

424, 4  
1

# 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 1970

### INHALT

	Seite
Betrieb und Metallurgie des Tandemofens Operation and metallurgy of the tandem furnace Von K. Gebhard, Pretoria . . . . .	3
Über den Einsatz von Thomas-Roheisen im SM-Ofen Von W. Deilmann, E. Klimanek, A. Meyer jun. und M. Fröhlke, Neunkirchen . . . . .	18
Verfahren zur Analyse legierter Stähle, bei dem aus einer Einwaage Mn, Ni, Mo, Cr, W, V, Cu, Ti und Co bestimmt werden Von D. Blazejak-Ditges, Düsseldorf . . . . .	32
Über das Raffinieren von Ferrowolfram Von B. Troberg, Vargön, Schweden . . . . .	40
Die Bestimmung von Zusammensetzung und Herkunft oxidischer Stahleinschlüsse Von G. König Duisburg, und Th. Ernst, Erlangen . . . . .	45



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 669.183.411.182  
DEC K 2430

# Betrieb und Metallurgie des Tandemofens

Von K. Gebhard, Pretoria

## Operation and metallurgy of the tandem furnace

By K. Gebhard, Pretoria

*(Der Tandemofen-Prozeß, ein neues Verfahren der Stahlerzeugung; der Tandemofen im Werk Vanderbijlpark der ISCOR und seine Betriebsergebnisse; die Metallurgie des Verfahrens; das Frischen von Stahleisen und Thomasroheisen; Entschwefelung und Entphosphorung; das Erschmelzen höher gekohlter Stähle; Gasgehalte des Stahles; Wärmebilanz des Vanderbijlpark-Ofens; Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit.)*

*(The Tandem-Furnace-Process, a new steel-making process; the Tandem-Furnace installation at ISCOR, Vanderbijlpark; production results; the metallurgy of the Tandem-Furnace-Process; the refining of "Stahleisen" and of high P-bearing iron; desulphurisation and dephosphorisation; the smelting of steels with higher carbon contents; nitrogen, hydrogen and oxygen content of Tandem-Furnace steels; heat balance of the Vanderbijlpark Tandem-Furnace; productivity and economy.)*

*(Le procédé du four Tandem, nouveau procédé pour la production d'acier; le four Tandem dans l'aciérie Vanderbijlpark de l'ISCOR et ses résultats d'exploitation; métallurgie du procédé; affinage de la fonte hématite et de la fonte Thomas; désulfuration et déphosphoration; fusion d'aciers durs; teneurs en gaz de l'acier; bilan thermique du four Tandem à Vanderbijlpark; capacité de production et économie.)*

### Einleitung

Zwischen dem klassischen SM-Verfahren und den Sauerstoff-Aufblasverfahren klafft eine weite Lücke in bezug auf Leistungsfähigkeit, Schrottverbrauch, Schmelzüberwachung, Kapital- und Fertigungskosten u. a. Das Bemühen, diese Lücke, wenn nicht zu schließen, so doch zu verengen, und die Vorteile des einen Verfahrens auf das andere zu übertragen, zeichnet sich deutlich ab. Es seien hier nur die Vorschläge genannt, einerseits durch Brennstoffzusatz den Schrottverbrauch bei den Sauerstoff-Aufblasverfahren zu erhöhen, andererseits bei den SM-Öfen durch Sauerstoffeinsatz die Schmelzleistungen zu verbessern. Diese Bemühungen weisen darauf hin, daß ein Bedarf für ein Verfahren besteht, das die Vorteile des Frischens mit Sauerstoff mit den günstigen Eigenschaften des klassischen SM-Verfahrens verbinden kann.

Diesen Bedarf deckt das Tandemofen-Verfahren, das, wie der Name sagt, in zwei zusammengeschalteten Öfen ausgeführt wird, die abwechselnd als „Frischofen“ oder als „Vorwärmofen“ betrieben werden. Die während der Frischperiode im ersten Ofen entstehenden CO-haltigen Abgase werden in dem nachgeschalteten zweiten Ofen verbrannt und zur Vorwärmung des festen Einsatzes der nachfolgenden Schmelze verwendet. Auf diese Art wird die Verbrennungswärme des Roheisen-Kohlenstoffes voll ausgenutzt, und je nach Roheisenanalyse und anderen Bedingungen sind Schrottsätze von 35 % bis 45 %, ohne Einsatz von Fremdbrennstoffen, möglich. Die beiden Gefäße des Tandemofens sind als Herdöfen ausgebildet. Der metallurgische Ablauf der Schmelzen kann daher genau so verfolgt werden wie bei SM-Öfen. Schlackenarbeit, d. h. das Abziehen von Schlacke und Einsetzen von Zuschlägen ist ebenfalls möglich, ohne den Frischvorgang zu unterbrechen. Das Ver-

### Introduction

There is a wide gap between the orthodox O. H. process and the oxygen refining process in respect of productivity, scrap consumption, process control, capital- and production costs, etc. Attempts have become known if not to close, then at least to narrow this gap. In this connection the proposals must be mentioned for increasing the scrap consumption of the L. D. process by preheating the scrap and to improve the production rates of O. H. furnaces by the use of oxygen. These attempts indicate that there is a need for a process which is able to take advantage of the high refining rate of oxygen-blowing processes on the one hand and of some of the characteristic features of the orthodox O. H. process.

The Tandem Furnace Process is in a position to fill this gap. As implied by the name, the Tandem Furnace Process is carried out in two interconnected vessels which act alternately as refining and as preheating furnace. The CO-bearing gases generated in the "refining vessel" are burned in the second vessel and thus utilised for the preheating of scrap and other input materials for the following refining period. The calorific value of the carbon contained in the hot metal is fully utilised, so that, depending on the hot metal analysis and other conditions, up to 35 % to 45 % of scrap can be consumed without extraneous fuel being required. The two Tandem Furnace vessels are shaped like O. H. furnaces. The same methods of metallurgical supervision as well known from O. H. practice can be employed. It is also possible to condition the slag, i. e. slag can be flushed and additions made without the blowing process having to be interrupted. The process can be made even more flexible in respect of input material if extraneous fuel is used.

fahren kann durch zusätzliche Beheizung der jeweiligen Rohstofflage weitgehend angepaßt werden.

Die South African Iron and Steel Industrial Corporation (ISCOR) hat in ihrem Werk in Vanderbijlpark einen Tandemofen errichtet, in dem die Grundlagen des Verfahrens nachgeprüft und weitere Erkenntnisse für die Entwicklung gewonnen wurden.

#### Beschreibung der Tandemofen-Anlage im Vanderbijlpark-Werk der ISCOR

Der Tandemofen wurde in einer Erweiterung des bestehenden Rotor-Stahlwerks errichtet. Dieses Gebäude weicht in seiner Auslegung von den SM-Stahlwerkshallen ab, weshalb der Tandemofen nicht so einfach wie in einer SM-Stahlwerkshalle unterzubringen war. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Ofens. Das nomi-

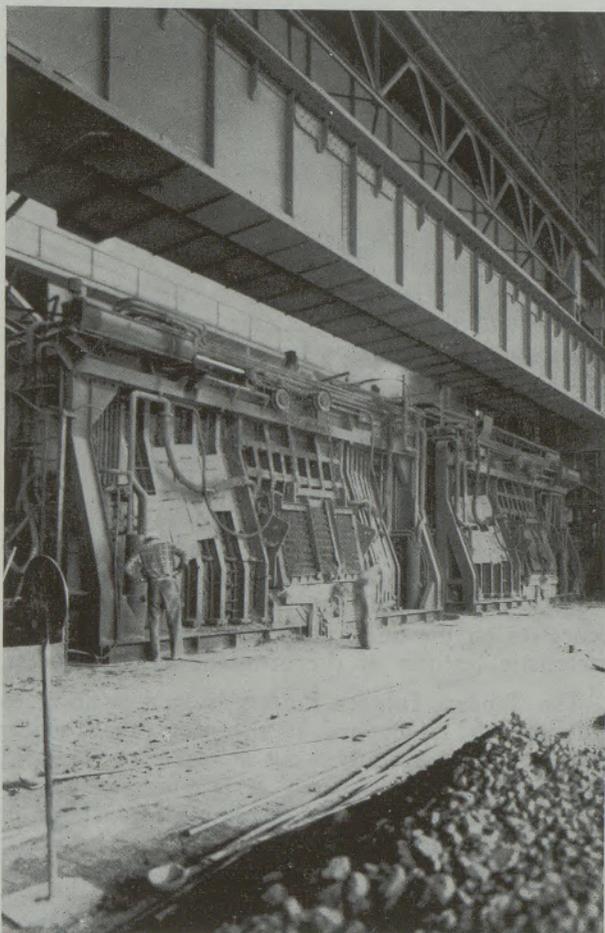


Abb. 1  
Ansicht des Ofens

Fig. 1  
View of the furnace

nelle Abstichgewicht betrug zunächst 110 Tonnen, ist aber im Laufe der Zeit auf 135 Tonnen erhöht worden.

Für den Schrotteinsatz steht ein Mulden-Schwenkkran zur Verfügung (Abb. 2). Die Schrottmulden

The South African Iron and Steel Industrial Corporation has installed a Tandem Furnace at its Vanderbijlpark Works. It was possible to verify the principles of the process and to gain valuable information for further developments.

#### Description of the Tandem Furnace installation at Vanderbijlpark

The Tandem Furnace was installed in the extension of the existing Rotor Plant building. The cross section of this building differs from normal O. H. buildings and it was somewhat more involved to install a furnace in this plant. Fig. 1 shows a photo of the furnace. Its nominal capacity was 110 t but it has been increased to 135 t.

Scrap is charged by a slewing type crane (Fig. 2). The scrap pans are transported by a special car to be picked up by the crane. Lime is charged by a lime-thruster; a mobile charging machine is also available.

The refining oxygen is introduced through a lance which had been developed for the Rotor operation. It is rather long and has a bent front end. It will be



Abb. 2  
Mulden-Schwenkkran

Fig. 2  
Charging crane

werden durch Transportwagen in den Bereich des Schwenkkranses gebracht. Kalk wird mit einer Schleudermaschine eingesetzt; außerdem steht eine gleislose Chargiermaschine zur Verfügung.

Der Frischsauerstoff wird durch eine aus dem Rotorbetrieb übernommene abgewinkelte Lanze in das Bad eingeblasen. Sie wird durch eine einfache gerade Lanze ersetzt werden. Der Sauerstoff, bzw. die sauerstoffangereicherte Luft für die CO-Verbrennung wird in den jeweiligen „Vorwärmofen“ durch zwei Gewölbelanzen eingeblasen.

Die Gasreinigung erfolgt in einem einstufigen Venturiwäscher (Abb. 3), der sich durch geringen Platzbedarf und niedrige Anlagekosten auszeichnet. Abb. 4 zeigt den Leitstand der Anlage.

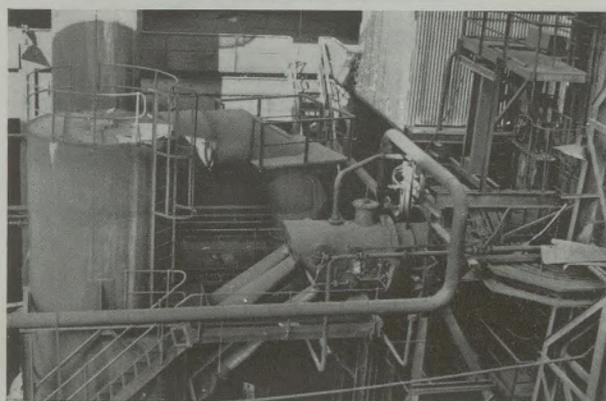


Abb. 3  
Gasreinigungsanlage

Fig. 3  
Gas-cleaning plant

### Betriebsergebnisse

Der Ofen in Vanderbijlpark war ursprünglich als „Prototyp“ gedacht, d. h. als eine Einheit, an der systematische Entwicklungsarbeiten durchgeführt werden sollten, ohne dem Druck täglicher Betriebsanforderungen unterworfen zu sein. Es stellte sich jedoch sehr schnell heraus, daß die Grundgedanken des Tandemofen-Verfahrens technisch richtig sind. Da der Stahlbedarf des Werkes anstieg, wurde der Tandemofen deshalb sehr bald für die laufende Erzeugung eingesetzt. Es stand aber nicht genug Sauerstoff zur Verfügung, um den Tandemofen und den Rotor gleichzeitig zu betreiben, und deshalb hatte der Tandemofen mindestens 2000 t am Tag zu erzeugen, um den Produktionsausfall bei Stillstand der Rotoranlage wieder gutzumachen.

Insgesamt sind bisher etwa 1,300.000 t Stahl erzeugt worden. Die durchschnittliche Erzeugung je Betriebstag betrug im Jänner 1968 etwa 2000 t und ist bis Jänner-Februar 1969 auf über 3000 t gestiegen (Abb. 5). Im Jänner 1968 stand allerdings noch nicht jene Sauerstoffmenge zur Verfügung wie ein Jahr später. Die weiteren Tiefpunkte in Abb. 5 sind durch notwendige Betriebseinschränkungen und durch man-

replaced by a shorter, straight lance. The oxygen or air enriched with oxygen for the combustion of the CO-bearing gases is supplied to the "preheating vessel" through two roof lances.

The waste gases are cleaned in a single stage venturi washer (Fig. 3) which requires little space. Its capital costs are low.

Fig. 4 shows the control pulpit of the plant.



