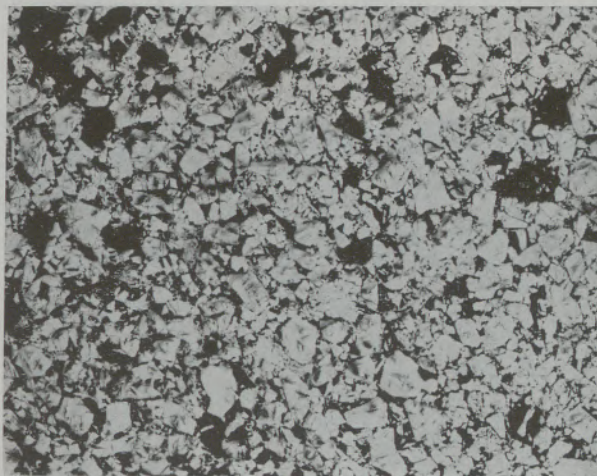


Abb. 3  
KT-Korn  
Ausgangskörnung 0,3 — 1 mm

Die Burstingtests sind in der Art durchgeführt worden, wie sie in der Arbeit von F. Trojer (13) ausführlich beschrieben wurden, nur daß die hergestellten Zylinder einen etwas geänderten Kornaufbau zeigten. Es wurde für die Versuche eine Chromerzkörnung von 0,3–3 mm verwendet und außerdem der Anteil an Chromerz, wie den späteren Ausführungen entnommen werden kann, einmal auf 70 % (Chrommagnesit) gehalten und einmal auf 30 % unter Ersatz des Chromerzkornes durch Sintermagnesiakorn (Magnesitchromstein) gedrückt. Die Burstingwerte sind durch Ausmessen der am Kontakt Eisenoxidpastille zu Prüfzylinder entstandenen Aufblähung und Umrechnung der Durchmesser vergrößerung in Prozenten erhalten worden.

Die Herstellung der erwähnten Chromerzkörnung 0,3–3 mm mit „künstlicher Tektonik“ (= KT-Erz) für die entsprechenden Versuche ist wie folgt vorgenommen worden: Das jeweils zu prüfende Erz wurde auf < 3 mm gebrochen und bei 0,3 mm abgeseibt. Die so erhaltene Körnung 0,3–3 mm eines jeden Erzes ist in jeweils fünf Ausgangsproben geteilt worden, die für die weitere Bearbeitung herangezogen wurden (Aufbrechen in die Fraktionen 0,3–3, 0,3–2, 0,3–1, 0,3–0,5 und < 0,3 mm). Das Aufbrechen geschah unter vorsichtigem Stampfen, um nicht zuviel Unterkorn zu erzeugen. Diese gekörnten Proben sind zu Zylindern verpreßt worden, die bei einer Temperatur von 1600 °C gebrannt wurden, um eine neuerliche Verfestigung zu erzielen. Es ist klar, daß



bei diesem Brennvorgang Reaktionen eingetreten sind, die die ursprüngliche Mineralvergesellschaftung des natürlichen Erzes veränderten. Da im vorliegenden Fall mehr Wert auf die Phasengrenzen in den Chromerzkörnern gelegt wurde, ist dieser Umstand sicherlich zu vernachlässigen. Der Chemismus als solcher bleibt auf alle Fälle unverändert. Die Chromerzylinder zeigten nach dem Brand einen sehr unterschiedlichen Kornaufbau je nach Ausgangskörnung

4663

6 x

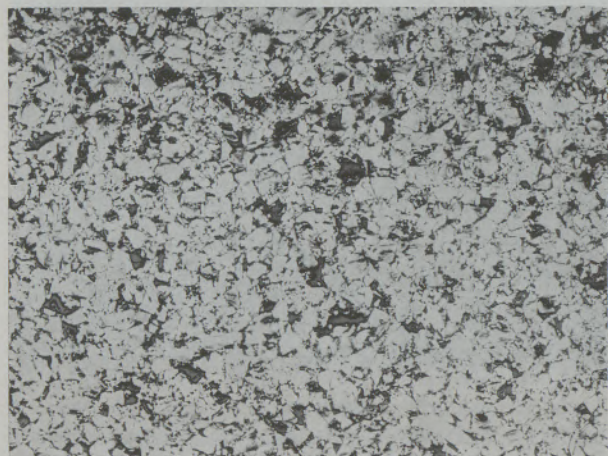


Abb. 4

KT-Korn  
Ausgangskörnung 0,3 — 0,5 mm

4665

6 x

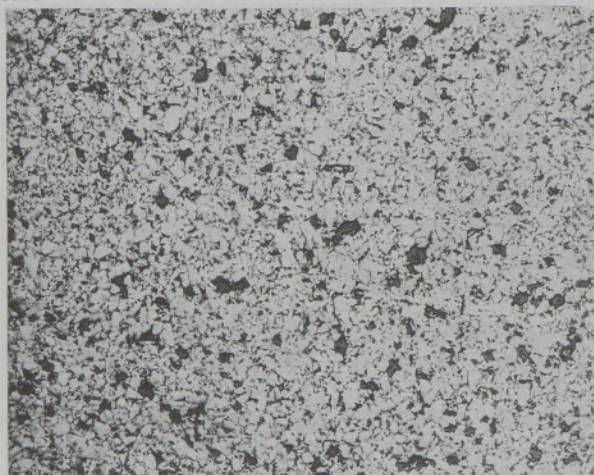


Abb. 5

KT-Korn  
Ausgangskörnung < 0,3 mm

(Abb. 1—5). Nach Aufbrechen der Zylinder auf 0,3—3 mm (strenge Absiebung) wurde das KT-Erz für die Versuche auf Chrommagnesit- bzw. Magnesit-chrombasis verwendet.

4654

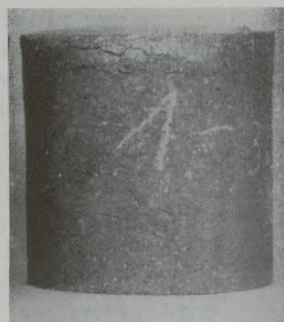


Abb. 6

Die erste Prüferserie erfaßte ein Erz (Erzprobe 31), welches im Burstingwert bei normaler Prüfung relativ niedrig lag (Abb. 6 = Bursting 5).

4656



Abb. 7

Es war zu erwarten, daß bei einem experimentell nachweisbaren Einfluß des Zerdrückungsgrades auf das Bursting mit einem solchen Erz am ehesten ein positives Resultat erzielt werden kann. Die nachfolgenden Werte bestätigen auch diese Annahme:

Tabelle 1

Bursting an Cr-Mg-Zylindern (70 Cr / 30 Mg)  
(Körnung des Erzes 0,3—3 mm)

KT-Korn Ausgangskörnung		Bursting
0,3 — 3 mm	(1)	14
0,3 — 2 mm	(2)	15
0,3 — 1 mm	(3)	20
0,3 — 0,5 mm	(4)	26
< 0,3 mm	(5)	34
Burstingwert des natürlichen Erzes		5

(siehe auch Abb. 7)

Bereits aus dieser Tabelle läßt sich ableiten, daß die zahlreichen Manipulationen, welche mit den Erzkörnungen durchgeführt wurden, wie Aufbrechen, Pressen, Brennen, nochmals Aufbrechen und Pressen, das Ausgangskorn bereits beeinflussen, da gegenüber der Körnung des natürlichen Erzes ein Anheben des Burstingwertes von 5 auf 14 erzielt wird. Inwieweit der Vorbrand durch Mineraländerung noch zusätzlich wirksam ist, kann schwer beurteilt werden, da die

Tabelle 2  
Chromerzanalysen

Proben- bezeichnung	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Glv.	Ausgangs- bursting
31	2,3	15,0	17,9	49,2	0,9	14,2	0,5	5
1/1	3,9	15,7	12,2	49,5	0,7	16,7	1,3	22
6/1	5,2	15,3	28,5	32,0	0,6	17,8	0,6	6
8/1	4,5	18,0	13,5	50,2	0,3	13,5	+ 0,1	12

Tabelle 3  
Bursting an Cr-Mg-Zylindern (70 Cr / 30 Mg)  
(Körnung des Erzes 0,3–3 mm)

KT-Korn Ausgangskörnung	Bursting		
	Cr-Probe 1/1	Cr-Probe 6/1	Cr-Probe 8/1
0,3 — 3 mm (1)	23	9	21
0,3 — 2 mm (2)	21	10	25
0,3 — 1 mm (3)	23	10	30
0,3 — 0,5 mm (4)	28	19	34
< 0,3 mm (5)	28	30	34
Burstingwert des natürlichen Erzes	22	6	12

weiteren Resultate keinen eindeutigen Einblick zulassen. Es wurden Erze mit verschiedenem Chemismus (siehe Tabelle 2), Mineralbestand und Ausgangsbursting (=Bursting des natürlichen Erzes) in die Prüfungen mit einbezogen. Es ist nicht unbedingt von der Hand zu weisen, daß beim Vorbrand die Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten bedeutungslos bleiben, wir müssen sie aber für die allgemeinen Betrachtungen in diesem Falle vernachlässigen, da die Verhältnisse sonst zu kompliziert werden.

Die mit den verschiedenen Erzen erzielten Resultate sind der Tabelle 3 zu entnehmen und werden durch die Abb. 8 bzw. 9–11 noch besser veranschaulicht.

12464

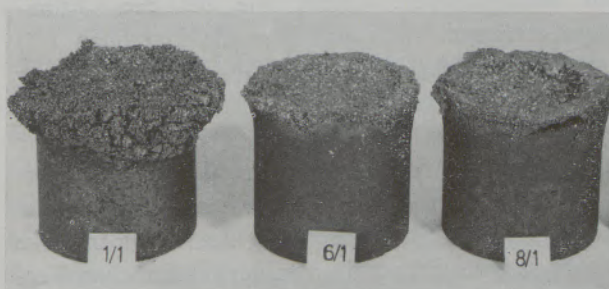


Abb. 8

Ausgangsbursting

12465



Abb. 9

12466



Abb. 10

12467



Abb. 11

Es zeigt sich, daß die Tendenz des zunehmenden Burstings mit höherem Zerdrückungsgrad bei Erzen mit relativ hohem Ausgangsbursting nicht so deutlich zutage tritt, wie bei Erzen mit relativ niedrigem Ausgangsbursting.

Die bisherigen Resultate zeigen, daß es möglich ist, einerseits bei ein und demselben Erz eine Kataklase — wohl über einen gewissen Umweg — nachzuahmen, andererseits, daß die von zahlreichen Autoren aufgezeigten Zusammenhänge zwischen Zerdrückungsgrad und Bursting experimentell bestätigt werden können. Es zeigte der Laborversuch, daß im Wesentlichen unabhängig vom Chemismus (er bleibt trotz des Vorbrandes erhalten) der Zerdrückungsgrad für das Bursting entscheidend ist. Inwieweit der Mineralbestand einen Einfluß ausübt, wird durch den Vorbrand verschleiert. Um dazu Stellung nehmen zu können, wurde versucht den Vorbrand zu umgehen, indem die gebrochenen Chromerzkörner nur chemisch mit Hilfe eines neutralen Bindemittels verfestigt wurden. Es ist klar, daß in diesem Fall wohl der Mineralbestand erhalten bleibt, dafür aber das Gefüge lockerer erscheint. In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse, welche mit der Erzprobe 31 erzielt wurden, festgehalten.

Tabelle 4

Bursting an Cr-Mg-Zylinder (70 Cr / 30 Mg)  
(Körnung des Erzes 0,3—3 mm)

KT-Korn Ausgangskörnung		Bursting
0,3 — 3 mm	(1)	14
0,3 — 2 mm	(2)	14
0,3 — 1 mm	(3)	16
0,3 — 0,5 mm	(4)	20
< 0,3 mm	(5)	23
Burstingwert des natürlichen Erzes		5

4655



Abb. 12

Wenn die Resultate zusammengefaßt betrachtet werden, scheint nach den Laborversuchen sowohl der Chemismus des Erzes als auch der Mineralbestand als Einflußfaktor bezüglich des Burstings weitgehend vernachlässigt werden zu können, d. h., die von F. Trojer (13) von den natürlichen Erzen abgeleitete These, daß das Eisenoxidbursting von Chrommagnetitsteinen proportional dem Zerdrückungsgrad des verwendeten Chromerzes ist, ist experimentell einwandfrei nachweisbar.

Diesen Überlegungen neben anderen Verbesserungen Rechnung tragend, hat die ff. Industrie in den Jahren um 1950 neue Wege eingeschlagen, die sich durch die Ergebnisse in der Praxis als richtig erwiesen. Durch Reduzierung des Chromerzgehaltes und damit erhöhtem Angebot an Periklas für die eisenoxidhaltigen Fremdphasen ist bezüglich des Burstings und den daraus resultierenden Haltbarkeitseinflüssen eine deutliche Verbesserung erzielt worden. W. H a r j e s (5) weist in seiner Arbeit auf das gute Verhalten der Magnesitchromsteine hin. Er schreibt, daß geringere Chromerzgehalte zwangslos das bessere Abschneiden dieser Steinqualitäten bezüglich der Eisenoxidreaktionen und den dadurch einsetzenden Treiben der Steine erklären läßt. Es bilden sich beim Heranbringen von Eisenoxidphasen an Steine mit einem erhöhten Anteil an Sintermagnesia durch Reaktion mit den Periklasen Magnesiumeisen-spinelle ( $MgO \cdot Fe_2O_3$ ), die, wie aus der Arbeit P. B o c k und D. H a r k o r t (1) hervorgeht, keine Volumsvergrößerung bei weiterem Magnetitangebot mit sich bringen.

Es war in diesem Zusammenhang von Interesse, ob sich tektonisch stärker beanspruchte Erze in Bezug auf das Bursting in einem Magnesitchromstein ähnlich verhalten wie in einem Chrommagnetitstein oder ob keine Auswirkungen festzustellen sind. Die Prüfung ist wiederum an Chromerzkörnungen mit „künstlicher Tektonik“ vorgenommen worden, um die Einflüsse eines unterschiedlichen Chemismus oder verschiedenartiger Mineralvergesellschaftungen und Mengen auszuschließen. Gleich wie bei den Chrommagnetitsteinen, sind auch hier die Erzproben 1/1, 6/1 und 8/1 (siehe Tabelle 2) in die Untersuchung einbezogen worden. Die Ergebnisse, welche experimentell erhalten wurden, bestätigen einerseits die Richtigkeit des eingeschlagenen Weges chromerzärmere Steine zu verwenden und weisen andererseits darauf hin, daß die Verwendung dzt. für ff. Zwecke herangezogener Erze nicht von der tektonischen Vergangenheit derselben abhängig gemacht werden muß. In der Tabelle 5 sind die Burstingwerte festgehalten (siehe auch Abb. 13—15):

Tabelle 5

(Bursting an Mg-Cr-Zylindern (30 Cr / 70 Mg)  
(Körnung des Erzes 0,3 – 3 mm)

KT-Korn Ausgangskörnung	Bursting		
	Cr-Probe 1/1	Cr-Probe 6/1	Cr-Probe 8/1
0,3 – 3 mm (1)	9	6	10
0,3 – 2 mm (2)	5	6	10
0,3 – 1 mm (3)	7	5	7
0,3 – 0,5 mm (4)	5	6	8
< 0,3 mm (5)	5	6	10

12468

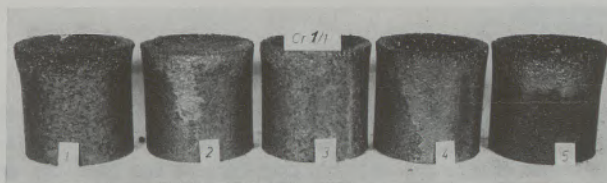


Abb. 13

12469



Abb. 14

12470



Abb. 15

Die in der Tabelle 5 festgehaltenen Ergebnisse sind sehr eindrucksvoll (auch die Abb. 13–15 demonstrieren dies sehr deutlich) besonders im Vergleich zu den Tabellenwerten und Abbildungen die für die Chrommagnetitsteine wiedergegeben wurden. Es ergibt sich die Tatsache, daß der Zerdrückungsgrad bei Magnesitchromsteinen völlig außer Acht gelassen werden kann. Dieses Ergebnis erscheint sehr wesentlich, schon allein im Hinblick darauf, daß die für die ff. Industrie zur Verfügung stehenden Erze verwendungsmäßig etwas freier beurteilt werden können.

Jedem Kenner von Chromerzlagerstätten ist geläufig, daß in ein und derselben Lagerstätte häufig tektonisch beanspruchte Zonen durchziehen, die bei guten Erzen lokal starke Kataklyse mit sich bringen können. Es ist daher für die ff. Industrie von Bedeutung, wenn dieser Faktor in gewissen Fällen wie z. B. bei der Herstellung von Magnesitchromsteinen vernachlässigt werden kann. Abgesehen davon, daß die allgemeine Tendenz in Richtung zu chromerzärmeren Steinen verläuft, kommt hinzu, daß die Chromerzlager qualitativ gerade in Bezug auf die tektonische Beeinflussung merklich schlechter werden. Es erscheinen daher die in dieser Arbeit aufgezeigten Resultate, welche an Magnesitchromsteinen mit „künstlicher Tektonik“ erzielt wurden von nicht zu unterschätzender Bedeutung zu sein.

Abschließend kann aus den dargelegten Versuchsergebnissen unter der Einschränkung, daß sich die Aussagen auf die derzeit in der ff. Industrie üblichen Chromerzqualitäten beziehen, folgendes Ergebnis zusammengefaßt werden: Es ist experimentell möglich, die von etlichen Autoren erarbeitete Aussage der Abhängigkeit des Burstings vom Zerdrückungsgrad eines Erzes bei Chrommagnetitsteinen zu bestätigen. Weiters trifft zu, daß der Einfluß des Chemismus und der Mineralparagenese bei Verwendung eines Erzes in dieser Steinqualität offenbar nur von untergeordneter Bedeutung ist. Wird jedoch ein Erz in einem Magnesitchromstein eingebaut, so verliert der Zerdrückungsgrad seine Bedeutung, da die erzielbaren Volumsvergrößerungen bei Eisenoxidaufnahme unabhängig von diesem bleiben. Es ist daher die von der ff. Industrie eingeschlagene Tendenz, chromerzärmere Steine in besonders beanspruchten Ofenteilen zu verwenden, richtig gewesen, da die Verschleißwirkung durch Bursting, neben anderen günstigen Verbesserungen physikalischer Eigenschaftswerte, gedrosselt werden konnte.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Versuchsergebnisse, die experimentell ermittelt wurden, aufgezeigt. Sie dienen zur Bestätigung der in zahlreichen Veröffentlichungen gemachten Aussage, daß das Bursting bei Chrommagnetsteinen vom Zerdrückungsgrad (tektonische Vergangenheit) eines Chromerzes abhängig sei. Der Chemismus und die Mineralparagenesen können nach den Resultaten offenbar weit-

gehend vernachlässigt werden. Außerdem wird darauf verwiesen, daß der Zerdrückungsgrad bei Magnesit-chromsteinen auf das Bursting keinen Einfluß ausübt und daher die von der ff. Industrie entwickelten Steinqualitäten mit vermindertem Chromerzzusatz diese Verschleißart (vorzeitiger Abbau durch Bursting) nicht mehr zeigen.

### Summary

In the paper presented here the results of experiments are discussed which serve to ascertain the theory already published by several authors according to which the bursting behavior of chrome-magnesite brick is depending from the natural degree of brecciation of the ore (tectonic past). According to the results obtained, chemistry and mineral parage-

nesis obviously may be neglected to a large extent. It is also shown that the natural degree of brecciation does not influence bursting properties of magnesite-chrome brick, and brick brands with reduced chrome content as developed by the refractories industry do not show this wear phenomenon (early wear by bursting).

### Résumé

Dans le présent travail, on donne des résultats d'essais obtenus expérimentalement. Ces données confirment l'opinion exprimée dans de nombreuses publications que l'éclatement des briques de chrome-magnésie est lié au degré d'écrasement (passé tectonique) d'un minerai de chrome. Les processus chimiques et la paragenèse du minéral, peuvent, selon ces résultats, être négligés dans une grande mesure. De

plus, on indique que le degré d'écrasement n'exerce pas d'influence sur l'éclatement des briques de magnésie-chrome et que par conséquent les qualités de briques mises au point par l'industrie des produits réfractaires avec une faible addition de minerai de chrome, ne présentent plus cette forme d'usure (dégradation prématurée par éclatement).

### Literaturverzeichnis

1. Bock, P. u. D. Harkort, Untersuchung des Burstings und dessen Beeinflussung, DKG, 1957, Bd. 34, page 6—12.
2. Booth, C u. C. Hedley, Einfluß der scheinbaren Dichte von Chromiten auf die Neigung zum Bersten (Bursting) von Chrommagnetsteinen, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, Vol. 56, pag. 185.
3. Fukui, T. u. H. Ide, Basic Refractories. I. Bursting of Basic Refractories. Asahi Garasu Kenky u. Hokoku 7, 1957, pag. 54—58.
4. Harders/Kienow, Feuerfestkunde; Herstellung, Eigenschaften und Verwendung ff. Baustoffe; Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960, pag. 673.
5. Harjes, W., Über das Bursting von Chrommagnet, Magnesitchrom und Chromitsteinen; Neue Hütte, Jg. 1957, H. 4, pag. 231—234.
6. Hütter, L., Die Wertigkeit der Beanspruchungsarten bei der Beurteilung der Haltbarkeit basischer Ofenbaustoffe; Radex-Rdsch., 1953, H. 2, pag. 71—72.
7. Lovell, G. H. B., G. R. Rigby and A. T. Green, Third Report on Refr. Materials, The Iron and Steel Institute, 1946, London.
8. Lynam, T. R. and A. Nicholson, Petrological Determination of Suitability of Chromite for Chrome magnesite Bricks; Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, Vol. 56, 13, pag. 190—199.
9. Rigby, G. R., The Mechanism of Bursting Expansion in Chrome-magnesite Bricks; Trans. Brit. Cer. Soc., 1956, Vol. 55, 3, pag. 22—35.
10. Skalla, N. u. F. Trojer, Über Beziehungen zwischen keramischen Grundvorgängen und dem Verschleiß vom basischen Mauerwerk; Radex-Rdsch., 1955, H. 5, pag. 506—517.
11. Subakow, Ss. M., Über die Wirkung von Eisenoxyden auf ff. Chrommagnetmaterialien bei hohen Temperaturen. Nachr. Akad. Wiss. Kasach SSR, Ser. Bergbau Metallurgie, Erzauber., Baumater. 1955, Nr. 5, pag. 180—85.
12. Trojer, F., Zur Kenntnis des Eisenoxyd- und Alkaliburstings an grobkeramischen Baustoffen; Radex-Rdsch. 1956, H. 4—5, pag. 189—196.
13. Trojer, F., Der Einfluß der Chromerzstrukturen auf das Bursting der Chrommagnetsteine; Radex-Rdsch. 1951, H. 4, pag. 160—164.
14. Trojer, F., Über die Degeneration ff. basischer Steine während ihrer Verwendung; Radex-Rdsch. 1954, H. 6, pag. 214—224.
15. Zeffoss, S., u. H. M. Davis, Prüfung von Chrom-Magnetsteinen auf Widerstandsfähigkeit gegenüber Eisenoxyd-Bursting; Journ. Amer. Ceram. Soc. 1946, pag. 15—20.

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G., Radenthein, Kärnten

Verantwortlicher Schriftleiter: Direktor Dipl.-Ing. Karl Leitner, Radenthein, Kärnten

Druck: Joh. Leon sen., Klagenfurt

# R A D E X

## R U N D S C H A U



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 6

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1966

### INHALT

	Seite
Mineralvergesellschaftung im Festzustand des Systems $MgO-SiO_2-MgF_2$ Subsolidus Compatibility Relations in the System $MgO-SiO_2-MgF_2$ Von G. R. McCormick, Boston, USA . . . . .	325
Prüfung der Bearbeitbarkeit von Gesteinen Von W. Späth, Speyer a. Rhein . . . . .	329
Ein Beitrag zur Bearbeitbarkeit von Automatenstählen mittels radioaktiver Werkzeuge Von F. Vodopivec, L. Sencar, J. Hodnik, Ljubljana . . . . .	336
Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die Menge der von der Probe absorbierten Elektronen Von H. Malissa und H. Triebel, Wien . . . . .	344
Borbestimmung in Stahl mit Hilfe kernphysikalischer Untersuchungsmethoden Von T. Cless-Bernert, Wien . . . . .	349
Auflösungserscheinungen bei Erdalkal karbonaten III Von F. Halla, Wien und R. Van Tassel, Brüssel . . . . .	356
Beitrag zur Bestimmung kleiner Borgehalte in Magnesiten Von H. Dohr, Bonn und A. Pertl, Radenthein . . . . .	363
Über den Stand der Wolframerzaufbereitung und die Scheelitaufbereitung in Tux der ÖAMAG. Von V. Weiss, Radenthein . . . . .	368 ✓

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.

DK 552.18 : 539.262 : 541.124-16 : 541.123.3 : 546.46-31 : 546.284-31 : 546.46'161  
DEC A 423

## Mineralvergesellschaftung im Festzustand des Systems MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>

Von G. R. McCormick, Boston, USA\*)

### Subsolidus Compatibility Relations in the System MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>

By G. R. McCormick, Boston, USA\*)

*(Einleitung und Literaturüberblick; Beschreibung der Untersuchungsmethoden; Diskussion der Ergebnisse.)*

*(Introduction and literature survey; method of investigation; results and discussion.)*

*(Introduction et revue de littérature; description des méthodes d'essais; discussion des résultats.)*

#### Einleitung und Literaturüberblick

Seit vielen Jahren beschäftigen sich Wissenschaftler mit Kieselsäure-Fluor-Vielstoffsystemen, in welchen Fluor-Glimmer und Fluor-Amphibole vorkommen. Das ternäre System MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> tritt in den meisten dieser Vielstoffsysteme, die untersucht werden, auf. Obwohl das System MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> von zahlreichen Forschern untersucht wurde, dürfte es doch kein Zustandsschaubild dafür geben.

Brown (1914), Greig (1927), Thilo und Rogge (1939), Foster (1951) und Atlas (1952) haben das System MgO-SiO<sub>2</sub>; Eitel, Hatch und Denny (1953) das System MgO-MgF<sub>2</sub> untersucht; Eitel, Hatch und Denny (1953), Fujii und Eitel (1957) sowie Hinz und Kunth (1960) haben sich mit dem System SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> beschäftigt.

Forschungsarbeiten an Fluor-Silikaten wurden von Penfield und Howe (1894), Geijer (1926), Larsen (1928), Taylor und West (1929), sowie Bragg (1937) durchgeführt. Jander und Fett (1939), sowie Rankama (1947) versuchten alle Minerale der Humitgruppe, sowie die von Bragg hypotetisch als vorhanden angegebenen synthetisch herzustellen. Es gelang aber nur bei Norbergit und Chondrodit. 1954 berichteten Karyakin und Gulko über die Bildung von Norbergit, Chondrodit und Humit als Sublimate in Periklastiegeln.

Fujii und Eitel (1957) unternahm die Aufgabe das System MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> durch Sintern im festen Zustand zu erforschen und fanden, daß sich bei Normaldruck Fluor-Norbergit und Fluor-Chondrodit als Dreistoffverbindungen vollständig gebildet hatten. Spuren von Fluor-Humit und Fluor-Clinohumit wurden in 2 ihrer Proben gefunden, nachdem aber die Beugungslinien größter Intensität mit den Forsteritlinien zusammenfallen, ist die Bestimmung nicht einwandfrei. Fujii und Eitel entwarfen kein Zustandsschaubild, dafür jedoch ein Diagramm, das die Kristallisationsbereiche umreißt. Hinz und Kunth (1960) bestimmten die Phasengleichgewichte im

#### Introduction and Literature Survey

Investigators for a number of years have been concerned with multicomponent silico-fluoride systems in which fluor-micas and fluor-amphiboles occur. The ternary system MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> is present in a majority of those multicomponent systems that have been studied. Although numerous scientists have investigated the system MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>, there appears to be no existing compatibility diagram for the system.

Bowen (1914), Greig (1927), Thilo and Rogge (1939), Foster (1951) and Atlas (1952) have studied the system MgO-SiO<sub>2</sub>; Eitel, Hatch, and Denny (1953) investigated the system MgO-MgF<sub>2</sub>; and Eitel, Hatch, and Denny (1953), Fujii and Eitel (1957), and Hinz and Kunth (1960) studied the system SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>.

Research on fluor-silicates has been carried out by Penfield and Howe (1894), Geijer (1926), Larsen (1928), Taylor and West (1929), and Bragg (1937). Jander and Fett (1939) and Rankama (1947) attempted to synthesize all of the members of the humite group, including those hypothesized by Bragg, but were able to synthesize only norbergite and chondrodite. In 1954 Karyakin and Gulko reported the formation of norbergite, chondrodite, and humite as sublimates in periclase crucibles.

Fujii and Eitel (1957) undertook the task of studying the system MgO-SiO<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> by solid state sintering and found that at atmospheric pressure fluor-norbergite and fluor-chondrodite formed readily as ternary compounds. Traces of fluor-humite and fluor-clinohumite were reported in two of their samples, but inasmuch as the principle diffraction lines were always in coincidence with forsterite lines, the determination is doubtful. Fujii and Eitel did not

\*) Geol. Fakultät der Boston-University.

\*) Department of Geology, Boston University.



System  $MgO-SiO_2-MgF_2$  mittels der Abschreckmethode und fanden lediglich Fluor-Norbergit und Fluor-Chondrodit als ternäre Phasen. Van Valkenburg (1961) wiederholte die Untersuchungen über Fluor-Humit mit Hilfe Sinterns im festen Zustand. Er stellte alle 4 Fluor-Humite synthetisch dar und zeichnete die optischen Eigenschaften auf.

### Beschreibung der Untersuchungsmethoden

Analysenreines  $MgO$ ,  $MgF_2$  und  $SiO_2$  auf eine Feinheit unter 325 mesh zerkleinert dienten bei der Arbeit als Ausgangsmaterialien. Von vornherein wurde eine Annahme gemacht, und zwar die, daß die Zusammensetzungen der 4 Fluor-Humite denjenigen der einzig möglichen ternären Verbindungen entsprechen. Als Zusammensetzung der Proben wurden jene genommen, die den Kreuzungspunkten der Knotenlinien entsprechen. Zusätzlich wurden Proben mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von Humit und Clinohumit untersucht. Es wurde als nicht notwendig erachtet, die Versuche mit Proben der stöchiometrischen Zusammensetzung von Norbergit und Chondrodit zu wiederholen, denn in allen vorangegangenen Untersuchungen wurden diese Verbindungen vorgefunden.

Eine oder mehrere 3-Gramm-Proben jeder der 7 untersuchten Mischungen wurden zusammengewogen, gründlich in einem automatischen Mörser gemischt und in Scheiben von  $\frac{3}{4}$ " Durchmesser unter einem Druck von 5000 psi. gepreßt. Diese Scheiben wurden in Platinhüllungen gegeben, die durch Falze abgedichtet wurden. Die Proben wurden in einem Platinofen erhitzt. Die Brenndauer, die Brenntemperatur und die nachgewiesenen Kristallphasen in jeder der 10 Proben sind in Tabelle 1 festgehalten.

construct a compatibility diagram but rather constructed a diagram which depicted general areas of crystallization. Hinz and Kunth (1960) determined the phase equilibrium data for the system  $MgO-SiO_2-MgF_2$  by the quench method and found only fluor-norbergite and fluor-chondrodite as ternary phases. Van Valkenburg (1961) reinvestigated the fluor-humites by means of solid state sintering. He synthesized all four of the fluor-humite compounds and listed their optical properties.

### Method of Investigation

Reagent grade  $MgO$ ,  $MgF_2$ , and  $SiO_2$  were used in the present study and were reduced to -325 mesh before use. An assumption was made initially that the four fluor-humite compositions were the only possible ternary compounds. All points where possible tie lines crossed were chosen as compositions (Table 1). In addition, stoichiometric samples of humite and clinohumite were investigated. It was not felt necessary to repeat experiments with the stoichiometric compositions of norbergite and chondrodite because all previous investigators have found these compounds to exist.

One or more 3-gram samples of each of the seven compositions studied was weighed out, thoroughly mixed in an automatic mortar and pestle, and then pressed in the form of  $\frac{3}{4}$  in. diameter disks under 5,000 psi. These disks were then placed in platinum envelopes which were sealed by crimping. The sam-

Tabelle 1 / Table 1

Zusammensetzung Composition	Zusammensetzung in Mol % Composition in mole percent			Zeit Stunden Time, hours	Temp. ° C	Gebildete kristalline Phasen Crystalline phases produced
	MgO	SiO <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>			
5 M	32,0	47,0	21,0	48	1100	Norbergite, SiO <sub>2</sub>
6 M	35,0	52,0	13,0	48	1100	Chondrodite, SiO <sub>2</sub>
7 M	39,0	45,0	16,0	48	1100	Chondrodite, SiO <sub>2</sub>
18 M	54,7	36,5	8,8	90	1300	Chondrodite
19 M	56,8	37,2	6,0	90	1300	clinoenstatite Clinohumite, clino- enstatite, minor chondrodite
19 M (2)	56,8	37,2	6,0	48	1190	Humite, clinoenstatite, minor chondrodite
Humite	60,0	30,0	10,0	90	1300	Clinohumite, chondroite
Humite	60,0	30,0	10,0	48	1180	Humite, tr. of chon- drodite and tr. of clinohumite
Clinohumite	61,54	30,77	7,69	90	1300	Clinohumite
Clinohumite	61,54	30,77	7,69	90	1190	Clinohumite

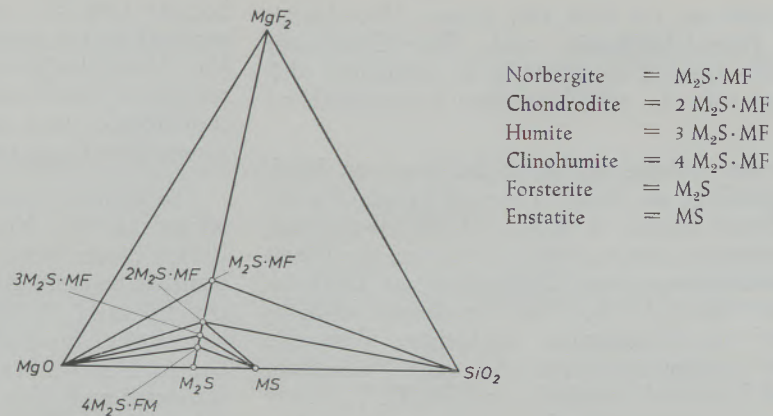


Abb. 1

Mineralvergesellschaftung im Festzustand des Systems  $MgO-SiO_2-MgF_2$   
 $M = MgO$   $S = SiO_2$   $MF = MgF_2$

Fig. 1

Subsolidus compatibility relations in the system  $MgO-SiO_2-MgF_2$ ;  
 $MgF_2$ ;  $M = MgO$   $S = SiO_2$   $MF = MgF_2$

Die Kristallphasen, die sich während des Brennens gebildet haben, wurden mikroskopisch und durch Röntgen-Methoden, wobei ein Weitwinkel-Diffraktometer und Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung verwendet wurden, nachgewiesen.