Abb. 4  
Leitstand

Fig. 4  
Control pulpit

### Operation results

The Tandem Furnace at Vanderbijl Park was meant to be a "prototype" furnace, i. e. a unit on which systematic development work could be carried out without it being subjected to the pressure of daily production demands. It very soon became evident, however, that the principles of the Process were technically sound. The steel requirements of the Works increased and the Tandem Furnace had to be used for routine production. There was not sufficient oxygen available to operate Rotor and Tandem Furnace simultaneously, and in order to make up for the production loss of the Rotor Plant the Tandem Furnace had to produce at least 2000 t per day.

To date more than 1,300.000 t of steel have been made in the Tandem Furnace. In January 1968 the daily average production was approximately 2000 t per day, and in January-February 1969 approximately 3000 t per day (Fig. 5). In January 1968 there was not sufficient oxygen available. The further low points on Fig. 5 are due to voluntary restrictions in production and shortages in hot metal supply. The above figures refer to the days on which the Tandem Furnace alone was in operation.

Several factors are responsible for the increase in production. To name a few: the furnace crew has become more efficient, the ancillary equipment was improved and the tapping weight was increased from 110 t to 135 t. Increased blowing rates would result in further production increases, but even now the gas cleaning plant is loaded to full capacity.

gelnde Roheisenbelieferung zu erklären. Die oben genannten Zahlen beziehen sich auf die Tage, an denen nur der Tandemofen in Betrieb war.

Für den Leistungsanstieg waren verschiedene Gründe maßgebend. Neben der besseren Einarbeitung der Ofenmannschaft und Verbesserungen der Hilfseinrichtungen hat sich die Erhöhung des Abstichgewichtes von 110 t auf 135 t günstig ausgewirkt. Weitere Produktionssteigerungen könnten durch höhere stündliche Sauerstoffmengen erreicht werden, doch ist die bestehende Gasreinigungsanlage bereits vollkommen ausgelastet.

Die seinerzeit erwarteten Betriebswerte wurden erreicht und überschritten. So wurde bei einwandfreien Arbeitsbedingungen, die zum Beispiel bei der Schrottanlieferung nicht immer vorlagen, die erwarteten Schrottsätze von 35 % bis 40 % erreicht und gelegentlich überschritten. Wenn bei Mangel an flüssigem Roheisen auch festes Roheisen eingesetzt wird, kann der feste Einsatz bis zu 50 % betragen.

Wenn für die CO-Verbrennung im Vorwärmofen sauerstoffangereicherte Luft verwendet wird, liegt der Gesamtsauerstoffverbrauch für das Frischen und die CO-Verbrennung bei etwa 45 m<sup>3</sup> je Tonne guter Blöcke.

Die Fe-Verluste im Staub sind mit 0,35 % Fe, bezogen auf gute Blöcke, gering. E. M. Rudzki (1) nennt für das LD-Verfahren einen Staubverlust von 15 kg = 1,5 %. Das entspricht einem Fe-Verlust im Staub von etwa 1,0 %. Die Fe-Verluste in der Schlacke wurden an 10 Schmelzen bestimmt. Die Fe-Verluste in Form von metallischem Eisen und Eisenoxiden betragen etwa 3,4 % des flüssigen Stahles, so daß einschließlich der Fe-Verluste im Staub mit einem Gesamt-Fe-Verlust von etwa 4 % gerechnet werden kann. Je nach Gießabfall liegt das Fe-Ausbringen, bezogen auf gute Blöcke bei etwa 92–93 %. Der Kalkverbrauch liegt bei etwa 40 kg je Tonne guter Blöcke.

Das Erzeugungsprogramm des Tandemofens in Vanderbijlpark umfaßt niedriggekohlte, unberuhigte Stähle und halbberuhigte Stähle mittleren C-Gehaltes.

### Zur Metallurgie des Verfahrens

#### a) Allgemeines

Im Gegensatz zu den Sauerstoff-Aufblasverfahren wird im Tandemofen der Frischsauerstoff in das Bad eingeblasen. Die exothermen Frischreaktionen finden im Bad statt, das CO entweicht unverbrannt. Da das CO erst im Vorwärmofen zu CO<sub>2</sub> verbrannt wird, besteht im Frischgefäß ein Temperaturgefälle vom Bad über die Schlacke in den Ofenraum, d. h. in umgekehrter Richtung wie beim SM-Ofen, bei dem die Schlackentemperatur stets über der Badtemperatur liegt. Diese Umkehrung des Wärmeflusses beeinflusst die Metallurgie des Verfahrens. Die Schlackentemperatur kann aber auch durch die Methode des Blasens beeinflusst werden, wie aus Abb. 6 hervorgeht. Unter den Blasbedingungen I ist bis zu einer Badtemperatur von etwa 1550 °C die Schlacke heißer als das Bad.

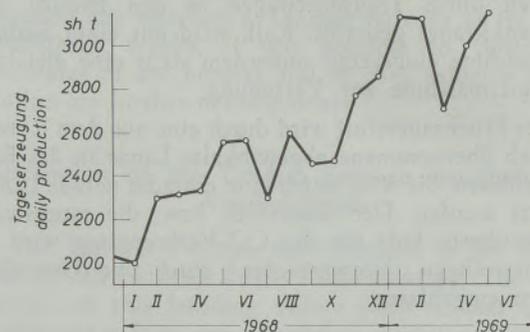


Abb. 5

Erzeugung je Betriebstag

Fig. 5

Production per operating day

The expected production results were obtained and surpassed. Under trouble-free operating conditions, which do not always prevail for example in respect of scrap supply, the expected scrap consumption of 35 % to 40 % has been obtained and occasionally exceeded. Should hot metal be short in supply, then cold input up to 50 % is possible, i. e. 30 % scrap and 20 % cold pig or ingot mould scrap.

When air enriched in oxygen is used in the preheating furnace, the total oxygen consumption is in the order of 45 m<sup>3</sup> per ingot ton.

The Fe-losses in the waste gas dust are low, i. e. 0,35 % Fe per ingot ton. For the L. D. Process E. M. Rudzki (1) states dust losses of 15 kg = 1,5 % per ton, i. e. Fe losses of approx 1,0 %. The Fe losses in the slag were determined in respect of 10 heats. The Fe-losses as metallic inclusions and as Fe-oxides amounted to 3,4 % per ton of liquid steel. Including the Fe-losses in dust the total Fe-losses are thus approx. 4 %. Depending on the losses in the casting bay the Fe-yield in good ingots is therefore approximately 92 % — 93 %. The lime consumption is approximately 40 kg per ingot ton.

In the Tandem Furnace at Vanderbijlpark low carbon rimming steels and semi-killed steel of medium carbon content are made.

### The metallurgy of the process

#### a) General

Whilst, as the name implies, the "oxygen-surface-blowing" processes do not aim at a deep penetration of the oxygen stream into the bath, it is a significant feature of the Tandem Furnace Process that the oxygen is blown in such a manner that it penetrates deeply into the bath. The exothermic refining reactions take place within the bath and the CO evolved is conducted into a second furnace where it is burnt. Therefore, a temperature gradient exists in the refining furnace from the bath through the slag to the space above the slag, i. e. the temperature gradient differs basically in its direction from the temperature

Bei Blasbedingungen gemäß III ist die Schlackentemperatur stets tiefer als die Badtemperatur. Im Fall II kann von einer Badtemperatur ab etwa 1475 °C erwartet werden, daß die Schlacke kälter sein wird als das Bad. Falls notwendig, kann, wie es bei den Sauerstoff-Aufblasverfahren üblich ist, die Schlacke zum Schäumen gebracht werden.

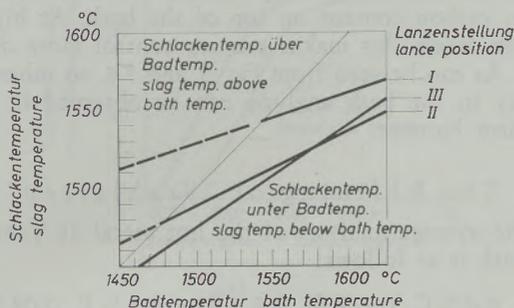


Abb. 6  
Schlacken- und Badtemperatur  
Fig. 6  
Slag- and bath temperature

Das Bad ist beim Tandemofen tiefer als beim SM-Ofen. Es war daher zu prüfen, ob unter diesen Bedingungen die Badzusammensetzung gleichmäßig sei. Mit einer besonderen Vorrichtung, ähnlich wie von G. N. Kozin und Mitarbeitern (2) beschrieben, wurden gleichzeitig Proben aus verschiedenen Badtiefen entnommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 zusammengefaßt. Unter geeigneten Blasbedingungen ist selbst bei hohen C-Gehalten das Bad homogen. Auch bei Erzeugung verschiedener harter Stähle ist die Badzusammensetzung sehr gleichmäßig, wie Abb. 7. 1. zeigt: a) C < 0,10 %; b) C = 0,30 – 0,40 %; c) C = 1,0 – 1,10 %. G. N. Kozin und Mitarbeiter

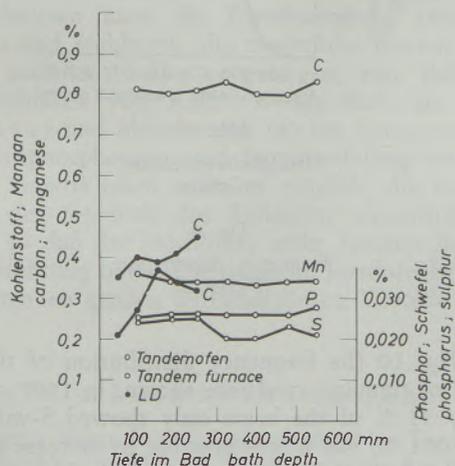


Abb. 7  
Analysenstreuung im Bad  
Fig. 7  
Variation of bath analysis

gradient in the O. H. furnace, in which the slag temperature is always above the bath temperature. This has an influence on the metallurgy of the Process. By the method of blowing it is possible to change the slag temperature. This is shown in Fig. 6. Under the blowing conditions I the slag temperature, up to a bath temperature of approximately 1530 °C, is higher than the bath temperature. The slag temperature is always below the bath temperature when blowing takes place under conditions as in III.

In case II it can be expected that above a bath temperature of say 1475 °C the slag is always colder than the bath. If need arises, it is possible to produce foaming slag as it is common practice in the oxygen surface blowing processes.

The bath is deeper in the Tandem Furnace than in the O. H. furnace, and the question arose whether under these conditions the Tandem Furnace bath is homogeneous. By means of a sampling device similar to the one described by G. N. Kozin and co-workers (2) samples were drawn simultaneously from various depths of the bath. The results are summarised in Fig. 7. As can be seen, the bath is homoge-

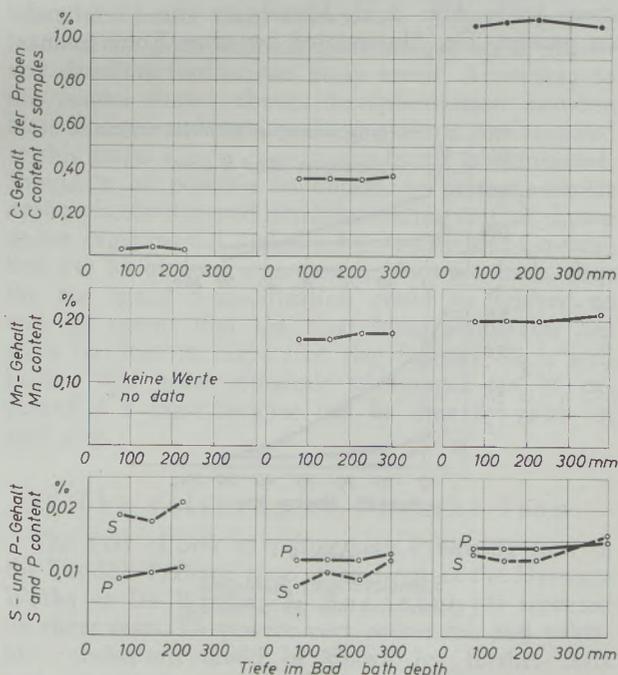


Abb. 7.1  
Analysenstreuungen im Bad bei verschiedenen harten Schmelzen  
Fig. 7.1  
Variation of bath analysis of different high carbon heats

neous even at high carbon contents. The blowing technique must, of course, be adopted correspondingly. It is further shown on Fig. 7.1 that at various carbon levels the bath analysis is very uniform. Results obtained by G. N. Kozin on L. D. vessels are also plotted in Fig. 7. There is a marked variation in carbon content at different depths of the bath.

beobachteten beim LD-Verfahren nach Beendigung des Blasens die in Abb. 7 eingetragenen Unterschiede in der Badzusammensetzung. Nach neueren Untersuchungen erklären H. W. Meyer und Mitarbeiter (3) diese Inhomogenität damit, daß etwa 30 % des metallischen Einsatzes in einem Schlacken-Gas-Metallschaum über dem Bad suspendiert sind, und daß dort die Entkohlung bevorzugt stattfindet. Der C-Gehalt des Metalls im Schaum ist daher stets niedriger als im Bad. Wenn das Blasen unterbrochen wird und der Schaum zusammenfällt, wird bei mittleren und höher gekohlten Stählen der C-Gehalt nahe der Badoberfläche niedriger sein als im Rest des Bades. Das erschwert beim LD-Verfahren die Prozeßkontrolle bei Stählen mit höherem C-Gehalt. Beim Tandemofen tritt, wie die Abb. 7 und 7.1 zeigen, diese Erscheinung nicht auf.

#### b) Das Frischen von Stahleisen

Das in Vanderbijlpark verwendete Roheisen hat im Mittel etwa folgende Analyse:

max. 4,0 % C 0,6 % Si 0,5 % Mn 0,1 % P 0,04 % S

Die Änderung der Badanalyse während des Frischens ist in Abb. 8 als Mittelwert von 15 Schmelzen gezeigt. Der Unterschied zwischen Roheisenana-

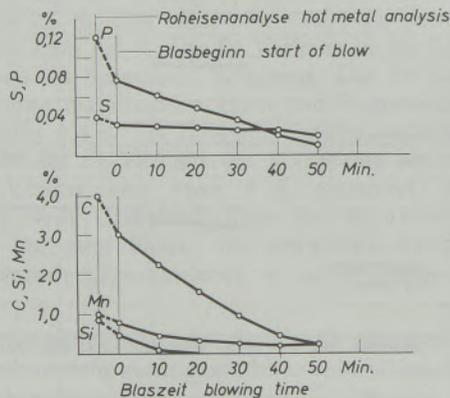


Abb. 8

Schmelzverlauf: Stahleisen  
(Mittelwert aus 15 Schmelzen)

Fig. 8

Bath analysis versus blowing time  
(Average of 15 heats)

lyse und Badanalyse bei Blasbeginn ist auf die Reaktionen des Roheisens mit der im Ofen verbliebenen Restschlacke und dem oxydierten Schrott zurückzuführen. Auf die nachteiligen Folgen dieser Reaktionen wird später noch eingegangen.

Für die Beurteilung des Tandemofen-Verfahrens ist der Verlauf der Entphosphorung und der Entschwefelung von besonderem Interesse. Wie aus Abb. 9 zu entnehmen ist, liegen 93 % aller P-Werte unter 0,011 %. Die Entphosphorung im Tandemofen kann daher als sehr gut bezeichnet werden.

According to a recent publication by H. W. Meyer and Co-workers (3) this inhomogeneity can be explained by the fact that approximately 30 % of the bath is suspended in a steel-slag emulsion in which decarbonisation proceeds rapidly. The C-content of the particles in suspension is therefore always lower than in the rest of the bath. When the emulsion settles at the end of the blowing procedure, one can expect at medium and high carbon levels a layer of lower carbon content on top of the bath. At higher carbon levels this makes process control more difficult. As can be seen from Fig. 7 and 7.1 no inhomogeneity in the bath analysis can be observed in the Tandem Furnace.

#### b) The Refining of "Stahleisen"

The average analysis of the hot metal at Vanderbijlpark is as follows:

max. 4,0 % C 0,6 % Si 0,5 % Mn 0,1 % P 0,04 % S.

In Fig. 8 the bath analysis is plotted against the refining time. (average values of 15 heats). The difference in hot metal analysis and bath analysis at the beginning of the refining period results from the reaction of the hot metal with the residual slag and the oxidized scrap. The adverse effect of this reaction on the process will be discussed later.

For an assessment of the Tandem Furnace Process the dephosphorisation and desulphurisation which can be obtained are of special interest. As is shown on Fig. 9, 93 % of all P-values are below 0,011 %, i. e. dephosphorisation in the Tandem Furnace is very good.

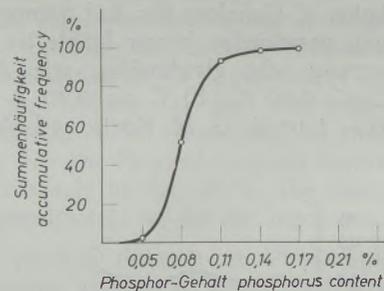


Abb. 9

Häufigkeitsverteilung:  
P-Gehalte

Fig. 9

Frequency distribution:  
P-content

In Fig. 10 the frequency distribution of the S-pit values of rimming steels are shown. In 1967 approximately 31 % of the heats only showed S-values below 0,021 %, but it was possible to increase the percentage of these heats to approximately 68 %. This improvement is not the result of lower S-values in the hot metal, as can be seen from Fig. 11. As shown on this fig., in March 1968 the hot metal S-content had to be below 0,05 % in order to meet the S-specification of max. 0,025 %. Due to improvements in

Die Häufigkeitsverteilung der S-Werte für unbehaltene Stähle wird in Abb. 10 gezeigt. Während 1967 nur bei etwa 31 % der Chargen die S-Werte unter 0,021 % lagen, gelang es, bis Anfang 1969 den Anteil dieser Chargen auf etwa 68 % zu erhöhen. Daß diese

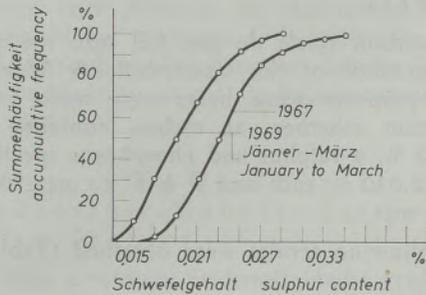


Abb. 10

Häufigkeitsverteilung:  
S-Gehalte

Fig. 10

Frequency distribution:  
S-content

Verbesserung nicht auf tiefere S-Gehalte des Roheisens zurückzuführen ist, geht aus Abb. 11 hervor. Sie zeigt die S-Gehalte, die im Roheisen zur Einhaltung bestimmter S-Vorschriften zugelassen werden. Im März 1968 mußte der S-Gehalt des Roheisens unter 0,05 % liegen, um in der Gießgrube die Vorschrift max. 0,025 % S einhalten zu können. Nach der heutigen Betriebsweise können jedoch weit höhere S-Gehalte im Roheisen zugelassen werden. Obwohl diese Ergebnisse durchaus zufriedenstellend sind, werden die Bemühungen, die Entschwefelung weiter zu verbessern, fortgesetzt. Dies erscheint notwendig angesichts der wirtschaftlichen Vorteile einer besseren Entschwefelung. Nach den oben angeführten Ergebnissen kann die Entschwefelung zwischen Hochofen und Stahlwerk, die zusätzliche Kosten verursacht, entfallen. Sollte es gelingen, zum Beispiel durch Einblasen von Kalk in das Bad, die von E. Förster und Mitarbeitern (4) bei Versuchen erreichte Entphosphorung und Entschwefelung im Betrieb zu verwirklichen, wäre es möglich, die Forderung an den S-Gehalt des Roheisens wesentlich zu lockern, so daß der Hochöfner mehr Freiheit in der Schlackenführung hätte. Die dabei im Herdofenbetrieb zu erwartenden großen wirtschaftlichen Vorteile sind bekannt.

### c) Das Frischen von Thomasroheisen

Die ersten Versuche, Thomasroheisen im Tandemofen zu frischen, wurden im Werk Hayange der Firma de Wendel ausgeführt. A. Bassetti (5) hat über diese Versuche eingehend berichtet. Sie waren erfolgreich, und wertvolle Schlüsse konnten für weitere Versuche mit Thomasroheisen in Vanderbijlpark gezogen werden.

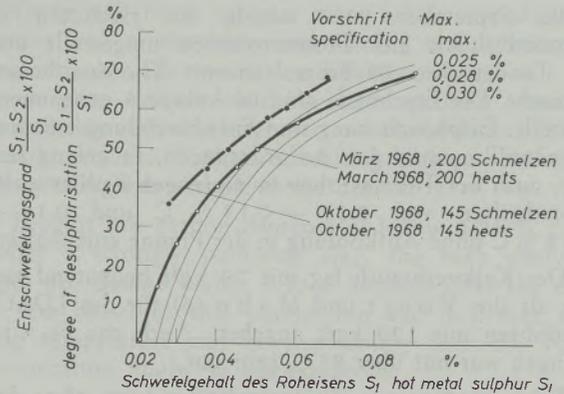


Abb. 11

Entschwefelungsgrad

Fig. 11

Degree of desulphurisation

operation much higher S-values in the hot metal are permissible now in order to meet the max. 0,025 % S specification. These results are quite satisfactory, but the attempts to achieve further improvements are being continued. Such efforts are justified bearing in mind the great economic advantages which improved desulphurisation can bring about. According to the results shown above, desulphurisation between blast furnace and steel melting plant is not required at this stage, i. e. a cost-raising factor is eliminated. Should it be possible to obtain, in practice, similar dephosphorisation and desulphurisation to that shown on an experimental scale by Förster and Co-workers (4) by blowing lime-powder into a bath, then the hot metal S-specification could be relaxed to such an extent that the blast furnace operator has more freedom in respect of slag basicity. It is well known that great economic advantages can be expected if a blast furnace can be operated with an acid slag.

### c) The refining of Thomas Iron

The first efforts to refine high P-bearing iron in the Tandem Furnace were carried out at the Hayange Works at De Wendel. A. Bassetti (9) reported on these tests. They were very successful, and valuable conclusions could be drawn for further tests with Thomas iron at Vanderbijlpark.

During September 1966 Thomas iron was made in one of the blast furnaces at Vanderbijlpark, which was used to make 30 heats in the Tandem Furnace. The results are summarised in Annexure A. Dephosphorisation and desulphurisation came entirely up to specifications. Furthermore, it was possible to meet the narrow C-specification of 0,11 to 0,13 % and 0,14 % to 0,18 % without — as requested — recarburisation in the ladle being required.

The lime consumption was 79 kg/t, and this is appreciably lower than the 120 kg/ton quoted by Voigt & Hahn (6) for the LDAC Process. The Fe-yield of 95 % was good.

Im September 1966 wurde ein Hochofen in Vanderbijlpark auf Thomasroheisen umgestellt und im Tandemofen 30 Schmelzen mit Thomasroheisen gemacht. Die Ergebnisse sind in Anlage A zusammengestellt. Entphosphorung und Entschwefelung entsprachen vollkommen den Anforderungen. Es gelang ferner, auch bei Thomasroheisen die engen Kohlenstoff-Vorschriften von 0,11 — 0,13 % C und 0,14 — 0,18 % C ohne Aufkohlung in der Pfanne einzuhalten.

Der Kalkverbrauch lag mit 79 kg/t bedeutend tiefer als ihn Voigt und Mahn (6) für das LDAC-Verfahren mit 120 kg/t angeben. Auch das Fe-Ausbringen war mit über 95 % sehr gut.

Beim Frischen von Thomasroheisen kann ohne das Blasen zu unterbrechen abgeschlackt werden, und deshalb können bei der Verarbeitung von Thomasroheisen praktisch die gleichen Stundenleistungen wie mit Stahleisen erreicht werden.

#### d) Das Erschmelzen von hochgekohlten Stählen

Versuchsweise wurden im Tandemofen in Vanderbijlpark Stähle mit höherem C-Gehalt erschmolzen, die nicht zu dem normalen Schmelzprogramm des Werkes gehören. Ziel der Versuche war es, bei einem C-Gehalt von über 0,70 % eine S- und P-Vorschrift von je max. 0,030 % und P + S max. 0,040 % einzuhalten.

Die folgenden Ergebnisse wurden erreicht (Tab. 1).

Demnach bestehen keine Schwierigkeiten, auch bei höher gekohlten Stählen die Analysenvorschriften für P und S einzuhalten. Es kann erwartet werden, daß diese durchaus zufriedenstellenden Ergebnisse bei größerer Betriebserfahrung noch verbessert werden können.

Bei einigen Schmelzen wurden Proben sofort nach Beendigung des Blasens, nach 3 Minuten und nach 6 Minuten Stehzeit entnommen. Die Ergebnisse, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, zeigen, daß die

When refining Thomas iron it is possible, as is the case when Stahleisen is refined, to flush the slag without interrupting the blowing. Thus the hourly production rates are practically the same for Thomas iron and Stahleisen.

#### d) The production of high carbon steels

High carbon steels do not fall into the production programme of the Vanderbijlpark Works, but for test purposes some heats were made in order to ascertain whether, at carbon contents greater than 0,70 %, a sulphur and phosphorus specification of max. 0,030 % each and P & S = max. 0,040 % could be met.

The following results were obtained (Table 1).

Tabelle/Table 1

Schmelzen mit höheren C-Gehalten  
Heats with higher carbon contents

	C	P	S	P + S
Vorschrift Specification	—	max. 0,030	0,030	0,040
Schmelze				
Heat 2728	0,75	0,009	0,021	0,030
2729	0,68	0,012	0,023	0,035
2746	0,77	0,008	0,026	0,034
2747	0,78	0,004	0,028	0,032

These results indicate that it should be possible to meet the P & S specifications for high-carbon steels. It can be expected that, as experience accumulates, these quite satisfactory results can be improved upon.

Tabelle/Table 2

Änderungen der Badanalyse nach beendetem Blasen  
Changes in the analysis of the bath after blowing

Schmelze Heat	Probe Sample Nr.	Zeit Time Min.	C %	Mn %	P %	S %	Temperatur Temperature
2746	1	0	0,77	0,27	0,008	0,025	—
	2	3	0,79	0,27	0,007	0,025	
	3	6	0,76	0,27	0,007	0,025	
2748	1	0	0,63	0,15	0,003	0,027	—
	2	3	0,61	0,15	0,003	0,027	
	3	6	0,63	0,14	0,003	0,020	
90878	1	0	0,06	0,18	0,008	0,021	1610
	2	6	0,06	0,18	0,008	0,020	
98820	1	0	0,05	0,16	0,006	0,019	1620
	2	5	0,04	0,14	0,006	0,017	
90882	1	0	0,06	0,25	0,011	0,021	1620
	2	5	0,07	0,23	0,011	0,021	

Badanalyse während einer Stehzeit von 6 Minuten bemerkenswert konstant bleibt. Es wird keine Schwierigkeiten bereiten, hochgekohlte Abfangschmelzen herzustellen, bei denen ein enger Analysenbereich einzuhalten ist.