### Diskussion und Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Gleichgewichtsverhältnisse im „subsolidus“-Bereich. Es wurde gefunden, daß das System aus 11 Nebensystemen bzw. Konodendrieecken besteht. Ob jedes dieser Untersysteme auch im Liquidusbereich ein echtes ternäres System bildet, wurde nicht erforscht. In Anbetracht der Tatsache, daß Fluor-Humit und Fluor-Clinohumit inkongruent schmelzen, ist dies sehr unwahrscheinlich.

Van Valkenburg (1952), (1955) fand, daß Fluor-Humit bis zu einer Temperatur von etwa  $1200^\circ C$  synthetisch hergestellt werden kann. Der Autor war in der Lage Fluor-Humit bis annähernd  $1190^\circ C$  synthetisch zu erzeugen. Weitere detaillierte Studien über die obere Grenze der Fluor-Humit-Stabilität könnten ergeben, daß es eine Grenztemperatur gibt, über welcher kein Gleichgewichtsfeld mit Fluor-Humit existiert. Van Valkenburg behauptet, daß Humit und Clinohumit inkongruent schmelzen und deshalb nicht entsprechend ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung mittels der Abschreckmethode synthetisch hergestellt werden können, außer, das Abschrecken geschieht unter der peritektischen Temperatur. Dies mag möglicherweise die Ursache für das Fehlschlagen der Bemühungen zur synthetischen Herstellung von Humit und Clinohumit von Hinz und Kunth gewesen sein. Fujii und Eitel gelangten nicht zu Proben von Fluor-Humit und Fluor-Clinohumit wie van Valkenburg, und zwar deshalb, weil sie Proben, die nicht den stöchiometrischen Zusammensetzungen, sondern mehr den Grenzen des Systems entsprachen, brannten. Van Valken-

ples were fired in a platinum wound furnace. Firing time, temperature, and identity of crystalline phases found in each of the ten samples used are listed in Table I. The crystalline phases developed during calcination were identified by means of a petrographic microscope and from X-ray diffraction patterns obtained with a high angle diffractometer employing copper  $K\alpha$  radiation.

### Results and Discussion

Figure I shows the subsolidus compatibility relations in the system  $MgO-SiO_2-MgF_2$ ; the system was found to consist of eleven subsystem or compatibility triangles. Whether each of these sub-systems would also constitute a true ternary system in its liquidus relations was not determined. In view of the apparent incongruent melting of fluor-humite and fluor-clinohumite, it is not likely that this would be the case.

Van Valkenburg (1952), (1955), found that fluor-humite could be synthesized at temperatures up to approximately  $1,200^\circ C$ ; this author was able to synthesize fluor-humite up to approximately  $1190^\circ C$ . A further detailed study of the upper limit of the fluor-humite stability might reveal an upper limit above which no field containing fluor-humite is present. Van Valkenburg claimed that humite and clinohumite melt incongruently and thus cannot be synthesized at their stoichiometric proportions by the quench method unless they are quenched below the peritectic. This is probably the reason for Hinz and Kunth's failure to synthesize humite and clinohumite. Fujii and Eitel did not obtain samples of fluor-humite and fluor-clinohumite as did Van Valkenburg

burg konnte nie ein Feld von reinem Fluor-Humit finden; Fluor-Clinohumit und Fluor-Chondroit waren stets zugleich gegenwärtig. Er vermutete, daß der Grund dafür im sehr langsamen Reaktionsablauf liege.

Der Autor möchte an dieser Stelle seinen Dank den Angestellten des Norris Research Laboratory der United States Bureau of Mines für die Überlassung der Einrichtungen, die es möglich machten, die Arbeit auszuführen, aussprechen. Zu besonderem Dank ist der Autor Herrn H. R. Shell für dessen kritische Durchsicht des Manuskripts verpflichtet. Wertvolle Hinweise wurden von Dr. A. van Valkenburg (National Bureau of Standards) und Dr. W. R. Foster und Ernest G. Ehlers (Ohio State University) gegeben.

because they did not fire samples of stoichiometric proportions but rather sampled the system randomly. Van Valkenburg was never able to obtain a pure pattern of fluor-humite; fluor clinohumite and fluor-chondrodite were always present in addition. He assumed that this resulted from a slow reaction rate.

The author wishes to express his gratitude to the officials of the Norris Research Laboratory of the United States Bureau of Mines for the use of their facilities to carry out this research. He is particularly grateful to H. R. Shell for his critical review of the manuscript. Invaluable advice was obtained from Dr. A. Van Valkenburg of the National Bureau of Standards and from Drs. W. R. Foster and Ernest G. Ehlers of The Ohio State University.

### Zusammenfassung

Die Feststoffreaktionen bis 1300 °C im ternären System  $MgO-SiO_2-MgF_2$  werden in der Arbeit behandelt. Sieben Proben von ausgewählter Zusammensetzung wurden gesintert um eine vollständige Reaktion zu erreichen. Die erhaltenen Reaktionspro-

dukte wurden mittels Röntgen-Diffractometer und petrographischen Methoden analysiert und die im festen Zustand bestehenden Mineralvergesellschaftungen bestimmt. Die Ergebnisse werden mit früheren, von anderen Forschern gefundenen, verglichen.

### Summary

A study was made of solid-state reaction up to 1300 °C in the ternary system  $MgO-SiO_2-MgF_2$ . Seven selected compositions were sintered to obtain essentially complete reaction. The products were

analyzed by X-ray diffraction and by petrographic methods; the solid state compatibility relationships thereby being determined. The results were compared with those of previous investigators.

### Résumé

Les réactions à l'état solide jusqu'à 1300 °C dans le système ternaire  $MgO-SiO_2-MgF_2$  sont étudiées dans ce travail. Sept échantillons de composition donnée ont été frittés pour obtenir une réaction complète. Les produits de réaction obtenus ont été ana-

lysés par diffractométrie X et pétrographie et les combinaisons minérales stables à l'état solide ont été déterminées. Les résultats sont comparés par ceux obtenus précédemment par d'autres chercheurs.

### Literaturverzeichnis / References

- Atlas, L., 1952, Polymorphism of  $MgSiO_3$  and Solid-State Equilibrium in the System  $MgSiO_3-CaMgSi_2O_6$ : *Jour. of Geol.*, 60, p. 125-147.
- Bowen, N. L., and Olaf Anderson, 1914, The Binary System  $MgO-SiO_2$ : *Am. Jour. Sci.*, 4th series (37), p. 488-500.
- Bragg, W. L., 1937, Atomic Structure of Minerals, Ithaca, Cornell University Press, 292 pp.
- Eitel, W., R. A. Hatch, and M. V. Denny, 1953, Synthetic Mica Investigations II. Role of Fluorides in Mica Batch Reactions: *Jour. Am. Ceram. Soc.*, v. 36, no. 10, p. 341-348.
- Foster, W. R., 1951, High Temperature X-ray Diffraction Study of the Polymorphism of  $MgSiO_3$ : *Jour. Am. Ceram. Soc.*, v. 34, no. 9, p. 255-259.
- Fujii, Takashi and W. Eitel, 1957, Solid State Reactions in the System  $MgO-MgF_2-SiO_2$ : *Radex-Rundschau*, v. 1, p. 445-469.
- Geijer, Per, 1926, Norbergite and Fluoborite. Two New Minerals from the Norberg Mining District: *Geol. Foren., Stockholm Forhand.*, v. 48, p. 84.
- Greig, J. W., 1927, A Reinvestigation of the System  $MgO-SiO_2$ : *Am. Jour. Sci.*, 5th Series (13), p. 133-154.
- Hinz, W., and Peter-Olaf Kunth, 1960, Phase Equilibrium for the System  $MgO-MgF_2-SiO_2$ : *Am. Min.*, v. 45, no. 6, p. 1198-1210.
- Jander, W. J., and U. R. Fett, 1939, Hydrothermale Reactionen II. Mitteilung Magnesiumhydrosilikate: *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, v. 242, p. 145.
- Karyakin, L. I., and N. V. Gulko, 1954, The Genesis of Cuspidine and Minerals of the Humite Group: *Doklady, Acad. Sci. USSR*, v. 96, p. 581-584.
- Larsen, Esper S., 1928, The Optical Properties of the Humite Group: *Am. Min.* v. 13, p. 354.
- Penfield, S. L., and W. T. H. Howe, 1894, On the Chemical Composition of Chondrodite, Humite, and Clinohumite: *Am. Jour. Sci.*, v. 47, p. 188-200.
- Rankama, Kalvero, 1947, Synthesis of Norbergite and Chondrodite by Direct Dry Fusion: *Am. Min.*, v. 32, p. 146-157.
- Taylor, W. H., and J. West, 1929, The Structure of Norbergite: *Zeit. Krist.*, v. 70, p. 461-474.
- Thilo, E., and G. Rogge, 1939, Chemical Investigation of Silicates: VIII Thermal Transformation of Anthophyllite  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ : Polymorphism of Magnesium Metasilicate and Mechanism of Transformation of Anthophyllite and Talc Upon Heating: *Ber. Deut. Chem. Ges.*, v. 72 B, p. 341-362.
- Van Valkenburg, A., 1952, Fluorine Substitution in Hydrous Silicates and Related Minerals: *NBS Report 1822*, p. 4-8.
- Van Valkenburg, A., C. R. Robbins and G. M. Ugrinic, 1955, Fluorine Substitution in Hydrous Silicates and Related Minerals: *NBS Report 4486*, p. 11-18.
- Van Valkenburg, A., 1961, Synthesis of the Humites in  $Mg_2SiO_4.Mg(F,OH)_2$ : *Jour. Res. A. Physics and Chemistry*, v. 65, p. 415-428.

DK 552.1 : 621.91.01 : 622.24.051

DEC A 681

## Prüfung der Bearbeitbarkeit von Gesteinen

Von W. Späth, Speyer a. Rhein

*(Beschreibung eines Prüfgerätes zur gleichzeitigen Messung von Schnittkraft und Arbeit eines Meißels beim „Zerspanen“ eines Probestücks; Aufstellung des Begriffes des „Gleichförmigkeitsgrades“; Meßergebnisse an verschiedenen Gesteinssorten; Beziehungen zwischen verschiedenen Kenngrößen.)*

*(Description of a testing machine for simultaneous measuring of cutting tool load and operation of a chisel during „machining“ of a sample piece; concept of „degree of uniformity“; data resulting from various types of rock; correlations between the various characteristic data.)*

*(Description d'un appareillage d'essai pour la mesure simultanée de la capacité de coupe et du travail d'un burin pendant „l'enlèvement de copeaux d'une éprouvette“; résultats de mesures effectuées sur différents types de roches; relations entre différentes valeurs caractéristiques.)*

Zur rationellen Durchführung von Bohrarbeiten im Gestein wurden zahlreiche systematische Untersuchungen über die Bohrbarkeit der verschiedenen Gesteinssorten durchgeführt. Ausführliche Modellversuche des Drehbohrens, Schlagbohrens, Drehschlagbohrens und Rollenmeißelbohrens werden von H. Wahl, G. Kantenwein und W. Schäfer (1) beschrieben; auch findet sich hier eine Zusammenstellung zahlreicher Literaturangaben. Gelegentlich des Salzburger Kolloquiums über Felsmechanik beschäftigte sich Prof. Fettweis mit dem Zusammenhang zwischen Bohrbarkeit und Gesteinsfestigkeit; F. Locker stellte eine Klassifikation der Gesteine nach dem Hartmetallverbrauch an den Untertagevortriebsmaschinen auf. Französische Modellversuche in sehr großem Maßstab mit Diamantbohrern beschrieb kürzlich J. Raynal (2).

Neuerdings gewinnt die Bearbeitung von Gesteinen durch „Zerspanen“ besondere Bedeutung. In mehreren Berichten der Conference on Non-Metallic Brittle Materials (3) werden solche Versuche an Kohle beschrieben, wobei ein Meißel oder eine Serie von Meißeln durch die Probestücke „pflügen“.

In dieser Zeitschrift (4) wurde früher über ein neuartiges Schlagwerk berichtet, das zunächst zur Untersuchung der Festigkeit von Werkstoffen entwickelt wurde. Außer der üblichen Schlagarbeit wird hierbei gleichzeitig die beim Schlag auftretende Höchstkraft gemessen. Versuchsergebnisse an verschiedenen Werkstoffen wurden zusammenfassend in dem Buch (5) beschrieben; inzwischen ist auch eine englische Übersetzung dieses Buches erschienen (6).

Dieses Schlagwerk wurde nachträglich zur Untersuchung der Zerspanungseigenschaften von Gesteinen weiter entwickelt. Über diese Arbeiten und die hierbei gewonnenen Ergebnisse sei im folgenden berichtet.

### 1. Das Prüfgerät

Eine wichtige Voraussetzung für die laufende und restlose Ausnutzung eines Prüfverfahrens für Gesteine ist die schnelle und einfache Gewinnung von

passenden Probestücken aus dem anstehenden Gebirge. Die Probestücke werden für das zu beschreibende Prüfverfahren durch einen Kernbohrer gewonnen. Die anfallenden zylindrischen Kerne mit einem Durchmesser von üblicherweise 40 mm werden anschließend in einzelne Stücke von 20 mm Länge zerlegt.

Erinnert sei kurz an den Aufbau des Gerätes. Auf einer schweren Grundplatte sind zwei Ständer befestigt, die in zwei Lagern die Welle eines Trägheitsrades mit passendem Exzentergewicht aufnehmen.

Auf der Grundplatte ist der Meßbock befestigt, der nunmehr mit einer besonderen Spannhülse ausgestattet ist. In dieser Spannhülse wird das Probestück eingespannt.

Eine Messung geht folgendermaßen vor sich. In der Anfangsstellung besitzt das Trägheitsrad mit dem Exzentergewicht einen bestimmten Arbeitsvorrat. Nach Ziehen einer Arretiervorrichtung beginnt das Rad sich zu drehen, wobei die aufgespeicherte Energie sich in Bewegungsenergie umsetzt.

In der tiefsten Stellung trifft ein am Trägheitsrad befestigter Meißel auf das Probestück auf und gräbt anschließend längs einer Mantellinie eine Furche ein. Hierzu wird eine bestimmte Arbeit verbraucht. Je nach der Größe dieser Arbeit dreht sich das Trägheitsrad nach dem Ziehen der Furche weiter. Ein hierbei mitgenommener Schleppzeiger gibt in bekannter Weise diese verbrauchte Arbeit in Prozent der im Rad insgesamt aufgespeicherten Arbeit an.

Das Probestück stellt ferner dem Ziehen der Furche eine gewisse Widerstandskraft entgegen. Hierdurch wird die Meßfeder des Meßbocks ein wenig ausgelenkt. Infolge der sehr hohen Federkonstanten sind diese Auslenkungen sehr klein; sie bewegen sich in der Größenordnung von wenigen Zehntel Millimeter. Das aus der Federkonstanten der Meßfeder und der trägen Masse des Probestücks mit Einspannung bestehende Schwingungssystem ist entsprechend sehr hoch abgestimmt, so daß dieses schnellen Kraftänderungen beim Ziehen der Furche trägheitslos folgen kann.

Die Auslenkung der Meßfeder verschiebt einen leichten Stößel. Diese Verschiebung ist ein Maß für die beim Ziehen der Furche entstandene Höchstkraft. Zum Messen dieser Verschiebung dient eine Meßuhr, deren Ausschlag nach entsprechender Eichung der Meßfeder die Höchstkraft ergibt.

Eine solche Messung dauert nur wenige Sekunden und liefert sofort die zum Ziehen der Furche benötigte Arbeit in cmkp und außerdem die zu überwindende Höchstkraft in kp. Nach der ersten Messung wird das Probestück in der Spannhülse gelockert und um einen bestimmten Winkel um die Längsachse gedreht. Nach erneuter Fixierung erfolgt die nächste Messung. Auf diese Weise können rasch hintereinander am gleichen Probestück eine Anzahl von Einzelmessungen, in der Regel acht bei den zu beschreibenden Versuchen, durchgeführt werden.

Erwähnt sei noch, daß zusätzlich für das Trägheitsrad eine Rücklaufsperrung in Form eines Freilaufes angebracht wurde. Hierdurch wird verhindert, daß der Meißel nach dem Ziehen der Furche rückwärts durch die Furche schwingt.

## 2. Theoretische Überlegungen

Durch die gleichzeitige Bestimmung sowohl der Arbeit zum Ziehen einer Furche als auch der hierbei zu überwindenden Höchstkraft ergeben sich zusätzliche Einblicke in die elementaren Trennprozesse, worauf zunächst eingegangen sei.

Ist  $P_{\max}$  die gemessene Höchstkraft und wird angenommen, daß diese Höchstkraft längs der ganzen Furchenlänge  $L$  konstant wirksam ist, so ist die hierbei aufzubringende Arbeit  $A$  theoretisch zu berechnen gemäß:

$$A = P_{\max} \cdot L$$

Geht man umgekehrt von der am Schleppzeiger abgelesenen Arbeit  $A$  aus, so müßte unter den gleichen Annahmen hieraus die auftretende Höchstkraft gemäß:

$$P_{\max} = A/L$$

sich ergeben.

Durch die Messung nur einer der beiden Größen müßte also nachträglich jeweils die andere Größe in einfacher Weise zu berechnen sein. Durch die gleichzeitige Messung beider Größen eröffnet sich demnach eine nachträgliche Kontrolle, inwieweit bei praktischen Versuchen die Annahme einer gleichbleibenden Schnittkraft längs der ganzen Furchenlänge zutrifft.

Von vornherein kann aber nicht erwartet werden, daß diese Annahme zutrifft. Bekanntlich treten selbst beim Zerspanen von plastischen Metallen mannigfaltige Schwankungen der Schnittkraft auf. In noch viel stärkerem Maß sind solche Schwankungen beim Zerspanen von spröden Stoffen, also insbesondere von Gesteinen, zu erwarten. Die hierdurch bedingten Verhältnisse sind schematisch an Hand von Abb. 1 diskutiert.

Im Falle der Abb. 1a sei zunächst angenommen, daß beim Auftreffen des Meißels auf das Probestück

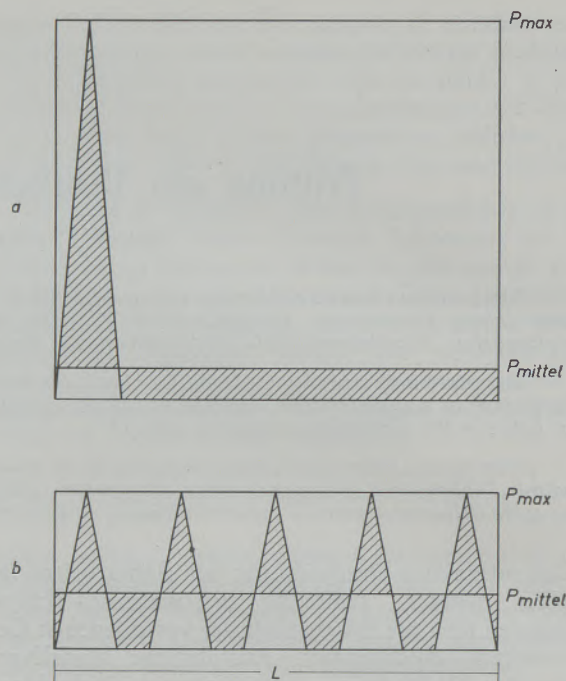


Abb. 1

Schematische Darstellung der beim Zerspanen entstehenden Kraftschwankungen in verschiedenen harten Gesteinsarten

die Kraft sehr steil hochsteigt, daß aber anschließend unter der schließlich erreichten Höchstkraft das Probestück zerspringt. Hierdurch fällt die Kraft plötzlich auf Null und bleibt längs der ganzen „Furchenlänge“ Null.

Im Fall Abb. 1b sei angenommen, daß durch den Meißel beim erstmaligen Auftreffen nur eine kleine Zone längs der Furche abgesprengt wird. Auch in diesem Fall sinkt die Kraft steil herab, worauf der Meißel ein Intervall der Furchenlänge praktisch ohne merklichen Widerstand durchweilt. Bald trifft der Meißel aber wieder auf eine feste Zone, wodurch die Kraft erneut hochschnellt, bis ein weiteres Stück abgesprengt wird. Längs der Furche ist somit eine periodische Folge von hohen Kraftspitzen und dazwischen liegenden tiefen Tälern zu erwarten. Dazu treten selbstverständlich noch Schwankungen der Kraft infolge von Inhomogenitäten des Gefügebau im Probestück.

Aus dem gegenseitigen Vergleich der tatsächlich gemessenen Werte von Arbeit bzw. Höchstkraft ist demnach ein weiterer Kennwert zur Charakterisierung eines Gesteins abzuleiten, der „Gleichförmigkeitsgrad“ genannt sei. Dieser Kennwert ist nachträglich sehr einfach zu berechnen.

Die am Schleppzeiger abgelesene Arbeit entspricht unmittelbar dem Integral des durch die Funktion  $f(p)$  gegebenen Kraftverlaufs entlang der Furchenlänge  $L$ , also:

$$A_{\text{gemessen}} = \int_{L=0}^{L=h} f(p) dL$$

Dieses Integral kann durch den Flächeninhalt eines Rechtecks dargestellt werden, das auf der Furchenlänge  $L$  aufsteht, dessen Höhe aber wesentlich kleiner als die gemessene Höchstkraft ist und einem durchschnittlichen Wert  $P_{\text{mittel}}$  entspricht.

Wäre andererseits die gemessene Höchstkraft  $P_{\text{max}}$  längs der ganzen Furche wirksam, so wäre die hierzu erforderliche Arbeit durch den Flächeninhalt eines Rechtecks zu versinnbildlichen, das ebenfalls auf der Furchenlänge aufsteht, dessen Höhe aber durch  $P_{\text{max}}$  gegeben ist. Der Inhalt dieses Rechtecks ist nachträglich aus der gemessenen Höchstkraft und der bekannten Furchenlänge sofort zu berechnen.

Das gegenseitige Verhältnis der Flächeninhalte dieser beiden Rechtecke liefert unmittelbar den oben genannten Gleichförmigkeitsgrad  $c$ . Es ist also anzusetzen:

$$c = \frac{A_{\text{gemessen}}}{A_{\text{theoretisch}}}$$

Dies läßt sich auch schreiben:

$$c = \frac{P_{\text{mittel}} \cdot L}{P_{\text{max}} \cdot L}$$

Da sich die Furchenlänge  $L$  heraushebt, so gibt der Gleichförmigkeitsgrad  $c$  auch das Verhältnis von mittlerer Kraft zur Höchstkraft an. Der Kehrwert  $1/c$  zeigt, wieviel mal höher die Höchstkraft gegenüber der gleichmäßig über die ganze Furchenlänge verteilten Kraft ist.

In Abb. 1a ist der Gleichförmigkeitsgrad sehr klein; entsprechend ist die Höchstkraft wesentlich größer als die mittlere Kraft. Mit steigender Anzahl der Kraftspitzen wird gemäß Abb. 1b der Gleichförmigkeitsgrad größer; er erreicht schließlich den oberen Grenzwert von  $c = 1$ , wenn die Schwankungen der Kraft um den Mittelwert vernachlässigbar klein sind, wenn also praktisch die Widerstandskraft längs der ganzen Furche konstant bleibt. Dieser Grenzfall wäre etwa beim Durchschwingen des Meißels durch eine zähe Flüssigkeit zu erwarten.

Insgesamt stehen also durch das beschriebene Meßverfahren drei Kennwerte zum Beschreiben des Verhaltens eines Gesteins zur Verfügung. Unmittelbar gemessen werden die zum Ziehen der Furche aufzubringende Arbeit in cmkp und die hierbei auftretende Höchstkraft in kp. Durch Multiplikation der gemessenen Höchstkraft mit der Furchenlänge, also im vorliegenden Fall von 2 cm, wird die theoretisch aufzubringende Arbeit gewonnen, falls diese Höchstkraft gleichbleibend längs der ganzen Furche wirksam wäre. Der Quotient aus der tatsächlich gemessenen Arbeit und der theoretischen Arbeit liefert als dritten Kennwert den Gleichförmigkeitsgrad  $c$ .

### 3. Einige Versuchsergebnisse

Die Durchführung der Messungen sei für zwei verschiedene Steinsorten ausführlich dargestellt. In den beiden Tabellen 1 und 2 geben die Nummern in der ersten Spalte die an jedem Probestück nacheinander durchgeführten 8 Einzelmessungen an. Nach jeder

Messung wird hierzu das Probestück jeweils um  $45^\circ$  um die Längsachse gedreht, so daß, gleichmäßig über den Mantel verteilt, 8 Furchen entstehen.

Die zweite Spalte enthält die gemessenen Kräfte in kp; in der dritten Spalte sind die gemessenen Arbeitsbeträge in cmkp zusammengestellt. Hieraus werden in

Tabelle 1

Messung Nr.	Kraft kp	Arbeit cmkp	Gleichförmigkeitsgrad c
1	38	35	0,46
2	41	32,5	0,40
3	46	36,5	0,40
4	43	36,5	0,42
5	40	34	0,42
6	43	36,5	0,42
7	39	38	0,49
8	43	36,5	0,42
Mittel	42	36	0,43

Tabelle 2

Messung Nr.	Kraft kp	Arbeit cmkp	Gleichförmigkeitsgrad c
1	112	60	0,27
2	225	70	0,16
3	300	55	0,09
4	145	58	0,20
5	200	63	0,16
6	160	68	0,21
7	130	74	0,28
8	160	70	0,22
Mittel	179	65	0,20

der beschriebenen Weise die Gleichförmigkeitsgrade in der letzten Spalte berechnet. Aus den Einzelwerten für die 8 Furchen werden anschließend die arithmetischen Mittelwerte der verschiedenen Kennwerte errechnet, die zur Charakterisierung des jeweiligen Probestücks dienen.

Diese Ergebnisse sind in den Abb. 2 und 3 graphisch dargestellt. Zunächst werden hierzu 8 Strahlen eingezeichnet, deren Numerierung den Nummern in den Tabellen 1 und 2 entspricht. Der Mittelwert der Kraft wird durch den Radius des eingezeichneten Kreises versinnbildlicht, außerdem werden auf den 8 Strahlen die Einzelwerte der Kraft abgetragen. Die so gewonnenen Punkte sind durch eine ausgleichende Kurve miteinander verbunden.

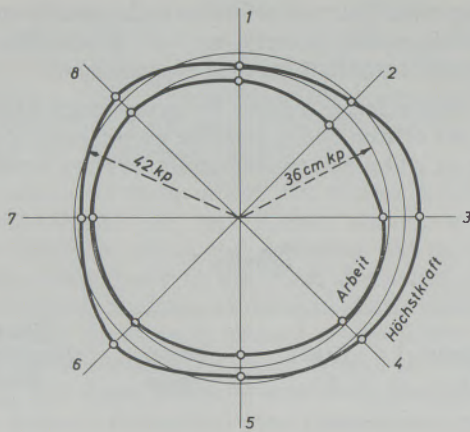


Abb. 2

Graphische Darstellung der acht Einzelmessungen an einem Probekörper nach Tabelle 1

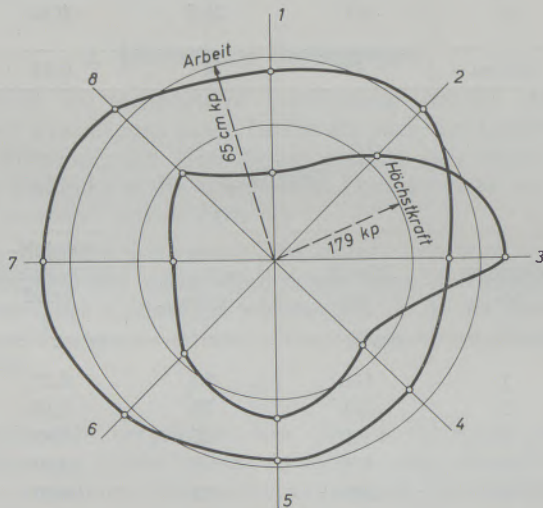


Abb. 3

Graphische Darstellung der acht Einzelmessungen an einem Probekörper nach Tabelle 2

In gleicher Weise wird ein zweiter Kreis gezogen, dessen Radius dem Mittelwert der Arbeit entspricht; auf den Strahlen werden die Einzelwerte der Arbeit abgetragen. Auch diese so gewonnenen Punkte werden durch eine Kurve verbunden.

Durch diese Darstellung wird ein anschauliches Bild von den jeweiligen Eigenschaften gewonnen. Bemerkte sei hierzu, daß wegen der sehr verschiedenen großen Kennwerte für die beiden Sorten verschiedene große Maßstäbe sowohl für die Kraft als auch die Arbeit gewählt wurden.

Man erkennt, daß bei der weichen Sorte nach Tabelle 1 die Schwankungen sowohl der Kraft als auch der Arbeit in mäßigen Grenzen bleiben. Dagegen treten bei der harten Sorte nach Tabelle 2 recht erhebliche Schwankungen der Kraft auf, offensichtlich bedingt durch Inhomogenitäten des Gefüges. Die Schwankungen der Arbeit bleiben jedoch auch hier in verhältnismäßig engen Grenzen.

Der Gleichförmigkeitsgrad der weichen Sorte mit einem durchschnittlichen Wert von 0,43 ist doppelt so groß wie derjenige der harten Sorte mit nur 0,2. Dies bedeutet, daß bei der weicheren Sorte die Schwankungen der Schnittkraft wesentlich geringer als bei der harten Sorte sind. Bei der weichen Sorte erheben sich die Kraftspitzen nur auf etwa das Doppelte des durchschnittlichen Werts; bei der harten Sorte dagegen betragen die Kraftspitzen das 5-fache des durchschnittlichen Wertes.

In dieser Weise wurden von den zur Verfügung stehenden Steinsorten jeweils 4 Probestücke durchgemessen. Die Mittelwerte der 8 Einzelmessungen an jedem Probestück wurden anschließend erneut gemittelt, so daß zur Kennzeichnung einer bestimmten Steinsorte der Mittelwert aus  $8 \times 4 = 32$  Einzelmessungen dient.

Das Endergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 4 zusammenfassend dargestellt. Für die durch A bis G benannten Steinsorten stellt jeweils die Höhe der ersten Säule den Mittelwert der Kraft dar. Die Höhe der mittleren Säule kennzeichnet den Mittelwert der Arbeit. Die Höhe der letzten Säule entspricht dem zugehörigen Gleichförmigkeitsgrad.

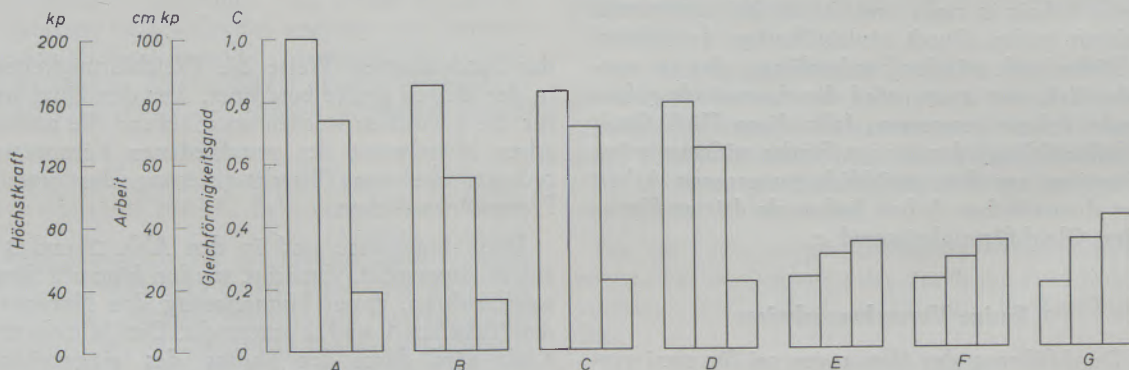


Abb. 4

Mittelwerte von Widerstandskraft, Arbeit und Gleichförmigkeitsgrad für verschiedene Gesteinsorten

Die Skaleneinteilungen für die verschiedenen Größen sind am linken Rand aufgetragen. Insgesamt gewinnt man demnach aus dieser Darstellung ein einprägsames Bild von dem sehr unterschiedlichen Verhalten der untersuchten Steinsorten.

#### 4. Beziehungen zwischen verschiedenen Kennwerten

Die bisher durchgeführten Versuchsreihen können selbstverständlich nur einen ersten Überblick liefern. Trotzdem sei die Frage untersucht, ob sich aus diesen Ergebnissen gewisse gegenseitige Beziehungen zwischen den einzelnen Kennwerten ableiten lassen.

Von theoretischem und praktischem Interesse ist die Frage, ob für die untersuchten Gesteinsorten ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den bei der schabenden Bearbeitung auftretenden Höchstkräften und der jeweils hierzu verbrauchten Arbeit besteht.

Zur Klärung dieser Frage ist in Abb. 5 auf der Abszissenachse die für die verschiedenen Gesteinsorten ermittelte Höchstkraft aufgetragen. Als Ordinaten dienen die zugehörigen Arbeitsbeträge. Beide Koordinaten stellen jeweils die aus acht Einzelmessungen an jedem Probestück errechneten arithmetischen Mittelwerte dar.

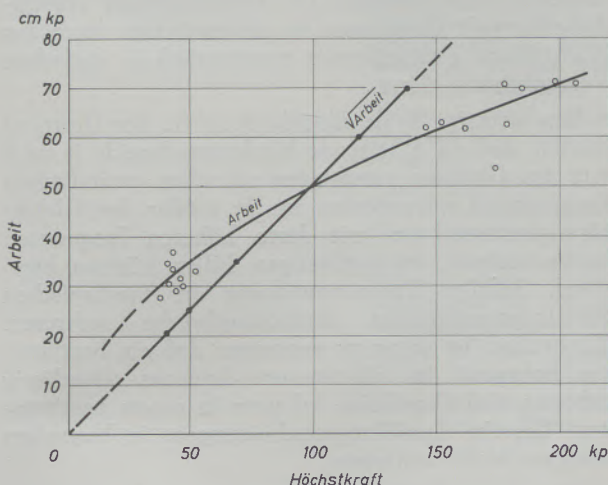


Abb. 5

Zusammenhang zwischen Höchstkraft und Arbeit für die untersuchten Gesteinsorten. Transformation dieser Kurve in eine gerade Linie durch Auftragung der Quadratwurzeln der Höchstkraft

Man erkennt aus dieser Darstellung sofort, daß durch die bisherigen Messungen nur zwei Bereiche mit verhältnismäßig niedrigen und hohen Höchstkräften belegt sind. Immerhin ist die Streuung der Meßpunkte verhältnismäßig klein, so daß die eingezeichnete Ausgleichskurve wenigstens ungefähr den Sachverhalt wiedergeben dürfte.

Aus dem Verlauf dieser Kurve folgt, daß die zum Bearbeiten eines Gesteins aufzubringende Arbeit keineswegs mit der am Meißel auftretenden Höchstkraft verhältnismäßig zunimmt, da sich der Anstieg

der Kurve immer mehr abflacht. Eine überschlägige Betrachtung zeigt, daß die Gesteinsgruppe mit Höchstkräften zwischen 40 und 50 kp einen durchschnittlichen Arbeitsbetrag von etwa 30 cmkp benötigt; dagegen weist die harte Gesteinsgruppe mit Höchstkräften zwischen 150 und 200 kp Arbeitsbeträge von 60 bis 70 cmkp auf. Einer Steigerung der Höchstkraft auf rund das Vierfache entspricht demnach eine Zunahme der Arbeit nur etwa auf das Doppelte. Die Arbeit scheint also nur mit der Quadratwurzel aus der Höchstkraft zuzunehmen.

Entsprechend wurde in Abb. 5 die Quadratwurzel aus den Höchstkräften gezogen, wobei die zugehörigen Arbeitsbeträge nach wie vor linear aufgetragen bleiben. Durch diese Transformation wird recht angenähert eine gerade Linie gewonnen. Für die untersuchten Gesteinsorten und die hierbei benutzten Zerspanungsbedingungen folgt demnach die Faustregel, daß mit zunehmender Höchstkraft am Meißel die von diesem zu leistende Arbeit nur mit der Quadratwurzel dieser Kraft zunimmt.

Diese Beziehung ist letztlich eine Auswirkung des verschieden großen Gleichförmigkeitsgrades der verschiedenen Gesteinsorten, wie sich ohne weiteres aus Abb. 6 ergibt. Hier ist der Zusammenhang zwi-

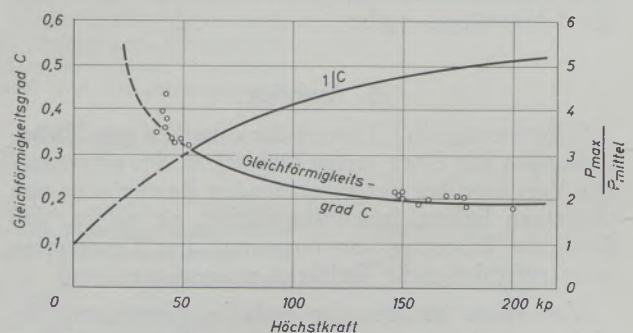


Abb. 6

Verlauf des Gleichförmigkeitsgrades  $c$  in Abhängigkeit der Höchstkraft. Die mit  $1/c$  bezeichnete Kurve gibt das Verhältnis der Höchstkraft zur mittleren Kraft in Abhängigkeit der Höchstkraft an

schen der Höchstkraft und diesem Gleichförmigkeitsgrad aufgetragen. Auch hier ist mit einer gewissen Berechtigung durch die streuenden Einzelpunkte eine ausgleichende Kurve gelegt. Man erkennt sofort, daß mit steigender Höchstkraft der Gleichförmigkeitsgrad zunächst steil abfällt, dann aber verhältnismäßig flach ausläuft. Insbesondere dieser flache Auslauf ist durch nur wenig streuende Meßpunkte belegt. Nach kleineren Höchstkräften wird gestrichelt gezeichnet, die Kurve extrapoliert. Theoretisch mündet diese Kurve in den Grenzwert 1 ein, also für den Fall, daß die Schnittkraft längs der ganzen Furche konstant bleibt.

In Abb. 6 ist ferner der reziproke Wert  $1/c$  des Gleichförmigkeitsgrades eingetragen. Diese Kurve beginnt theoretisch ebenfalls mit 1; sie steigt dann mit wachsenden Höchstkräften zunächst steil an, worauf ihr weiterer Verlauf sich wesentlich abflacht. Im Be-



reich der untersuchten Gesteinssorten tritt demnach ungefähr das Dreifache der Kraftspitzen im Vergleich zur durchschnittlichen Kraft für die weicheren Sorten auf; für die harten Sorten steigt dieses Verhältnis auf das Fünffache an.

Aus diesen verhältnismäßig wenigen Versuchen kann demnach der Vorgang bei der schabenden Bearbeitung von Gesteinen etwa folgendermaßen beschrieben werden. Je härter das Gestein ist, desto höher steigen die Schnittkräfte am Meißel an. Nach Überschreiten der Bruchlast werden aber im harten Gestein längere Elementarzonen abgesprengt, längs denen die Schnittkraft steil abfällt. Bezogen auf eine gegebene Schnittlänge treten daher zwar hohe, aber verhältnismäßig wenige Höchstwerte der Schnittkraft auf. Der Anteil der Wegintervalle, bei deren Durchlaufen der Meißel praktisch widerstandslos fortschreitet und daher keine Arbeit leistet, ist groß. Im Grenzfall eines Zerspringens des Probestücks tritt theoretisch nur eine einzige Kraftspitze auf.

Je weicher das Gestein ist, desto früher wird die Bruchlast erreicht, desto kleiner bleibt aber auch die abgesprengte Elementarzone. Die Frequenz der Lastspiele steigt entsprechend an. Im Grenzfall eines ideal zähen Mediums bleibt die Widerstandskraft konstant, so daß Höchstkraft und mittlere Kraft übereinstimmen und die Arbeit sich als Produkt der Kraft und der Schnittlänge ergibt.

### 5. Ausblick

Selbstverständlich können diese vorläufigen Untersuchungen nur einen ersten Einblick in die verwickelten Vorgänge bei der zerspanenden Bearbeitung von Gesteinen liefern. Immerhin dürften sie zeigen, daß durch die Erfassung von insgesamt drei Kennwerten recht aufschlußreiche Einblicke zu gewinnen sind.

Vor allem ist die sehr einfache Gewinnung der kleinen Probekörper aus dem anstehenden Gebirge hervorzuheben und auch die schnelle und einfache Durchführung zahlreicher Einzelmessungen. Dieser geringe versuchstechnische Aufwand läßt die Klärung zahlreicher Einzelfragen durch systematische Versuchsreihen erhoffen. Einige dieser Fragen seien kurz erwähnt.

Eine bedeutsame Rolle für die wirtschaftliche Durchführung von Bohrarbeiten spielt der Verschleiß der Werkzeuge. Die bisherigen Versuche ermöglichen einige Hinweise in dieser Hinsicht. Geht man von

der Annahme aus, daß für den Verschleiß der spanenden Fläche eines Werkzeugs (Kolkverschleiß) die Härte des Gesteins, also die gemessene Widerstandskraft, maßgebend ist, so ist zunächst aus diesem Grund eine rasche Zunahme des Kolkverschleißes mit zunehmender Widerstandskraft zu erwarten. Da aber andererseits mit wachsender Widerstandskraft, wie gezeigt wurde, der Gleichförmigkeitsgrad abnimmt, so steht der Meißel für eine gegebene Arbeitsstrecke tatsächlich nur längs eines abnehmenden Anteils dieser Strecke unter Arbeitsdruck. Infolge dieser Abnahme des „Verschleißweges“ nimmt der Verschleiß des Meißels ab. Schon aus der Zusammenwirkung dieser beiden entgegengesetzten Effekte sind in der Praxis schwer überschaubare und deutbare Erscheinungen zu erwarten. Theoretisch ist durchaus der Fall denkbar, daß der Verschleiß eines Meißels für eine bestimmte Gesteinssorte einen Höchstwert erreicht, daß aber sowohl für weichere als auch härtere Sorten der Verschleiß abnimmt.

Andere Gesetze sind hinsichtlich des Verschleißes der Freiflächen zu erwarten. Da bei weicheren Gesteinen die Freiflächen infolge des höheren Gleichförmigkeitsgrades länger schleifenden Einwirkungen ausgesetzt sind, ist es durchaus möglich, daß für diese Art des Verschleißes weichere Sorten anfälliger sind.

Eine besondere Bedeutung ist der Geometrie der Schneiden zuzuschreiben. Die zweckmäßigste Ausbildung für jede Gesteinsart ist offensichtlich durch das beschriebene Prüfverfahren systematisch in einfachen Versuchen zu klären.

Eine wichtige Rolle schließlich dürfte der Umstand spielen, daß die arbeitende Werkzeugschneide je nach Art des Gesteins verschieden schnellen periodischen Lastwechseln unterworfen ist. Je größer der Gleichförmigkeitsgrad ist, mit desto höheren Frequenzen ist zu rechnen. In ungünstigen Fällen können hierdurch infolge Resonanzwirkung in mechanischen Schwingungssystemen Ermüdungsbrüche auftreten. Theoretisch ist daher zu vermuten, daß ein bestimmtes Bohrgerät im allgemeinen durchaus zuverlässig arbeitet, daß aber beim Arbeiten in einem bestimmten Gestein Ermüdungserscheinungen in besonders starkem Maße auftreten.

Für wissenschaftliche Untersuchungen kann selbstverständlich — unter wesentlich höherem Aufwand — die Schnittkraft in ihrem zeitlichen Verlauf etwa durch Dehnungsmeßstreifen und elektronische Anzeige verfolgt werden.

### Zusammenfassung

Es wird die Weiterentwicklung eines Schlagwerks zur Untersuchung der Bearbeitbarkeit von Gesteinen beschrieben. Die beim Eingraben einer Furche längs der Mantellinie eines kleinen zylindrischen Probekörpers an einem Meißel entstehenden Höchstkräfte und die hierbei verbrauchte Arbeit werden gemessen. Die erforderlichen Probekörper werden aus dem anstehenden Gestein in einfacher Weise durch einen Kernbohrer gewonnen; der Kern wird anschließend in kleine Abschnitte zerteilt. Aus den Meßwerten

wird durch einfache Rechnung der Gleichförmigkeitsgrad des Trennprozesses gewonnen. An jedem Probestück lassen sich rasch nacheinander eine größere Anzahl von Einzelmessungen durchführen. In Tabellen und graphischen Darstellungen werden die erzielten Ergebnisse zusammengestellt; auch werden verschiedene gegenseitige Beziehungen der Kennwerte erörtert. Auf weitere sich eröffnende Möglichkeiten zur Klärung der verwickelten Erscheinungen beim praktischen Bohren wird hingewiesen.

### Summary

The development of an impact testing machine for investigating the workability of rocks is described. Maximum forces developed and energy consumed during cutting a groove along the convex surface line of a small cylindrical sample with a chisel are measured. The necessary samples are obtained from the rock in place with a core bit in a simple manner; the core is then divided in small sections. Out of the

data it is possible to obtain the degree of uniformity of the separating process by means of a simple calculation. With every sample piece it is possible to conduct a great number of single measurements within a short time. The results are given in tables and graphs; various correlations of the data are discussed. Certain possibilities for clearing up the complicated mechanism of practical drilling are mentioned.

### Résumé

On décrit le développement d'un mouton pour l'étude de l'aptitude à l'ouvrabilité de roches. On mesure à cet effet les forces maximales engendrées dans un burin lors de la formation d'une rainure le long d'une ligne sur la surface latérale d'une petite éprouvette cylindrique, de même que le travail ainsi utilisé. Les éprouvettes de la roche étudiée sont obtenues simplement au moyen d'un dispositif de carottage; la carotte est ensuite divisée en petits tronçons. D'après les valeurs obtenues on détermine

par simple calcul le degré d'uniformité du processus de séparation.

On peut effectuer rapidement sur une seule éprouvette un grand nombre de mesures unitaires consécutives. Les résultats obtenus sont récapitulés dans des tableaux et des diagrammes; on discute également les différentes relations entre les valeurs caractéristiques. On donne des indications sur d'autres possibilités qui s'offrent pour expliquer les phénomènes complexes du forage réalisé dans la pratique.

### Literaturverzeichnis

1. Wahl, H., G. Kantenwein u. W. Schäfer, Gesteinsbohr-Modellversuche zur Frage des Drehbohrens, Schlagbohrens, Drehschlagbohrens und Rollenmeißelbohrens. Forschungsbericht Nr. 511 des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen.
2. Raynal, J., French Research centre studies oil drilling with diamond bits. *Industrial Diamond Review* 25 (1965), S. 430/35.
3. Proceedings of the 1958 London Conference: Mechanical Properties of non-metallic brittle Materials. Editor: W. H. Walton. Butterworths Scientific Publications London 1958.
4. Späth, W., Der Schlagversuch in der Materialprüfung. *Radex-Rundschau* (1956), S. 39/45. Erfahrungen und Anregungen zum Schlagversuch. *Radex-Rundschau* (1956), S. 327/33.
5. Späth, W., Der Schlagversuch in der Werkstoffprüfung. A. W. Gentner Verlag Stuttgart 1957.
6. Späth, W., Impact Testing of Materials. Adapted by M. E. Rosner. Thames and Hudson London 1961.

DK 669.14.018.23 : 621.9.011 : 539.538

## Ein Beitrag zur Bearbeitbarkeit von Automatenstählen mittels radioaktiver Werkzeuge

Von F. Vodopivec, L. Senčar, J. Hodnik, Ljubljana

*(Einleitung; Versuchsdurchführung; Verhältnis zwischen Zerspanungsgeschwindigkeit und spezifischen Verschleiß; Vergleich des Verschleißes bei verschiedenen Automatenstählen.)*

*(Introduction; experimental procedure; ratio of machining speed and specific wear; comparison of the wear of various types of cutting steel.)*

*(Introduction; conduite des essais; relation entre la vitesse d'enlèvement de copeaux et l'usure spécifique de l'outil; comparaison de cette usure dans le cas de différents aciers de décolletage.)*

### 1. Einleitung

Das Ermitteln des Werkzeugverschleißes ist vom Werkstattstandpunkt aus gewiß das beste Kriterium zur Wertung der Zerspanbarkeit. Daher ist diese Methode auch am meisten verbreitet, obwohl sie nicht eine vollkommen reale Anschauung von der Zerspanbarkeit als spezifische Eigenschaft der Metalle bietet. Die klassischen Methoden, nach denen der Werkzeugverschleiß beim Zerspanen bestimmt wird, haben einige Nachteile: So z. B. benötigt man zur Durchführung der Versuche eine ziemlich große Menge Stahl; die Zerspanungsgeschwindigkeit muß für gewöhnlich ziemlich hoch gewählt werden, sonst dauert der Versuch zu lange; dicke Probestäbe sind erforderlich, um Vibrationen während des Drehens zu vermeiden.

Vor ungefähr 15 Jahren kam man auf die Idee, den Werkzeugverschleiß mittels radioaktiver Isotope zu bestimmen. Diesen kann man nämlich ohne besondere Schwierigkeiten qualitativ verfolgen und quantitativ bestimmen, auch dann, wenn sie in millionenfach geringeren Mengen anwesend sind als bei anderen Arten der Identifizierung. Die Versuche sind von kurzer Dauer, die Zerspanungsgeschwindigkeit liegt gewöhnlich im Rahmen der Möglichkeit einer Durchführung unter Werkstattbedingungen. Daher haben die Resultate einen zuverlässigen praktischen Wert, was bei klassischen, kurzdauernden Arbeitsvorgängen bloß durch nicht immer ganz exaktem Extrapolieren zu erreichen war. Andererseits hat die Anwendung radioaktiver Werkzeuge seine Nachteile: es ist z. B. ein Gerät zur Messung der radioaktiven Strahlung notwendig; bei der Arbeit müssen aber auch Maßnahmen zum Schutz vor der radioaktiven Strahlung getroffen werden.

Wenn man alle Vor- und Nachteile in Betracht zieht, so ist die Bestimmung des Verschleißes beim Zerspanen mittels aktivem Werkzeug immer noch mindestens 50 % billiger, als die Bestimmung des Verschleißes nach klassischen Methoden (2), (3), (4). Falls der Umfang der Versuche sehr groß wird, ist vor allem die Zeitersparnis bedeutend.

### 2. Versuchsdurchführung

- 1) Der Literatur (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10) können die allgemeinen Bedingungen sowie die Schutzmaßnahmen, welche zur Bestimmung des Verschleißes radioaktiver Werkzeuge beim Drehen erforderlich sind, entnommen werden. Man kann aus verschiedenen Werkstoffen angefertigtes Werkzeug verwenden: z. B. aus Werkzeugstahl und Hartmetall. Diese Werkstoffe müssen ein oder mehrere der folgenden Elemente enthalten: Chrom, Wolfram, Tantal, Kobalt, Mangan und Molybdän. Diese Elemente werden bei der Bestrahlung mit Neutronen im Nuklearreaktor radioaktiv als Beta- bzw. Gammastrahlen oder beides. Das Werkzeug muß derart bestrahlt werden, daß seine spezifische Aktivität 1–10 mC/g beträgt. Die Bestrahlungsbedingungen sind von der Zusammensetzung des Werkzeuges abhängig. Je größer die Fähigkeit der legierten Elemente zur Absorption der Neutronen ist, eine desto kürzere Bestrahlung ist notwendig.
- 2) Eisen z. B. besitzt nur eine geringe Absorptionsfähigkeit und erfordert demzufolge eine länger dauernde Bestrahlung. Es ist notwendig, alle Späne zu sammeln, um eine Kontamination der Drehbank zu vermeiden. Besonders aber muß auf die winzigen Späne geachtet werden, die vorwiegend die Radioaktivität davontragen.
- 3) Das radioaktive Werkzeug soll klein gewählt werden, damit dessen spezifische Aktivität bei geringer gemeinsamer Aktivität um so größer ist. Bei den Versuchen (12) wurde ein Werkzeug in Form von Plättchen 12x12x3,5 mm und einem Gewicht von ungefähr 4 g verwendet. Diese Plättchen waren in einem Stahlschaft eingespannt, wie in Abb. 1 zu sehen ist. Sie wurden in unaktivem Zustand geschliffen, und zwar nach den Vorschriften des Stahl-Eisen-Prüfblattes 1162-52 (11).
- 4) Am Anfang des Drehens mit frisch geschliffenem Werkzeug ist der Verschleiß abnormal groß (1), (4), (5). Das kann durch ein besonderes Schleifen des Werkzeuges oder dessen vorhergehende Benützung vermieden werden. Der Einfachheit hal-

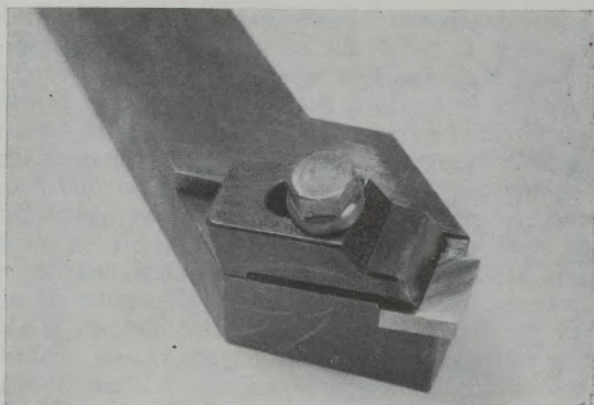


Abb. 1

Stahlschaft mit Plättchen (Werkzeug)

ber wurde die zweite Lösung gewählt und Automatenstahl mit frisch geschliffenen Plättchen ungefähr 20 Minuten zerspannt.

Das Werkzeug war aus Schnelldrehstahl mit 0,8 % C, 17,5 % W und 12 % Cr, Härte 66 HRC, hergestellt. Die spezifische Aktivität betrug 0,5–1 mC/g, die gemeinsame Aktivität der Plättchen aber 2 bis 4 mC. Bei sehr sorgfältiger Arbeit gelang es, den Verschleiß mittels eines Werkzeuges zu bestimmen, dessen spezifische Aktivität 0,2 mC/g nicht überstieg. Die verhältnismäßig geringe gemeinsame Aktivität ermöglichte die Arbeit überhaupt erst, gleichzeitig aber genügte sie für die nötige Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate. Während des Drehens wurde das Werkzeug nicht gekühlt. Dadurch war das Sammeln der Späne erleichtert und die Kontamination der Drehbank durch das Wegtragen der feinsten Späne (Staub) mit dem Kühlmedium verhütet. Die Späne werden in einer besonders verschlossenen Schachtel aus verzinktem Blech, wie es die Abb. 2 zeigt, gesammelt. An der unteren Seite hatte die Schachtel eine Lade, in die während des Drehens die Späne fielen.

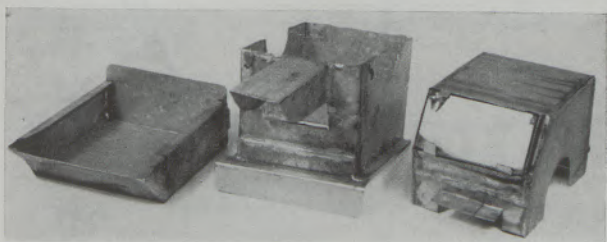


Abb. 2

Schachtel für das Sammeln der Späne (zerlegt)

An der oberen Seite war ein zugedecktes Fensterchen aus 10 mm dickem Bleiglas, durch das der Dreher den Messeransatz und den Verlauf des Drehens beobachten konnte. Die Schachtel war am Werkzeugschaft angebracht (Abb. 3).

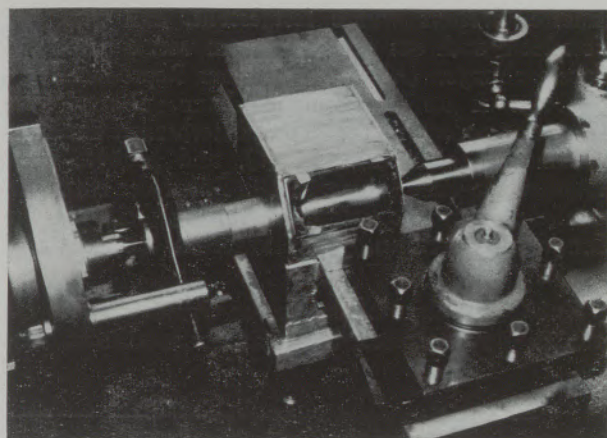


Abb. 3

Ansicht der Schachtel für das Sammeln der Späne während des Drehens

Bei der Auswahl der Spangeometrie mußte auf die vorherige Arbeit betreffend die Zerspanbarkeit von Automatenstählen zurückgegriffen werden (13). In diesen Bedingungen war der Vorschub 0,12 mm/Umm. und die Spantiefe 1 mm am zweckmäßigsten. Die Zerspanungsgeschwindigkeit war zwischen 27 und 150 m/min. Deren Anwachsen in diesem Intervall war von der verfügbaren Drehzahl der Serieldrehbank (Drehbank TS 3, Erzeugnis der Prvomajska Zagreb) abhängig, auf welcher alle Versuche durchgeführt wurden.

Alle Versuche kamen in der mechanischen Werkstatt des metallurgischen Institutes in Ljubljana zur Durchführung, ohne merkbare Störung oder Unterbrechung der normalen Werkstattarbeit. Der gesamte Versuchsablauf wurde vorerst mit dem inaktiven Werkzeug eingeübt. Die Filmkontrolle zeigte, daß die größte empfangene Dose während einer Versuchsserie 100 mR nicht überschritten wurde. Nach jeder Arbeit wurde sorgfältig geprüft, daß keine Kontamination auf der Drehbank und der Arbeitsstelle eingetreten ist.

Die Aktivität der Späne wurde mittels eines well-type gamma Szintillationszählgerätes in einer Küvette mit 4 g Späne gemessen. Dieses erwies sich als bedeutend wirkungsvoller als das G. M. Zählgerät. Von den Plättchen wurde ein Teilchen von ungefähr 1 mg Gewicht abgeschlagen und dessen Aktivität (Zahl der Impulse/Min.) unter denselben Bedingungen wie die Aktivität der Späne gemessen. Durch Vergleich der Aktivität der einzelnen Spanproben und diesem Stückchen Messer (Etalon) erfolgte dann die Bestimmung des Verschleißes mengenmäßig (Gewichtsverlust des Werkzeuges bei verschiedenen Zerspanungsgeschwindigkeiten).

Alle Autoren, die sich mit der Bestimmung des Verschleißes beim Drehen mit Hilfe radioaktiven Werkzeuges befaßten, haben festgestellt, daß dieser proportional zur Verschleißdauer ist. Wir haben diese Beobachtung bei den gegebenen Zerspanungsbedingungen bestätigt gefunden, auch dann, wenn die Zerspanung von Automatenstahl eine oder mehrere Stunden bei einer Geschwindigkeit von 54,5 m/min

dauerte. Weiters wurde festgestellt, daß man den Verschleiß auch aus den Resultaten von 6 parallelen Untersuchungen (Abb. 4) mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 15\%$  bestimmen kann. Dieser Wert übersteigt bedeutend die Reproduzierbarkeit der klassischen Methoden (1), (3), (6), und genügt vollkommen für diese Versuche. Die Dauer der einzelnen parallelen Versuche betrug in Abhängigkeit von der Zerspanungsgeschwindigkeit zwischen 10 sec und 1 min.

Auf Grund der Neigungen der Geraden wurde für jede Zerspanungsgeschwindigkeit der spezifische Ver-

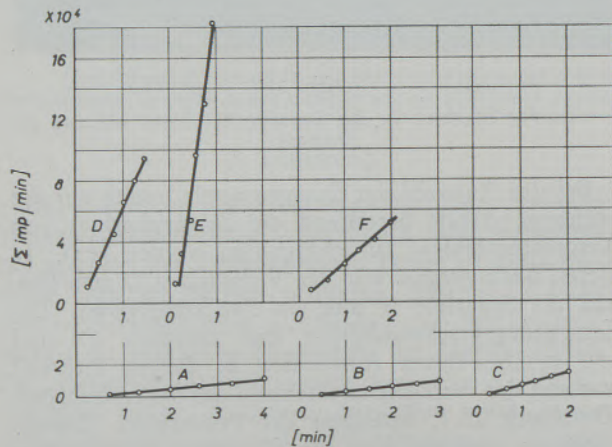


Abb. 4

Verschleißsteigerung in Abhängigkeit der Zerspanungsdauer für Stahl X

- Zerspanungsgeschwindigkeiten
- A - 27,5 m/min
- B - 38,5 m/min
- C - 54,5 m/min
- D - 78,5 m/min
- E - 110 m/min
- F - 54,5 m/min/beschädigtes Werkzeug

schleiß ausgerechnet. Bemerkenswert ist ein Vergleich der Serien C und F, die bei gleicher Zerspanungsgeschwindigkeit von 54,5 m/min vorgenommen worden sind. Der Unterschied liegt darin, daß Serie F nach dem Drehen von Serie E gemacht wurde, bei der der spez. Werkzeugverschleiß sehr groß war, was an der Kohlung der Werkzeugspanfläche sichtbar zum Ausdruck gekommen war. Der Verschleiß am beschädigten Werkzeug ist etwa dreimal größer als an einem nicht beschädigten Werkzeug, trotzdem wächst er linear mit der Zerspanungsdauer. Das weist darauf hin, daß man die Versuche mit dem gleichen Werkzeug fortsetzen kann, solange nicht daran makroskopische Verschleißspuren auftreten. Diese wurden aber bei der Geschwindigkeit von 54,5 m/min nicht bemerkt, auch dann nicht, wenn das Drehen 1 Stunde dauerte.

Die Versuche sind an einer Serie verschiedener Automatenstähle durchgeführt worden. In Tabelle 1 sind die Stahlsorten, deren Zusammensetzungen sowie die Dicken der Probestäbe angeführt.

### 3. Verhältnis zwischen Zerspanungsgeschwindigkeit und spezifischem Verschleiß

Für die Versuche wurden die Schmelzen X und Y herangezogen, deren Zusammensetzung aus Tabelle 1 hervorgeht. Bei den Stahlproben handelt es sich um warmgewalzte Stäbe von 39 mm Durchmesser. Abb. 5 und 6 zeigen das Verhältnis zwischen der Verschleißgröße in mg/min und mg/g und der Zerspanungsgeschwindigkeit beider Stähle X und Y.

Den ansteigenden Teil der Kurven kann man mit folgendem parabolischen Ausdruck darstellen:

$$O = K \cdot v^n$$

O - spez. Werkzeugverschleiß in mg/min oder mg/g  
v - Zerspanungsgeschwindigkeit m/min.

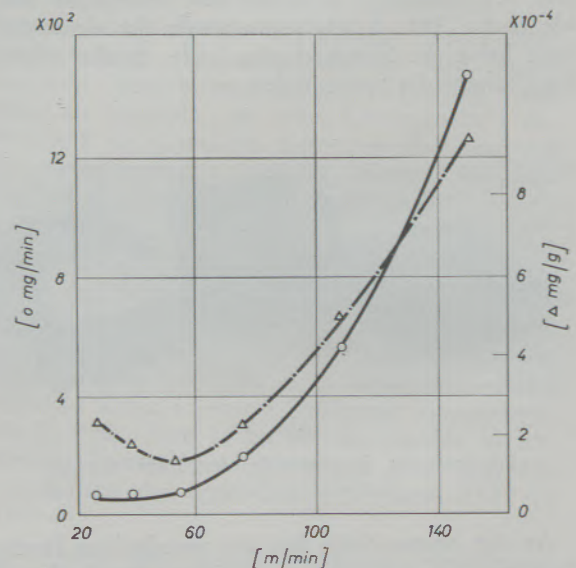
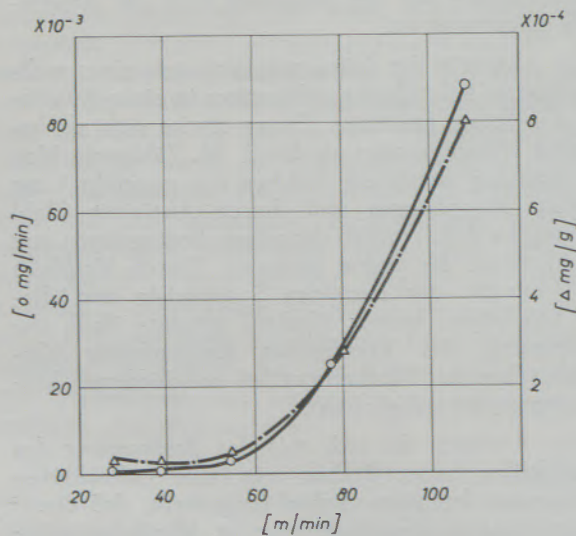


Abb. 5 und 6

Steigerung des spezifischen Werkzeugverschleißes in Abhängigkeit von der Zerspanungsgeschwindigkeit der Stähle X und Y

Tabelle 1  
Zusammensetzung der untersuchten Stähle Gehalt in %

Stahl	Dicke der Ingots oder Stäbe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Al <sub>t</sub>
A	50 × 50	0,14	0,22	0,96	0,008	0,227	0,09	0,24	0,06
B	„	0,18	0,35	1,30	0,052	0,23	unb.	unb.	0,082
C	„	0,19	0,26	1,20	0,05	0,23	0,03	0,12	0,055
D	„	0,15	0,34	0,80	0,025	0,20	0,03	0,18	0,084
G	90 × 90	0,19	0,28	1,35	0,043	0,246	0,05	0,12	0,054
H	„	0,18	0,29	1,20	0,033	0,225	0,05	0,10	0,029
K	„	0,16	0,27	1,00	0,034	0,243	0,07	0,08	0,059
L	65 × 65	0,20	0,24	1,25	0,05	0,238	0,04	0,09	0,04
M	75 × 75	0,18	0,20	1,11	0,028	0,22	0,04	0,14	0,043
R	90 × 90	0,16	0,22	1,18	0,027	0,224	0,03	0,09	0,018
Y	∅ 39	0,17	0,24	1,20	0,025	0,275	0,05	0,08	0,048
S	∅ 20	0,18	0,25	0,78	0,045	0,226	0,04	0,14	0,061
T	∅ 20	0,14	0,16	0,18	0,025	0,188	0,03	0,12	0,040
E	50 × 50	0,07	0,04	0,40	0,029	0,197	0,02	0,06	0,02
N	90 × 90	0,10	0,09	0,64	0,027	0,255	0,04	0,09	0,059
O	65 × 65	0,09	0,04	0,64	0,047	0,247	0,05	0,16	0,025
X	∅ 39	0,08	0,021	0,57	0,03	0,241	0,06	0,15	0,036
U	∅ 20	0,13	unb.	0,97	0,07	0,27	unb.	unb.	0,001
Č	∅ 40	0,13	unb.	0,68	unb.	0,22	unb.	unb.	0,001
P	65 × 65	0,48	0,24	0,78	0,092	0,207	0,04	0,08	0,007

Anmerkung: unb.: Der Gehalt wurde nicht bestimmt.  
Al<sub>t</sub>: Totalgehalt an Aluminium.

Die zahlenmäßigen Werte für die Koeffizienten n und K werden aus der Lage und Neigung der Geraden ermittelt, die man erhält, wenn die Resultate aus Abb. 5 und 6 in doppelten logarithmischen Koordinaten aufgezeichnet werden.

Aus der Fachliteratur ist bekannt (14), daß das Verhältnis zwischen der Zerspanungsgeschwindigkeit und der Werkzeugtemperaturstandzeit mit einem hyperbolischen Ausdruck wiedergegeben werden kann. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Größe des spezifischen Verschleißes in keinem Zusammenhang mit der Temperaturstandzeit des Werkzeuges ist.

Die parabolische Abhängigkeit der Größe des spezifischen Verschleißes von der Zerspanungsgeschwindigkeit beginnt bei beiden Stählen bei einer Geschwindigkeit von etwas über 50 m/min. Bei geringerer Zerspanungsgeschwindigkeit ändert sich der spezifische Verschleiß beim Stahl X bloß wenig. Beim Stahl Y hingegen steigt der spezifische Verschleiß in mg/g Späne sogar beim Abnehmen der Zerspanungsgeschwindigkeit (von etwa 50 auf 27 m/min) wiederum an. Diese Erscheinung, die beim Stahl X kaum angedeutet ist, kann nicht genau erklärt werden, weil bei Automatenstählen der Reibungskoeffizient zwischen den Spänen und der Spanfläche des Werkzeuges (bzw. der Wirkung der Späne) praktisch von der Zerspanungsgeschwindigkeit im breiten Intervall derselben unabhängig ist (15).