Auch bei Schmelzen mit Kohlenstoffgehalten unter 0,08 % ändert sich während einer Stehzeit von 5 – 6 Minuten nach Blasende die Badzusammensetzung nicht, obwohl bei niedrigen C-Gehalten die Schlacke stark oxydierend ist. Die Tatsache, daß die Schlacken-temperatur niedriger ist als die Badtemperatur, dürfte hierbei vorteilhaft sein.

e) Stickstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalte des Tandemofen-Stahles

Die bisher erreichten Stickstoffgehalte genügen den gestellten Anforderungen. Deshalb wurden keine besonderen Anstrengungen gemacht, die Stickstoffgehalte weiter zu senken.

Die grundsätzlichen Zusammenhänge, die den Stickstoffgehalt des Bades beeinflussen, sind aus eingehenden Untersuchungen bekannt. „Nachblasen“ zur Temperatursteigerung, das besser „Überblasen“ genannt werden sollte, führt zu einer Erhöhung des Stickstoffgehaltes im Bad. Je mehr eine Schmelze überblasen ist, umso niedriger ist ihr Mangangehalt. Abb. 12 zeigt den Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt und Mangangehalt. Der Einfluß des Über-

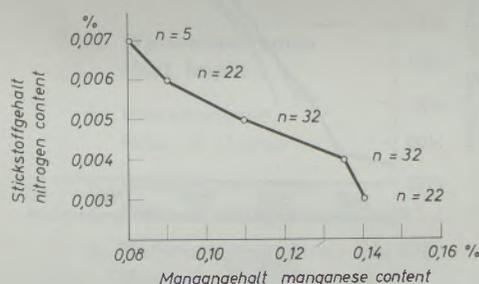


Abb. 12

Stickstoffgehalte über Mn-Gehalten

Fig. 12

Nitrogen content versus Mn-content

blasens auf den Stickstoffgehalt ist klar zu erkennen. Überblasen kann vermieden werden, wenn am Ende der Frischperiode der vorgeschriebene C-Gehalt bei richtiger Temperatur erreicht wird. Das erfordert natürlich eine exakte Steuerung des Verfahrens.

Die Wasserstoffgehalte des Tandemofen-Stahles sind ebenfalls zufriedenstellend. Sie sind von besonderem Interesse bei der Herstellung von höhergekohlten, manganhaltigen Stählen, die flockenanfällig sind. Die Wasserstoffgehalte von Proben, die bei verschiedenen C-Gehalten gezogen wurden, sind in der Abb. 13 aufgetragen. Nach diesen Ergebnissen kann zur Herstellung von flockenfreiem Stahl auf eine Entgasung verzichtet werden, falls vermieden wird, durch Ferrolegierungen Wasserstoff einzubringen.

On a few heats samples were taken immediately at the end of the blow and after 3 and 6 minutes respectively. The results are summarised in Table 2. It is quite evident that the bath analysis remains remarkably constant after the end of the blow. There should be no difficulties in making high-carbon heats by catching the carbon at the desired level.

Even at low carbon contents of below 0,08 %, i. e. under a strongly oxidising slag, the bath analysis does not change within 5 to 6 minutes after the end of the blow. In this connection the fact that the slag temperature can be kept lower than the bath temperature might be advantageous.

e) Nitrogen, Hydrogen and Oxygen content of Tandem Furnace Steel

The nitrogen content of the steel as presently achieved, meets the requirements. Therefore, no special efforts were made to lower the Nitrogen content.

The factors which influence the Nitrogen content of the steel are well known. For example, "after blowing", which is sometimes practised in order to raise the bath temperatures — it should be called "overblowing" — results in higher Nitrogen contents. The Manganese content of the bath decreases with the length of the "afterblow". In Fig. 12 the correlations between Manganese and Nitrogen content are shown. The influence which "after blowing" has on the Nitrogen content, is quite evident. It is, of course, possible to avoid "after blowing", provided at the end of the blowing period the required bath temperature is obtained at the specified carbon content. This can be achieved by an accurate process control.

The Hydrogen contents of Tandem Furnace steel are at satisfactory level. Of special interest is the hydrogen content of Manganese Steel with higher carbon contents, which are prone to flaking. Fig. 13 shows the hydrogen content of samples which were taken from a number of heats at various levels of carbon contents. They are low enough to omit degassing for the manufacture of flake-free steels, pro-

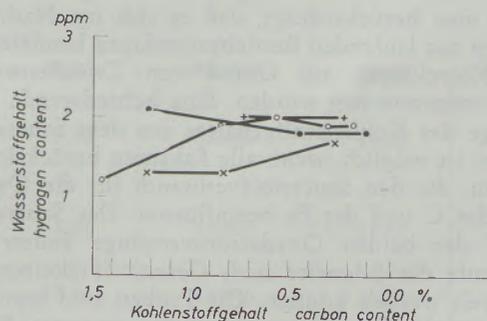


Abb. 13

Wasserstoffgehalte über C-Gehalten

Fig. 13

Hydrogen content versus C-content

Die Sauerstoffwerte des Tandemofen-Stahles bei verschiedenen Kohlenstoffgehalten liegen im gleichen Bereich wie die Sauerstoffwerte des Kaldo-, ISCOR-Rotor- und Elektroofen-Stahles. In Abb. 14 sind die Sauerstoffgehalte der Stähle verschiedener Herstellungsverfahren in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt aufgetragen (7). Die Werte streuen um die für SM-Stahl geltende Mittellinie.

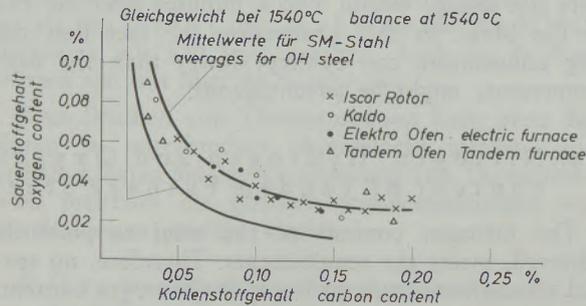


Abb. 14

Sauerstoffgehalte von Stählen verschiedener Erschmelzungsart

Fig. 14

Oxygen content of steels of different smelting methods

### Prozeßsteuerung

Bisher wurde das Verfahren noch nicht automatisch gesteuert, wohl aber sind einige Versuche durchgeführt worden, die Möglichkeiten für eine Kohlenstoff- und Temperaturvoraussage zu erkunden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl eine Temperatur- als auch eine C-Voraussage mit geringem Aufwand möglich sein wird, weil, wie beim SM-Ofen, jederzeit Proben genommen werden können. Temperaturanstieg und C-Abbrand lassen sich daher ständig verfolgen. Werden die aus der ersten Probe errechneten Voraussagen mit den gemessenen Zwischenwerten einer weiteren Probe verglichen, so können die endgültigen Voraussagen falls nötig berichtigt werden. In Abb. 15 sind die für 3 Schmelzen errechneten Badtemperaturen den gemessenen gegenübergestellt. Die Fehler liegen in zulässigen Grenzen, wenn man berücksichtigt, daß es sich um Nachrechnungen aus laufenden Betriebsunterlagen handelt, und daß Korrekturen auf Grund von Zwischenwerten nicht vorgenommen wurden. Eine befriedigende Voraussage des Kohlenstoffgehaltes aus dem Sauerstoffeinsatz ist möglich, wenn alle Faktoren berücksichtigt werden, die den Sauerstoffverbrauch für die Oxydation des C und des Fe beeinflussen. Der Sauerstoffanteil der beiden Oxydationsvorgänge ändert sich im Laufe der Schmelze nach Gesetzmäßigkeiten, die ermittelt werden können. Die Proben sind repräsentativ für die Zusammensetzung des gesamten Bades, das, wie nachgewiesen wurde, homogen ist. Auch in diesem Fall kann beim Tandemofen mit einfachen Mitteln das erreicht werden, was bei einem während des Schmelzverlaufes nicht ohne weiteres zugänglichen Bades einen erheblichen Aufwand erfordert (8).

vided hydrogen pick-up from ferro alloys can be avoided.

The oxygen content of Tandem Furnace steel at various carbon contents are in the same range as of Kaldo-, Iscor-, Rotor- and electric steels. This can be seen in Fig. 14 which shows the oxygen contents of steels made by different processes (7).

### Process control

So far no attempts have been made to install automatic process control, but some investigations were carried out in order to ascertain whether it would be possible to introduce automatic process control. The investigations have shown that it should be possible to achieve accurate temperature and C prediction by simple means, because, as in an O. H. furnace, samples can be taken at any time. The drop in carbon content and increase in temperature can be checked, if required, at short intervals. Predictions calculated on results from a first sample can be corrected, if need should be, depending on the results obtained on an intermediate sample. In Fig. 15 calculated bath temperatures of three heats are compared with actual temperatures. The agreement is

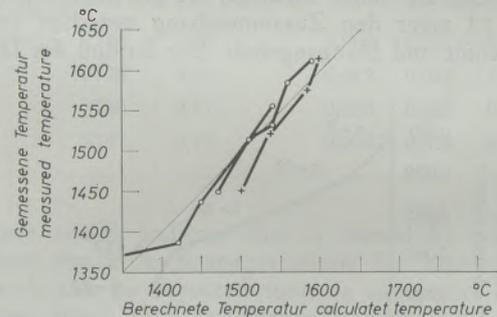


Abb. 15

Berechnete und gemessene Badtemperatur

Fig. 15

Calculated and measured bath temperature

reasonably good if one bears in mind that the predicted temperatures were calculated using data from current heat logs and that no steps were taken to make temperature corrections. An accurate carbon prediction based on the oxygen consumption is possible, provided all factors are known which determine the oxygen consumption for the oxidation of carbon and of Fe respectively. During a heat the specific oxygen consumed for these two oxidation processes changes according to laws which can be established. The samples taken are representative, because, as discussed, the bath is homogeneous. It is therefore possible to achieve, in the Tandem Furnace, by simpler means a control which is far more difficult to achieve in a process where the bath is not easily accessible (8).

### Wärmebilanz des Tandemofen-Verfahrens

Die erste theoretische Wärmebilanz des Tandemofen-Verfahrens wurde von F. Bartu (9) veröffentlicht. Ein Vergleich dieser Bilanz, der verschiedene Annahmen zugrunde lagen, mit der Wärmebilanz des Tandemofens in Vanderbijlpark zeigt im allgemeinen eine gute Übereinstimmung. Abweichungen in einzelnen Posten können erklärt werden. Die beiden Wärmebilanzen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 gegenübergestellt.

Die durch das Roheisen eingebrachte fühlbare Wärme ist beim Vanderbijlpark-Ofen höher als in der theoretischen Wärmebilanz angegeben wurde. Es werden 68,5 % Roheisen eingesetzt gegenüber den angenommenen 57 %. Obwohl mehr Roheisen pro Tonne Stahl verwendet wurde, ist die Reaktionswärme im Vanderbijlpark-Ofen niedriger als in der theoretischen Wärmebilanz. Das ist auf die Reaktion des Roheisens mit dem oxydierten Schrott und der Restschlacke, die im Ofen verbleibt, zurückzuführen, wie schon von C. M. Krüger (10) erörtert wurde.

### The heat balance of the Tandem Furnace

The first theoretical heat balance was published by F. Bartu (9). There is, in general, a good agreement between this heat balance, which had to be based on various assumptions, and a heat balance of the Vanderbijlpark Tandem Furnace. Differences shown in some items can be explained. The two heat balances are listed on the attached Table III.

The heat input from hot metal is higher in the Vanderbijlpark furnace than is assumed in the theoretical heat balance, because 68,5 % hot metal is consumed as compared with 57 % in the theoretical balance. The heat of reactions, however, is lower in the Vanderbijlpark furnace than in the theoretical heat balance. This is due to the reaction between the hot metal and the oxidised scrap and the oxidised slag which remains in the furnace from the previous heat. The adverse effect which this reaction has on the heat balance, has been discussed by C. M. Krüger (10).

Tabelle/Table 3

Vergleich der Wärmebilanz des Tandemofens in Vanderbijlpark mit der theoretischen Wärmebilanz nach Bartu  
Comparison between heat balance Vanderbijlpark furnace and theoretical heat balance according to Bartu

	Tandemofen VdB-Park Tandemfurnace VdB-Park		Theoretische Wärmebilanz nach Bartu Theoretical heat-balance according to Bartu	
	kcal/t fl. St.	%	kcal/t fl. St.	%
<b>A. Wärmeeinnahmen Heat input</b>				
1. Einsatzwärme Heat of charge	181.441	38,5	156.060	32,54
2. Reaktionswärmen Heat of chemical reaction	139.523	29,6	188.884	39,37
3. Verbrennungswärme des CO Heat of combustion of CO	150.535	31,9	134.782	28,09
	471.499	100,00	479.726	100,00
<b>B. Wärmeausgaben Heat consumption</b>				
1. Nutzwärme im flüssigen Stahl Available heat in liquid steel	325.000	68,93	325.000	67,75
2. Schlackenwärme Heat of slag	43.150	9,15	56.400	11,76
3. Wand- und Kühlverluste Heat losses by cooling and surface radiation	28.150	5,97	48.800	10,17
4. Abgasverluste Waste gas losses	73.072	15,50	44.440	9,26
5. Restglied Rest	2.127	0,45	5.086	1,06
	471.499	100,00	479.726	100,00

Sowohl durch richtiges Einsetzen des Schrottes als auch durch Verdünnung des Verbrennungssauerstoffes mit Luft kann die Schrottoxydation vermindert und damit der Wärmehaushalt des Verfahrens günstig beeinflusst werden. Das Verbleiben einer Restschlacke im Ofen ist durch die örtlichen Transportverhältnisse in Vanderbijlpark bedingt, die in nächster Zeit verbessert werden sollen. Es wird dann möglich sein, den Ofen vollkommen zu entleeren und damit den Wärmehaushalt und den Verfahrensablauf zu verbessern.

Daß die Wand- und Kühlverluste des Ofens in Vanderbijlpark niedriger sind als in der Wärmebilanz nach Bartu, ist, da diese Verluste zeitproportional sind, auf die höhere Stundenleistung des Ofens in Vanderbijlpark zurückzuführen. Die Abgasverluste sind heute zwar höher als angenommen, werden jedoch durch eine bessere Kontrolle des Herdraumdruckes reduziert werden können.

Ein Vergleich mit einer von Rinesch (11) veröffentlichten Wärmebilanz des LD-Verfahrens zeigt deutlich die bessere Wärmeausnutzung im Tandemofen. Während nach Rinesch 60,3 % der Wärmeinnahmen als Nutzwärme in Stahl und Schlacke enthalten sind, liegt der entsprechende Wert beim Tandemofen in Vanderbijlpark jetzt schon bei etwa 78 %. Obwohl die bereits erreichten Werte gut sind, bestehen, wie schon betont, Möglichkeiten für weitere Verbesserungen.

#### Leistungsfähigkeit des Tandemofens

Wie bei jedem Ofen hängt auch beim Tandemofen die Leistungsfähigkeit bei gegebenem Schmelzgewicht von folgenden Faktoren ab:

Anzahl der Schmelzen je Tag

Anzahl der Schmelzen je Ofenreise

Dauer der Zustellungen und Reparaturen.

Abb. 16 zeigt den Einfluß, den jeder dieser Faktoren auf die jährliche Erzeugung eines 200 t Tandemofens hat. Die Grenzwerte dieser Faktoren wurden auf Grund der in Vanderbijlpark gesammelten Erfahrungen angenommen. Das schließt natürlich nicht aus, daß mehr Schmelzen je Tag gemacht werden können oder eine Ofenreise länger dauern kann als angenommen. Hauptzweck der Abb. 16 ist es, die notwendigen Maßnahmen zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit klarzustellen.

Abb. 16 a zeigt, daß eine größere „Anzahl der Schmelzen je Tag“ eine beträchtliche Steigerung der Jahresleistung bringen kann. Um mehr Schmelzen je Tag zu machen, müssen die Frischzeiten und Chargenfolgen verkürzt werden. Die Frischzeiten werden im wesentlichen durch den Sauerstoffeinsatz je Zeiteinheit bestimmt. Sauerstoffverfügbarkeit, Lanza-konstruktion, Blasverfahren und Auslegung der Gasreinigung spielen noch eine Rolle. Der derzeitige Sauerstoffeinsatz je Stunde in Vanderbijlpark stellt keineswegs die obere Grenze dar. Die Schmelzfolgen werden außerdem durch die verfügbaren Hilfseinrichtungen, durch die Erfahrung und das Zusammenarbeiten der Ofenmannschaft bestimmt.

Scrap oxidation can be retarded by a suitable method of scrap charging and by the diluting of the combustion oxygen with air. It is due to site conditions that the furnace cannot be operated dry, i. e. that after tapping slag remains in the hearth. These conditions will be changed in the near future, and this will have a beneficial effect on the heat economy and operational procedure. The heat losses due to radiation and cooling are lower in the Vanderbijlpark furnace than in the heat balance according to Bartu. These losses are proportional to operation time and the Vanderbijlpark furnace produces at a faster hourly rate than assumed by Bartu. The waste gas losses are higher than assumed, and it will require better draught control to improve matters.

Rinesch (11) has published a heat balance of the L. D. process. According to Rinesch the useful heat in steel and slag amounts to 60,3 % of the total heat input. The corresponding value for the Tandem Furnace is 78 %, i. e. heat utilisation in the Tandem Furnace Process is better than in the L. D. Process. The results obtained are good, but there is, as indicated, room for further improvement.

#### Productivity of the Tandem Furnace

As with any other furnace the productivity of the Tandem Furnace of a certain tapping weight is determined by the following factors:

Number of heats per day

Number of heats per campaign

Repair times.

The influence which each of these factors has on the annual production of a 200 t Tandem Furnace is shown in Fig. 16. The upper and lower limits set for these factors were based on the experience gained at Vanderbijlpark. This does not exclude the possibility of more heats per day being able to be made or of a campaign lasting longer than assumed. The main purpose of Fig. 16 is to give an indication of steps which have to be taken to improve the productivity of a Tandem Furnace installation.

As can be seen from Fig. 16 a, the annual production of a Furnace can be increased substantially by increasing the number of heats made per day. This requires shorter blowing times and shorter tap to tap times. The refining time is mainly governed by the blowing rates. Oxygen availability, lance design, blowing method and capacity of the waste gas fan play an important part here. The blowing rates employed at Vanderbijlpark by no means represent the upper limit. The tap to tap times are mainly determined by the ancillary equipment and the experience and co-operation of the furnace crew.

Examples for good tap to tap times are shown in Fig. 17. There are short intervals only between the blowing periods in the two vessels. It is typical for efficient and smooth operation that there are little differences between "blowing times" and "tap to tap times". As can be seen in Fig. 17, in many heats

Beispiele für gute Schmelzfolgen werden in Abbildung 17 gezeigt. Die Unterbrechungen zwischen den Blasperioden sind kurz. In einem gut eingearbeiteten Betrieb unterscheidet sich die Frischzeit von der Chargenfolge, d. h. von der Zeit Abstich/Abstich, sehr wenig. Wie aus Abb. 17 zu ersehen ist, beginnt das Frischen im zweiten Ofen bereits während des Abstiches des ersten Herdgefäßes. Alle Nebenarbeiten am Vorwärmofen, wie Einsetzen von Schrott, Roheisen und Kalk und andere fallen in die Frischzeit des anderen Ofens.

Weniger bedeutend ist nach Abb. 16 b die Dauer der Ofenreise auf die Jahreserzeugung. Je kürzer die Zustellungszeiten sind, umso weniger Bedeutung hat die Länge der Ofenreise. Wenn ein Reserve-Ofen zur Verfügung steht und keine Zeit durch Zustellung verloren geht, wird die Jahresleistung durch die Dauer einer Ofenreise überhaupt nicht beeinflusst.

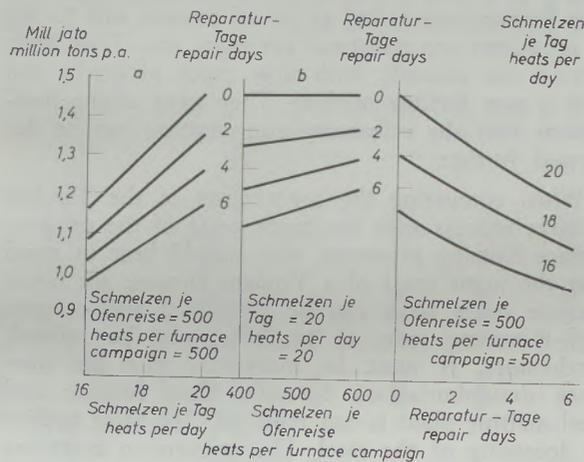


Abb. 16

Einfluß verschiedener Faktoren auf die Jahreserzeugung eines 200 t-Tandem-Ofens

Fig. 16

Factors influencing annual production of a 200 t Tandem furnace

Alle konstruktiven Maßnahmen, die Zustellungszeiten zu verkürzen, wirken sich, wie Abb. 16 zeigt, sehr vorteilhaft aus. Die Segmentbauweise nach Maerz-Boelens trägt wesentlich zur Herabsetzung der Reparaturzeiten bei.

Ob die Zustellungszeit durch geeignete Konstruktionen verkürzt, oder ob durch Aufstellung eines Reserve-Ofens ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet wird, hängt von den örtlichen Bedingungen ab und ist fallweise zu entscheiden. In einem Werk mit mehreren Tandemöfen wird das Reserve-Aggregat wahrscheinlich die günstigste Lösung sein.

**Wirtschaftlichkeit**

Die Gesteungskosten des Rohstahles liegen beim Tandemofen bedeutend tiefer als beim SM-Ofen, einmal weil die Brennstoffkosten fortfallen, zum anderen weil die Stundenleistung um ein Mehrfaches höher

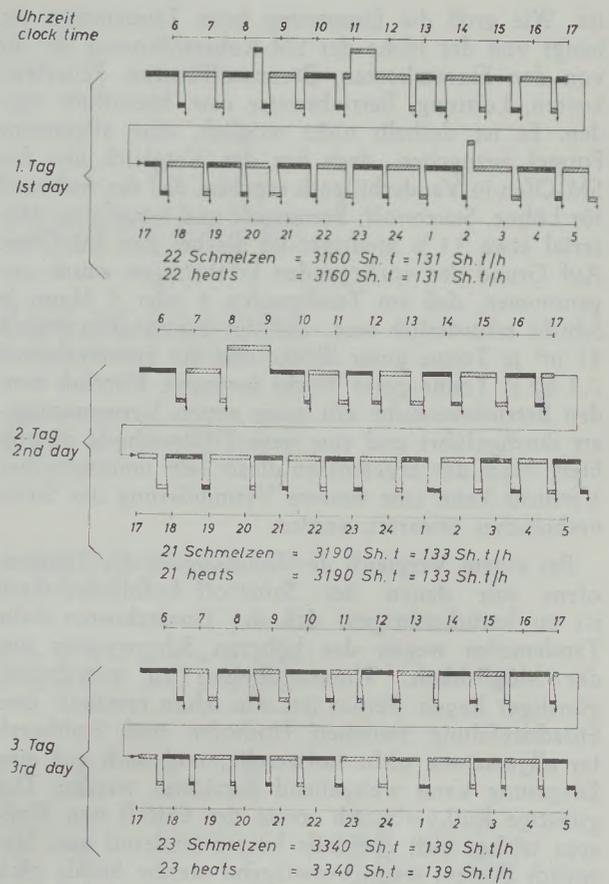


Abb. 17

Schmelzfolgezeiten für drei Betriebstage

Fig. 17

Melting sequences for three operating days

refining commences in the second vessel before tapping of the first vessel is completed. The unproductive times on the preheating vessel, such as charging of scrap, lime and hot metal, fall in the blowing period of the refining vessel.

Fig. 16 b shows that the length of a campaign does not have a great influence on the annual production. The shorter the repair times, the lesser the influence which the duration of a campaign has on the annual production. If a standby furnace is available, i. e. if no production time is lost due to furnace repairs, then the length of the campaign has no influence on the annual capacity.

Fig. 16 c shows that efforts to shorten the repair times are very rewarding. The Maerz-Boelens design contributes considerably to shorter repair times.

It depends on local conditions whether it is more economic to shorten the repair times by special design features of the furnace or by the installation of a standby furnace. In cases where two or more Tandem Furnaces are required to meet production demands a standby furnace to guarantee continuous operation is likely to be the most economic solution.

ist. Wie groß die Einsparung beim Tandemofen ist, hängt von der Höhe der SM-Rohstahlkosten ab, die von den Einsatzkosten, Brennstoffkosten, Feuerfestkosten, Leistung, Betriebsweise usw. beeinflusst werden. Es ist deshalb nicht möglich, eine allgemeine Formel anzugeben, doch hat der Vergleich mit den SM-Öfen in Vanderbijlpark ergeben, daß der Aufwand für Löhne, Sauerstoff, Brennstoff und feuerfestes Material etwa 53 % niedriger ist als bei den SM-Öfen. Auf Grund der vorliegenden Erfahrungen wurde angenommen, daß am Tandemofen 4 oder 5 Mann je Schicht erforderlich sind, daß der Sauerstoffverbrauch 45 m<sup>3</sup> je Tonne guter Blöcke und der Steinverbrauch 7,5 kg je Tonne guter Blöcke betragen. Kürzlich wurden Betriebsversuche mit einer neuen Vermauerungsart durchgeführt und eine neue Flickmethode ausprobiert. Nach den Ergebnissen dieser sehr umfangreichen Versuche kann eine weitere Verminderung des Steinverbrauches erwartet werden.

Bei einem Vergleich der Blockkosten des Tandemofens mit denen der Sauerstoff-Aufblasverfahren ist zu berücksichtigen, daß die Einsatzkosten beim Tandemofen wegen des höheren Schrottsatzes und der Möglichkeit, Thomasroheisen zu verarbeiten, günstiger liegen. Ferner ist, wie schon erwähnt, eine Entschwefelung zwischen Hochofen und Stahlwerk im allgemeinen nicht notwendig, und auch auf eine Entgasung kann weitgehend verzichtet werden. Der günstige Kalkverbrauch sowie der Entfall von Flußspat wirken sich ebenfalls kostenmindernd aus. Natürlich dürfen, wenn vorwiegend weiche Stähle gleicher Qualität erschmolzen werden, die Rohstahlkosten nicht mit den Gesteungskosten eines Werkes verglichen werden, das bei stark wechselndem Programm höher gekohlte Stähle herstellt.