Maßstab für die plastische Verformung der Späne ist die Dicke der Spanstauchung, was mit dem Ausdrück

$$\lambda_a = \frac{d}{d_0}$$

definiert werden kann.

d — tatsächliche Spandicke

d<sub>0</sub> — theoretische Spandicke. Diese wird ermittelt aus dem Vorschub (s) und dem Einstellwinkel (z) mit Hilfe des Ausdrucks

$$d_0 = s \cdot \sin z.$$

Die Spanstauchung, bestimmt an Spänen, die bei der Ermittlung des Verschleißes entstanden sind, wächst beim Stahl Y bedeutend schneller bis zur Geschwindigkeit 50—55 m/min an, als über diese Geschwindigkeit hinaus — Abb. 7 (16). Das deutet darauf hin, daß ein bestimmter Zusammenhang zwischen Verschleiß und Stauchung bei dieser Zerspanungsgeschwindigkeit besteht. Beim Stahl X ist dieser Zusammenhang nicht so ersichtlich, da in diesem Falle die Spanstauchung bis zur Geschwindigkeit von etwa 70 m/min rasch anwächst und dabei das Maximum erreicht (Abb. 8).

Es scheint also, daß zwischen der Größe des spezifischen Verschleißes und der Größe der Spanstauchung beim Drehen von Automatenstählen kein Zusammenhang besteht.

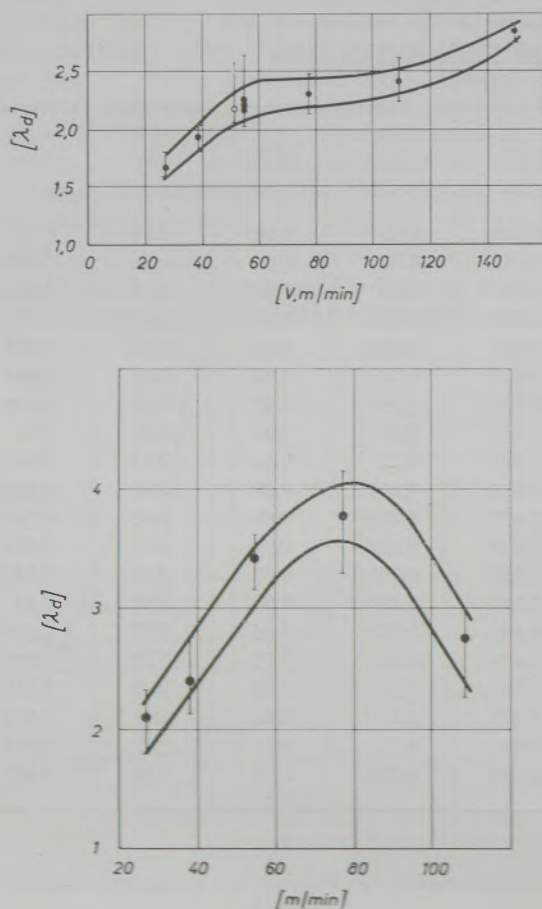


Abb. 7 und 8

Verhältnis zwischen der Zerspanungsgeschwindigkeit und der Spanstauchung bei den Stählen X und Y

Bei niedrigeren Zerspanungsgeschwindigkeiten ist der spezifische Verschleiß beim Stahl X geringer als beim Stahl Y, doch wächst er bei ersterem schneller. Bei Zerspanungsgeschwindigkeiten von ungefähr 100 m/min ist der Verschleiß beim Stahl X schon größer. Noch deutlicher aber ist der Unterschied bei einer Geschwindigkeit von 150 m/min. Beim Drehen des Stahles X war die Temperaturstandzeit nur einige Sekunden, beim Stahl Y hingegen 80 Sekunden.

#### 4. Vergleich des Verschleißes bei verschiedenen Automatenstählen

Diese Versuchsserie wurde an Automatenstählen verschiedener Zusammensetzung und Profilstärke vorgenommen. Die Stahlsorten, deren Zusammensetzung und Stärke der verwendeten Profile sind in Tabelle 1 angegeben. Vor Versuchsbeginn wurden alle Stähle auf den nächsten kleineren Durchmesser gedreht, der mit der Umdrehungszahl der Versuchsdrehbank kombinierte, die mithin eine einheitliche Zerspanungsgeschwindigkeit von 54,5 m/min ergab. Alle Stähle dieser Serie sind mit demselben Werkzeug (Plättchen) gedreht worden, daher durfte die Zerspanungsgeschwindigkeit nicht allzu groß sein, sonst hätte sich

das Werkzeug zuviel abgenützt und die Reproduzierbarkeit der Versuche darunter gelitten. Während der Zerspanung einzelner Proben wurde der Zustand der Spitze mittels einer Lupe und durch periodisches zwischenzeitliches Drehen von Stäben des gleichen Stahles kontrolliert. Parallel mit dem Verschleiß wurde für alle Stähle auch die Spanstauchung bestimmt, um festzustellen, ob unter den angewandten Bedingungen für das Zerspanen ein Zusammenhang besteht. In 14 Fällen wurden vom gleichen Stabe je 2 aufeinanderfolgende Schichten abgedreht. Der Unterschied der Zerspanungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Stärke der Versuchsstäbe betrug dabei 3 bis 6 %. Mit diesem Versuch wollte man feststellen, ob auf der Zerspanungsfläche viele aus dem Werkzeug ausgerissene Teilchen haften bleiben.

Die Resultate der Versuchsserie sind in Abb. 9 angegeben.

Bei allen Stählen wurde das lineare Verhältnis zwischen Verschleiß und Zerspanungsdauer bestätigt. Der Grund der Entstehung einer Stufe bei zwei Proben wird später erklärt. An Hand von Abb. 10 kann man die einzelnen Stähle miteinander vergleichen und feststellen, wo der jeweilige spezifische Verschleiß aus der Neigung der Geraden bei Abb. 9 auf das Graphikon übertragen worden ist — getrennt für die erste und die zweite Spanschicht. Auch die Spanstauchungen für die einzelnen Stähle sind wiedergegeben. Es war zu erwarten, daß im Durchschnitt der Verschleiß beim Drehen der zweiten Schicht etwas größer sein wird, als beim Drehen der ersten Spanschicht.

Bei 10 von 14 Proben, an denen zwei Schichten geschnitten wurden, war der spezifische Verschleiß bei der ersten Schicht größer als bei der zweiten, in 4 Fällen war das umgekehrt. In 11 Fällen waren die Unterschiede unter 12 %, und in drei Fällen unter 17 %.

Die autoradiographische Untersuchung, welche an der Oberfläche des Probestabes ausgeführt worden ist, ergab, daß der Verschleiß, zufolge der Reibung des letzteren, am Werkzeug sehr ungleichmäßig ist. An den Autoradiographien wurden bloß selten Verdunkelungen festgestellt (Abb. 11), die aus dem Werkzeug herausgerissene und in die Probestaboberfläche eingepreßte Stahlteilchen darstellen. Auch nahe der Stelle, wo auf dem Versuchsstab bei großer Zerspanungsgeschwindigkeit infolge starker Erwärmung eine Zerlegung der Messerspitze entstand, war das Aussehen der Autoradiographie ähnlich, doch sind da die dunklen Punkte viel häufiger (Abb. 12). Diese ungleichmäßige Abnutzungsweise erklärt uns die Stufen an den Geraden auf Abb. 9.

Wenn sich beim Drehen plötzlich ein größerer Stahlbruchteil löste, so ist der Span plötzlich aktiver geworden. Ein Zeichen der plötzlichen Änderung der Aktivität der Späne ist die Stufe an der Geraden. Ein solches Beispiel zeigen die Proben Y<sub>1</sub> und E auf Abb. 9. Vor und nach der Stufe haben die Geraden die gleiche Neigung, was auf den identischen Verschleiß hindeutet und auf den zufälligen Einfluß größerer Teilchen des Werkzeuges.

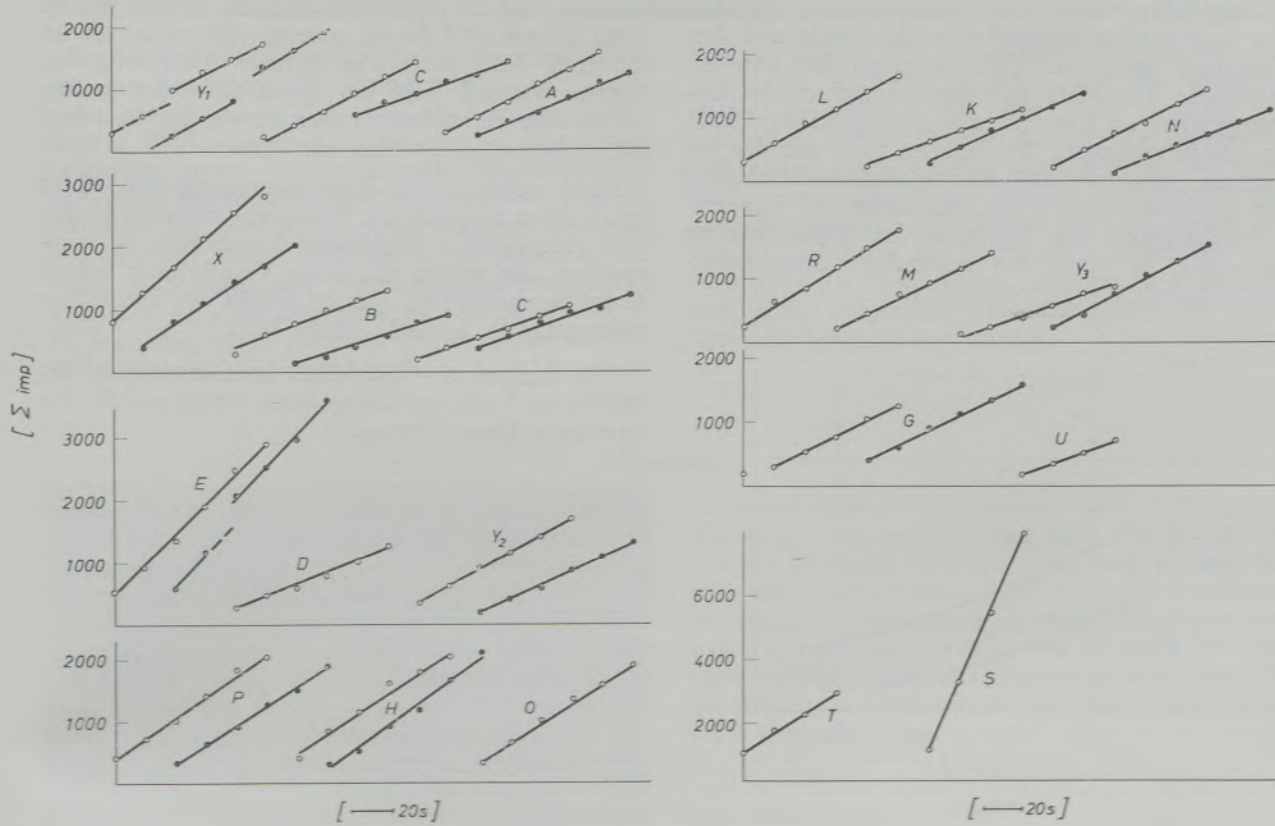


Abb. 9

Steigerung des Verschleißes beim Zerspanen verschiedener Automatenstähle (Leere Kreise — erste Spanschicht, volle Kreise — zweite Spanschicht)

Wenn wir auf Grund der Beschreibung die Resultate werten, welche das Drehen zweier aufeinanderfolgender Schichten ergaben, dürfen wir voraussetzen, daß die Unterschiede zwischen dem ersten und zweiten Drehen eine Folge normaler Streuung der Resultate im Intervall der Reproduzierbarkeit der Methode sind. Auf Grund dieses Kriteriums können wir die Unterschiede zwischen 20 untersuchten Stählen bewerten. Der Verschleiß weicht stärker ab bei den Schmelzen E, X, S und T nach aufwärts, bei den

Schmelzen B, C, K und U abwärts. Der Vergleich des spezifischen Verschleißes und der Spanstauchung zeigt keinen Zusammenhang zwischen den beiden auf, was aus Abb. 10 am besten zu sehen ist.

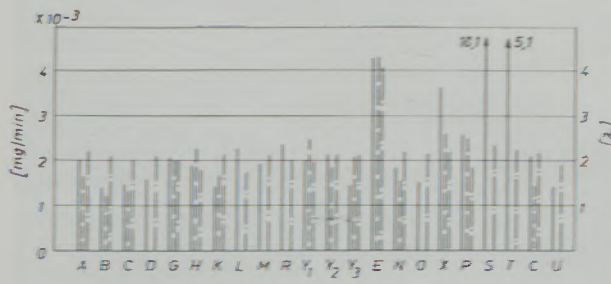


Abb. 10

Vergleich der Größe des spezifischen Verschleißes und der Spanstauchung bei verschiedenen Stählen. (Voller Strich — Verschleiß bei der ersten Spanschicht; unterbrochener Strich — Verschleiß beim Zerspanen der zweiten Spanschicht; punktierter Strich — Spanstauchung λ.)



Abb. 11 und 12

Autoradiographie der Probestaboberfläche (Naturgröße)



Desgleichen wurde kein Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften der Stähle und dem Verschleiß gefunden. Abb. 13 zeigt, daß sich der spezifische Verschleiß mit dem Anwachsen des Gesamtgehaltes an Aluminium in warmgewalzten Stählen etwas verringert. Das stimmt nicht mit der bekannten Feststellung (17) überein, daß die Beruhigung von Automatenstählen mit Aluminium die Temperaturbeständigkeit bzw. Festigkeit der Messer bis zur Zerlegung der Spitze bei beständiger Zerspanungsgeschwindigkeit stark vermindert.

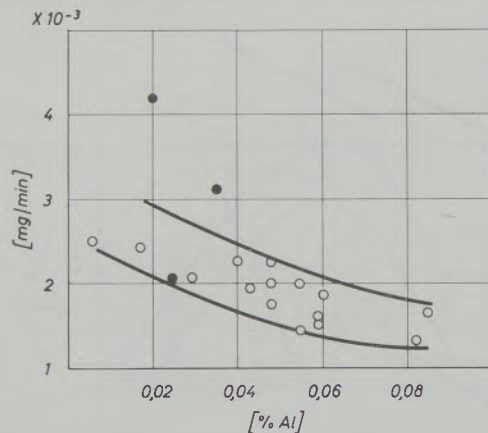


Abb. 13

Verhältnis zwischen der Größe des spezifischen Verschleißes und dem Aluminiumgehalt in den Stählen

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Stähle wurde ein Zusammenhang zwischen der Form der sulfidischen Einschlüsse in ihnen und der Größe des spezifischen Verschleißes festgestellt. In der folgenden Tabellen 2 sind der spezifische Verschleiß beim Drehen einiger Stähle, die Stärken der gewalzten Stäbe und die Härte der Stähle angegeben.

Der Verschleiß ist beim Stahl U am geringsten, trotzdem er die größte Härte aufweist. Bei den drei Stählen (C, G und Y), bei denen der warmgewalzte Stahl von großer Stärke ist, ist der Verschleiß ähnlich; ausgesprochen hoch aber ist er bei den beiden Stählen (S und T), mit Walzstärke 20 mm.

Vergleichen wir die Form der nichtmetallischen sulfidischen Einschlüsse in den Stählen C, U und S: Diese Einschlüsse sind auf den Aufnahmen 14, 15 und 16 sichtbar. Im Stahl U sind die sulfidischen Einschlüsse stark — viele sind von ovaler Form. Im

Tabelle 2

Stahl	ϕ der gewalzten Stäbe	Abnützung mg/min	Härte HB
C	50	1,52 · 10 <sup>-3</sup>	137
G	90	2,08 „	135
Y	39	1,96 „	160
S	20	18,1 „	134
T	20	5,12 „	134
U	20	1,44 „	168

Stahl C sind die Einschlüsse länglich, ähnlich wie im Stahl S, doch sind die im ersteren viel stärker als im letzteren. Man kann eine geringe Abnützung des Gerätes demnach bloß bei einem Stahl mit großen sulfidischen Einschlüssen erwarten, was bereits schon früher festgestellt worden war (18).

Durch entsprechende Zusammensetzung des Stahles ist es daher möglich, die Entstehung ziemlich großer und gleichmäßiger sulfidischer Einschlüsse zu verursachen, die warme und kalte Verarbeitung jedoch derart durchzuführen, daß die Stärke der Einschlüsse nicht unter die kritische Größe fällt.

Wir danken der Eisenhütte Jesenice für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit und für die finanzielle Unterstützung.

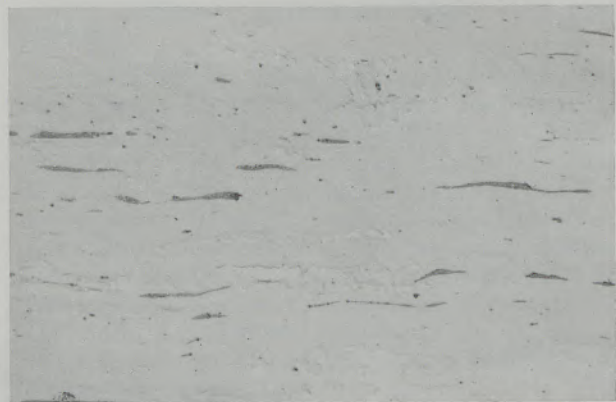


Abb. 14, 15 und 16

Nichtmetallische sulfidische Einschlüsse in den Stählen C, U und S

### Zusammenfassung

Es werden die Versuchsbedingungen beschrieben, die zur Bewertung der Bearbeitbarkeit von Automatenstählen durch eine Verschleißmessung radioaktiver Werkzeuge angewendet wurden. Die Untersuchungen wurden in einer normalen Werkstatt ohne besondere Schutzmaßnahmen durchgeführt, weil die Aktivität des Werkzeuges gering war und bei einem 4 g schweren Messer nicht etwa 4 mC überstieg. Bei jeder Stahlprobe und Bearbeitungsgeschwindigkeit sind je 6 parallele Drehversuche von der Dauer ab 15 Sekunden bis 2 Minuten vorgenommen worden. Es konnte eine Reproduzierbarkeit  $\pm 15\%$  erreicht

werden, was für die Grundabsicht der Versuche genügte. Die Resultate ergaben, daß der Verschleiß direkt proportional mit der Dauer anwächst und parabolisch mit der Drehgeschwindigkeit zwischen 50 und 150 U/min. Zwischen Verschleiß und Spanstauchung konnte kein Zusammenhang nachgewiesen werden. Der spezifische Verschleiß ist beim Drehen von Stählen, in denen die sulfidischen Einschlüsse eine runde Form haben, geringer, wie auch bei Stählen mit steigendem Aluminiumgehalt, die für die Versuche herangezogen werden.

### Summary

The experimental procedure is described which was used to determine the machinability of cutting steels by measuring the wear of radioactive tools. The tests were conducted in a normal shop with no special protective measures since the activity of the tools was low and did not exceed 4 mC with a cutter weighing 4 grams. 6 parallel cutting tests lasting from 15 seconds to 2 minutes were conducted with every type of steel and machining speed. It was possible to obtain a reproducibility of  $\pm 15$  per cent

which was sufficient for the basic idea of these tests. The results showed that the wear directly proportionally increases with the time, and parabolically with the revolving speed from 50 to 150 upm. It was not possible to prove any correlation between wear and chip-stamping. Specific wear of steels with circular sulfidic inclusions and of steels with increasing aluminium contents, which have been used for the tests, is smaller.

### Résumé

On décrit les conditions d'essais appliquées à l'évaluation de l'usinabilité d'aciers de décolletage au moyen d'une mesure de l'usure d'outils radioactifs. Les essais ont été effectués dans un atelier normal sans mesures de protection spéciales, parce que l'activité de l'outil était faible et ne dépassait pas, pour un couteau de 4 g, environ 4 mC. Pour chaque éprouvette d'acier et pour chaque vitesse d'usinage on a effectué 6 essais parallèles de tournage d'une durée de 15 s à 2 minutes. On a pu atteindre une reproductibilité de  $\pm 15\%$ , ce qui suffisait pour le but principal des essais.

Les résultats ont montré que l'usure de l'outil croît d'une manière directement proportionnelle à la durée et paraboliquement avec la vitesse de tournage entre 50 et 150 tours/mn. On n'a trouvé aucune relation entre le refoulement du copeau et l'usure de l'outil. L'usure spécifique est plus faible dans le cas du tournage d'aciers dont les inclusions de sulfures possèdent une forme arrondie, de même que dans les aciers à teneur croissante en aluminium qui ont été utilisés pour les essais.

### Literaturverzeichnis

- Merchant, M. E., et E. J. Krabacher, Journal of Applied Physics 22, 1952, 12.
- Merchant, M. E., et E. J. Krabacher, Transactions of the ASME 75, mai 1953, No. 4, 549.
- Merchant, M. E., H. Ernst et E. J. Krabacher, Nucleonics 14, 1956, No. 5, 55.
- Colding, B., et L. G. Erwall, Nucleonics 11, 1953, No. 2, 96.
- Hake, O., Industrie-Anzeiger, Juni 1955, 627.
- Kazakov, I. F., Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Techn. Nauk, Januar 1954.
- Hake, O., Industrie-Anzeiger 78, 1956, No. 63, 950.
- Colding, B., Acta Polytechnica Scandinavica, Mechanical Engineering Series, 1958, No. 2.
- Hake, O., Industrie-Anzeiger 1958, No. 27, 385.
- Opitz, H., et O. Hake, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrs-Ministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 386, Westdeutscher Verlag, Köln, 1958.
- Stahl-Eisen-Prüfblatt 1161-52, Stahl-Eisen-Verlag, Düsseldorf, 1952.
- Vodopivec, F., L. Senčar et J. Hodnik, Comptes Rendus du 3. Colloque sur l'utilisation des radioéléments, Hercog-novi, Mai 1965.
- Vodopivec, F., J. Žvokelj et A. Kalan, Hausbericht des Metallurgischen Instituts, Ljubljana, Januar 1963.
- Kerkeler, K., Die Zerspanbarkeit der metallischen und nicht metallischen Werkstoffe, Springer-Verlag, Berlin, 1952.
- Boulger, F. W., H. A. Morhed et T. M. Gawery, The Iron Age 167, Mai 1957, 99.
- Vodopivec, F., L. Senčar et J. F. Hodnik, Rudarsko-Metallurški Zbornik, Ljubljana (im Druck).
- Weidtmann, O., Stahl und Eisen, Juli 1936, 790.
- Merchant, M. E., u. N. Zlatin, Transactions ASM 41, 1948, 647.

DK 669.017 : 537.533.75 : 620.182.2

# Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die Menge der von der Probe absorbierten Elektronen

Von H. Malissa und H. Triebel, Wien

(Einleitung; Probenmaterial; Probenvorbereitung; Versuchsdurchführung; Versuchsergebnisse; Diskussion der Versuchsergebnisse.)

(Introduction; samples; sample preparation; experimental procedure; results; discussion of the results.)

(Introduction; matériau d'essai; préparation d'essai; exécution d'essai, résultats d'essai; discussion des résultats d'essai.)

## 1. Einleitung

Bekanntlich ist, um mit dem Elektronenstrahl-Mikroanalysator richtige qualitative und quantitative Messungen durchführen zu können, die Oberfläche der zu untersuchenden Probe besonders vorzubereiten. Die Meinungen über den Einfluß des Schleifens, Polierens und Ätzens auf die qualitative Aussagekraft von Messungen mit der Mikrosonde sind noch immer sehr geteilt. Es ist auch nicht zu erwarten, daß sich eine allgemein gültige Prozedur angeben lassen wird, haben doch in jüngster Zeit S w o b o d a und Mitarbeiter (1) die Untersuchungen von Feller-Kniepmeier und H. H. Uhlig (2) zum Anlaß genommen, das Problem der quantitativen Messungen wiederum zu studieren. Während die ersteren zur Meinung kommen, daß der Ätzvorgang keinen wesentlichen Einfluß ausübt, finden die Letztgenannten ganz erhebliche Unterschiede je nach Behandlung der Probe. Beide Meinungen sind bei näherer Betrachtung verständlich.

Bisher wird bei Mikrosondenuntersuchungen gefordert, daß die Probenoberfläche wie ein metallographischer Schliff feinpoliert sein muß. Ist die Probe ein Nichtleiter des elektrischen Stromes, so muß die feinpolierte Oberfläche noch zusätzlich durch eine homogene Bedampfung mit einem Metall oder Kohlenstoff leitend gemacht werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, darzulegen, wie bei metallischen Proben sich der bisher noch nicht in gebührendem Maße zur Aussage herangezogene Probenstrom (Menge der von der Probe pro Zeiteinheit absorbierten Elektronen) mit der Probenoberflächenbehandlung verändert.

## 2. Probenmaterial

Als Probenmaterial wurde Armco-Eisen wegen der guten Bearbeitbarkeit und Ätzbarkeit verwendet.

## 3. Probenvorbereitung

Aus einem Stück Armco-Eisen wurden acht keilförmige Proben mit den Abmaßen 15x11x4 mm hergestellt und in Wood'scher Legierung eingebettet. Abb. 1 zeigt den Probenhalter mit zwei eingelegten

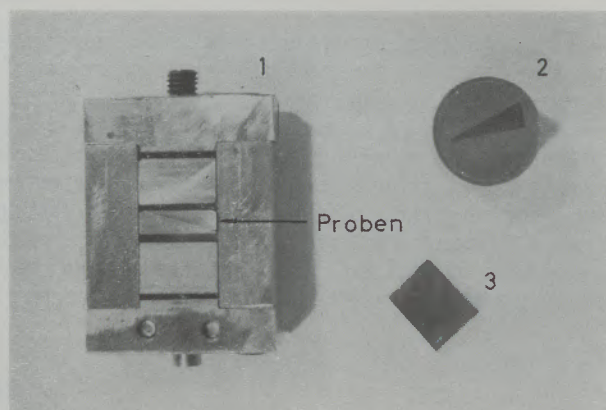


Abb. 1

- 1 Probenhalter mit zwei Proben
- 2 Eingebettete Probe
- 3 Freiliegende Probe

Proben und daneben einen in Wood'scher Legierung eingegossenen und einen freiliegenden Probenkeil.

Von den acht eingegossenen Proben wurde eine mit Schleifpapieren der Körnung 220, eine mit Schleifpapieren der Körnungen 220, 320, eine mit Schleifpapieren der Körnungen 220, 320, 400, und fünf mit Schleifpapieren der Körnungen 220, 320, 400, 600 geschliffen. Von diesen letzten fünf Proben wurde eine mit der Diamantpaste, Korngröße 7  $\mu\text{m}$ , eine mit den Diamantpasten, Korngröße 7  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , und zwei mit den Diamantpasten, Korngröße 7  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  poliert. Eine der beiden letztgenannten Proben wurde 30 Sekunden in 3%iger alkoholischer Salpetersäure geätzt. Die eingebetteten Proben wurden hernach in kochendes Wasser gelegt, die Wood'sche Legierung abgeschmolzen und die Proben aus der Einbettmasse entnommen. Die gesäuberten und in Alkohol gewaschenen Proben wurden in den Probenhalter eingespannt.

## 4. Versuchsdurchführung

Die Proben wurden mit dem Probenhalter in die Mikrosonde (JEOL, Type JXA 3) eingeführt und unter dem Elektronenstrahl mit Hilfe eines Elektromotors mit einer Geschwindigkeit von 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  senkrecht

zu den Schleifriefen bewegt. Die Menge der von der Probe pro Zeiteinheit absorbierten Elektronen wurde mittels eines elektronischen Schreibers auf Papier, welches mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mm/min lief, aufgeschrieben. Bei einer Anregungsspannung der Elektronenquelle von 25 kV betrug der von der Probe absorbierte Strom  $1,76 \cdot 10^{-7}$  A. Davon wurden  $1 \cdot 10^{-7}$  A von Hand aus mittels elektronischer Schalteinrichtungen unterdrückt und der Rest des Stromes verstärkt im Meßbereich  $3 \cdot 10^{-8}$  A aufgezeichnet.

5. Versuchsergebnisse

Die Oberfläche jeder Probe wurde auf dem Metallmikroskop der Firma Reichert, Type Metatest C, mit einer Kleinbildkamera, Marke Exakta Varex II a, fotografiert. Unter jedes gezeichnete Diagramm wurde ein Bild der jeweiligen Oberfläche gegeben. Der vom Schreiber aufgezeichnete Absorptionsstrom wurde auf Millimeterpapier umgezeichnet, und zwar:

Abbildung 2: Mit Diamantpaste, Korngröße 1 µm, polierte und mit Schleifpapier, Körnung 220, geschliffene Probe

Abbildung 3: Mit Schleifpapier, Körnung 320, geschliffene Probe

Abbildung 4: Mit Schleifpapier, Körnung 400, geschliffene Probe

Abbildung 5: Mit Schleifpapier, Körnung 600, geschliffene Probe

Abbildung 6: Mit Diamantpaste, Korngröße 7 µm, polierte Oberfläche

Abbildung 7: Mit Diamantpaste, Korngröße 3 µm, polierte Oberfläche

Abbildung 8: Eine mit Diamantpaste, Korngröße 1 µm, polierte, eine mit 3 %iger, alkoholischer Salpetersäure geätzte und eine mit Körnung 600 geschliffene Oberfläche.

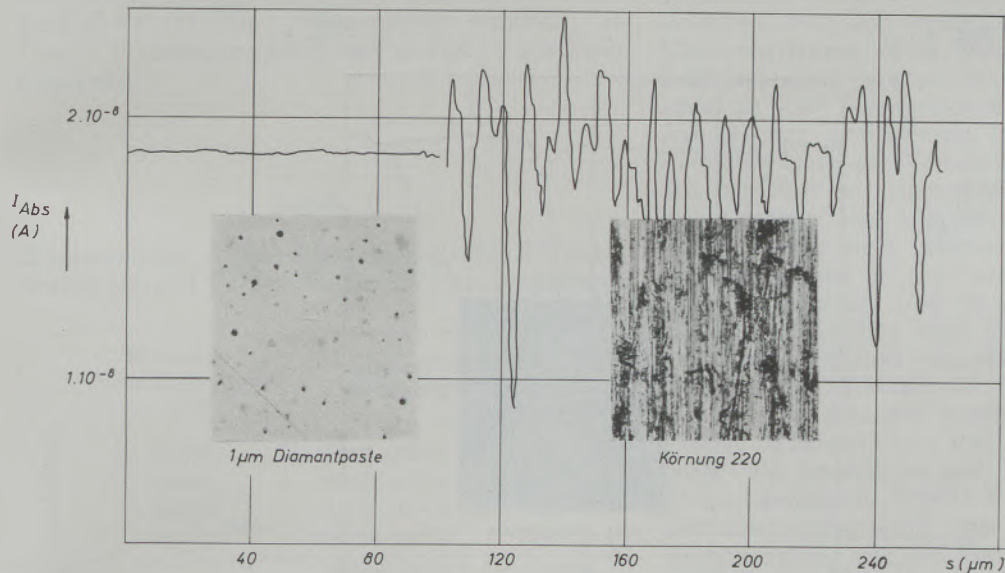


Abb. 2

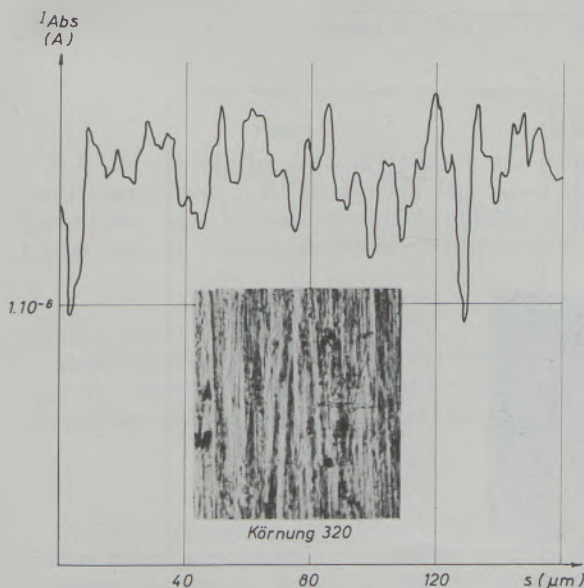


Abb. 3

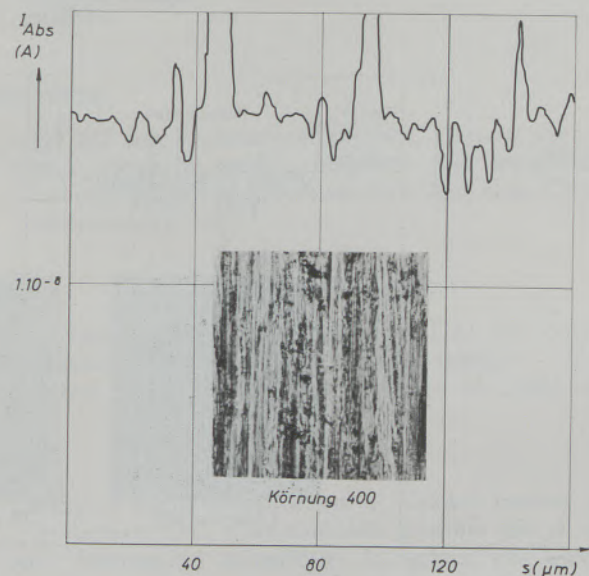


Abb. 4

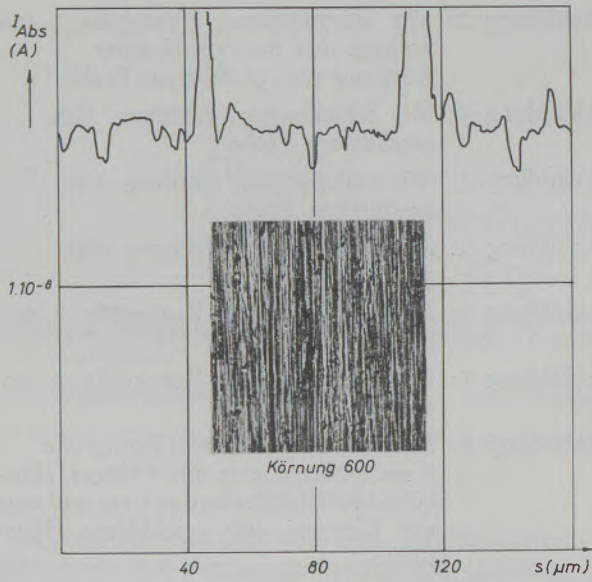


Abb. 5

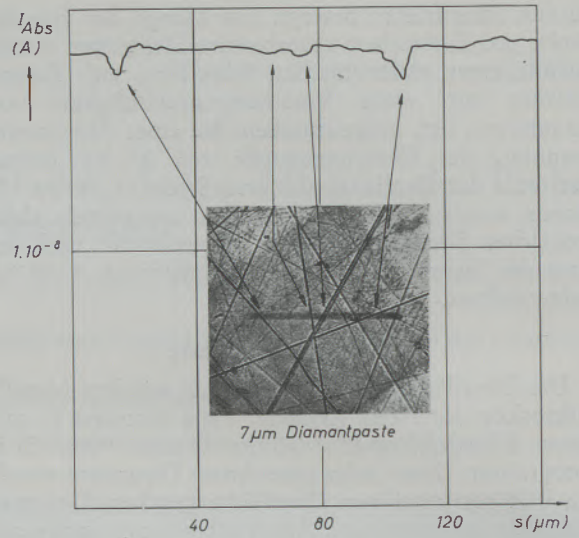


Abb. 6

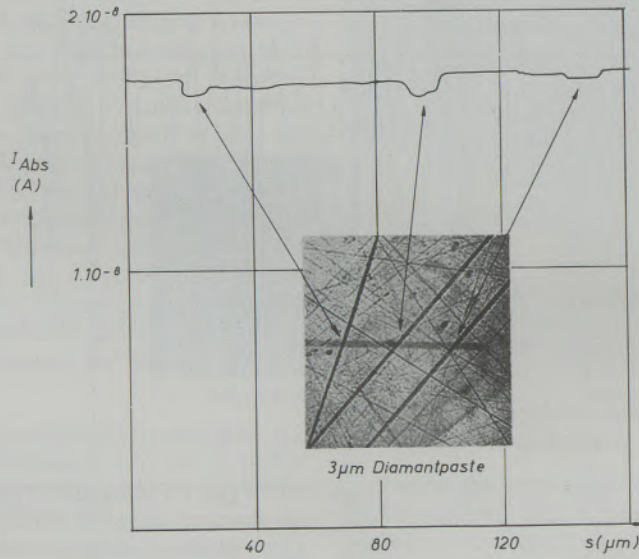


Abb. 7

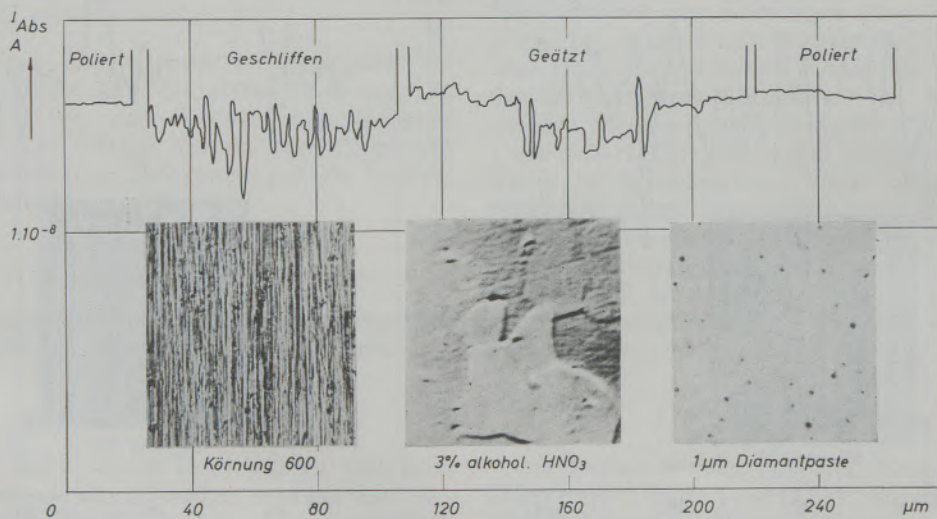


Abb. 8

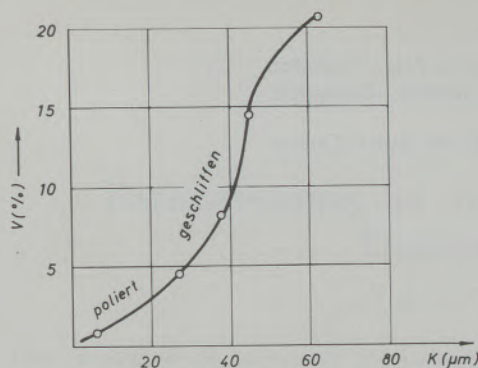


Abb. 9

Zusammenhang zwischen Schleifkorngröße  $K$  und Varianz  $V$  der absorbierten Strommenge

Bei den geschliffenen und polierten Proben wurde Standardabweichung und Varianz nach Kaiser und Specker (3) des Probenstromes ermittelt, in Tabelle 1 zusammengestellt und in Abb. 9 graphisch dargestellt.