Bei Umstellung eines bestehenden SM-Stahlwerkes auf Tandemöfen können als Richtwert Investitionskosten von DM 11.— bis DM 13.— je Jahrestonne angenommen werden.

Studien haben ferner gezeigt, daß die Investitionskosten beim Bau eines neuen Tandemofen-Stahlwerkes niedriger sind als die Investitionskosten jedes anderen Verfahrens der Stahlherstellung.

Der ISCOR danke ich an dieser Stelle für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit und den Mitarbeitern aus Betrieb und Forschung für ihre Unterstützung.

### Zusammenfassung

Der Tandemofen im Werk Vanderbijlpark wurde als Prototyp-Ofen gebaut, an dem die Grundlagen des Verfahrens nachgeprüft und Richtlinien für die weitere Entwicklung gewonnen werden sollten. Diese Aufgabe konnte rasch und zufriedenstellend gelöst werden. Die metallurgischen Grundlagen des Verfahrens, die Beeinflussung des Schmelzablaufs durch die Art des Frischens, durch die Art und Qualität der Einsatzstoffe und ihrer Einsetzfolge, durch die Betriebsweise des Vorwärmofens und durch ähnliche Faktoren wurden eingehend studiert.

### Economic aspect

The conversion costs in the Tandem Furnace are considerably lower than in the O. H. Furnace. The main reasons are that there are no fuel costs in the Tandem Furnace and that the production rates are considerably higher. The saving which can be achieved by converting to Tandem Furnace operation depends on the cost structure of the O. H. Furnaces concerned, i. e. on the cost and consumption of fuel, refractory, input material and on furnace productivity. It is, therefore, not possible to establish a formula which can be applied in all cases. A cost comparison between the Tandem Furnace and the O. H. Furnaces at Vanderbijlpark showed that the Tandem Furnace cost per ingot ton in respect of wages, oxygen, fuel and refractory amount to 47 % of the corresponding O. H. cost. Based on experience gained on the present installation it was assumed that 5 to 6 men per shift are required for the Tandem Furnace operation, 45 m<sup>3</sup> of oxygen and 7,5 kg of refractory are consumed per ingot ton. Tests were carried out recently with new types of bricks and with a new fettling method. They gave strong indications that the refractory consumption can be decreased further.

When comparing the ingot costs of the Tandem Furnace process with the ingot costs of the oxygen-surface-blowing processes, one should bear in mind that the input costs of a Tandem Furnace are lower because more scrap can be consumed and because high-P-bearing iron, if available, can be refined. Furthermore, it must be mentioned that in most cases desulphurisation between blast furnace and steel melting plant is not required. The same applies to degassing of the steel. The conversion costs are further decreased by the lower lime consumption and the fact that no fluorspar is used. One should, of course, not compare the ingot cost of a plant which produces soft steels of one quality on a big scale with the ingot cost of a smaller plant which produces a wide and varying range of qualities including high carbon steels.

The capital cost for the conversion of an O. H. shop to Tandem Furnace operation will be in the order of DM 11.— to 13.— per ingot ton per year. Studies have further shown that the capital cost of a Tandem Furnace plant on a green site are lower than of any other steelmaking process.

Auf Grund der späteren Betriebserfahrungen wurden verschiedene bauliche Veränderungen vorgenommen. Sie haben sich vor allem auf die Ofenhaltbarkeit sehr günstig ausgewirkt. Ofenreisen bis zu 850 Schmelzen wurden, wenn auch mit Zwischenreparaturen, bereits erreicht. Die Anforderungen an das feuerfeste Material konnten genau festgestellt werden; eine günstige Art der Herdzustellung wurde ermittelt; Flickmethoden, die es gestatten, den Herd ohne Verlust an Produktionszeit in gutem Zustand zu halten, wurden entwickelt.

### Anhang A

Tandemofen Vanderbijlpark  
Versuchsschmelzen mit Thomasroheisen  
September 1966

### Appendix A

Tandem furnace Vanderbijlpark  
Experimental heats with high P-bearing iron  
September, 1966

246	B	SK 7	1,50	30	0,06	0,021	1625	0,14	0,75	0,021	0,022	0,05
								0,13	0,72	0,025	0,022	0,05
								0,13	0,68	0,025	0,021	0,04
247	B	B	1,53	31	0,03	0,025	1625	0,16	0,81	0,025	0,021	0,06
								0,16	0,79			
									0,77			
248	B	B	1,58	36	0,04	0,015	1610	0,15	0,78	0,020	0,022	0,07
								0,16	0,77	0,023	0,021	0,07
								0,15	0,76	0,024	0,021	0,07
249	B	B	1,58	33	0,05	0,010	1625	0,16	0,82	0,015	0,020	0,06
								0,16	0,78	0,015	0,020	0,06
								0,16	0,77	0,015	0,020	0,06
250	B	B	1,52	37	schlechte Probe Bad sample		1595	0,19	1,02	0,013	0,022	0,12
								0,18	1,00	0,015	0,022	0,11
								0,19	0,99	0,017	0,022	0,11
251	B	B	1,53	36	0,11	0,005	1625	0,18	0,85	0,013	0,019	0,06
								0,18	0,84	0,013	0,019	0,06
								0,18	0,79	0,012	0,019	0,05
252	B	B	1,53	36	0,04	0,011	1620	0,18	0,75	0,015	0,021	0,06
								0,18	0,73	0,017	0,021	0,06
								0,18	0,70	0,020	0,021	0,05
253	B	B	1,59	37	0,05	0,010	1625	0,15	0,95	0,013	0,021	0,07
								0,15	0,93	0,014	0,021	0,06
								0,15	0,92	0,014	0,021	0,06

\*) Qualität A = 0,11/0,13 C 1,00/1,20 Mn 0,025 P 0,025 S 0,20/0,30 Si

\*\*) Qualität B = 0,14/0,18 C 0,80/1,00 Mn 0,025 P 0,025 S 0,07 Si

\*\*\*) Proben nach dem zweiten, fünften und siebenten Block  
Mittleres Fe-Ausbringen = 95,67 %

\*) Spec. A = 0,11/0,13 C 1,00/1,20 Mn 0,025 P 0,025 S 0,20/0,30 Si

\*\*) Spec. B = 0,14/0,18 C 0,80/1,00 Mn 0,025 P 0,025 S 0,07 Si

\*\*\*) Samples after the second, fifth and seventh ingot  
Ave. Yield = 95,67 %

Anhang A  
Tandemofen Vanderbijlpark  
Versuchsschmelzen mit Thomasroheisen  
September 1966

Appendix A  
Tandem furnace Vanderbijlpark  
Experimental heats with high P-bearing iron  
September, 1966

Schmelze Nr. Cast No.	Stahlqualität Quality		P-Gehalte des Roheisens % Hot Metal % P	Schrott Scrap %	Bad Bath		Abstich- temp. Tap Temp °C	Blockanalyse Pit Analysis				
	verlangte Aim	erreichte Grade			% C	% P		C	Mn	P	S	Si
223	A*)	A	1,60	30	0,16	0,010	1625	0,11	0,93***) 0,96 1,00	0,017	0,022	0,15
224	B**)	SK 7	1,60	28	0,23	0,016	1610	0,13	0,83 0,79 0,75	0,014	0,024	0,06
225	B	B	1,58	36	0,13	0,029	1610	0,14	1,00 0,98 0,95	0,017	0,023	0,09
226	A	EN 14 A	1,73	37	0,08	0,008	1615	0,18	1,44 1,44 1,39	0,013	0,023	0,26
227	B	B	1,58	36	0,07	0,009	1630	0,16	1,02 1,00 0,95	0,014	0,022	0,09
228	B	B	1,62	39	0,03	0,021	1630	0,17	0,87 0,84 0,81	0,022	0,024	0,07
229	B	B	1,61	33	0,08	0,008	1605	0,16	0,92 0,94 0,95	0,013	0,022	0,07
230	B	B	1,62	31	0,10	0,012	1590	0,18	1,00 1,00 0,96	0,014 0,017 0,019	0,024 0,023 0,023	0,09 0,09 0,08
231	A	A	1,62	32	0,05	0,009	1615	0,12 0,11 0,11	0,95 1,08 1,05	0,013 0,015 0,017	0,023 0,023 0,023	0,16 0,19 0,18
232	B	B	1,58	30	schlechte Probe Bad sample		1605	0,18 0,18 0,18	0,72 0,74 0,90	0,012 0,015 0,023	0,020 0,020 0,021	0,02 0,03 0,04
233	B	B	1,56	35	0,02	0,011	1595	0,20 0,19 0,19	0,92 0,94 0,94	0,019 0,022 0,024	0,025 0,024 0,026	0,05 0,05 0,06
234	B	B	1,56	22	0,10	0,009	1600	0,20 0,20 0,21	0,97 0,98 1,00	0,018 0,020 0,022	0,023 0,023 0,023	0,06 0,06 0,06
235	B	B	1,56	29	0,08	0,006	1620	0,14 0,13 0,13	0,98 0,94 0,90	0,019 0,019 0,021	0,022 0,022 0,022	0,06 0,06 0,06
237	R 5	R 5	1,48	21	0,05	0,009	1620	0,06	0,40 0,34 0,33	0,013	0,021	—
238	B	B	1,27	30	0,12	0,025	1605	0,16 0,15 0,16	0,81 0,76 0,75	0,017 0,023 0,025	— 0,026 0,026	0,06 0,05 0,04
239	B	B	1,43	31	0,02	0,009	1600	0,20 0,20 0,20	0,94 0,90 0,85	0,015 0,019 0,021	0,023	0,06 0,05
240	B	B	1,58	29			1610	0,24 0,24 0,23	1,01 1,00 0,96	0,021 0,023 0,026	0,023	0,07 0,07
241	A	A	1,50	26	0,16	0,013	1615	0,13 0,12 0,12	1,21 1,15 1,12	0,016 0,026 0,030	0,022 0,022 0,021	0,27 0,24 0,24
242	B	B	1,50	37	0,06	0,023	1615	0,15 0,16 0,16	0,69 0,85 0,84	0,026 0,032 0,031	0,021 0,022 0,022	0,05 0,05 0,05
243	B	EN 14 A	1,50	31	0,06	0,020	1610	0,16 0,16 0,16	1,32 1,28 1,28	0,012 0,012 0,014	0,019 0,019 0,020	0,12 0,12 0,11
244	B	B	1,54	30	0,05	0,013	1620	0,14 0,13 0,13	0,93 0,88 0,87	0,017 0,017 0,017	0,019 0,019 0,019	0,06 0,06 0,05
245	B	B	1,50	30	schlechte Probe Bad sample		1605	0,19 0,18 0,18	0,83 0,83 0,81	0,016 0,017 0,017	0,019 0,020 0,020	0,08 0,08 0,08
246	B	SK 7	1,50	30	0,06	0,021	1625	0,14 0,13 0,13	0,75 0,72 0,68	0,021 0,025 0,025	0,022 0,022 0,021	0,05 0,05 0,04
247	B	B	1,53	31	0,03	0,025	1625	0,16 0,16	0,81 0,79	0,025	0,021	0,06
248	B	B	1,58	36	0,04	0,015	1610	0,15 0,16 0,15	0,78 0,77 0,76	0,020 0,023 0,024	0,022 0,021 0,021	0,07 0,07 0,07
249	B	B	1,58	33	0,05	0,010	1625	0,16 0,16 0,16	0,82 0,78 0,77	0,015 0,015 0,015	0,020 0,020 0,020	0,06 0,06 0,06
250	B	B	1,52	37	schlechte Probe Bad sample		1595	0,19 0,18 0,19	1,02 1,00 0,99	0,013 0,015 0,017	0,022 0,022 0,022	0,12 0,11 0,11
251	B	B	1,53	36	0,11	0,005	1625	0,18 0,18 0,18	0,85 0,84 0,79	0,013 0,013 0,012	0,019 0,019 0,019	0,06 0,06 0,05
252	B	B	1,53	36	0,04	0,011	1620	0,18 0,18 0,18	0,75 0,73 0,70	0,015 0,017 0,020	0,021 0,021 0,021	0,06 0,06 0,05
253	B	B	1,59	37	0,05	0,010	1625	0,15 0,15 0,15	0,95 0,93 0,92	0,013 0,014 0,014	0,021 0,021 0,021	0,07 0,06 0,06

\*) Qualität A = 0,11/0,13 C 1,00/1,20 Mn 0,025 P 0,025 S 0,20/0,30 Si

\*\*) Qualität B = 0,14/0,18 C 0,80/1,00 Mn 0,025 P 0,025 S 0,07 Si

\*\*\*) Proben nach dem zweiten, fünften und siebenten Block  
Mittleres Fe-Ausbringen = 95,67 %

\*) Spec. A = 0,11/0,13 C 1,00/1,20 Mn 0,025 P 0,025 S 0,20/0,30 Si

\*\*) Spec. B = 0,14/0,18 C 0,80/1,00 Mn 0,025 P 0,025 S 0,07 Si

\*\*\*) Samples after the second, fifth and seventh ingot  
Ave. Yield = 95,67 %

Obwohl die erreichten Ergebnisse durchaus zufriedenstellend sind, darf die Entwicklung des Verfahrens noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Die bereits vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der Tandemofen durchaus in der Lage ist, SM-Qualitäten zu niedrigeren Gesteungskosten zu erzeugen. Die Lei-

stung je Ofeneinheit beträgt ein Mehrfaches des SM-Ofens, die Kostenvorteile der Sauerstofffrischens werden ausgenützt, wobei jedoch die das SM-Verfahren kennzeichnende Anpassungsfähigkeit an die Rohstofflage und an ein wechselndes Schmelzprogramm beibehalten wird.