Tabelle 1

Zusammenhang zwischen Schleifkorngröße, Standardabweichung und Varianz der absorbierten Strommenge

	Körnung/ Schleifkorngröße ( $\mu\text{m}$ )	Standard- abweichung	Varianz
geschliffen	220/63	$0,367 \cdot 10^{-8}\text{A}$	20,8 %
	320/45	$0,255 \cdot 10^{-8}\text{A}$	14,5 %
	400/38	$0,146 \cdot 10^{-8}\text{A}$	8,27 %
	600/28	$0,0776 \cdot 10^{-8}\text{A}$	4,41 %
poliert	7	$0,0182 \cdot 10^{-8}\text{A}$	1,04 %
	1	$<0,008 \cdot 10^{-8}\text{A}$	$<0,5$ %

## 6. Diskussion der Versuchsergebnisse

Bei der Elektronenstrahl-Mikroanalyse wird in vielen Fällen neben den elementspezifischen Impulsraten noch der von der Probe absorbierte Elektronenstrom zur Determinierung verwendet.

Ist die Probe homogen in Konzentration und Struktur und ihre Oberfläche feinpoliert, wird bei konstanten, physikalischen Bedingungen der Probenstrom ebenfalls konstant sein, wie es Abb. 2, linkes Bild, zeigt. Ist hingegen die Probenoberfläche nicht eben, sondern geschliffen, so wird der Probenstrom mehr oder minder stark um den Mittelwert schwanken, wie es Abb. 2, rechtes Bild, zeigt. Abb. 6 und 7 zeigt je eine Probe mit einer  $7 \mu\text{m}$  und  $3 \mu\text{m}$ -Diamantpaste polierte Oberfläche mit einigen tiefen Schleifriefen und die Brennsur des Elektronenstrahles. Überquert der Elektronenstrahl eine Rille, so ändert sich sprunghaft der Probenstrom. Wird eine feinpolierte Oberfläche chemisch angegriffen, wie es beim Gefügeätzen eines metallographischen Schliffes geschieht, so wird entsprechend der Orientierung der Kristallite mehr oder weniger Material von der Oberfläche abgetragen. Wird über diese Oberfläche der Elektronenstrahl bewegt, so wird sich der Probenstrom an jeder Korngrenze un stetig ändern, wie es Abb. 8 zeigt. Zum besseren Überblick sind in dieser Abbildung noch die Verhältnisse bei einer polierten und bei einer mit einer Körnung 600 geschliffenen Probe gezeigt. Die Abbildung veranschaulicht auch, daß gegenüber einer polierten Oberfläche der mittlere Probenstrom bei einer geätzten und geschliffenen Probe geringer ist. Dies ist damit zu erklären, daß die rauhe Oberfläche mehr Elektronen reflektiert als die glatte. Vergleicht man die Amplituden und Wellenlängen des Absorptionsstromes bei den mit verschiedenen Körnungen geschliffenen und polierten Proben, so bemerkt man, daß mit abnehmender Korngröße die Amplituden und Wellenlängen ebenfalls kleiner werden. In Tabelle 1 und Abb. 9 zeigt sich dies ziffernmäßig durch eine Verringerung der Standardabweichung und der Varianz des Probenstromes. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Nickel und Kobalt erhalten.

## Zusammenfassung

Soll die analytische Aussagefähigkeit des Absorptionsstromes, wie z. B. die Bestimmung von Phasengrenzlinien oder Konzentrationsänderungen, gewährleistet sein, so darf die Probenoberfläche keinen Ein-

fluß auf den Probenstrom ausüben. Dies ist aber nur dann möglich, wenn zumindest bei metallischen Proben die Oberfläche feinstpoliert und ohne Oxydationsschichten ist.

## Summary

Sample surface must not influence the testing current in order to give ascertained answers with the absorption-current for determining phase borderlines

or variations in concentrations. This can only be achieved — at least with metallic samples — if the surface is polished exactly and free of oxide films.

## Résumé

Si l'on veut que le courant absorbé présente une bonne valeur significative par exemple pour la détermination de limites de phases ou de variations de concentration, il faut que la surface de l'échantillon

n'exerce pas d'influence sur le courant passant dans ce dernier. Ceci n'est toutefois possible que si, dans les échantillons métalliques la surface est finement polie et ne comporte pas de couches d'oxydation.

## Literaturverzeichnis

1. Swoboda, Blöch Kulmberg, Mikrochimica Acta, demnächst.
2. Feller-Kniepmeier und H. H. Uhlig, Geochim. Cosmochim. Acta, Band 21, S. 257, 1960/61.
3. Kaiser, H., und H. Specker, Zeitschrift für analyt. Chemie, Band 149, S. 46, 1956.

DK 546.27 : 620.183.48 : 543.52 : 669.14

## Borbestimmung in Stahl mit Hilfe kernphysikalischer Untersuchungsmethoden

Von T. Cless-Bernert, Wien

(Borverteilungen in borierten Stählen werden durch autoradiographische Aufnahmen im Neutronenfeld sichtbar gemacht; außerdem werden zwei quantitative, zerstörungsfreie Schnellanalysenmethoden für Borgehalte im ppm-Bereich beschrieben.)

(The distribution of boron in boron steel alloys is made visible by means of autoradiography during neutron irradiation; furthermore, two methods are described for determining ppm amounts of boron within a few minutes.)

(La répartition du bore dans les aciers a été rendue visible au moyen d'autoradiographies prises dans le champs de neutrons; de plus, on décrit deux méthodes non destructives d'analyse rapide permettant de déterminer des teneurs en bore de l'ordre de  $10^{-4}\%$ .)

### Einleitung

Bei der Entwicklung und Herstellung von Borstählen ist die Kenntnis der Verteilung des Bors innerhalb der Stahlmatrix von großer Bedeutung, da durch Seigerung und Abscheidung von Bor an Korngrenzen und in Form von Kristalliten die Eigenschaften des Stahls bei gleichartiger Zusammensetzung der Charge wesentliche Veränderungen erfahren können. Die Bestimmung der Borverteilung mit konventionellen Methoden ist nur in begrenztem Ausmaße durchführbar. Hingegen bieten die besonderen kernphysikalischen Eigenschaften des Borisotopes B-10, welches im natürlichen Isotopengemisch des Bor zu rund 20% vorhanden ist, eine einmalige Möglichkeit, die Borverteilung an einer ebenen Fläche der Probe auf autoradiographischem Wege sichtbar zu machen\*) (1).

Die Abteilung Industrieberatung/Isotopenanwendung des Reaktorzentrum Seibersdorf erhielt daher von mehreren borstahlerzeugenden Firmen Aufträge zur Herstellung von Autoradiographien von Stahlproben zwecks Feststellung der Struktur der Borverteilung. Mikroskopische Ausschnitte aus diesen radiographischen Abbildungen werden im folgenden gezeigt.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten ergab sich der Wunsch nach einer einfachen zerstörungsfrei arbeitenden Boranalysenmethode. Für Proben, deren Borverteilung bereits radiographisch sichtbar gemacht wurde, sollten auch quantitative Angaben über die in der Probe vorhandene gesamte Bormenge erhalten werden. Wieder boten die Eigenschaften des B-10 hierzu eine Möglichkeit: 2 radiometrische Methoden wurden entwickelt, von welchen die eine durch

Aktivitätsmessung an einer Goldfolie nach der Neutronenbestrahlung, die andere durch Zählung der  $\alpha$ -Strahlen während der Neutronenbestrahlung zur Boranalyse verwendet werden.

### 1. Die autoradiographische Methode

Die eben geschliffenen Stahlproben wurden auf die Emulsion von KO Ilford Platten (50  $\mu$ m Emulsiondicke) aufgelegt und in der thermischen Säule des ASTRA-Reaktors 6 Minuten lang bestrahlt, was unter den gewählten Bedingungen einer Neutronenmenge von  $2,5 \cdot 10^{12}$  Neutronen pro  $\text{cm}^2$  entsprach. Die

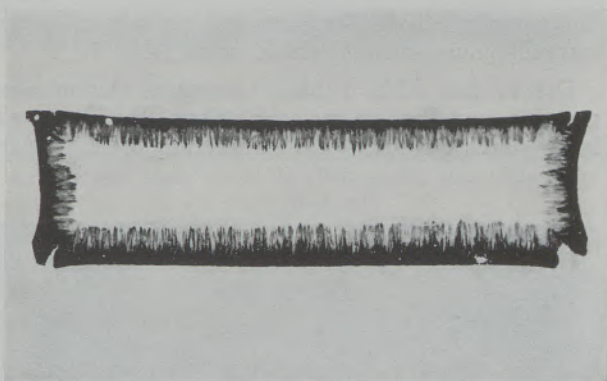


Abb. 1

Der borfreie Stahlkern ist von einer 16% Bor enthaltenen Randzone umgeben, aus welcher borhaltige, nadelförmige Kristalle in das Innere der Probe vordringen. (Aufnahme im Auftrag des Institutes für Härtereitechnik, Bremen)

während der Bestrahlung unmittelbar aus der Probenoberfläche emittierten  $\alpha$ -Partikel erzeugen beim Eindringen in die photographische Emulsion entlang ihrer Bahn kräftige Schwärzungsspuren, welche nach Entwicklung der Platte (30 Minuten, Amidol-Entwickler) ein getreues Abbild der Borverteilung an der Probenoberfläche liefern. Die Abb. 1 und 2 zeigen Radiographien von zwei verschiedenartigen Proben,

\*) Bekanntlich liefert die Bestrahlung von Bor mit thermischen Neutronen gemäß der Kernreaktion  $^{10}_5\text{B}(n, \alpha)^7_3\text{Li}$   $\alpha$ -Strahlen mit einer Energie von 1,47 MeV, welche Schwärzungsspuren in einer photographischen Emulsion hervorrufen oder aber auch strahlungsmeßtechnisch erfaßt werden können; die Kernreaktion besitzt einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt:  $\sigma = 3840$  barn (Wirkungsquerschnitt für das gesamte Element Bor: 768 barn).



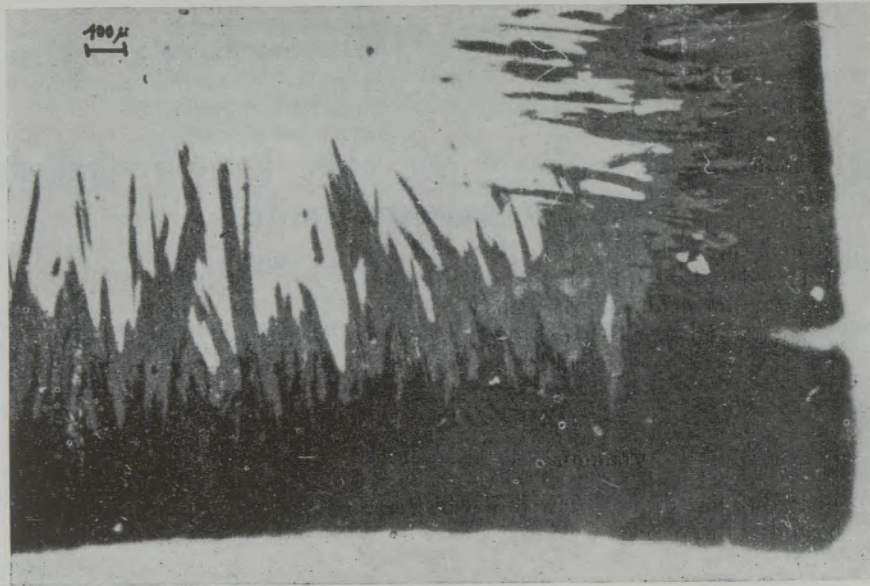


Abb. 1a

Teilvergrößerung aus Abb. 1

bei denen jeweils ein borfreier Stahlkern von einer 16% Bor enthaltenden Randzone umgeben war. Abb. 1 zeigt das Eindringen von Bor in den Stahl in Form von nadelartigen Kristallen, während Bor in der in Abb. 2 gezeigten Probe entlang von Korngrenzen vordringt. Gleichzeitig kann die Ausbildung von borfreien Dendriten (weiß) in der hochkonzentrierten Randzone beobachtet werden. Die Abb. 1a und 2a sind Vergrößerungen von Teilausschnitten der Abb. 1 und 2. Ein weiteres Beispiel für die Darstellungsmöglichkeit der Borverteilung mit Hilfe der autoradiographischen Methode zeigt Abb. 3.

Die in den Abb. 1 bis 3 gezeigten Aufnahmen stammen von Proben mit sehr hohem Borgehalt und lassen durch die Dichte der Schwärzung die einzelnen

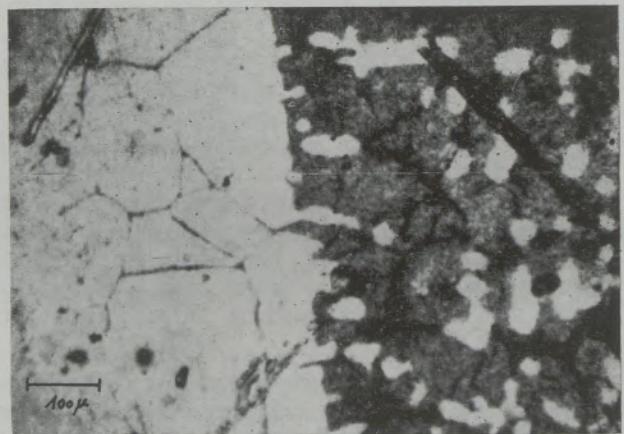


Abb. 2a

Ein weiterer Ausschnitt aus der gleichen radiographischen Aufnahme

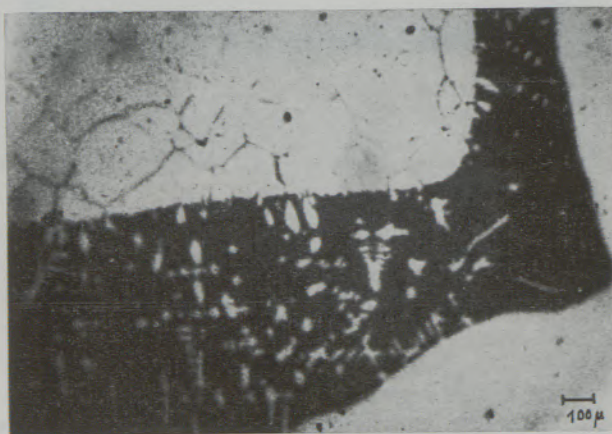


Abb. 2

Ausschnitt aus Radiographie einer anderen Stahlprobe, die ebenfalls von einer Zone hoher Borkonzentration umgeben ist. Das Vordringen von Bor entlang von Korngrenzen und das Auftreten von borfreien Dendriten wird deutlich sichtbar. (Aufnahme für Härterei-Institut, Bremen).

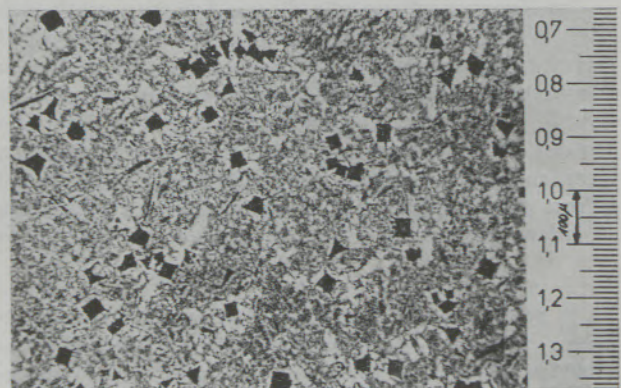


Abb. 3

Autoradiographie einer 2,3% Borstahlprobe (Aufnahme für Ing. Schwarz, Gebr. Böhler & Co.)

$\alpha$ -Bahns Spuren nicht mehr erkennen. Bei Aufnahmen von Proben geringer Bor-Konzentration können im Mikroskop bei rund 1000facher Vergrößerung deutlich die von kleinen Boransammlungen strahlenförmig ausgehenden  $\alpha$ -Bahnen beobachtet werden (Abb. 4 und 5) (2). Diese Bahnen nehmen immer von der Oberfläche der Emulsionsschicht ihren Ausgang, be-

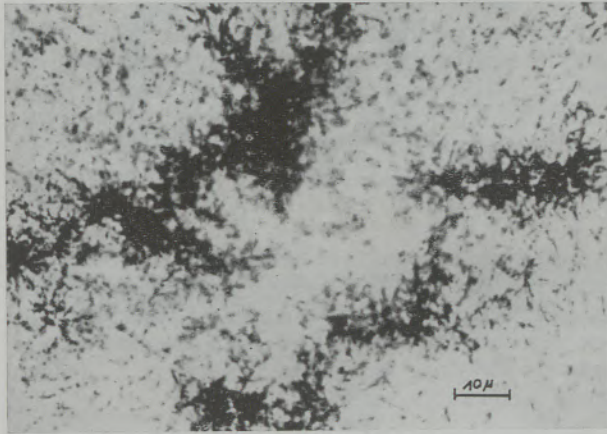


Abb. 4

Boranreicherungen in einer 0,1% Borstahlprobe. Die stachelige Kontur um die borhaltigen Zonen wird durch flach in der Emulsion verlaufende Alphabahnen hervorgerufen (Aufnahme für Prof. Dr. A. Legat, Alpine-Montan Ges.)

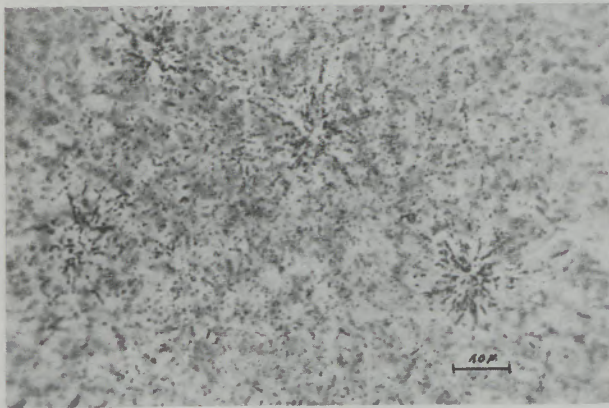


Abb. 5

Bei weniger starker Anreicherung ist Bor nur an Hand von sternförmigen Alpha-Strahleninseln an der Oberfläche der Emulsion nachzuweisen. Die Ausgangskonzentration betrug 0,1% (Aufnahme für Prof. Dr. A. Legat)

sitzen eine Reichweite von wenigen  $\mu\text{m}$  und lassen sich von anderen Schwärzungseffekten, die mit dem Bor- $\alpha$ -Prozeß in keinem Zusammenhang stehen, meist deutlich unterscheiden. Als Vergleich zeigt Abb. 6 eine mikrophotographische Aufnahme aus der Tiefe der Emulsion. Die darauf als Ketten von Schwärzungskörnern sichtbaren Bahnen von Rückstoßprotonen sind länger, weniger geradlinig angeordnet und gehen, wie im Mikroskop beobachtet werden kann, weder von einem bestimmten Zentrum noch von der Emulsionsoberfläche aus. Die über die ganze Aufnahme

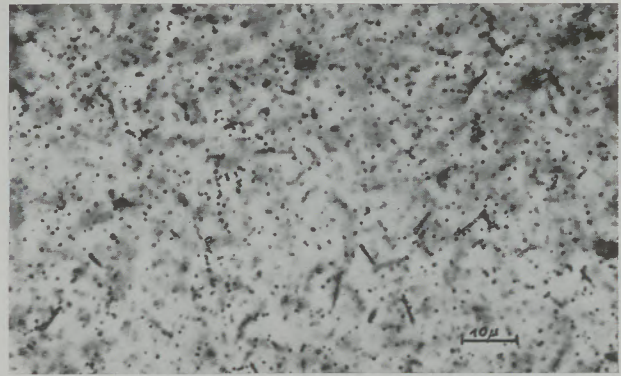


Abb. 6

Mikrophotographische Aufnahme von Schwärzungseffekten in der Tiefe der photographischen Emulsion: Die Bahnsuren stammen in diesem Falle von Rückstoßprotonen, welche durch die Neutronenbestrahlung der wasserstoffhaltigen Emulsion ausgelöst wurden. Die einzeln verstreuten Schwärzungskörner wurden durch Gammastrahlung belichtet

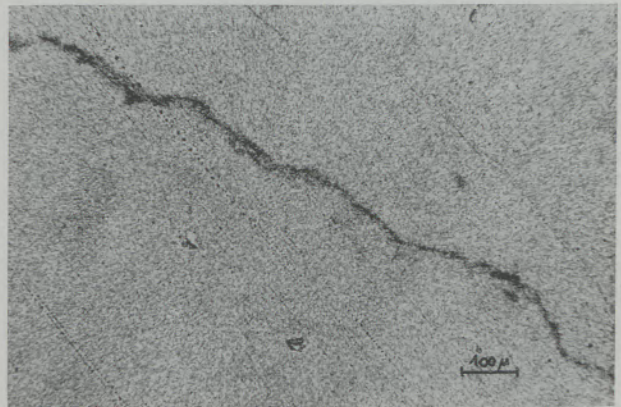


Abb. 7

Ausschnitt aus der Aufnahme einer nicht aufgekohten 0,008% Borstahlprobe. Abgesehen von Borausscheidungen entlang einer bandförmigen Zone weist die Probe eine gleichmäßige Borverteilung auf

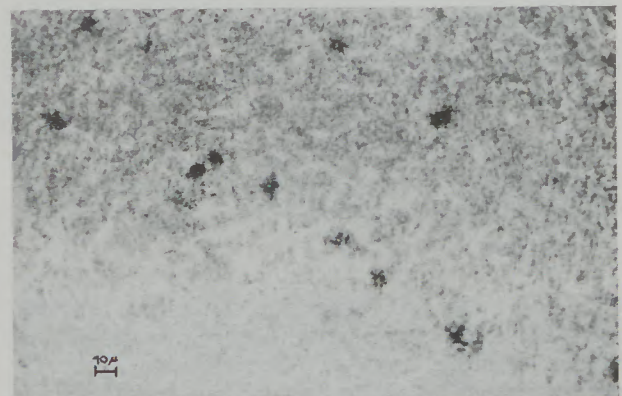


Abb. 8

Zum Unterschied von Abb. 7 zeigt eine aufgekohten 0,008% Borstahlprobe borhaltige Kristallite, was auf die Bildung von Borkarbid hindeutet

verstreuten einzelnen Schwärzungspunkte wurden durch  $\gamma$ -Strahlung ausgelöst.

Bei geringem Borgehalt und gleichmäßiger Borverteilung zeigt die Autoradiographie von Proben auch bei starker mikroskopischer Vergrößerung eine ziemlich gleichmäßige Schwärzung, da die unter kleinem Winkel zur Emulsionsoberfläche eintretenden  $\alpha$ -Bahnen relativ selten sind. Um so deutlicher wird daher die Beobachtbarkeit einer Abscheidung von Bor, wie aus Abb. 7 und 8 entnommen werden kann. Die autoradiographische Methode ist somit gut geeignet, die Gleichmäßigkeit der Borverteilung zu überprüfen bzw. die Art der Borabscheidung näher zu untersuchen.

## 2. Quantitative Borbestimmungsmethoden auf radio-metrischem Wege

### a) Boranalyse mit Hilfe der Neutronenflußdepression

Um auch zu quantitativen Aussagen über den Borgehalt kleiner Stahlproben zu gelangen, wurde zunächst eine Analysenmethode entwickelt, bei welcher die durch den hohen Einfangquerschnitt von B-10 innerhalb der Probe verursachte Neutronenflußdepression zur Borbestimmung herangezogen wird (3). Dabei wurden zur Messung des jeweilig am Ort der Probe herrschenden Neutronenflusses  $\Phi$  bezüglich

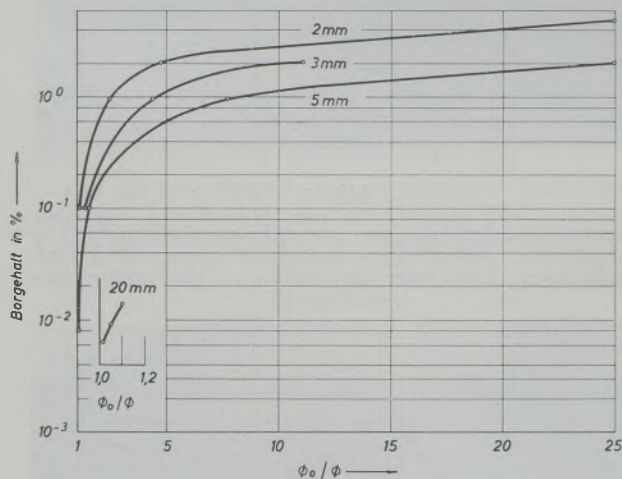


Abb. 9

Abhängigkeit der Flußänderung  $\Phi/\Phi_0$  vom Borgehalt der Stahlproben (Probengröße: 20 mm Durchmesser, 2, 3, 5 und 20 mm Höhe)

Größe und Gewicht genormte Goldfolien mitaktiviert. Bei konstanten Bestrahlungsbedingungen ist die in der Goldfolie erreichte Aktivität vom Borgehalt der Stahlprobe abhängig und ist um so kleiner, je mehr Bor in der Umgebung der Folie vorhanden war.

Abb. 9 zeigt eine Reihe von Eichkurven, die mit Stahlproben von 0,08 bis 4,7 % Borgehalt erhalten wurden. Bei diesen Versuchen befanden sich die

Goldfolien während der Bestrahlung jeweils zwischen zwei zylindrischen Scheibchen der gleichen Probe. Durch Veränderung der Dicke der beiden Probenzylinder kann in Abhängigkeit des Borgehaltes eine Verschiebung des Empfindlichkeitsbereiches der Methode bewirkt werden.

Diese einfache Bestrahlungsanordnung wurde im folgenden etwas abgeändert, um die Empfindlichkeit des Bor nachweises auf den Bereich von 0,01 bis 0,001 % auszudehnen (4) (5). Bei der Bestimmung von Bormengen dieser Größenordnung bewirken die anderen Legierungselemente im Stahl bereits einen merklichen Einfluß auf das Meßergebnis, sodaß entsprechende Korrekturen angebracht werden müssen. Folgende Elemente sind besonders zu berücksichtigen: Mn:  $\sigma = 13,3$  barn, Ni:  $\sigma = 4,6$  b, Cr:  $\sigma = 3,1$  b, V:  $\sigma = 4,9$  b, Mo:  $\sigma = 2,7$  b, W:  $\sigma = 19$  b. Außerdem beginnt hier auch ein Einfluß des Spektrums der Neutronen der thermischen Säule wirksam zu werden, da der Querschnitt der epithermischen Neutronen für Bor mit zunehmender Energie rasch absinkt, die genannten Elemente in diesem Bereich z. T. jedoch starke Resonanzen besitzen.

Für die weiteren Versuche wurde daher eine Bestrahlungsanordnung gewählt, bei welcher durch eine geeignete Abschirmung aus Cadmiumblech eine Begrenzung des Einfallswinkels der thermischen Neutronen bewirkt wird, was die Berechnung des Borgehaltes einer Probe aus zwei Aktivitätswerten für Probe und Leerwert in einfacher Weise ermöglicht. Ebenso kann bei dieser Anordnung der störende Einfluß der Stahllegierungen mit Hilfe der bekannten Wirkungsquerschnitte für diese Elemente auf rechnerischem Wege bestimmt und der Einfluß der epithermischen Neutronen meßtechnisch erfaßt werden. Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Methode wurde überdies das Probenvolumen vergrößert und für alle folgenden Bestrahlungen 20x20 mm Stahlzylinder zusammen mit dem in Abb. 10 dargestellten Cadmium verkleideten Bestrahlungsbehälter verwendet. Borbestimmungen an zylindrischen Stahlproben der angeführten Größe können somit in folgender Weise durchgeführt werden:

Bei einer Reaktorleistung von einigen MW wird die Probe in dem Behälter zusammen mit einer hinter der Probe angebrachten Au-Folie 5 Minuten lang bestrahlt. Aus dem Aktivitätswert der Folie, verglichen mit dem einer an der gleichen Stelle des Bestrahlungsbehälters angebrachten Folie, die ohne Anwesenheit der Stahlprobe unter sonst gleichen Bestrahlungsbedingungen aktiviert wird, wird die Neutronenflußdepression berechnet. Die Borkonzentration  $P_B$  der Probe kann hierauf an einer Eichkurve abgelesen oder an Hand der aus dem Absorptionsgesetz für Neutronen bei Berücksichtigung der gewählten Bestrahlungsbedingungen abgeleiteten Formel

$$P_B = \frac{\ln(\Delta\Phi)}{GFC_1} - C_2 - C_{3i}P_i$$

bestimmt werden, wobei G das Gewicht der Probe,  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_{3i}$  gegebene Konstanten und  $P_i$  die pro-

zentualen Anteile der Legierungselemente bedeuten. In dem Korrekturfaktor  $F$  kommt der Einfluß der verwendeten Bestrahlungsanordnung zum Ausdruck. Er wurde durch Messungen mehrerer Proben bekannten

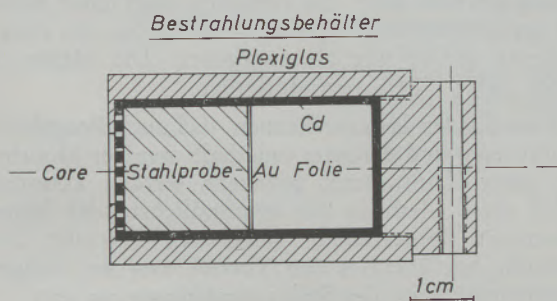


Abb. 10

Bestrahlungsbehälter für eine 20x20 mm Stahlprobe, hinter der die Goldfolie angebracht ist. Der an der Stirnseite strichliert gezeichnete Verschluss aus Cd-Blech wird nur während der Messung der epithermischen Neutronen verwendet

Borgehaltes ermittelt und beträgt 3,334. Abb. 11 zeigt die berechneten und die gemessenen Ergebnisse für 4 Stahlproben, deren Analyse in Tabelle 1 angeführt sind.