### Summary

The Tandem-Furnace at Vanderbijlpark was built as a prototype-furnace so that the basic principles of the process could be assessed and experience gained to assist further developments. Success was achieved on both aspects. The metallurgy of the process was studied in detail and the main factors, which influence the process, were established. Amongst these are: method of blowing, type and quality of input materials, sequence of charging, method of operating preheating furnace. Based on operational experience, the furnace design was modified. Considerable improvements in respect of refractory wear could be achieved. Campaign lives up to 850 heats requiring however intermediate repairs were obtained. Specifications for the refractories used were established; a new method of hearth bricking was adopted and a new method of fettling was developed. It is possible to

keep the hearth without loss of production time in good condition.

The results obtained so far have come up to expectations but the development of the Tandem-Furnace-Process has not yet reached its final stage. In a Tandem furnace O. H. steel qualities can be produced without difficulties. The production rates are considerably higher and the production cost considerably lower than in O. H. furnaces. The cost advantages offered by oxygen refining can be exploited, but simultaneously some typical features of the O. H. process are maintained to a great extent, namely flexibility in respect of input materials and of variations in the smelting program and simplicity in process control.

### Résumé

Le four Tandem dans l'aciérie Vanderbijlpark a été construit comme prototype de four, entre autres pour examiner les bases du procédé et trouver des directives pour le développement futur. Cette tâche a pu être réalisée en peu de temps et d'une manière satisfaisante. Les bases métallurgiques du procédé, l'influence du mode d'affinage, de la nature et de la qualité des matières premières et de leur séquence de chargement, du mode d'opération du four de préchauffage et de facteurs similaires sur le déroulement de la fusion ont été étudiées à fond.

Sur la base des expériences d'exploitation ultérieures, différentes modifications constructives ont été effectuées. Elles ont été très favorables pour la tenue du four. On a déjà atteint des campagnes de four de 850 coulées, bien entendu avec des réparations intermédiaires. On a pu constater exactement quelles sont les exigences à poser aux matériaux réfractaires.

Un mode de revêtement approprié de la sole du laboratoire a été déterminé. Des méthodes de réparation permettant de maintenir les parois en bon état, sans perte de temps de production, ont été développées.

Bien que les résultats obtenus soient absolument satisfaisants, le développement du procédé ne doit pas encore être considéré comme terminé. Les résultats dont on dispose montrent que le four Tandem est bien en mesure de produire des qualités d'aciers Martin à des frais de production plus bas. Le rendement par unité de four est le multiple d'un four Martin; on tire profit du coût avantageux de l'affinage à l'oxygène, tout en maintenant la souplesse de procédé Martin du point de vue de la situation des matières premières et des variations du programme de production d'acier.

### Literaturverzeichnis

1. Rudzki, E. M., R. J. Reinbold u. B. K. Pease, *Iron and Steel*, Oct. 1967, S. 420—425.
2. Kozin, G. N. et al. *Stal* 5 Mai 1968, S. 388—389.
3. Meyer, H. W., W. F. Porter, J. C. Smith u. J. Szekely, *Journal of Metals*, July 1968, S. 35—42.
4. Förster, E., F. Shenouda u. H. Richter, *Archiv für Eisenhüttenwesen* 39, Jan. 1968, S. 1—8.
5. Bassetti, A., *Association Technique de la Sidérurgie Française Commission des Ingénieurs d'Acieries Martin*, Jan. 1966.
6. Voigt, H. u. G. Mahn, *Iron and Steel*, April 1965, S. 169—176.
7. Gebhard, K., E. Raats u. H. C. L. van Splunder, *Symposium on Iron and Steel, Making of the South African Inst. Min. Met.*, Sept. 1965, S. 110—131.
8. Kern, D. W. u. P. D. Stelts, *Iron and Steel Engineer*, July 1968, S. 83—92.
9. Bartu, F., *Radex-Rundschau* 1963, S. 573—584; 1965/6, S. 699—709.
10. Krüger, C. M., *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 206, April 1968, S. 317—329.
11. Rinesch, R., *Journal of Metals* 1962 July, S. 497—501.

DK 669.162.275.124.6 : 669.183.21 : 669.046.545.2  
DEC K 22

## Über den Einsatz von Thomas-Roheisen im SM-Ofen<sup>\*</sup>)

Von W. Deilmann, E. Klimanek, A. Meyer jun. und M. Fröhlike, Neunkirchen

*(Arbeitsverfahren für höhere Thomas-Roheisen-Einsätze; Erörterung der Entphosphorung im SM-Ofen; normale Arbeitsweise mit 20 % Thomas-Roheisen-Einsatz für weiche Qualitäten ohne Schlackenwechsel; Roheisen-Erz-Verfahren zum Einsatz von 30 % Thomas-Roheisen zur Erzeugung weicher Qualitäten; Herstellung von harten Qualitäten mit Thomas-Roheisen-Einsatz; Auftreten von FeO-Apatiten am Ende der Probezeit; Rückphosphorung beim Thomas-Roheisen-Einsatz.)*

*(Working procedure for higher percentages of Thomas pig iron in the charge; discussion of the dephosphorisation in the open hearth furnace; normal working procedure with 20 % Thomas pig iron in the charge for low carbon steel without changing the slag; pig iron-ore process with a pig iron charge of 30 % for low carbon steel production; production of high carbon steel with Thomas pig iron charges; appearance of FeO-Apatites at the end of the sampling period; rephosphorisation at the use of Thomas pig iron.)*

*(Mode de conduite du four avec des charges importantes de fonte Thomas; étude de la déphosphoration au four Martin; mode de travail normal avec 20 % de charge en fonte Thomas, pour des nuances douces, sans décrassage; procédé fonte-minéral avec 30 % de charge en fonte Thomas pour l'élaboration de nuances douces; production de nuances dures avec charge en fonte Thomas; présence d'apatites de FeO à la fin de la durée de prélèvement de l'éprouvette; rephosphoration dans le cas de charge de fonte Thomas.)*

Im allgemeinen wird zur Durchführung des Frischprozesses als C-Träger im SM-Ofen ein P- und S-armes Roheisen eingesetzt. Das klassische Arbeitsverfahren hierfür ist das Schrott-Roheisen-Verfahren. In Industrievierteln mit P-reicher Erzbasis kann es aber durchaus wirtschaftlich sein, zur besseren Auslastung der Thomas-Roheisen erzeugenden Hochöfen und zur Nutzung der Schmelzwärme des Roh Eisens im SM-Ofen auch Thomas-Roheisen einzusetzen. Daher werden im SM-Stahlwerk Neunkirchen zur Erzeugung weicher Qualitäten ca. 20 % Thomas-Roheisen eingesetzt. Eine weitere Erhöhung dieses Roheisensatzes kann zu bestimmten Zeiten, z. B. an Sonn- und Feiertagen oder während der Mischerreparaturen, von Interesse sein. Das erfordert dann allerdings den Übergang auf das Roheisen-Erz-Verfahren. Zur Beantwortung der Fragen, ob die Nachteile dieses Verfahrens — wie z. B. die erhöhte Schlackenarbeit — die Vorteile des Wärmegewinnes übersteigen und ob diese Arbeitsweise bei den Betriebsverhältnissen in Neunkirchen überhaupt möglich ist, wurden Versuchsreihen durchgeführt, über deren metallurgische Probleme im Nachfolgenden berichtet wird.

### Arbeitsverfahren für höhere Thomas-Roheisen-Einsätze

Beim Einsatz von Thomas-Roheisen im SM-Ofen ist eine möglichst weitgehende und schnelle Entphosphorung durchzuführen. Diese Aufgabe ist nur durch erhöhte Schlackenarbeit zu lösen, die wiederum zusätzliche Arbeiten des Abschlackens und des Schlackenabtransportes erfordert, um den Wärmeübergang nicht ungünstig zu beeinflussen. Zur Bewältigung

dieser Arbeiten wird bei den für höhere Roheisensätze entwickelten Verfahren das Frischen in zwei Etappen durchgeführt (1). Während des „Vorfrischens“ wird durch Frischerzeinsatz bei niedrigen Temperaturen die Hauptmenge des P abgeschieden und eine  $P_2O_5$ -reiche Schlacke abgezogen, beim anschließenden „Fertigfrischen“ wird die Charge mit neuer Schlacke in der üblichen Weise weiterbehandelt. Zur Realisierung dieses Arbeitsprinzips wurden vor allem bekannt: Das Bertrand-Thiel-Verfahren, bei dem die Teilarbeiten in zwei verschiedenen Öfen durchgeführt werden. Wegen der Schwierigkeiten des synchronen Arbeitens durch den unterschiedlichen Verschleiß in den beiden Öfen wird beim Hoesch-Verfahren die Charge nach dem Vorfrischen abgestochen, in den gleichen Ofen wiedereingefüllt und mit neuer Schlacke fertiggefrischt. Beim Talbotverfahren laufen diese Teilarbeiten im Kippofen gleichzeitig nebeneinander ab. Hier wird nach einem Teilabstich der Charge das neue Roheisen in ein bereits vorgefrishtes, reaktionsfähiges Bad eingefüllt. Trotz der verkaufsfähigen Schlacke, die die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren verbessert, konnten sie sich nicht behaupten, da beim derzeitigen Stand der Technik Leistung und Entphosphorungsgrad nicht mehr ausreichend sind.

Bei der heutigen Arbeitsweise mit Thomas-Roheisen-Einsatz — vor allem in Frankreich — wird zur Verringerung des Schlackenballastes Walzensinter statt Frischerze eingesetzt und die erforderliche Entphosphorung durch mehrmalige Schlackenwechsel erreicht. Auf diese Weise werden in den Stahlwerken Neue Maison (2) und Senelle (3) sogar Hartstahlqualitäten mit niedrigen P-Gehalten erschmolzen. Einen neuen Impuls erhielt die Arbeitsweise mit Thomas-Roheisen-Einsatz durch das Frischen mit  $O_2$ , das mit Gewölbelaufen bei der Sollac und in Dillingen durchgeführt wird und worüber K. O. Zimmer und Mitarbeiter ausführlich berichteten (4). Auch

<sup>\*</sup>) Vortrag beim Besuch des Unterausschusses SM-Betrieb am 27. Juni 1968 in Neunkirchen, ein Teil der Unterlagen wurde der Diplomarbeit A. Meyer jun. für die Bergakademie Clausthal entnommen.

hierbei ist aber das gegenüber dem Schrott-Roheisen-Verfahren zeitraubende und arbeitstechnisch unangenehme Abziehen der Phosphatschlacke und ihr Abtransport auf der meist überlasteten Chargierseite erforderlich.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Thomas-Roheisen ohne Abschlacken im SM-Ofen zu verarbeiten. Schon 1923 berichtet A. Jung über die Arbeitsweise mit 50 % Thomas-Roheisen im SM-Ofen ohne Schlackenwechsel (5). Die dabei erzielten P-Gehalte von 0,060 – 0,080 % genügen allerdings den heutigen Anforderungen an SM-Stahl nicht mehr. Über neuere analoge Versuche mit Thomas-Roheisen-Einsatz im Elektro-Ofen berichten R. Durrer und A. Heintze (6). Dabei wurden ohne Abschlacken ebenso niedrige P-Gehalte wie beim Arbeiten mit P-armen Einsatz erreicht. Ein Abschlacken wird nur zur Vermeidung der Rückphosphorung bei besonders niedrigen P-Grenzen für notwendig gehalten.

Bevor über die Arbeitsweise in Neunkirchen und die durchgeführten Versuchsreihen berichtet wird, sollen zunächst die Entphosphorungsverhältnisse im SM-Ofen kurz erörtert werden.

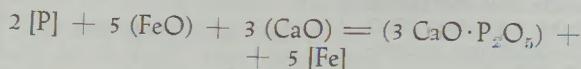
### Theoretische Erörterung der Entphosphorung

Die Entphosphorungsbedingungen im SM-Ofen sind qualitativ recht gut bekannt. Sie erfordern einen hohen FeO-Gehalt, hohe Schlackenbasizität und niedrige Temperaturen. Die Entphosphorungsreaktion läuft dabei in zwei Schritten ab:

1. Oxydation des in der Schmelze enthaltenen P,
2. Abbinden der gebildeten  $P_2O_5$  in einer stabilen Verbindung zur Verhinderung der Rückphosphorung.

Der erste Schritt, die Oxydation des P, ist durch Erzzusätze oder Frischen mit  $O_2$  relativ einfach durchzuführen. In der Schlacke selbst sollte der günstigste FeO-Gehalt nahezu unabhängig von der Basizität etwa 15 % betragen, wie Abb. 1 zeigt (7).