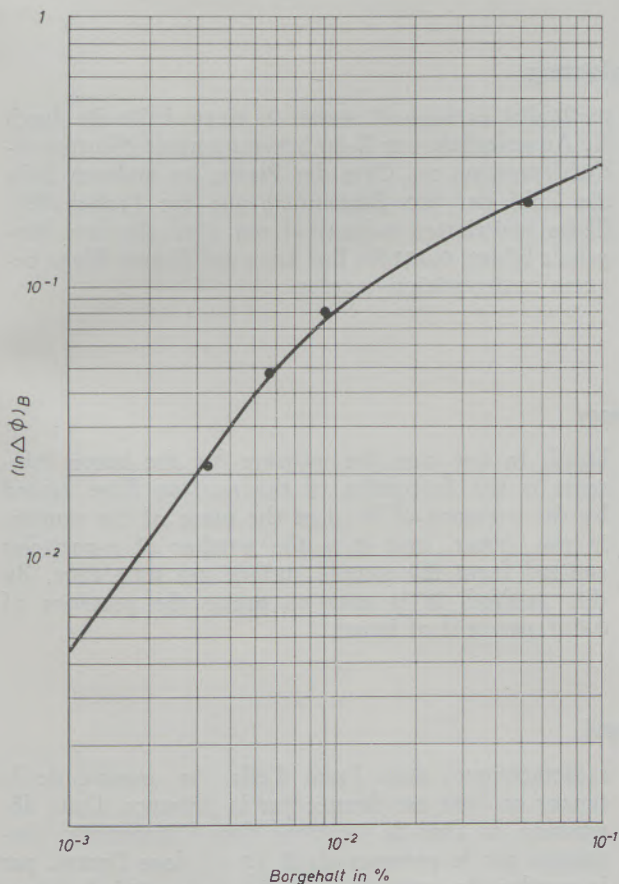


Abb. 11

Eichkurven für den Borgehalt: Abhängigkeit der Flußänderung vom Borgehalt

Tabelle 1

	B (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	C, Si, P, S (%)
Probe 1		0,07	0,11	0,06	0,10
Probe 2	0,0034	1,16	1,15		0,56
Probe 3	0,0058	1,02	0,86		0,51
Probe 4	0,0092	1,18	0,96		0,55

#### b) Boranalyse durch $\alpha$ -Partikelzählung

Gleichzeitig mit den im vorigen Kapitel beschriebenen Untersuchungen wurde auf einem ganz anderen Wege versucht zu einer brauchbaren Schnellanalyse zu gelangen (6). Wie bei der autoradiographischen Methode, wurde wieder die prompte  $\alpha$ -Strahlung des B-10 bzw. auch die Li-7 Rückstoßkerne zur Messung herangezogen, die jedoch in diesem Falle mit Hilfe eines Proportionalzählrohres gezählt wurde. Dieser Strahlungsdetektor bietet die Möglichkeit, zwischen dicht ionisierenden Strahlungsarten ( $\alpha$  und Protonen) einerseits und schwach ionisierender Strahlung ( $\beta$  und  $\gamma$ ) zu unterscheiden und konnte daher im Strahlungsfeld der thermischen Säule eingesetzt werden. Da beim Aufbau des Zählrohres streng darauf geachtet wurde, keine wasserstoffhaltigen Substanzen zu verwenden, konnte das Auftreten von Rückstoßprotonen im Inneren des Zählrohres weitgehend vermieden werden. Untersuchungen des Impulsspektrums der Leerwertstrahlung ergaben den interessanten Befund, daß praktisch der gesamte Leerwert des Zählrohres durch spurenweise Borverunreinigung der aus 99,9 % Reinaluminium hergestellten Kathode des Zählrohres herrührte.

Für die Messung der Borstahlproben wurde ein doppelt ausgeführtes Proportionalzählrohr konstruiert, in dessen eine Zählkammer die zu untersuchende Borstahlprobe eingebracht wurde, während die andere Kammer zur Messung einer Leerprobe bzw. eines Vergleichsstandards bekannten Borgehaltes diente. Dieses Doppelzählrohr konnte in die thermische Säule eingeführt werden und war in folgender Weise aufgebaut: 2 seitlich aufgeschnittene Al-Rohrstücke von 30 mm Länge, 12 mm Durchmesser und 0,5 mm Wandstärke wurden achsenparallel aneinandergesetzt. Die Trennwand zwischen den beiden Zählkammern wurde durch einen Schieber gebildet, auf dessen einer Seite die Probe, auf der anderen Seite die Vergleichsprobe montiert war. Dieser Schieber ermöglicht das einfache Austauschen der Probe. Zwei Zähldrähte aus 60  $\mu$ m dickem Cr-Ni-Draht und Teflonstopfen an den Enden der beiden Rohre vervollständigten die Zählkammern. Als Durchflußgas wurde ein Argon-CO<sub>2</sub>-Gemisch verwendet, da Methan wegen der durch Neutronenbestrahlung ausgelösten Rückstoßprotonen ungeeignet war. Die durch die  $\alpha$ -Strahlung in jedem Zählrohr ausgelösten einzelnen Stromimpulse wurden nach entsprechender Verstärkung jeweils einem elektronischen Zähler zugeführt. Als Proben dienten

rechteckige Stahlblechstreifen genormter Größe: 43x15x1 mm.

Diese Anordnung liefert bei einem Fluß von  $10^8$  thermischen Neutronen/cm<sup>2</sup> sec und einer Meßdauer von einigen Minuten für eine Probe von 92 ppm Bor in der einen Zählkammer rund 100.000 Impulse, während die gleichzeitige Messung einer in der zweiten Zählkammer montierte borfreie Stahlprobe 12.700 (Leerwert des Zählrohrs) Impulse lieferte.

Tabelle 2 zeigt Versuchsergebnisse, die mit Proben derselben Stahlsorten erhalten wurden, die auch für die Messung der im vorigen Kapitel beschriebenen Neutronenflußdepression verwendet wurden. Die Angaben über den Borgehalt dieser Proben stammten dabei von der Firma, welche uns freundlicherweise

diese Proben für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt hatte. Auffallenderweise ergaben sowohl die Flußdepressionsmessungen, wie auch die Strahlung für die 92 ppm Probe einen etwas höheren Wert als an Hand der Meßresultate der übrigen Proben zu erwarten gewesen wäre. Die Annahme liegt daher nahe, daß der tatsächliche Borgehalt dieser Proben um einige Prozente größer war als angegeben. Die Meßwerte waren auf  $\pm 1\%$  reproduzierbar.

Diese Zahlen lassen erkennen, daß auch Borgehalte von 10 ppm und darunter innerhalb weniger Minuten mit guter Zählstatistik gemessen werden konnten, sodaß diese Methode die empfindlichste der bisher bekannten Borbestimmungsmethoden darstellt. Die Methode hat überdies den Vorteil, von der übrigen Zusammensetzung des Stahls unabhängig zu sein.

Tabelle 2

Proben Nr.	Borgehalt in ppm	Anzahl der bei gleicher Meßdauer erhaltenen Impulse
1	0 (Leerwertprobe LW)	12.700 Impulse
2	34 ppm — LW	41.200 Impulse
3	58 ppm — LW	62.000 Impulse
4	92 ppm — LW	101.500 Impulse

Folgenden Firmen haben wir für die freundliche Überlassung von Stahlproben für Versuchszwecke zu danken: Schoeller Bleckmann Stahlwerke AG, Gebr. Böhler & Co., Stahlwerke Südwestfalen AG.

Die Arbeiten wurden zum Teil in Zusammenarbeit mit dem Institut für Radiumforschung und Kernphysik durchgeführt und durch einen Förderungsbeitrag des Bundeskanzleramtes, verstaatlichte Unternehmungen, unterstützt. Herrn Prof. K. Lintner danken wir für wertvolle Hinweise.

### Zusammenfassung

Die Verteilung von Bor innerhalb einer Matrix kann durch Aufnahme einer Autoradiographie von geradflächigen Proben während deren Bestrahlung mit thermischen Neutronen sichtbar gemacht werden. Einige Beispiele solcher Aufnahmen in borhaltigen Stahlproben werden gezeigt. Außerdem wurden zur quantitativen Bestimmung des Borgehaltes zwei störungsfrei arbeitende radiometrische Schnellanalyse-

methoden entwickelt, wobei in einem Falle die durch die Anwesenheit von B-10 hervorgerufene Neutronenflußdepression am Orte der Probe, im anderen Falle die Zahl der pro Zeiteinheit aus der Probenoberfläche emittierten  $\alpha$ -Partikel ein Maß für den Borgehalt bildet. 0,001 % Bor kann auf diesem Wege bequem nachgewiesen werden.

### Summary

The distribution of boron within a certain matrix can be made visible by means of an autoradiography of plane surface samples during neutron irradiation. Some examples of such analyses of steel alloys containing boron are shown. Aside from this, two undisturbedly operating quick analysis methods for quantitative determination of boron have been deve-

loped. In one case the measure for the boron contents is the depression of the neutron flow caused by the presence of B-10 at the place of the sample, in the other case it is the number of  $\alpha$ -particles emitted from the sample surface per unit time. By this method, it is easy to prove the presence of 0,001 per cent of boron.

### Résumé

La répartition du bore au sein d'une matrice peut être mise en évidence en prenant une autoradiographie d'éprouvettes à faces planes au cours de l'irradiation avec des neutrons thermiques. On donne quelques exemples de telles autoradiographies effectuées sur des éprouvettes d'acier au bore. De plus, on a mis au point pour la détermination quantitative de la teneur en bore deux méthodes rapides d'analyse

radiométrique; dans l'une d'elle, la mesure de la teneur en bore est donnée par la présence d'une dépression du flux de neutrons dans l'éprouvette provoquée par la présence de B 10 et, dans l'autre, par le nombre de particules  $\alpha$  émises par unité de temps par la surface de l'éprouvette. On peut facilement déterminer de cette manière une teneur en bore de 0,001 %.

## Literaturverzeichnis

1. Thompson, B. A., Trans. Met. Soc. AIME 218, 231 (1960).
2. Legat, A., A. Moser, T. Cless-Bernert, Berg- und Hüttenm. Monatshefte, Jg. 109, 1964, 95.
3. Spence, H., T. Cless-Bernert, B. Karlik, Proc. Symp. Radiochem. Methods of Analysis, Vol. I, p. 197, IAEA, Vienna 1965.
4. Frevert, E., T. Cless-Bernert u. D. Donhoffer, Zeitschrift für analytische Chemie, 218. Band, 1. Heft (1966), 17.
5. Frevert, E., Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, i. Druck.
6. Moser, E., Diss. z. Erlangung d. Doktorgrades, noch unveröffentlicht.

DK 541.121 : 532.73 : 546.46'264  
DEC A 5261 d

## Auflösungserscheinungen bei Erdalkal karbonaten III<sup>1)</sup> (Magnesit $\text{MgCO}_3$ )

Von F. Halla, Wien<sup>2)</sup>, und R. Van Tassel, Brüssel<sup>3)</sup>

(Die Sättigungskonzentration bei der Auflösung von Magnesit in wäßriger  $\text{CO}_2$ -Lösung ( $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm.}$ ) wird nach einer Gabelmethode von beiden Seiten des Gleichgewichts her bestimmt und das thermodynamische Löslichkeitsprodukt berechnet.)

(The solubility of magnesite in an aqueous solution of  $\text{CO}_2$  has been determined by a bifurcation method from both sides of the equilibrium and the thermodynamical solubility product has been calculated.)

(On a déterminé la concentration de saturation au cours de la dissolution de la magnésie dans une solution aqueuse de  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ at}$ ) en appliquant une méthode approchant de part et d'autre l'état d'équilibre et l'on a calculé le produit de solubilité thermodynamique.)

### 1. Einleitung

Die Sättigungskonzentration des Magnesits,  $\text{MgCO}_3$  in einer wäßrigen  $\text{CO}_2$ -Lösung ist bisher (1) zu  $c_s = 16,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. lit}^{-1}$  angenommen worden, ein Wert der auch der Berechnung des thermodynamischen Löslichkeitsprodukts zugrunde gelegt wurde (2). Der in späteren Versuchen beobachtete „kriechende“ Verlauf der Auflösung (vgl. Arbeit I) und ein Handversuch (vgl. Versuch e) in Tabelle 2) ließ Zweifel an der Richtigkeit obigen Wertes aufkommen und zwang uns, nach einem anderen Gleichgewichtskriterium Ausschau zu halten als es die u. U. nur scheinbare Konstanz der erreichten Konzentration darstellt. Beim Magnesit („M“) ist dies dadurch möglich, daß bei ihm, im Gegensatz zu den übrigen Erdalkal karbonaten, sich aus diesen Bikarbonatlösungen bei Entfernung der  $\text{CO}_2$  nicht das stabile anhydrische Karbonat in der rhomboedrischen Form sondern das Trihydrat  $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , der Nesquehonit, ausscheidet.

Andererseits fallen beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die klaren Hydroxid-Lösungen der Erdalkalimetalte mit Ausnahme des Mg sofort die anhydrischen Karbonate aus, während beim Mg sich eine Bikarbonatlösung bildet, die gegenüber dem M. als Bodenkörper zwar übersättigt ist, aber den letzteren nicht abscheidet. Hier fehlt also das bei jenen Karbonaten vorhandene reversible Lösungsgleichgewicht.

Diese Anomalie ermöglicht beim M. die Bestimmung der Sättigungskonzentration  $c_s$  nach der in I bereits erwähnten Eingabelungsmethode. Es werden mit dem Bodenkörper Lösungen in Berührung gebracht, deren Konzentrationen  $c_0$  nahe über oder unter  $c_s$  liegen. Bei den ersteren sollte keine Konzentrationsänderung, bei den letzteren eine Zunahme  $\Delta c$  erfolgen. Nun hat sich gezeigt, daß in letzterem

Falle  $\Delta c < 0$  ist. Ob es sich dabei um eine Adsorption von gelöstem Stoff am Bodenkörper oder um eine geringfügige Abscheidung von M. selbst handelt, ist ohne Belang. Jedenfalls kann sie nicht stattfinden, solange sich die Oberfläche des Bodenkörpers durch Auflösung erneuert. Positive und negative Werte von  $\Delta c$  werden durch  $c_s$  voneinander getrennt. Dies führt zu folgender Verfeinerung der Methode: Man bestimmt für mehrere Lösungen die nach einer bestimmten Zeit  $t$  erreichten Werte  $\Delta_t \equiv c_t - c_0$  als Funktion von  $c_0$  und extrapoliert auf  $\Delta_t = 0$ . Der Schnittpunkt mit der Abszissenachse gibt das gesuchte  $c_s$ . Diese Extrapolation muß für die positiven und die negativen Werte von  $\Delta_t$  getrennt vorgenommen werden, da die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta c$  für Auflösung und Abscheidung verschieden ist. Die beiden erhaltenen Werte kontrollieren sich gegenseitig (vgl. Abb. 1).

Zweckmäßig werden immer dieselben Bodenkörpermengen auf dasselbe Lösungsvolumen angesetzt, in unserem Falle  $5 \text{ g M} = 59,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol MgCO}_3$  auf

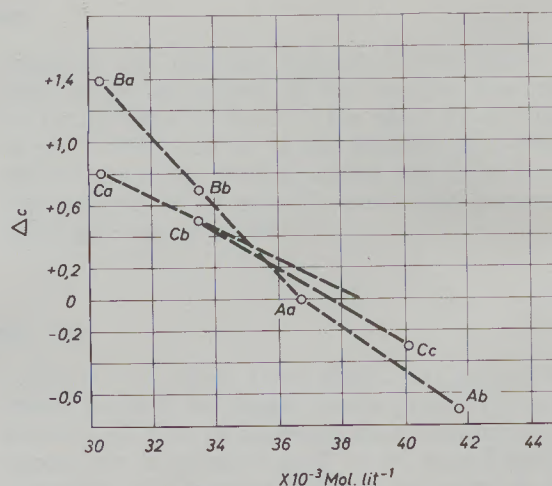


Abb. 1

Konzentrationsänderungen über Probe Md als Bodenkörper

<sup>1)</sup> Als Arbeit I dieser Reihe wird in der Folge die Arbeit gleichen Haupttitels Radex-R. 1965, 595, bezeichnet; II = Radex-R. 1966, 312.

<sup>2)</sup> A-1180 Wien, Martinstr. 28

<sup>3)</sup> Institut Royal des Sciences Naturelles, 31, Rue Vautier, Bruxelles 4

200 cc Lösung, obwohl Abweichungen von diesem Ansatz durch Proportionalität auf die Norm umgerechnet werden können. Dies gilt jedoch nicht für abweichende Werte von  $t$ .

Dabei läßt sich derselbe Bodenkörper für eine ganze Versuchsreihe verwenden. Er wird zu Ende des Versuchs durch Abgießen von der alten Lösung getrennt und mit der neuen wiederholt ausgewaschen. Vor dem Start kann  $c_0$  auf alle Fälle nochmals bestimmt werden.

## 2. Experimentelles

### Sättigungsversuche

Für diese Versuche waren größere Mengen Bodenkörper erforderlich. Dazu standen nur Gelmagnesite zur Verfügung, von denen die aus Trieben, Steiermark, stammende Probe Md folgende Zusammensetzung aufwies:

Feuchtigkeit bis 110 °C	1,5 0/0
CO <sub>2</sub>	50,4 0/0
MgO	43,6 0/0
CaO	0,8 0/0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 0/0
Unlösliches	3,4 0/0
	100,4 0/0

Diese Probe gab anfänglich an die Lösung auch bei abwesendem CO<sub>2</sub> größere Mengen einer leichter löslichen basischen Verunreinigung ab, wie folgender Versuch beweist:

10 g Md (Korngröße unter 0,12 mm) wurden mit 200 cc frisch destilliertem Wasser im Thermostat bei 21,5 °C gehalten, wobei ein von CO<sub>2</sub> befreiter Luftstrom durch die Lösung ging;  $c_{10} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  Me<sup>2+</sup> (Mg = 0,8, Ca = 0,3 komplexometrisch).

Dies zeigte die Notwendigkeit, zu den Sättigungsversuchen nur durch längere Zeit ausgewaschene Proben, also zweckmäßig solche, die schon zu vorhergehenden Versuchen gedient hatten, zu verwenden.

Von den Gabelversuchen werden nur die entscheidenden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Eine zweite Versuchsreihe mit der synthetischen Probe Me (aus kleinen Rhomboedern bestehendes Kristallpulver) und einer unter-, sowie einer übersättigten Lösung gab folgendes Resultat:

	$t$	$c_0$	$c'_0$	millimol.lit <sup>-1</sup>
Thermostat 21,5 °C	0	31,5	42,2	
	12	32,0	42,4	
	28	32,2	42,2	
	67	32,8	42,2	
	98	34,5	43,0	

Während die erste Lösung merklich zunimmt, bleibt die zweite stationär, bis auf das letzte Zeitintervall, was auch mit einem Versagen der Thermostatisierung (21,5 °C) zusammenhängen könnte. Jeden-

Tabelle 1

Konzentrationsänderungen  $\Delta$  von über- bzw. unter-sättigten Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösungen gegen Gelmagnesit M<sub>d</sub> als Bodenkörper. (21,5 °C) 5 g Md auf 200 cc Lösung ( $c_0$  in Millimol. lit<sup>-1</sup>)

Nr.	$c_0$	$c_{10}$	$\Delta_{10}$	$c_s$ (extrapoliert)
Aa	36,7 ± 0,1	36,7 ± 0,1	0,0 ± 0,2	
Ab	41,7	41,0	-0,7	36,7 ± 0,1
Ba*)	30,4	31,8	+1,4	
Bb*)	33,5	34,2	+0,7	36,6
Ca	30,4	31,2	+0,8	
Cb	33,5	34,0	+0,5	38,5
Cc	40,1	39,8	-0,3	38,0
				Mittel 37,4 ± 0,8

\*)  $t = 15$  Tage

falls liegt die Sättigung zwischen 34,5 und 42,2 millimol.lit<sup>-1</sup>, was mit obigem Wert nicht in Widerspruch steht.

## 3. Das Löslichkeitsprodukt

Wie bei den übrigen zweiwertigen Metallen ist das Löslichkeitsprodukt des Karbonats MgCO<sub>3</sub> in Form des Magnesits ("M") gegeben durch

$$L_M = a_{Mg^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} \quad [1]$$

Um es auf eine Form zu bringen, die seine Berechnung aus den experimentellen Daten erlaubt, dividieren wir die Beziehung (7) aus II durch den Ausdruck

$$(H^+) \cdot (CO_3^{2-}) = K_2(HCO_3^-) \quad [2]$$

für die zweite Dissoziationsstufe der Kohlensäure und erhalten

$$(CO_3^{2-}) = \frac{K_2}{S} (HCO_3^-)^2 \quad [3]$$

Ist nur Bikarbonat anwesend, so ist im Sättigungsfalle

$$(HCO_3^-) = u = 2 c_s \quad [4]$$

und nach der in II benützten Schreibweise wird

$$(CO_3^{2-}) = \frac{4}{Q} c_s^2 \gamma_{HCO_3^-}^2 \quad [5]$$

$$(Mg^{2+}) = c_s \gamma_{Mg^{2+}}$$

$$\text{und schließlich } L_M = \frac{4}{Q} (c \gamma_{\pm})_s^3 \quad [6]$$

wobei  $Q = \frac{S}{K_2}$  und

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \quad [7]$$

gesetzt wurde.



Für die Berechnung von  $L_M$  statt aus dem  $c_s$  aus dem  $(pH)_s$  der gesättigten Lösung gilt — bei Ausschluß von Komplexbildung — nach Arbeit II.2

$$u = 2c_s = S/(h \cdot \gamma_u). \quad [8]$$

Dies in [6] einfürend erhält man

$$L_M = (Sh^{-1}\gamma_{\pm})_s^2 / 2Q \quad [9]$$

Die verwendeten Zahlenwerte sind wie in Arbeit II für die hier interessierenden Temperaturen

	21,5 °C	25 °C
$w_0$	3,74	$3,372 \cdot 10^{-2}$ mol.lit <sup>-1</sup> für die Löslichkeit von CO <sub>2</sub> bei $p = 1$ atm.
$S$	1,50	$1,59 \cdot 10^{-8}$
$K_2$	4,35	$4,69 \cdot 10^{-11}$
$Q$	378	320

Für  $c_s = (37,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$  mol.lit<sup>-1</sup>, bzw.  $\mu = 0,1122$  interpolieren wir aus Abb. 1 in Arbeit II  $\gamma_{\pm} = 0,61$ , womit nach (7)

$$L_M = (1,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-7} \quad (21,5 \text{ °C})$$

gegen früher (1)  $3,43 \cdot 10^{-8}$  folgt. Für die freie Energie der Bildung von M. aus den Ionenstandardzuständen ( $a = 1$ ) erhalten wir

$$\Delta G_M = -9325 \pm 55 \text{ cal} \quad (21,5 \text{ °C})$$

Es sei nunmehr  $L_M$  aus [9] durch Einführung des experimentellen Wertes aus einem Gabelversuch für 21,5 °C, pH = 6,68 ermittelt. Wir haben

$$L_M = (1,5 \cdot 10^{-1,32} \cdot 0,61)^3 / 756 = 1,11 \cdot 10^{-7}$$

in recht guter Übereinstimmung mit dem aus  $c_s$  berechneten Wert. Auch hier erweist sich die Berücksichtigung einer Komplexbildung als überflüssig.

#### 4. Kinetik der Auflösung

Das in der Tabelle 2 zusammengefaßte kinetische Material, das schon in einer früheren Arbeit (3) nach den auch in Arbeit I verwendeten kinetischen Formeln ausgewertet worden war, mußte wegen der nunmehr von 16,5 auf  $37,4 \cdot 10^{-3}$  geänderten Sättigungswertes  $c_s$  einer neuerlichen Durchrechnung unterzogen werden.

Bei dieser Auswertung war zu berücksichtigen, daß die Formeln für konstantes Lösungsvolum  $V_0$  gelten, das sich aber in Wirklichkeit bei jeder Analysenprobenahme um  $v$  ( $= 50$  cc) verminderte. Die Korrektur auf Auflösung bei konstantem Volum ergibt sich durch folgende Überlegung: der Zuwachs von  $c$  zwischen der  $n$ -ten und  $(n+1)$ -ten Probenahme

$$\Delta c = c_{n+1} - c_n$$

erfolgt nicht im Ausgangsvolum  $V_0$ , sondern im verkleinerten Volum  $V_0 - nv$ , daher zu rasch. In dem fiktiv unveränderten Volum  $V_0$  würde er nur

$$(\Delta c)_{\text{corr.}} = \Delta c_n \cdot \frac{V_0 - nv}{V_0}$$

betragen. Es ist daher

$$(c_n)_{\text{corr.}} = c_1 + \sum_2^{n-1} (\Delta c_n)_{\text{corr.}}$$

Die iterierende Ausrechnung der Versuchsreihe ist mühe los.

Eine eventuelle Volumsverringerung durch Verdampfung in den durchlaufenden Gasstrom war bei der durch diesen Faktor bewirkten geringen Volumsabnahme (vgl. I) zu vernachlässigen. Anderfalls wäre die Volumsabnahme proportional zur Zeit auf alle  $c$ -Werte zu verteilen.

In Tabelle 2 sind die Daten so angeordnet wie in Tabelle 1 in I. Unter  $c_{\text{corr.}}$  sind nicht einfach die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte, sondern bereits die ausgeglichenen angeführt. Erst diese dienten der Durchrechnung.

Die zeitliche Derivierte  $\dot{c}$  wurde durch Ziehen von Tangenten an die geglättete Kurve erhalten; sie ist in zwei Bereichen mit größeren Fehlern behaftet: im Anfang des sich hier rasch ändernden Kurvenverlaufs und im asymptotisch verlaufenden Teil bei hohen  $t$ -Werten, wo es sich um die schwierige Unterscheidung sehr kleiner Größen handelt. Es ist daher kein Wunder, daß die Kombinationen, die zur Berechnung von  $k$  erforderlich sind, versagen, wenn sie Wertepaare  $q_a, I_a$  enthalten, die aus solchen Bereichen stammen. Man wird solche „Ausreißer“ bei der Mittelwertbildung berechtigterweise ausschließen.

Die bei der Ableitung der Auswertungsformel gemachte Voraussetzung gleicher Größe und gleicher Form der in den Proben enthaltenen Einzelkristallite ist am ehesten bei den synthetisch erhaltenen Proben erfüllt. Bei den unkristallisierten Gelmagnesiten kann es sich höchstens um eine Näherung handeln, indem das Pulver statistisch als eine Gesamtheit untereinander gleicher fiktiver Einkristalle betrachtet wird. Der bei den Gelmagnesiten vorhandene Ca-Gehalt der Lösung wurde zwar jeweils komplexometrisch bestimmt, brauchte wegen seiner Kleinheit für die Kinetik nicht berücksichtigt zu werden. Die Auswertung der Konstanten  $k$  erfolgte nach Formel [3] in I. Die so erhaltenen Werte finden sich unter dem betreffenden Tabellenteil unter Angabe der Wertepaare  $q, T$ , die jeweils für die Berechnung kombiniert wurden. Daß die kristallisierten synthetischen Magnesite, die den Voraussetzungen bei der Ableitung der kinetischen Formeln am ehesten entsprachen, keine gangfreien Werte von  $k$  lieferten, läßt erkennen, daß die verwendete Formulierung nicht alle für die Auflösung maßgebenden Faktoren erfaßt. Es ist noch ein langsamerer Vorgang, etwa die Karbonat-hydrolyse, geschwindigkeitsbestimmend. Deshalb wurde auch auf eine Berechnung von  $A$  verzichtet. Die dazu erforderliche Formel [4] aus Arbeit I sollte richtig lauten

$$A^{1/2} = q/(1 - kI) \quad [4]$$

Tabelle 2

n	t in Tagen	c · 10 <sup>3</sup>	c <sub>corr.</sub> · 10 <sup>3</sup>	( $\dot{c}$ mol · tag <sup>-1</sup> · lit <sup>-1</sup> ) · 10 <sup>4</sup>	y · 10 <sup>3</sup>	$\frac{\dot{c}}{y} \cdot 10^4$	q · 10 <sup>2</sup>	I
0	0	0	0	3,325	37,4	90	9,44	0,000
1	11	2,1	2,1	0,45	35,3	12,7	3,56	0,400
2	23	2,5	2,48	0,232	34,9	6,65	2,58	0,822
3	35	2,7	2,66	0,214	34,7	6,17	2,48	1,239
4	65	3,2	3,35	0,194	34,0 <sub>5</sub>	5,70	2,39	3,271
5	108	4,6	4,20	0,156	33,2	4,70	2,16	4,711
6	225	6,9	5,73	0,125	31,7	3,95	1,98	8,521
7	288	7,8	6,36	0,109	31,0	3,52	1,87	10,496
8	317	8,0	6,49	0,089	30,9	2,88	1,70	11,393
9	345	8,4	6,73	0,063	30,7	2,05	1,43	12,225
10	388	8,4	6,73	—	—	—	—	—
11	502	9,1	7,08	0,0286	30,3	0,945	0,97	17,025
12	591	9,5	7,26	0,00715	30,1	0,237	0,484	19,680
13	725	10,0	7,46	0,00715	29,9	0,150	0,387	23,700
14	802	10,4	7,60	—	29,8	—	—	—
15	945	10,7	7,69	—	29,7	—	—	—
16	1136	11,1	—	—	—	—	—	—
17	1334	11,5	—	—	—	—	—	—
18	1422	11,6	—	—	—	—	—	—
19	1474	11,8	—	—	—	—	—	—

pH = 6,17

Kombination: (1—7) (2—8) (3—9) (4—11) (5—12) (6—13)

k            0,046    0,031    0,038    0,038    0,042    0,037                    k<sub>m</sub> = 0,039 ± 0,005

b) Gelmagnesit M<sub>b</sub> aus Kraubath, Steiermark, mit 1,1 % CaO, Korngröße 2—6 μ.  
 Ansatz: 2 g = 23,7 Millimol auf 11 Lösung.  
 Bodenkörper am Ende des Versuchs: leicht gelb.

n	t in Tagen	c · 10 <sup>3</sup>	c <sub>corr.</sub> · 10 <sup>3</sup>	( $\dot{c}$ mol · tag <sup>-1</sup> · lit <sup>-1</sup> ) · 10 <sup>4</sup>	y · 10 <sup>3</sup>	$\frac{\dot{c}}{y} \cdot 10^4$	q · 10 <sup>2</sup>	I
0	0	0	0	—	37,4	—	—	0,000
1	34	7,5	7,5	0,852	29,9	28,4	5,34	1,145
2	71	9,4	9,3 <sub>5</sub>	0,460	28,0 <sub>5</sub>	16,2	4,04	2,215
3	89	10,4	10,2 <sub>5</sub>	0,375	27,1 <sub>5</sub>	11,38	3,37	2,729
4	133	11,6	11,3	0,208	26,1	8,00	2,83	3,900
5	198	12,8	12,2	0,098	25,0	3,90	1,98	5,560
6	238	13,3	12,6	0,0856	24,6 <sub>5</sub>	3,46	1,86	6,553
7	281	13,6	12,7	0,0625	24,4	2,56	1,60	7,363
8	308	13,9	12,9	0,0417	24,3	1,72	1,31	8,020
9	350	14,0	13,2	0,0375	24,2	1,54	1,24	9,014
10	424	14,1	13,3	0,0157	24,1	0,65	0,81	10,803
11	541	14,4	13,5	—	23,9	—	—	13,613
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	Mg	Ca komplexometr.	pH	—	—	—
21	1257	18,0	17,4	0,6	—	—	—	—
22	1418	18,1	17,4	0,7	—	6,40	—	—
23	1616	20,3	19,6	0,7	—	6,55	—	—

Kombination: (1—5) (2—6) (3—7) (4—8) (5—9)

k            0,122    0,097    0,087    0,086    0,068

Fortsetzung von Tabelle 2

c) synthetischer Magnesit  $M_a$  Pulver aus Rhomboedern der Kantenlänge  $(2,80 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$  cm bestehend.  
 Ansatz: 0,511 g = 6,06 Millimol auf 1 l Lösung.  
 Bodenkörper am Ende des Versuchs: unverändert weiß.

n	t	c · 10 <sup>3</sup>	c <sub>corr.</sub> · 10 <sup>3</sup>	(c mol · tag <sup>-1</sup> · lit <sup>-1</sup> ) · 10 <sup>4</sup>	y · 10 <sup>3</sup>	$\frac{c}{y} \cdot 10^4$	q · 10 <sup>2</sup>	I
0	0	0	0	0,416	37,4	11,1	3,33	0,00
1	11	0,3	0,3	0,199	37,1	5,36	2,31	0,41
2	23	0,5	0,49	0,134	36,9	3,64	1,91	0,85 <sub>5</sub>
3	35	0,7	0,67	0,120	36,7	3,27	1,81	1,29 <sub>5</sub>
4	65	1,0	0,92 <sub>5</sub>	0,111	36,5	3,04	1,74	2,39
5	108	1,4	1,24 <sub>5</sub>	0,106	36,0	2,95	1,72	3,91
6	225	2,4	1,99 <sub>5</sub>	0,043	35,3	1,22	1,11	7,70
7	288	2,8	2,28	0,038	35,2	1,08	1,04	9,89
8	317	3,0	2,41	0,034	35,0 <sub>5</sub>	0,97	0,98	10,92
9	345	3,0	2,41	0,024	34,9	0,69	0,83	11,88
10	388	3,2	2,52	0,020 <sub>5</sub>	34,8	0,59	0,77	13,42
11	502	3,7	2,77	0,019	34,6	0,55	0,74	17,37
12	591	4,0	2,90 <sub>5</sub>	0,014	34,5	0,40 <sub>5</sub>	0,63	20,02
13	725	4,4	3,06 <sub>5</sub>	0,010	34,3	0,29	0,54	24,62
14	802	4,7	3,17	0,0063	34,2	0,18 <sub>5</sub>	0,43	27,26
15	942	5,0	3,26	0,0053	34,1	0,15 <sub>5</sub>	0,39	29,31
16	1136	5,6	—	—	—	—	—	—
17	1334	6,0	—	—	—	—	—	—
18	1422	6,3	—	—	—	—	—	—
19	1474	6,3	—	—	—	—	—	—

pH = 5,96

Kombination: (1 — 7) (2 — 8) (3 — 10) (4 — 11) (5 — 12) (6 — 13) (7 — 14) (8 — 15)  
 k 0,0716 0,0465 0,0446 0,0354 0,0342 0,0247 0,0248 0,0240

d) synthetischer Magnesit  $M_b$ ; Rhomboeder mit 40—80  $\mu$  Kantenlänge (vgl. Arbeit I). Glühverlust 53,1 %, MgO 46,9 %.

Ansatz: 2 g = 23,7 Millimol auf 1 l Lösung.

Bodenkörper am Ende des Versuchs: unverändert.

0	0	0,0	0,0	0,175	37,4	4,7	—	0,00
1	23	0,6	0,6	0,281	36,7	7,65	2,16	0,85
2	35	1,3	1,26 <sub>5</sub>	0,357	36,2	9,85	3,14	1,29
3	65	2,2	2,07 <sub>5</sub>	0,268	35,3	7,60	2,76	2,37
4	108	3,6	3,29 <sub>5</sub>	0,151	34,1	4,42	2,10	3,76
5	225	5,1	4,49 <sub>5</sub>	0,089	32,9	2,70	1,64	7,67
6	288	5,7	4,91	0,073	32,5	2,24	1,60	9,73
7	317	5,9	5,05 <sub>5</sub>	0,054	32,4	1,67	1,29	10,67
8	345	6,1	5,18 <sub>5</sub>	0,036	32,2	1,12	1,06	11,52
9	388	6,3	5,30 <sub>5</sub>	0,034	32,0	1,06	1,03	12,75
10	502	7,1	5,70 <sub>5</sub>	0,033	31,7	1,04	1,02	16,58
11	591	7,7	6,00 <sub>5</sub>	0,025	31,4	0,93	0,965	19,33
12	725	8,3	6,27 <sub>5</sub>	0,021	31,1	0,67	0,819	23,59
13	802	8,5	6,35 <sub>5</sub>	0,018	31,0	0,58	0,760	25,97
14	942	9,0	6,53	0,005	30,9	0,16	0,400	30,31
15	1125	9,5	—	—	—	—	—	—
16	1323	9,9	—	—	—	—	—	—
17	1411	10,0	—	—	—	—	—	—
18	1463	10,2	—	—	—	—	—	—

pH = 6,10  
pH = 6,12

Kombination: (1 — 7) (2 — 8) (3 — 9) (4 — 10) (5 — 11) (6 — 12) (7 — 13) (8 — 14)  
 k 0,0388 0,0600 0,053 0,035 0,0276 0,0278 0,0208 0,0233

Fortsetzung von Tabelle 2

e) unreiner Rohmagnesit $M_s$ aus Sunk. $SiO_2$ 0,58 %, $Fe_2O_3$ 2,22 %, $Al_2O_3$ 0,53 %, $CaO$ 0,71 %, $MgO$ 45,34 %. Ansatz: 40 g in 200 ccm Lösung.			
n	t	$c \cdot 10^3$	pH
0	0	0	
1	13	21,0	6,52
2	62	22,2	
3	119	22,8	
4	170	23,5	
5	231	24,4	
6	317	25,1	6,55

### Zusammenfassung

Die Löslichkeit des Magnesits wurde neuerlich bestimmt nach einer Gabelmethode, welche die Erreichung des Lösungsgleichgewichts von beiden Seiten her gestattete. Es kamen kristallisierte synthetische und natürliche Proben zur Untersuchung. Die Löslichkeit betrug bei 21,5 °C in wäßriger  $CO_2$ -Lösung ( $p_{CO_2} = 1$  atm.)  $37,4 \pm 0,8$  Millimol.lit<sup>-1</sup> an Stelle des früher akzeptierten Wertes 16,5 Millimol.lit<sup>-1</sup>. Hieraus berechnet sich das Löslichkeitsprodukt  $L_M = (1,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$  (früher  $3,43 \cdot 10^{-8}$ ) bei 21,5 °C. In sehr guter Übereinstimmung damit berechnet sich aus dem Sättigungswert  $pH = 6,68$   $L_M = 1,11 \cdot 10^{-7}$ . Dies ist ein neuerlicher Beweis für die

in der vorhergehenden Arbeit II aufgezeigte Tatsache, daß die Annahme der Existenz von kationischen Komplexen in Mg-Bicarbonatlösungen überflüssig und nur auf die Auswahl ungeeigneter Aktivitätskoeffizienten zurückzuführen ist, unter Nichtberücksichtigung der Tatsache, daß für deren Wert nicht nur die Ionenstärke, sondern auch die Wertigkeit der anwesenden Kationen maßgebend ist.

Aus dem Löslichkeitsprodukt berechnet sich für die freie Gibbs'sche Bildungsenergie des Magnesits aus den Ionen  $Mg^{2+}$  und  $CO_3^{2-}$  in ihren Standardzuständen ( $a = 1$ ) zu  $\Delta G = -9325 \pm 55$  cal bei 21,5 °C.

### Summary

The solubility of magnesite (crystallized synthetic and natural samples) has been redetermined by a bifurcation method permitting to attain the solubility equilibrium from both sides. The solubility was  $37,4 \pm 0,8$  Millimols.lit<sup>-1</sup> (21,5 °C) instead of the formerly accepted value 16,5. From the new value one derives for the solubility product at the same temperature  $L_M = (1,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$  (former value  $3,43 \cdot 10^{-8}$ ). In very good agreement with this result is the value  $L_M = 1,11 \cdot 10^{-7}$  derived from the saturation value  $pH = 6,68$ , giving another con-

firmation for the result of the preceding Paper II, that the assumption of cationic complexes in the bicarbonate solutions of the alkaline earths is superfluous and relies only on an insufficient choice of the activity coefficients without considering the fact that their values depend not only of the ionic strength but also of the valency of the cations present.

From the solubility product one derives for the free Gibbs' energy of the formation of magnesite from its ionic components in standard states,  $Mg^{2+}$  and  $CO_3^{2-}$   $\Delta G = -9325 \pm 55$  cal at 21,5 °C.

### Résumé

La solubilité de la magnésie a été redéterminée selon une méthode d'approche permettant d'atteindre l'équilibre de solubilité de part et d'autre. On a utilisé pour cette étude des échantillons cristallisés synthétiques et naturels. La solubilité déterminée à 21,5 °C en solution aqueuse de  $CO_2$  ( $p_{CO_2} = 1$  at), a été de  $37,4 \pm 0,8$  millimol. lit<sup>-1</sup>, au lieu de la valeur de 16,5 millimol. lit<sup>-1</sup> acceptée jusqu'à présent. A partir de ce résultat on a calculé le produit de solu-

bilité  $L_M = (1,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$  (précédemment  $3,43 \cdot 10^{-8}$ ) à 21,5 °C. Ce même produit, calculé d'après le pH de saturation = 6,68, est de  $L_M = 1,11 \cdot 10^{-7}$ , ce qui est en très bonne corrélation avec la valeur qui vient d'être indiquée. Ces résultats constituent une nouvelle confirmation pour le fait mis en évidence dans la partie II de ce travail, que la supposition de l'existence de complexes cationiques dans les solutions de Mg bicarbonatées est

superflue et ne peut être attribuée qu'aux choix de coefficients d'activité erronés résultant de la négligence du principe que leur valeur ne dépend pas seulement de la force ionique mais aussi de la valence des cations présents.

D'après le produit de solubilité, l'énergie libre de Gibbs de formation de la magnésie à partir des ions  $Mg^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  dans leur état standard ( $a = 1$ ), a pour valeur  $\Delta G = -9325 \pm 55$  cal à  $21,5^\circ C$ .

#### Literaturverzeichnis

1. Halla, F., u. F. Ritter, Zeitschr. f. physik. Chem. A 175, 63, 1935.
2. Halla, F., Sedimentology 1, 191, 1962.
3. Halla, F., Zeitschr. f. physik. Chem. N. F. 38, 110, 1963.

DK 543.062 : 546.27 : 546.46'264 : 543.42.062  
DEC D 312 (B)

## Beitrag zur Bestimmung kleiner Borgehalte in Magnesiten

Von H. Dohr, Bonn, und A. Pertl, Radenthein

*(Die natürlichen Borgehalte verschiedener Magnesittypen, welche unabhängig von den Laboratorien des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie in Bonn, der Österr.-Amerik. Magnesit A. G. in Radenthein und von einem anderen ausländischen Laboratorium gefunden wurden, werden angegeben; ergänzend werden auch die spektrochemischen Arbeitsmethoden der beiden erstgenannten Laboratorien beschrieben.)*

*(The natural boron contents of various crude magnesite types are listed, which have been determined independently by the laboratories of the Research Institute of the Refractories Industries, Bonn, the Österr.-Amerik. Magnesit AG, Radenthein, and another foreign laboratory; in addition to this, the spectro-chemical methods of the two laboratories first mentioned are described.)*

*(On donne les teneurs en bore naturelles de différents types de magnésites qui ont été déterminées séparément par les Laboratoires de l'Institut de Recherches de l'Industrie de Réfractaires à Bonn, de la Österr.-Amerik. Magnesit AG, à Radenthein et par un autre laboratoire étranger; en complément, on décrit les méthodes spectrochimiques appliquées par les deux premiers laboratoires.)*

### 1. Allgemeines

In den letzten Jahren wurde im Zusammenhang mit der Verwendung von Magnesia bei der Anreicherung von Uran bzw. mit der Verwendung von Magnesitsteinen beim Reaktorbau das Problem aktuell, den natürlichen Borgehalt verschiedener Magnesite zu bestimmen. Kalkarme Uranerze werden bekanntlich meist mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Aufschlußlösung enthält das Uran in Form von Anionenkomplexen  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  und  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4^{4-}$ . Diese Komplexe werden an Anionenaustauschern adsorbiert und aus dem Eluat wird bei pH 3,7 das Eisen entfernt und dann mit Ammoniak oder Magnesia das Uranat gefällt (1).

Da es sich um Gehalte in der Größenordnung zwischen 1 und 1000 ppm  $\text{B}_2\text{O}_3$  handelt, stellt die quantitative Bestimmung analytisch gesehen eine nicht ganz einfache Aufgabe dar.

Aus Erfahrung konnte man sagen, daß die klassische Methode, das Bor als Methylester abzutrennen und volumetrisch zu erfassen, schon bei Gehalten unter 1 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  versagt. Die Methode der Anreicherung bzw. der Abtrennung durch Destillation der Borsäure in einer Quarz-Destillationsapparatur und anschließende photometrische Bestimmung der Borsäure als Dianthrimidkomplex, wie sie von J. A. Leeb und F. Hecht (2) beschrieben wurde, schien komplizierter als eine spektrochemische Methode. Da wir schon Erfahrungen in der spektralanalytischen Bestimmung von Borgehalten in der Größenordnung von etwa 0,1 – 1,5 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  hatten, wurde letzterer Weg gewählt. Damals lag schon eine Veröffentlichung über Borgehalte in Magnesiten von M. Brandenstein und E. Schroll (3) vor. Die beiden Verfasser arbeiteten ebenfalls nach einem spektralanalytischen Verfahren. Die in der Veröffentlichung angegebenen Gehalte verschiedener Magnesittypen wichen jedoch sehr von den im Labor Radenthein gefundenen Werten ab. Und zwar lagen alle Werte der beiden Autoren M. Brandenstein und E. Schroll um etwa eine Zehnerpotenz tiefer. Unabhängig davon wurde

vom Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie in Bonn an verschiedenen Magnesittypen das Bor bestimmt. Auch das Forschungsinstitut arbeitete nach einem spektralanalytischen Verfahren. Die Arbeitsweise war aber in allen drei genannten Laboratorien sehr verschieden, wohl aber stimmten die Ergebnisse der Laboratorien des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie und der Österr.-Amerik. Magnesit AG. in Radenthein recht gut überein.

Aus diesem Grunde haben sich das Forschungsinstitut und das Labor Radenthein entschlossen, die Methoden und die von beiden Laboratorien gefundenen Werte zu veröffentlichen.

### 2. Kurzbeschreibung der Arbeitsmethoden der Laboratorien Forschungsinstitut Feuerfest-Industrie, Bonn, und Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein

#### 2.1. Laboratorium Forschungsinstitut Feuerfest-Industrie.

##### 2.1.1. Probenvorbereitung.

Um ein Einbringen von Bor zu vermeiden, wurde die Zerkleinerung des Probegutes in einem Mikromörser, welcher aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einkristall besteht, von Hand vorgenommen. Es wurde auf eine Korngröße von 40  $\mu\text{m}$  zerkleinert und mit borfreiem Spektralkohlepulver (Hersteller Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg-Mehlem) im Verhältnis von 1 Gewichtsteil Probe + 3 Gewichtsteile Spektralkohlepulver gemischt. Das Kohlepulver enthielt 0,01 Gewichtsprozent  $\text{BeO}$  als inneren Standard.

##### 2.1.2. Herstellung der Eichproben.

Als Ausgangsmaterial diente Magnesiumoxid der Qualität p.a. Dieses wurde mit wenig verdünnter HCl behandelt, der Lösung Methanol zugesetzt, im Quarztiegel eingedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis kein Bor mehr nachzuweisen war.

Der verbliebene Rückstand wurde durch Glühen in Oxid überführt. Die Eichproben wurden durch Zumischen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  in den Abstufungen 10 ppm,

25 ppm, 70 ppm, 100 ppm, 400 ppm und 1000 ppm erhalten. Es wurde das gleiche Verfahren angewendet wie unter 2.2.2. beschrieben. Vor Zugabe der  $B_2O_3$ -Lösung wurde das borfreie  $MgO$  in der Tiegelmitte zu einem Kegel angehäuft und eine halbrunde Vertiefung in diesen Kegel gedrückt. Diese Vertiefung diente zur Aufnahme der  $B_2O_3$ -Lösung. Hierdurch wird vermieden, daß sich  $B_2O_3$  am Tiegelboden anreichert und dort festhaftet, wodurch die Gefahr besteht, daß es nicht quantitativ mit dem  $MgO$  aus dem Tiegel entfernt wird.

### 2.1.3. Anregung und Auswertung.

Spektrograph 1,5 m Gitter (ARL).

Spalt: 20  $\mu m$ .

Gleichstrom-Dauerbogen 12 Amp.

Gegenelektrode: RW 0027.

Elektrodenabstand: 2 mm

Trägerelektrode: RW 0006.

Die Trägerelektrode wird bis zum Rand gefüllt und der Inhalt mit einem passenden Metallstift von Hand zusammengedrückt. Um einen gleichmäßigen Abbrand zu erzielen, stand die Trägerelektrode in einem Jet und wurde von einem  $N_2$ -Strom mit gleichmäßiger Strömungsgeschwindigkeit umspült. Hierdurch werden bei  $SiO_2$ -haltigen Proben die störenden  $SiO$ -Banden in der Nähe der beiden Borlinien unterdrückt.

Belichtungszeit: 15 Sek.

Aufnahmematerial: Kodak Spektralfilm Nr. 1.

Analysenlinien: Be 2348,6 / B 2497,7 / 2496,8.

## 2.2. Laboratorium Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein.

### 2.2.1. Probenvorbereitung.

Die Proben wurden in einer Scheibenschwingmühle fein gemahlen (unter 63  $\mu m$ ) und mit Spektralkohle (RWA-Ringsdorff), welche Beryllium als Standard enthielt, im Verhältnis 1 + 1 in einer Achat-Reibschale homogen gemischt und zu Pastillen gepreßt. Die homogene Zumischung des Berylliums zum Spektralkohlepulver erfolgte in Form von  $BeCl_2$  auf nassem Wege.

### 2.2.2. Herstellung der Eichproben.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Eichserie wurde ein eisenarmer Sintermagnesit griechischer Herkunft verwendet, welcher etwa 3 ppm  $B_2O_3$  enthielt. Dieser Wert wurde durch nachträgliche Extrapolation der Eichkurve abgeschätzt und später bei der Aufstellung der Eichkurve vernachlässigt.

Die Zumischung abgestufter Bor-Mengen (10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm  $B_2O_3$ ) in Form von Borsäure-Lösung erfolgte ebenfalls auf nassem Wege. Und zwar wurden die Proben vorerst mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und dann die Borsäurelösung zugegeben. Beim Aufschlämmen der Probe bildet sich etwas Magnesiumhydroxid und die Lösung reagiert alkalisch. Beim nachfolgenden Eindampfen der alkalischen Probe treten keine Borsäurever-

luste auf. Nach dem Eindampfen und Trocknen der Proben bei 600 °C wurden diese noch im trockenen Zustand homogenisiert.

### 2.2.3. Anregungsbedingungen und Auswertung.

Für die spektrochemische Borbestimmung stand im Labor Radenthein ein Spektrograph Type Q 24 von Zeiß und eine Anregung nach Pfeilsticker (4) (Niederspannungsfunke) zur Verfügung. Da diese Anregung für die Erfassung so geringer Borgehalte nicht ausreichte, mußte folgender Trick angewendet werden. Es wurden von jeder Probe drei Pastillen hergestellt und diese unter den stärkst möglichen Anregungsbedingungen abgefunkt. Dabei wurden nicht wie üblich drei Spektren aufgenommen, sondern es wurde die photographische Platte (Perutz Spektralplatte 450 blau) dreimal auf derselben Stelle belichtet und so ein intensives Spektrum erzeugt. Auf diese Weise war es möglich, Borgehalte in der Größenordnung von einigen ppm noch erfassen zu können.

Spektrograph: Zeiß Q 24.

Anregung: Niederspannungsfunke nach Pfeilsticker.

Vorfunklen: 10 Sekunden mit hochfrequenten Zündfunken.

Bogenkreis: Spannung 180 Volt.

Kapazität 10.000  $\mu F$ .

Bogendauer 0,32 Sekunden.

Pause 0,08 Sekunden.

Spalt: 20  $\mu m$ .

Elektrodenabstand: 2 mm.

Gesamte Belichtungsdauer: 15 Minuten (3x5 Min.).

Filter: Zeiß Dreistufenfilter 100 — 50 — 10 %.

Platte: Perutz Spektralplatte 450 blau.

Analysenlinien: Be 23 48,6/B 24 97,7.

### 2.2.4. Ergebnisse.

In den nachstehenden Tabellen werden die Analyseergebnisse beider Laboratorien angegeben. Dazu wird bemerkt, daß die Untersuchungen von beiden Laboratorien ganz unabhängig und zu verschiedenen Zeiten durchgeführt wurden. Vom Laboratorium des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie wurden nur Handstücke verschiedener Magnesittypen untersucht, wogegen im Radentheiner Laboratorium in den meisten Fällen Durchschnittsproben aus großen Mengen analysiert wurden. Da die Verteilung von Spurenelementen, wie in diesem Falle des Bors, innerhalb eines Vorkommens gewissen Schwankungen unterworfen ist, kann die Übereinstimmung der Analysenwerte im allgemeinen als gut bezeichnet werden. Ganz deutlich geht die Tatsache, daß die Borgehalte innerhalb einer Lagerstätte stark schwanken können, aus Tabelle 1 hervor. Unter Punkt 3, 4 und 5 sind für verschiedene Leoganger Rohmagnesittypen die Analysenwerte angegeben. Bei der dunkelgrauen Variante wurden vom Laboratorium des Forschungsinstitutes in Bonn 50 ppm  $B_2O_3$ , bei der grauen Variante 40 ppm  $B_2O_3$  und bei der braunen Variante 250 ppm  $B_2O_3$  gefunden. Der letztere Wert von 250 ppm  $B_2O_3$  stimmt gut mit dem vom Laboratorium

Tabelle 1

Borgehalte verschiedener Magnesittypen (Handstücke) Analysenergebnisse Laboratorium Forschungsinstitut für Feuerfest-Industrie, Bonn. Alle Werte beziehen sich auf gegläute Substanz

Nr.	Rohmagnesit	Fundort	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ppm
1	pinolitartig	Tux bei Mayerhofen, Tirol	210
2	von Hochfilzen	Rettenwand, Tirol	710
3	dunkelgraue Variante	Leogang, Salzburg	50
4	graue Variante	" "	40
5	braune Variante	" "	250
6	schwarz-weiß gescheckt. grobkrist.	Goldegg/Weng, Salzburg	250
7	dunkelgrau, kleinkrist.	Lassing, Obersteiermark	300
8	kleinkrist., graue Var.	St. Oswald, Kleinkirchheim, Krtn.	210
9	grobkrist., gelbl.-weiß	" "	210
10	grobkrist., Variante 1	Millstätter Alpe, Radenthein	100
11	grobkrist., Variante 2	" "	70
12	feinkristallin	" "	90
13	pinolit-Magnesit	" "	180
14	grobkrist. (weißgrau)	Wald am Schoberpaß, Stmk.	50
15	grobkrist. (weiß)	" "	110
16	kryptokrist. Magnesit	Wawdos, Griechenland	50

torium der Österr.-Amerik. Magnesit AG. an einer Durchschnittsprobe gefundenen Wert von 270 ppm B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabelle 2) überein. Eine weitere Bestätigung für die Schwankungen der Borgehalte innerhalb eines

Vorkommens sind die Analysenwerte, welche an verschiedenen Radentheiner Magnesiten gefunden wurden. Die vom Forschungsinstitut für vier verschiedene Radentheiner Magnesittypen angegebenen Werte

Tabelle 2

Borgehalte verschiedener Magnesittypen (Proben aus der Produktion) Laboratorium der Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein, und des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie, Bonn. Alle Werte beziehen sich auf gegläute Substanz

Nr.	Fundort	Österr.-Amerik.	Forschungsinst.	Ausländ. Laboratorium
		Magnesit AG.	Bonn	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ppm	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ppm	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ppm
1	Tux, Tirol	100		
2	Hochfilzen, Tirol	730 770 770 <sup>1)</sup>	710 <sup>1)</sup>	
3	Leogang, Salzburg	250		
4	Goldegg, Salzburg	270		
5	Lassing, Steiermark	150		
6	Millstätter Alpe, Krtn.			
	Sinter A	90		
	Sinter B	125		
	Sinter C	120		
	Sinter D	80		
7	Wald, Steiermark	100		
8	Wawdos - Siladi	3 <sup>1)</sup>	10 <sup>1)</sup>	
9	Euböa	30		
10	Seewasser-Magnesit	580		
11	Sinter E	81 <sup>2)</sup>		78 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Austauschanalyse Forschungsinstitut Feuerfest-Industrie Bonn — Laboratorium Österr.-Amerik. Magnesit AG, Radenthein

<sup>2)</sup> Die Bestimmung wurde von beiden Laboratorien an derselben Probe durchgeführt. Die Bestimmungsmethode des ausländischen Laboratoriums ist unbekannt.



liegen zwischen 70 ppm und 180 ppm  $B_2O_3$  bezogen auf Sinterbasis (Tabelle 1), die Werte des Laboratoriums der Österr.-Amerik. Magnesit AG., gefunden an fünf verschiedenen Sinterqualitäten (Tabelle 2), liegen im Bereich von 80 und 125 ppm  $B_2O_3$ . Im Falle der Tuxer und der Lassinger Lagerstätten wurden von beiden Laboratorien jeweils nur Handstücke untersucht. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die relativ großen Abweichungen zwischen beiden Laboratorien nicht auf die Bestimmung, sondern auf Magnesittypen mit verschiedenen Borgehalten zurückgeführt werden können.

Ein Probenaustausch von Hochfilzener Rohmagnesit und griechischem Rohmagnesit (Siladi — Wawdos) zwischen dem Forschungsinstitut in Bonn und dem

Laboratorium Radenthein ergab gute Übereinstimmung (Tabelle 2).

Im Falle des Sinters „E“ (Tabelle 2) wurde die Bestimmung des Laboratoriums Radenthein in sehr guter Übereinstimmung von einem ausländischen Laboratorium mit 78 ppm  $B_2O_3$  bestätigt. Im Gegensatz zu allen in dieser Arbeit angegebenen Werten liegen die von den Autoren M. Brandenstein und E. Schroll (3) an den entsprechenden Magnesittypen gefundenen Werte zum Teil um eine Zehnerpotenz niedriger. So zum Beispiel geben die beiden Autoren für die Radentheiner Lagerstätte Werte in der Größenordnung von etwa 1 ppm B entsprechend 3 ppm  $B_2O_3$  an, was einer Abweichung von weit mehr als einer Zehnerpotenz entspricht.

### Zusammenfassung

Sintermagnesite mit möglichst kleinen Borgehalten und von entsprechender Zusammensetzung werden zur Anreicherung von Uran verwendet. Obwohl in der Literatur Angaben über die natürlichen Borgehalte verschiedenster Magnesittypen vorlagen, mußten diese seitens der Sintermagnesit-Erzeuger überprüft werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Analysendaten des Laboratoriums der Österr.-Amerik. Magnesit AG. in Radenthein weit von den in der Literatur angegebenen Werten abwichen. Etwa zur gleichen Zeit wurden unabhängig davon vom Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie in Bonn im Rahmen spurenanalytischer Untersuchungen auch die Borgehalte an Handstücken verschiedener Magnesittypen bestimmt. Die Werte des Forschungsinstitutes der Feuerfest-Industrie stimmten mit den Ergebnissen

der Österr.-Amerik. Magnesit AG., wenn man von verteilungsbedingten Schwankungen und der Tatsache absieht, daß vom Laboratorium in Radenthein im Gegensatz zum Laboratorium des Forschungsinstitutes größtenteils Durchschnittsproben untersucht wurden, gut überein. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden zwischen beiden Laboratorien Analysenproben ausgetauscht. Auch in diesem Falle war die Übereinstimmung der Werte recht gut, obwohl die Arbeitsweisen recht unterschiedlich waren. Schließlich wurden die angegebenen Analysendaten und die Brauchbarkeit der Methoden von einem ausländischen Abnehmerlaboratorium, welches an einer Analysenprobe nahezu identische Werte mit dem Laboratorium in Radenthein gefunden hat, bestätigt.

### Summary

For the concentration of uranium, dead burned magnesite with minimum contents of boron and corresponding composition is used. Although various data on natural magnesites are found in the literature, the producers of dead burned magnesite had to check them. It was then found that the analytical data obtained by the laboratory of Österr.-Amerik. Magnesit AG., Radenthein, were quite different from those of the literature. Approximately at the same time and independently the Research Institute of the Refractories Industry in Bonn had determined boron contents of various sample pieces of magnesites. The values obtained by the Research Institute of the Refractories Industry quite nicely corresponded with

those obtained by Österr.-Amerik. Magnesit AG., considering variations caused by distributions and the fact that the Radenthein laboratory investigated averaged samples contrary to the Research Institute. Later on analytical samples were exchanged between the two laboratories. Also in this case correlation of the values was good, despite the use of different analytical procedures. Finally, the analytical data and the practical use of the methods were checked by a laboratory of a foreign customer whose analytical method is completely unknown, but who found almost identical values with an analytical sample analyzed at Radenthein, thus ascertaining the usefulness of the same.

### Résumé

Des magnésies frittées ayant des teneurs en bore aussi faibles que possible et de composition déterminée sont utilisées pour l'enrichissement de l'uranium. Quoique l'on trouve dans la littérature des données sur les teneurs en bore naturelles des types les plus variés de magnésies, ces dernières devaient

être vérifiées par les fabricants de magnésie frittée. Il s'est avéré que les résultats d'analyses du laboratoire de la Österr.-Amerik. Magnesit AG. à Radenthein présentaient des différences considérables par rapport aux données de la littérature. A peu près au même moment, mais tout à fait indépendamment

de ces travaux, l'Institut de Recherches de l'Industrie des Réfractaires à Bonn a également déterminé, dans le cadre d'analyses de traces, les teneurs en bore dans des échantillons de différents types de magnésie. Les résultats de ces analyses sont en accord avec ceux de la Österr.-Amerik. Magnesit AG., si l'on ne tient pas compte des variations dues à la répartition et du fait qu'au laboratoire de Radenthein, contrairement à ce qui s'est produit à celui de l'Institut, on a surtout étudié des échantillons ayant une valeur

moyenne. Plus tard, un échange d'échantillons a eu lieu entre ces deux laboratoires. Dans ce cas également la corrélation des résultats a été bonne, quoique les méthodes d'analyse aient été assez différentes. Enfin les résultats d'analyses et la possibilité d'utilisation des méthodes ont été confirmés par un laboratoire étranger appartenant à un utilisateur, dont le procédé d'analyse est absolument inconnu, mais qui a trouvé sur l'un des échantillons des résultats presque identiques à ceux du laboratoire de Radenthein.

#### Literaturverzeichnis

1. Winnacker-Küchler, Anorganische Technologie, Bd. 5, 1961.
2. Leeb, A. J., Ternitz, u. F. Hecht, Wien, Radex-Rundschau, Heft 1/60, S. 62.
3. Brandenstein, M., u. E. Schroll, Wien, Radex-Rundschau, Heft 3/60, S. 150.
4. Kahler, F., H. Haas, u. Chr. Fischer, Radenthein, Spektrochemische Analyse von Magnesit, Radex-Rundschau, Heft 1, 1952.

DK 622.7 : 622.346.3 : 549.761.53  
DEC C 245

## Über den Stand der Wolframerzaufbereitung und die Scheelitaufbereitung in Tux der ÖAMAG.\*)

Von V. Weiss, Radenthein

*(Allgemeines über Lagerstätten und die Wolframerzwirtschaft; Einflüsse auf die Aufbereitung von Wolframerzen; mögliche und angewendete Aufbereitungsmethoden; die Scheelitaufbereitung Tux mit Verfahrensstammbaum.)*

*(General information on deposits and tungsten ore; influences on the beneficiation of tungsten ores; possible and actual beneficiation methods; the scheelite beneficiation process at Tux with a flow sheet of the process.)*

*(Généralités sur les gisements de minerais de tungstène et leur exploitation; méthodes de préparation possibles et méthodes appliquées; préparation de scheelite à Tux avec schéma du procédé.)*

### 1. Lagerstätten

Von den Wolframmineralien hat bekanntlich die Wolframitserie [(Fe, Mn) WO<sub>4</sub>] Hübnerit, Wolframit und Ferberit und der Scheelit (CaWO<sub>4</sub>) wirtschaftlich die weitaus größte Bedeutung. Die wenigen übrigen Wolframmineralien sind meist nur mineralogisch von Bedeutung. Wegen der guten Spaltbarkeit der monoklinen Wolframitserie und des tetragonalen Scheelits können keine alluvialen Lager gebildet werden, außer in unmittelbarer Nähe der Lagerstätte, weil das Mineral zu rasch in feinsten Sand zerfällt und dadurch vom Wasser und den Atmosphären stark verteilt wird. Diese physikalische Eigenschaft wirkt sich auch auf die Aufbereitarbeit nachteilig aus, worauf noch eingegangen wird. Entsprechend ihrer Genetik haben die Wolframerze verschiedene Begleitmaterialien:

Die kontaktmetasomatische Lagerstätte hat trotz ihres meist geringen Gehaltes an Scheelit, durch die Entwicklung der Aufbereitungstechnik, zunehmende Bedeutung erlangt. Die in den Tactiten vorkommenden Scheelite werden zumeist von Granat, Epidot, Quarz und Kalkspat begleitet. Ebenso treten Apatit, Flußspat, Pyrit, gelegentlich Magnetit sowie Molybdän- und Wismutmineralien auf.

Katathermale Quarzgänge enthalten 90 % und mehr Quarz als Verunreinigung, weiters Muskowit, Feldspat, Turmalin u. a. Aus ihnen ist die Kiangsi-Provinz gebildet, die größte Wolframerzprovinz Chinas, sowie Vorkommen in Portugal, Australien und Bolivien.

Die mesothermalen Gänge führen Scheelit, Hübnerit oder Ferberit. Als Gangart erscheinen besonders Quarz und Karbonate, jedoch haben diese Vorkommen kein Zinnerz mehr. Ihnen zugeordnet werden die Vorkommen in den Kordillieren Nordamerikas und Peru.

Schließlich sind noch die epithermal gebildeten Oberflächengänge zu nennen, die Scheelit, Ferberit und Hübnerit enthalten. Ihre wichtigsten Begleit-

mineralien sind Antimonglanz, Schwerspat, und Karbonate (Nevada) (1), (2).

Der größte Wolframproduzent ist China (50 % der Weltproduktion), dessen Provinz Kiangsi den größten Wolframdistrikt umfaßt. Die meisten abbauwürdigen Gänge sind wie erwähnt, katathermal und die Hauptverunreinigung Quarz; der Hauptwolframträger ist Wolframit, selten Scheelit. Weitere wichtige Wolframproduzenten sind die USA, Burma, Korea, Bolivien, Kanada, Portugal, Schweden, Erzgebirge u. a. (3).

### 2. Wolframitwirtschaft

Etwa 70 % des in der Welt gewonnenen Wolfram-erzes wird zur Herstellung von Stahllegierungen, die durch den Zusatz von Wolfram eine hohe Härte bekommen, verwendet. Weiters wird es zu Legierungen mit Nichteisenmetallen verwendet, zu Wolframkarbid verarbeitet, das fast Diamanthärte besitzt und als Hartmetall viele Anwendungsgebiete findet. In der Elektrotechnik wird das metallische Wolfram hauptsächlich für die Herstellung von Glühlampenfäden verwendet. Es besitzt den höchsten Schmelzpunkt aller bekannten Metalle (3380 °C).

Den ersten bedeutenden Aufschwung erfuhr die Wolframproduktion im 1. Weltkrieg durch seine Verwendung zur Stahlhärtung in der Kriegsrüstung. Nach dem 1. Weltkrieg sank der Wolframverbrauch wieder auf 7000 t (60 % WO<sub>3</sub>Konz.), einem Viertel der Kriegsproduktion, ab. 1927 wurde von Krupp für das spröde Wolframkarbid ein geeignetes Bindemittel gefunden, wodurch dieses diamantharte Metall in der Technik vielseitige Anwendung fand. Im 2. Weltkrieg erreichte die Wolframproduktion 60.000 t (60 % WO<sub>3</sub>Konz.), um nach 1945 wieder auf ein Drittel, nämlich 19.000 t, zurückzufallen. Mit Ausbruch des Koreakrieges wurde im Jahre 1953 eine neue Produktionsspitze von 71.000 t (60 % WO<sub>3</sub> Konz.) erreicht. Entsprechend diesen bizarren Produktionsziffern unterliegen die Weltmarktpreise auf der New Yorker und Londoner Börse sehr starken und auch kurzzeitigen Schwankungen. Die Börsenpreise beziehen sich in London auf die Einheit (unit.) WO<sub>3</sub> = 1/100 Lgt. = 22,4 lbs und in New York auf 1/100

\* Nach einem Referat, im Rahmen der 4. Sitzung des Fachausschusses für Aufbereitung des BVÖ, gehalten am 21. 10. 1966 in Mayrhofen.

shtn. = 20 lbs  $WO_3$ . Bei weniger als 65 %  $WO_3$  Konzentrat werden Abzüge verrechnet. Der Gehalt an Mo, AS, Sn, S und P ist limitiert (1), (2).

So ist aus dem Gesagten zu erkennen, daß die Wolframerze aus der Sicht des Aufbereiters im wesentlichen aus zweierlei Gründen eine Sonderstellung einnehmen. Als pneumatolytische Durchläufer können die Wolframerze in den verschiedensten Mineralgesellschaften und Formen auftreten. Damit ändern sich auch die Aufgaben des Aufbereiters von Lagerstätte zu Lagerstätte und es läßt sich nur in loser Form ein gemeinsames verfahrenstechnisches Konzept finden. Die gute Spaltbarkeit, zusammen mit der oft feinen Struktur und Verteilung der Minerale, verursachen dem Aufbereiter Schlammverluste. Diese aber sind ein weltweit gemeinsames Problem. Um diese Verluste zu verringern, wurden in den letzten Jahren in Forschungsstätten und Betrieben große Anstrengungen unternommen. Der weitere Grund für die Sonderstellung der Wolframerze gegenüber den meisten übrigen Metallerzen ist die hohe Preisempfindlichkeit bei weltpolitischen Veränderungen. Es kann die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung und Aufbereitung eines bestimmten Wolframerzes über Nacht nicht mehr gegeben sein. So mußten eine große Zahl von Wolframerzgruben in den USA nach 1956 schließen, als die staatlichen Verträge über den Ankauf von Wolframerzen für Rüstungszwecke, ausliefen. Es ist zu hoffen, und Anzeichen sprechen dafür, daß sich die Verwendung von Wolfram allmählich zugunsten friedlicher Zwecke verlagert, wodurch sich die Preise beruhigen würden und eine gesündere Planung in der Wolframerzeugung möglich wäre.

### 3. Aufbereitungsmethoden

#### 3.1. Vorbereitende Verfahren

Bei der Zerkleinerung von Wolframerz wird sowohl beim Brechen als auch beim Mahlen darauf geachtet, nicht über den Aufschlußpunkt hinauszugehen und eine schonende Zerkleinerungsmethode, im Hinblick auf die Sprödigkeit des Wertgutes, zu wählen. Hierfür werden Walzenmühlen vor Stabmühlen und diese vor Kugelmühlen empfohlen (1). Entsprechend sind Backen- und Walzenbrecher, Prall- und Schlagbrechern vorzuziehen.

Ebenso kommt einer geeigneten Klassiereinrichtung besondere Bedeutung zu. Durch eine ausreichende und scharfe Klassierung können die Schlammverluste eingedämmt werden, besonders dort, wo eine Feinkornsortierung folgt. Die heute üblichen Schub- und Fliehkraftklassierer trennen nach der Gleichfälligkeit. Ihr Einsatz als Klassiergerät vor einer Herdsortierung als eine Schwerkraftaufbereitung ist daher nicht ganz sinngemäß. Verfahrenstechnisch richtiger, leider aber auch aufwendiger, ist hier eine Klassierung nach der Korngröße.

#### 3.2. Sortierung

Durch die hohe Wichte der Wolframminerale Wolframit (7,1 — 7,5) und Scheelit (5,9 — 6,1) wurde die Schwerkraftaufbereitung zu einem der

gebräuchlichsten Sortierverfahren, wobei vor allem Setzmaschinen und Herde der verschiedensten Bauarten Verwendung finden. Auf ihnen werden die leichten Gangarten Quarz, Blattsilikate und Karbonate, deren Wichte meist unter 3 liegt, abgeschieden. In diesem Zusammenhang ist ein Fall aus Yxsjöberg erwähnenswert (4): Um bei der möglichst vollständigen Abtrennung der Silikate (Wichte 2,5 — 3,5) nicht Scheelitverluste zu bekommen, wird dort der Aufgabe weiterer Magnetkies mit der Wichte 4,5 zugegeben. Dieser bildet eine Zwischenschicht und ermöglicht somit eine gute Abtrennung der Silikate ohne Scheelitverluste. Der Magnetkies wird in der darauffolgenden Stufe magnetisch abgetrennt.

Für die Sortierung der Schlämme haben sich Kippherde mit Gummirippenbelag bewährt. Im Falle Tux, wo die Scheelit-Schlämme durch tonhaltige Substanzen verunreinigt ist, verkleben sich die Gummiprofile und sind schwer zu reinigen. Was die Verwendung von Setzmaschinen betrifft, werden diese mitunter als Vorsortierung in den Mahlkreislauf eingegliedert, um den notwendigen Aufschlußpunkt nicht unnötig zu überschreiten.

Die Aufbereitung mit Schwertrübe kann nur dort Verwendung finden, wo der Aufschlußpunkt schon im Grobkorn, in hinreichendem Maße, erreicht wird. Eine Beeinflussung der Trübedichte durch den Schlamm ist hier jedoch besonders leicht möglich. Vorteilhaft gegenüber den Setzmaschinen ist aber das mögliche breitere Kornband der Aufgabe.

Bei Gegenwart von Pyrit, Zinnstein ( $SnO_2$ ), Magnet- und Kupferkies, sowie manchmal bei Granat und Epidot, ist die magnetische Aufbereitung anwendbar. Der Pyrit muß in einer körnigen Form vorliegen und vorher bei 600 — 800 °C geröstet werden. Dabei ist die Einhaltung der Temperatur und die Dauer der Röstung, für die magnetischen Eigenschaften, wichtig. Wolframit kann mit Starkfeldscheidern von Zinnstein und Scheelit sortiert werden, das Erz muß aber auf kleiner als 100  $\mu$  gemahlen werden. Wenn Granat und Epidot magnetische Eigenschaften haben, können sie mit Kreuzbandscheidern ausgehalten werden.

Die elektrostatische Sortierung wird zur Trennung von Scheelit und Zinnstein verwendet, nachdem Zinnstein, im Gegensatz zu Scheelit, ein ziemlich guter Leiter ist. Dieses Verfahren erfordert jedoch eine gute vorherige Trocknung auf unter 1 % Feuchtigkeit. Die Sortierung ist im Kornbereich zwischen 60  $\mu$  und 3 mm möglich (5).

In den letzten Jahren hat sich die Flotation besonders für Scheelit zum wichtigsten Aufbereitungsverfahren entwickelt. Sie wird einerseits als Sulfidflotation angewendet, um Pyrit und andere Sulfidverunreinigungen auszuschwimmen und andererseits als Direktflotation der Wolframerze. Die beiden Flotationsstufen werden einzeln angewendet oder auch hintereinander eingesetzt. Sie bilden häufig eine wertvolle Ergänzung der immer noch interessanten naßmechanischen Aufbereitung. Vielfach wird sie dort zur Sortierung der Schlammabgänge der Herde einge-

setzt. Auch dient sie zur Trennung von Scheelit und Zinnstein, die manchmal in Gesellschaft auftreten.

Die sulfidische Flotation arbeitet mit Xanthaten wie Kalium-Äthylxanthat und Kalium-Hexylxanthat (z. B. Tux). In Amerika sind die Aero-Xanthate 301, 303, 322, 325, 343, 350, sowie Aerofloat 25 und 21 bekannt. Als Schäumer werden Flotol, Flotanol (z. B. Tux), Aerofroth 70 und 73, sowie Pine Oil verwendet. Die Flotation arbeitet im sauren Bereich unter pH 6.

Zur Wolframit- und Scheelitflotation werden Fettsäuren und deren Seifen, sowie Fettalkohol-Phosphorsäureestersalze und kationaktive Reagenzien verwendet. Aus den USA sind Petrosulfonate R 824, R 765, R 801, R 825, R 828, sowie R 708 bekannt. Die größte Verbreitung hat Ölsäure gefunden, wobei sich im Betrieb Mischungen von Ölsäure und Tallöl (1 : 1) bewährt haben. Auch eine Ölsäure-Linolsäuremischung (Neo-Fat 42/0,6), in Verbindung mit Wasserglas und Quebracho wird zur Flotation von kalkhaltigen Scheeliterzen verwendet (6). Besonders interessant erscheint die Verwendung von Medialan-KA (Farbwerke Hoechst), ein Natrium Kokosfett-säure-Sarkosid. Eingehende Versuche mit diesem Sammler wurden in den letzten Jahren auf der Lehrkancel für Aufbereitung der Bergakademie Clausthal gemacht. Sie zeigten, daß mit diesem Reagenz besonders gute Ausbringungswerte in Feinschlammfraktionen erzielt werden können. Darüber hinaus gelang es mit diesem Sammler, Scheelit von Zinnstein zu trennen. Scheelit und Wolframit schwimmen in allen pH-Bereichen, jedoch in dem engen pH-Bereich von 9 – 9,5 zeigte Zinnstein ausgeprägte Inaktivität. Unangenehm dabei ist, daß Quarz in diesem pH-Bereich schwimmt (7).

Der Sammlerverbrauch bei der Wolframerzflotation ist sehr verschieden und liegt zwischen 0,2 – 1,5 kg/t Aufgabe. Als Drücker der karbonatischen und silikatischen Gangarten, die ja leider auch mit diesen anionaktiven Sammlern erfaßt werden, sind Wasserglas ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) und Quebracho (Rohtanninextrakt) in Verwendung (8). Der Verbrauch und die Einsatzweise von Wasserglas ist sehr verschieden. So ist beispielsweise aus Rußland bekannt, daß der Scheelit in zwei Stufen geschwommen wird, wobei das erste Konzentrat Kalkspat, Flußspat und Apatit noch enthält. Es wird auf 60 – 70 % Feststoff eingedickt und bei 70 – 80 °C mit Wasserglas etwa 20 – 60 Minuten behandelt. Danach wird der Scheelit nochmals mit Fettsäure flотиert. Mit dieser, von N. S. Petrov ausgearbeiteten Desorptionsmethode, kann ein Haufwerk mit nur 0,15 – 0,20 %  $\text{WO}_3$  in ein Konzentrat mit 65 – 70 %  $\text{WO}_3$  übergeführt werden (9). Im allgemeinen jedoch wird Wasserglas flüssig kurz vor den Zellen beigegeben.

Das  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis soll zwischen 2,5 und 3 sein (16). Die dabei notwendigen Mengen liegen nach verschiedenen Angaben zwischen 0,3 und 3 kg/t. Die für Quebracho liegt zwischen 0,3 – 1,5 kg/t Aufgabe. Soda wird in einer Menge von 0,3 – 1,5 kg zugegeben, um den pH-Wert der Trübe auf durchschnittlich 10 zu bringen.

Im Rahmen einer Dissertationsarbeit an der Lehrkancel für Aufbereitung in Clausthal wurde vor kurzem das Flotationsverhalten von sehr feinkörnigen Wolframitmineralien untersucht. An einem künstlichen Wolframit-Quarz-Gemisch zeigten die Ergebnisse, daß die Zugabe von Wasserglas die Selektivität bei gleichbleibendem Ausbringen, in den Kornklassen zwischen 40 – 10  $\mu\text{m}$ , verbessert. Es zeigte sich ferner, daß dem optimalen Ausbringen und Anreichern ein optimales Wasserglas-Ölsäure-Verhältnis zuzuordnen ist. Eine Erscheinung, die auch in der Magnesitflotation bekannt ist. Flotationsergebnisse an einem natürlichen feinkörnigen Scheeliterz bestätigen die verbessernde Wirkung von Wasserglas. Auch wurden Zusammenhänge zwischen Zetapotentialverlauf und Flotierbarkeit bei anionaktiven Sammlern festgestellt (10).

Vielfach werden den Sammlern geringe Mengen von Schäumern oder Schaumreglern zugegeben, wie beispielsweise Aerosol 18. Sie geben eine bessere Verteilung und helfen auch Sammlerreagenzien einzusparen. Die ungefähre Zugabemenge bewegt sich zwischen 20 und 150 gr/t. Bei Medialan-KA werden Seifenemulsionen zur Herabsetzung der Schaumstabilität verwendet. Ein neuer Schäumer, der sich auch schon in anderen Oxidflotationen bewährt hat, ist der Alkohol, Methyl Isobuthyl Carbinol. Es kann durch Zugabe von 1/10 Polymerol 6232 (Shell) die Schaumstabilität gedämpft werden.

Wenn Apatit  $[\text{Ca}_4(\text{CaF})\text{PO}_4]_3$  als Begleitmineral auftritt, kann die Rührlaugung mit gutem Erfolg eingesetzt werden. Ein Beispiel dafür ist die Aufbereitung Tux. Es wird verdünnte Salzsäure benützt. Der Verbrauch richtet sich neben dem Apatitgehalt auch nach dem Anteil an Kalk bzw. Kieselsäure im Erz. Im Falle Tux werden 180 kg/t verbraucht, um den Gehalt von 1,5 – 1,7 % Phosphor auf 0,02 % herabzusetzen. In einem anderen Fall wird mit 6 kg/t der Phosphorgehalt von 0,3 auf 0,007 % reduziert (1). Zur Trennung von Flußspat-Scheelit-Produkten ist eine zweistufige Laugung bekannt, wobei in der ersten Stufe Wasserglas und in der zweiten Stufe Ameisensäure und Salzsäure verwendet werden.

Schließlich sei noch auf die Möglichkeit einer optischen Aufbereitungsmethode hingewiesen, die für die Scheelitaufbereitung in Tux von P. Weiss und F. Trojer untersucht wurde. Hierbei handelt es sich um eine mechanisierte Bandlesung, gesteuert durch die Fluoreszenzerscheinung von Scheelit bei kurzwelligem UV-Licht. Diese Methode ist als Vorsortierung im Grobkornbereich anwendbar.

Es hat sich seit dem eigentlichen Beginn der Wolframerzaufbereitung in den Jahren des 1. Weltkrieges die Auswertung der Wolframerze erheblich verbessert. Waren zu Beginn Anreicherungsgrade von max. 60 %  $\text{WO}_3$ -Ausbringen üblich, so wurde durch den Einsatz der Naßmechanik als Aufbereitungsverfahren bereits rund 70 – 80 %  $\text{WO}_3$ -Ausbringen erreicht. Durch die letzte Entwicklung, der Anwendung der Flotation zur direkten und indirekten Anreicherung von Wolframerzen, wurden Ausbringen von 80 bis 85 %  $\text{WO}_3$  zur Regel. Die Verfeinerung sämtlicher Auf-

bereitungsverfahren, im besonderen die des Flotationsprozesses, mit besonderer Blickrichtung auf die bessere Verwertung der Schlammfraktionen, lassen erwarten, daß Ausbringenswerte von 90 % und mehr im Betrieb erreicht werden können.

## Die Scheelitaufbereitung Tux

### Lagerstätte und Gewinnung

Der Scheelitbergbau wurde 1956 aufgenommen, der systematische Abbau begann 1957. Es wurde wohl schon früher in der Magnesitgrube und ihrer Umgebung Scheelit festgestellt, jedoch zeigte sich vorerst keine abbauwürdige Vererzung. Das Vorkommen ist an bestimmte Teile der Magnesitlagerstätte Tux gebunden, welche während der variszischen Gebirgsbildung metasomatisch aus paläozoischen Kalken entstanden. Ein weiteres eisenreiches Magnesitlager gehört einer späteren Vererzungsperiode an (11), (12). Ganz nahe am Kontakt dieser Vorkommen, bereits im angrenzenden Phyllit, vorwiegend im Tonschiefer des Liegenden, tritt das Wolframerz Scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ) auf. Es konnte nach neueren Untersuchungen in drei Vererzungsgenerationen aufgegliedert werden, wovon nur die älteste, der graue Scheelit, von wirtschaftlicher Bedeutung ist (13). Die Graufärbung wird vom Tungstenanteil verursacht. Diese Vererzungsgeneration stammt aus der Zeit vor der Magnesitmetasomiose. Begleitminerale vom grauen Scheelit sind: Quarz, Dolomit, Magnesit, Apatit, Pyrit, Goetit, Chlorit, Prochlorit, Graphitpigmente, Tungstenit als typomorphes Mineral, vereinzelt auch Wolframit, Molybdänlanz u. a.

Der Scheelit tritt in wechselnder Mächtigkeit von 1 mm bis einigen dm in Lagergängen auf, wobei er der Faltenbildung des Schiefers folgt.

Die Struktur ist feinkörnig in der Größe von etwa 0,5 mm Korn. Dies und die gute Spaltbarkeit nach vier Richtungen der tetraedrischen Kristalle verursachen beträchtliche aufbereitungstechnische Schwierigkeiten. Die feinkörnige Struktur und innige Verwachsung erfordert einen hohen Aufschluß des Erzes durch Feinmahlung, dabei wird durch die gute Spaltbarkeit das Wertmineral in den schwer zu sortierenden Feinschlämmen angereichert. Die Fluoreszenz des Scheelits bei Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht der Wellenlänge 2280–4400 Å wird zur Prospektierung (14) und selektiven Gewinnung bergmännisch genutzt (15). Durch den Lichthof, der bei der Fluoreszenz entsteht, ist es möglich, Scheelitkorn bis zu 50 my mit freiem Auge noch zu erkennen.

Das Erz wird der Lagerstätte entsprechend in einem kleinen Firstenstoßbau gewonnen; gegenwärtig stehen 5–6 Abbaue in Betrieb. Im Jahre 1965 wurden 5700 t Erz gefördert. Die Fördermenge ist von den schwankenden Preisen und den sich rasch ändernden Lagerstättenverhältnissen abhängig und bewegt sich bei einem durchschnittlichen  $\text{WO}_3$ -Gehalt von 2 % zwischen 4.500 t–12.000 t jährlich.

Die Scheelitgewinnung in Tux wird in zweiter Linie, neben dem Magnesitbergbau und der Kauster-

produktion betrieben. Nur so ist derzeit eine wirtschaftliche Ausbeute dieser Kleinlagerstätte möglich. Für die Aufbereitung des Scheelits müssen, soweit möglich, die bestehenden Einrichtungen der Kausterverarbeitung verwendet werden. Die Grobzerkleinerung, Trockenmahlung, teilweise die Klassierung und die Fördereinrichtungen sind Teile dieser Kausterverarbeitung und stehen nur bei Produktionsstillständen für die Scheelitaufbereitung zur Verfügung.

So ist auch die Trockenmahlung des Haufwerkes vor der Naßaufbereitung des Scheelits eine Folgeerscheinung dieser Umstände. Für die richtige Beurteilung der gegenwärtigen Situation ist es notwendig, dies der Beschreibung der Scheelitaufbereitung in Tux vorzuschicken.

## Der Aufbereitungsprozeß

### 1. Voraufbereitung

Das Erz kommt in einer Körnung von  $< 300$  mm und einem  $\text{WO}_3$ -Gehalt von etwa 2 % aus der Grube. Ein für die Verarbeitung von Scheeliterz hoher Gehalt. Nach einer Zwischenlagerung wird es einer 2-stufigen Brechanlage aufgegeben und auf  $< 30$  mm vorzerkleinert. Die erste Stufe ist ein Kegelmühle (A) und zerkleinert auf 60 mm. Die zweite Stufe ist ein Backenbrecher (B), der den Siebrückstand 30–60 mm des Schwingsiebes (C) auf  $< 30$  mm bricht. Das vorgebrochene Erz gelangt über ein Förderband und eine Telleraufgabe in einen Trommeltrockner (D). Der Ölverbrauch liegt bei 1,0–1,5 % der Aufgabe. Die Trocknung ist erforderlich, weil wie erwähnt, für die Mahlung die vorhandene Kauster-Trockenmühle verwendet werden muß. Nach der Trocknung wird das Erz in einem 90-t-Silo gelagert, bevor es auf einer 3-Walzenmühle (E) gemahlen wird. Die Mühle arbeitet im geschlossenen Kreislauf mit einem Rheum-Schallsieb (F), 0,6 mm Maschenweite. Das auf  $< 0,6$  mm gemahlene Erz gelangt in einen weiteren 90-t-Vorratsilo. Die verhältnismäßig große Silokapazität ist erforderlich, weil die Zerkleinerungsanlage wie erwähnt, nur zeitweise für die Scheelitaufbereitung zur Verfügung steht.

Das Erz wird mit einer Förderschnecke in einen 5-t-Arbeitssilo gebracht, der ein weiteres Rheum-Schallsieb (G) mit einer Maschenweite von 0,2 mm beschickt. Die beiden Kornklassen: Schlämme 0–0,2 mm und Feinkorn 0,2–0,6 mm, werden in einem Rührbehälter mit Wasser vermennt und dispergiert. Danach folgt die Sortierung. Sie unterteilt sich in 3 aufeinanderfolgende Sektionen, jede hat die Abtrennung einer bestimmten Mineralgruppe oder eines Minerals zur Aufgabe und unterscheidet sich im Verfahren von den anderen.

### 2. Sortierung

#### 2.1. Herdaufbereitung zur Abtrennung silikatischer und karbonatischer Gangarten

Die Schlämme  $< 0,2$  mm und das Feinkorn 0,2–0,6 mm werden auf je 2 Diagonal-Stoßherden (H) sortiert. Diese Herde haben verstellbare Hubhöhe und

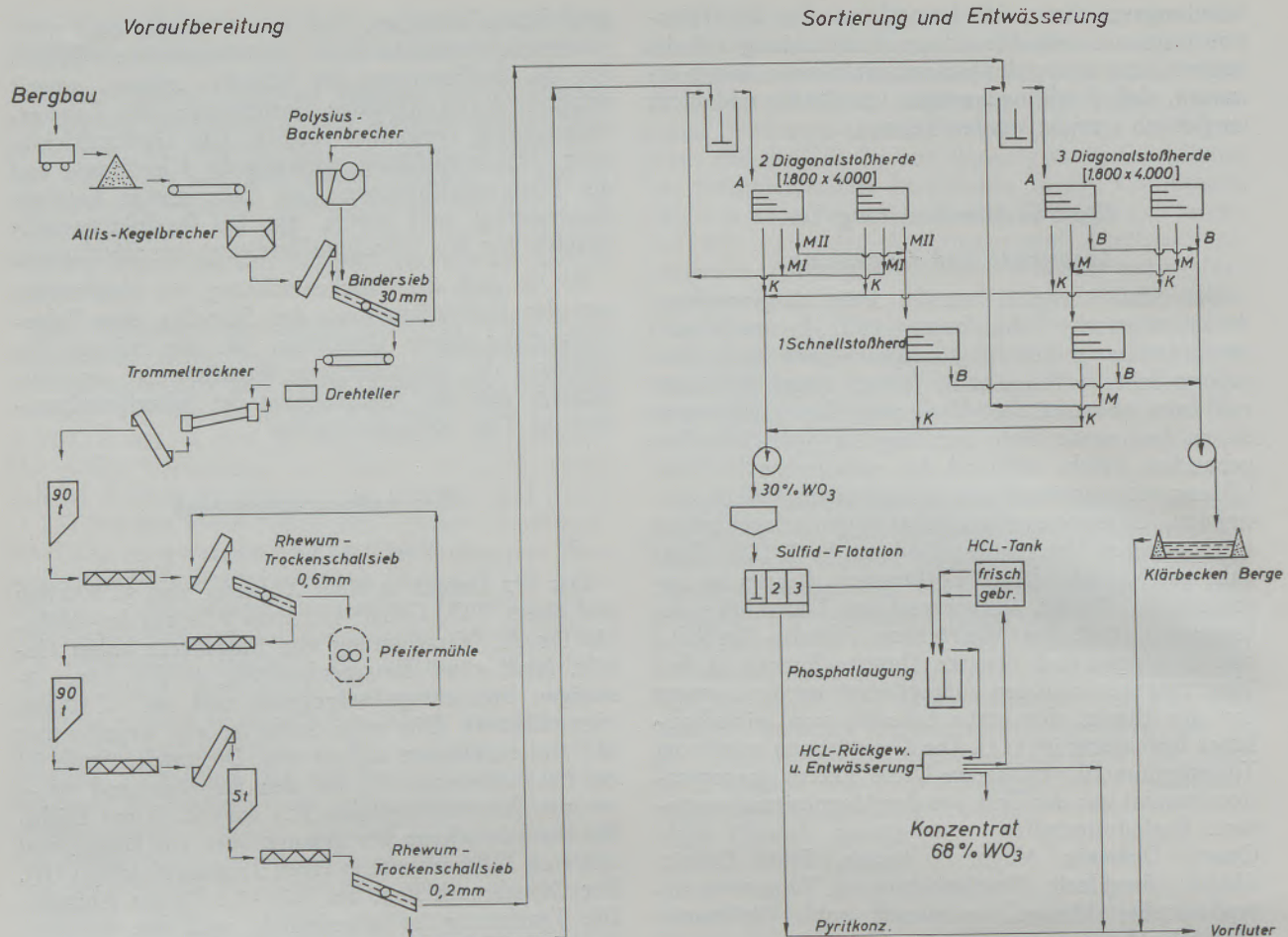


Abb. 1

Verfahrensstammbaum der Scheelitaufbereitung Tux, nach dem Stand von 1966. Die Unterlagen dazu stammen von Herrn Dr. Wenger

Neigung. Es werden 3 Produkte abgezogen. Bei den Schlammerden wird das Mittelgut I rezirkuliert und das Mittelgut II geht auf einen Schnellstoßherd (I), von dem nur mehr 2 Produkte, Konzentrat und Berge, abgezogen werden. Auf der Sektion für Feinkorn wird das Mittelgut auf einem 3. Diagonal-Stoßherd nochmals in 3 Produkte getrennt, wovon dieses Mittelgut auf die beiden ersten Herde zurückgeführt wird. Die von den Herden abgestoßenen Berge enthalten im Durchschnitt etwa 0,5 %  $WO_3$  und werden in ein Klärbecken gepumpt. Das anfallende Herdkonzentrat besteht aus etwa 40 % Scheelit ( $CaWO_4$ ), 40 % Pyrit ( $FeS_2$ ), 3–4 % Apatit, sowie Glimmer, Quarz und Karbonaten, das entspricht einem Gewichtsausbringen von etwa 8 % und einem  $WO_3$ -Ausbringen von etwa 80 %.

## 2.2. Sulfidflotation

Die sulfidische Gangart besteht fast ausschließlich aus Pyrit und wird im sauren Bereich mit K-Äthylxanthat, K-Hexylxanthat, sowie Flotol B geschwommen. Der pH-Wert liegt bei 3,5 und wird mit Salzsäure eingestellt. Der Reagenzienverbrauch ist außergewöhnlich hoch, um das von der Verkaufsseite her

gegebene Limit für Schwefel von 0,5 % einzuhalten. Dabei ist zu erwähnen, daß in diesem Pyritkonzentrat ein durchschnittlicher Goldgehalt von 23,2 gr/t enthalten ist, der jedoch nicht ausgebeutet wird. Das aus der Flotation in einem Absetzbehälter aufgefangene Konzentrat enthält neben den übrigen Restverunreinigungen noch den störenden Apatit [ $Ca_4(CaF)(PO_4)_3$ ], der in der nächsten Stufe chemisch aufbereitet wird.

## 2.3. Phosphatlaugung

Das Flotationskonzentrat wird in einem säurefesten Laugenbottich mit verdünnter Salzsäure (1 : 1 – 1 : 2) etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden gerührt. Der Salzsäurebedarf ist dabei etwa 180 kg je Tonne Aufgabe. Aus dem Apatit geht Kalzium als Kalziumchlorit und Phosphor als Phosphorsäure in Lösung. Dadurch wird der Phosphatgehalt von etwa 1,5 % unter das Verkaufslimit von 0,03 % P gedrückt.

## 3. HCl-Rückgewinnung und Entwässerung

Aus dem Laugenkonzentrat wird in einer Kraus-Mafei-Schältschleuder (K) die verdünnte Salzsäure aus-

geschleudert und teilweise zurückgewonnen. Danach wird das in der Schleuder befindliche Konzentrat mit Wasser durchgewaschen und trocken geschleudert. Die Restfeuchtigkeit des versandfertigen Scheelitkonzentrates beträgt etwa 2 %.

Das Fertigungskonzentrat hat folgende Analyse:

WO <sub>3</sub>	68,0	%
S	0,4	%
P	0,02	%
SnO <sub>2</sub>	0,02	%
AS	0,02	%

Cu	Cu
Sb	0,09 %
Pb	Spuren
Mo	Spuren

Die Produktion von Scheelitkonzentrat ist von Jahr zu Jahr stark verschieden und schwankt je nach Verkaufslage zwischen 100 — 250 t Scheelitkonzentrat. Das WO<sub>3</sub>-Ausbringen für die gesamte Sortierung beträgt etwa 80 %. Der noch relativ hohe WO<sub>3</sub>-Gehalt in den Bergen, vor allem in der Schlammfraction, ist Anlaß gegenwärtiger Überlegungen.

### Verzeichnis der Aufbereitungsmaschinen

- A. Kegelbrecher: Fa. Allis-Chalmer, Type 1 MW 9656 K 7157 40 t/h.
- B. Backenbrecher: Fa. Polysius, Gr. 3, Maulweite 500, 300, 5 t/h bei 50 mm Korn, Kraftbedarf 15 PS.
- C. Schwingsieb: Fa. Binder, Gleisdorf, Type GS 750, Freischwingsieb, 40 t/h, Maschenweite 30 mm, Motor 5,5 PS Kraftbedarf, Länge 3500 mm.
- D. Trommeltrockner: Eigenfabrikat, 750/1.100/750 mm  $\phi$ , 10.300 mm lang, 2 Laufringe und 4 Laufrollen und 2 Druckrollen, Zahnkranz mit Ritzelantrieb.
- E. 3-Walzenmühle: Fa. Pfeiffer, Kaiserslautern, Leistung 1—2 t/h, Kraftbedarf 20 PS.
- F. Rhewum-Schallsieb: Fa. Rhewum, Remscheid, Type A 11/145, Siebfläche 1.450x1.450 mm, mit 11 Schnellanstoßköpfen SB 200 A, Trenngrenze 0,5 mm, Kraftbedarf 1,1 kW, Leistung 2 t/h.
- G. Rhewum-Schallsieb: Fa. Rhewum, Remscheid, Type B 48/135, Siebfläche 1.350x1.800 mm, 48 Schallanstoßköpfe SB 50 A, Siebgewebe 0,12 mm, 1,2 t/h, Kraftbedarf 0,75 PS, ca. 1,1 kW.
- H. 2-Diagonal-Stoßherd: Firma Nyhammarsbruck, Luvika, Schweden, Type OLJETDP, Linksaufgabeherd, Fläche 1.788x4.075 mm, stufenlos verstellbarer Hub, Kraftbedarf 2 PS (3 Stk.), sowie 2 Stück detto, jedoch mit Rechtsaufgabe.
- I. Schnellstoßherd: Fa. WEDAG, 1.350x3.500 mm Herdfläche, Kraftbedarf 2 PS.
- K. Kraus-Mafei-Schältschleuder: Type Hz 650 in säurefester Ausführung, Motor für den Antrieb 8,2 PS, Motor für die Steuerung 4 PS. Doppelkippherd (außer Betrieb): Firma Nyhammarsbruck, Luvika, Schweden, je Herd 5 schwenkbare Decks, Größe 1.820 auf 1.820 mm, mit Gummidecken, Kraftbedarf 1,4 PS.

### Zusammenfassung

Die aufbereitungstechnischen Probleme der Wolframerze sind sehr vielgestaltig. Dies findet in der Vielzahl der entwickelten Verfahrenstambäume seinen Ausdruck. Die Wertgutverluste durch die Anreicherung der Wolframerze in der Feinstschlamm, sind ein generelles Problem für die Sortierung. Durch Verfeinerung der verarbeitenden Verfahren, durch den Einsatz von Feinstschlammherden und besonders durch die Entwicklung auf dem Sektor der Feinstkornflotation, wurde diesem Problem wirksam begegnet. Die Einführung der direkten Flotation der Wolframerze brachte eine bedeutende Erhöhung im

Metallausbringen. Die extrem schwankenden Marktpreise für Wolframerze, hervorgerufen durch die kriegswichtige Bedeutung von Wolfram, stellen die Betriebsplanung und -wirtschaft vor schwierige Aufgaben.

Die Scheelitgewinnung im Werk Tux wird in zweiter Linie, neben der Magnesitverarbeitung betrieben. Die Scheelitaufbereitung wird daher teilweise mit der maschinellen Einrichtung des Magnesitbetriebes besorgt, was bei der Beurteilung des Stammbaumes zu berücksichtigen ist. Die Feinstschlammverluste auf den Herden sind Gegenstand gegenwärtiger Überlegungen.

### Summary

Problems of the beneficiation of tungsten ores are quite manifold. This is reflected in the variety of process flow sheets which have been developed. Losses of ores by concentration of tungsten ore in

the slimes are a general problem for sorting. By improving the presently operated processes, by using slime concentrating tables, and, especially by the development of the micro-grain flotation this problem



could be coped with. The introduction of the direct flotation of tungsten ores gave a considerable increase of metal recovery. The extreme variations of the world market prices for tungsten ores — caused by the strategic importance of tungsten — cause a number of serious problems for operation and planning.

In Tux, the production of scheelite is second to the production and processing of magnesite. Scheelite dressing is therefore partially accomplished with machines also used for the magnesite operation, which has to be taken into account when judging the flow sheet. The losses of slimes on the dressing tables are investigated at present.

### Résumé

Les problèmes techniques de la préparation des minerais de tungstène sont très variés. Il existe de ce fait un grand nombre de procédés de préparation de ces minerais. Les pertes de produit au cours de l'enrichissement des minerais de tungstène par le procédé des boues extrêmement fines constituent un problème général pour le triage. On a pu résoudre ce problème d'une manière satisfaisante en perfectionnant les méthodes de travail des minerais, en installant des chambres de flottation et surtout en développant le secteur de flottation de grains très fins. L'introduction de la flottation directe des minerais de tungstène a entraîné une augmentation importante

du rendement en métal. Les prix extrêmement variables des minerais de tungstène sur le marché, qui ont été la conséquence de l'importance du tungstène pour la défense nationale, posent pour leur exploitation de graves problèmes de planification et d'économie. L'obtention de scheelite à l'usine de Tux est une branche secondaire, exploitée parallèlement à celle de la magnésie. La préparation de la scheelite y est donc en partie assurée au moyen des installations utilisées pour la magnésie, ce dont il faut tenir compte lors de l'examen du schéma du procédé. Les pertes avec les boues très fines dans les chambres de flottation font l'objet des préoccupations actuelles.

### Literaturverzeichnis

- Li, K. C., Wang, C. Y., Tungsten 3rd. ed., Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Ahlfeld, F., Zinn und Wolfram, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1958.
- Petrascheck, W. A., Lagerstättenlehre; 2. Aufl., Springer-Verlag 1962.
- Weber, E., Bergbau und Aufbereitung der Scheelitgrube Yxsjöberg in Mittelschweden; Erzmetall Bd. III (1950).
- Gründer, Aufbereitungskunde; 1. Bd. 1965.
- Dean, K. C., C. H. Schack, Flotation of calcareous Scheelite ores US. Bur. Min. Rep., Invest. Nr. 6385 (1964).
- Schranz, H., R. v. d. Gathen, Die Trennung von Scheelit und Zinnstein durch Flotation, Bergbauwissenschaften 7 (1960).
- Gaudin, A. M., Flotation 2nd ed 1957, McGraw-Hill-Book Company, USA.
- Stolze, F. R., Der derzeitige Erfahrungsstand auf dem Gebiet der Erzflotation. Die Flotation der oxidischen Erze; Aufbereitungstechnik; Juni und August 1964.
- Clement, M., P. Kind, B. Dreher, Untersuchungen über das Flotationsverhalten von Wolframmineralien unter besonderer Berücksichtigung der Kornfeinheit; Erzmetall Juli 1966.
- Angel, F. Weiß, Tuxer Magnesitlagerstätte; Radex-Rundschau, Heft 7/8, 1953.
- Angel, Trojer, Tuxer Magnesitlagerstätte; Radex-Rundschau, Heft 7/8, 1953.
- Wenger, H., Scheelitlagerstätte Tux; Radex-Rundschau, Heft 2, 1964.
- Bigga, E., Die Aufbereitung des Scheelits in den Alluvionen in der Umgebung von Tux, BHM 1965/2.
- Weiß, P., Zur Frage der Substanzermittlung bei Metallergelagerstätten, Radex-Rundschau 1959/2.
- Sollenberger, C. L., R. B. Greenwalt, Relative Effectiveness of Sodium Silicates of Different Silica-Soda Ratios as Gangue Depressants in Neometallic Flotation.