Das Abbinden der  $P_2O_5$  erfolgt in den Stahlwerkschlacken mit CaO zu Ca-Phosphaten. Vereinfacht läßt sich das durch folgende Gleichung darstellen:



Neben dem  $3 CaO \cdot P_2O_5$  sind aber auch noch andere Phosphate möglich, z. B.  $4 CaO \cdot P_2O_5$ . Wegen seines hohen Schmelzpunktes ( $2575^\circ C$ ) scheidet reines CaO als Entphosphorungsmittel aus. Es müssen daher Schlacken angestrebt werden, die bei den im Ofen herrschenden Temperaturen einen Höchstgehalt an gelöstem CaO enthalten, bzw. CaO in einer solchen Verbindung, daß die Umsetzung mit  $P_2O_5$  ablaufen kann. Das ist nur in basischen Schlacken der Fall. Trotz dieser klaren Vorstellung von der Entphosphorung ist die quantitative Erfassung der Entphosphorungsbedingungen bis heute noch nicht gelungen (8), da die analytischen Schlackenkomponenten in verschiedenen Verbindungen vorliegen kön-

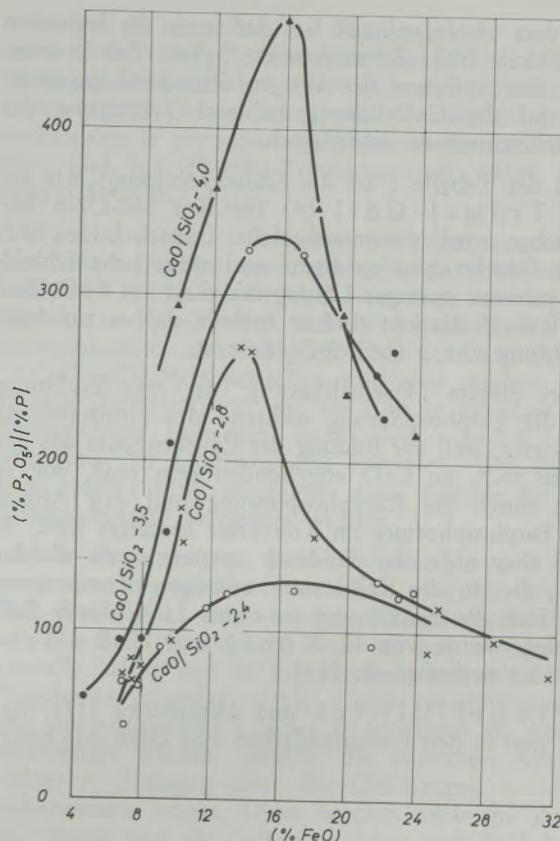


Abb. 1  
Abhängigkeit des Entphosphorungsgrades  $\frac{(P_2O_5)}{P}$  vom (FeO)-Gehalt

nen und vor allem die Bestimmung des wirksamen CaO-Gehaltes Schwierigkeiten bereitet.

Einen Anhalt über die vorhandenen Möglichkeiten zur Bildung basischer Schlacken durch CaO-Lösung ergibt das Zweistoffsystem CaO-SiO<sub>2</sub> (Abb. 2)

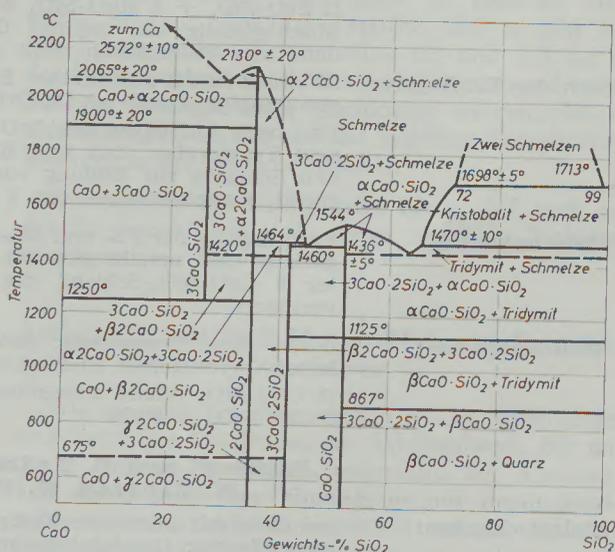


Abb. 2  
Zustandsdiagramm CaO-SiO<sub>2</sub>

aus dem zu entnehmen ist, daß auch die basischen Ca-Silikate hohe Schmelzpunkte haben. Zur Beurteilung des Einflusses der übrigen Schlackenkomponenten auf die CaO-Lösung ist eine Erörterung der Schlacken Zustände erforderlich.

In der Tabelle 1 ist die Schlackenbildung, wie sie von Trömel-Görl (9) für den SM-Ofen beschrieben wird, zusammengefaßt. Danach bilden sich beim Einschmelzen oxidische und silikatische Schlacken mit nur geringer Lösungsfähigkeit für CaO. Erst die Einlaufschlacken sind so basisch, daß es zur Ausscheidung von  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kommt.

Bei diesem „Eisensilikatweg“ ist eine Erklärung für die Entphosphorung während des Einschmelzens schwierig, weil zur Bildung der Ca-Phosphate das gesamte  $\text{SiO}_2$  an CaO abgebunden sein muß, wie ja auch durch die Rückphosphorung und den Ablauf der Entphosphorung im Konverter bestätigt wird. Es darf aber nicht der Eindruck entstehen, als ob das  $\text{SiO}_2$  die für die Kalklösung wichtigste Komponente sei. Daß die Kalklösung in erster Linie durch FeO erfolgt, wurde von G. König und H. Rellermeyer nachgewiesen (10).

Trömel-Ullrich und Mitarbeiter (11) fanden nun in den Einlaufschlacken von Öfen mit hoher

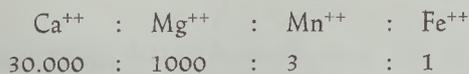
Flammenintensität neben der Oxidphase große Anteile an Ca-Ferriten ( $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Mit diesen niedrigschmelzenden Ferriten ist bereits eine frühzeitige Kalklösung und damit auch frühzeitige Entphosphorung möglich. Zu ihrer Bildung sind hohe Einschmelztemperaturen, niedriger Si-Einsatz und hohe Fe-Oxydation beim Einschmelzen erforderlich. Die Modalitäten dieses „Ferritweges“ sind aber noch nicht ausreichend geklärt, da er mit dem Vorhandensein der „Silikophosphatbarriere“ im reinen System  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{FeO}_n \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen ist (12).

In den normalen SM-Schlacken beträgt die Gesamtmenge an  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{FeO}_n$  etwa 80 %, so daß zur Beurteilung des Schlacken Zustandes diese Komponenten in der übersichtlichen Form des Dreistoffsystems  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{FeO}_n$  dargestellt werden können. Die Aussagen dieser vereinfachten Darstellung sind aber nur auf Betriebsverhältnisse übertragbar, wenn die restlichen Komponenten keine wesentliche Änderung der Schlacken Zustände und Sättigungsverhältnisse hervorrufen. Da von den Restbestandteilen nur  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  in solchen Konzentrationen auftreten, daß durch sie eine Beeinflussung des Schlacken Zustandes denkbar ist, sollen ihre Wirkungen hier kurz besprochen werden.

Tabelle 1  
Schlackenbildung im SM-Ofen

Schlackenart	Schlackenbestandteile	Schmelzpunkte
<b>Einschmelzschlacken:</b> vor der RE-Zugabe:	„Eisensilikatweg“ nach G. Trömel und E. Görl (9) Oxydulphase = niedrigschmelzende Fe-, Mn-Oxydule Olivinphase: ( $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) — Mischkristalle, nur geringe CaO-Lösung, zur Bildung von Ca-Silikaten nicht ausreichend.	FeO : ca. 1370 °C MnO : ca. 1875 °C $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ : ca. 1200 °C
nach der RE-Zugabe:	Erhöhter Anteil silikatischer Schlacken, geringfügige Anteile an Ca-Orthosilikat ( $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) Erst nach Aufsteigen des CaO an die Badoberfläche sind Temperatur, Zeit und Kontakt zwischen CaO und Schlacke zur Bildung von Ca-Silikaten ausreichend, Ausscheidungen von $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ : ca. 1544 °C $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ : ca. 2180 °C
<b>Einlaufschlacken:</b>	Verdrängung der Fe- und Mn-Oxide durch CaO, ungelöster CaO umgibt sich mit schwerlöslicher, dichter $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Schicht, die weitere CaO-Lösung verzögert.	
<b>Abstichschlacken:</b>	durch hohe Temperatur, hohes CaO-Angebot und hohen Oxydulgehalt, Bildung von $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ möglich ( $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ relativ unbeständig, Zerfall in $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$ )	
<b>Einlaufschlacken:</b>	„Ferritweg“ nach G. Trömel, J. Willems, W. Ulbrich, W. Rudak (11) bei Öfen mit intensiver Verbrennung und bei Si-armen Einsatz: Oxydulphase mit Kalkferriten ( $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Wüstit} + 2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ : ca. 1200 °C

Über den Einfluß des MnO-Gehaltes besteht bis heute noch keine einheitliche Meinung. Während nach den Angaben von H. Schenck (13) MnO indirekt durch Bindung von SiO<sub>2</sub> die Entphosphorung fördert, stellen Trömel-Görl (9) eine Verschlechterung der Entphosphorung durch MnO infolge Bildung kalkärmerer CaO-FeO-MnO-Mischkristalle fest. Diese Verschlechterung wird nach Ansicht von F. Oeters (14) aber erst bei Gehalten von über 15 % MnO wirksam. Obwohl die Schlacken der mit Thomas-RE eingesetzten Chargen nur etwa 5 % MnO enthalten, kann auch hierbei ein negativer Einfluß des MnO auf die Entphosphorung, auf den noch später eingegangen wird, festgestellt werden. Nach den Untersuchungen von H. Flood (15) soll der Einfluß von MnO auf die Entphosphorung aber gegenüber dem von MgO nur unwesentlich sein. Die Einflüsse der Kationen Ca, Mg, Mn und Fe auf die Gleichgewichtskonstante K<sub>p</sub> der Phosphorreaktion sollen sich folgendermaßen verhalten:



Dieses Untersuchungsergebnis ist insofern überraschend, als wegen des hohen Schmelzpunktes des MgO (2800 °C) eine gewisse Reaktionsträgheit erwartet werden sollte. Eine indirekte, allerdings negative Wirkung schreiben aber auch Trömel-Görl (9) dem MgO zu, da die ausgedehnte Sättigungsfläche des MgO im System MgO-CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> die Möglichkeiten der Kalksättigung vermindert.

In diesem Zusammenhang sollte auf den umstrittenen MgO-Gehalt des Kalkes hingewiesen werden. Obwohl der bei uns eingesetzte Kalk etwa 4 % MgO enthält, liegen die MgO-Gehalte unserer Schlacken nicht höher als beim Arbeiten mit MgO-armen Kalksorten. In der Schlacke scheint sich also ein Gleichgewichtsgehalt des MgO einzustellen.

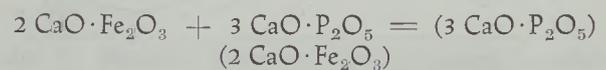
Da die MnO- und MgO-Gehalte der Schlacke aber in ziemlich engen Grenzen streuen, kann ihre Beeinflussung der Kalklösung auch nur relativ geringe Auswirkungen haben. Der Einfluß des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehaltes auf die Aktivitäten der Hauptschlackenkomponenten ist jedoch größer, wie dem System CaO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entnommen werden kann. Im Bereich unterhalb 40 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tritt darin eine Mischungslücke im FeO-reichen Teil und eine Entmischung in eine Oxidul- und eine Phosphatschlacke auf. Diese Mischungslücke verschwindet allerdings wieder bei SiO<sub>2</sub>-Gehalten von mehr als 10 %. Daher dürfte für normale SM-Schlacken der Einfluß der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf den Schlacken-zustand zu vernachlässigen sein, nicht aber bei den mit Thomas-Roheisen eingesetzten Chargen, deren P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt etwa 15 % beträgt. Damit genügt für die Beurteilung dieser Schlacken das Dreistoffsystem CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>, also nicht mehr. Sie werden besser durch das Vierstoffsystem CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschrieben, dessen Raummodell für 1600 °C mit den eingezeichneten Sättigungsflächen nach den Angaben von Trömel, Fix und Koch, Abb. 3 zeigt (12).

Im Teil b ist rechts die Mischungslücke des Systems CaO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und links die Silikophosphat-Sättigungsfläche sichtbar. Unterhalb dieser Fläche befinden sich die SM-Schlacken, und zwar die mit Stahleiseneinsatz in der Nähe des Randsystems CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> und bei Thomas-Roheiseneinsatz näher dem System FeO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Wenn auch bei technischen Schlacken gegenüber dem reinen System noch geringfügige Änderungen durch MnO, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eintreten können, so läßt sich doch feststellen, daß der P auch in den Betriebschlacken als Silikophosphat (3 CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2 CaO·SiO<sub>2</sub>-Mischkristalle) vorliegen müßte. Für niedrige Temperaturen, wie sie etwa in der Zeit des Einschmelzens herrschen, wird aber sicherlich eine Einengung der Liquidusräume eintreten. Wie später noch gezeigt wird, ist gerade diese Periode für die Entphosphorung besonders wichtig.

Nach einer neueren Veröffentlichung von Trömel, Görl und Fritze (16) tritt im System FeO<sub>n</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine ternäre Phosphatverbindung auf, die eine tetraedrische Struktur hat, hexagonale Kristalle bildet und in den zitronensäureunlöslichen Phosphaten gefunden wurde. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte sie eindeutig als Apatit identifiziert werden, obwohl die typischen Apatitbildner — Halogen oder die OH-Gruppe — nicht nachzuweisen waren. Diese werden vielmehr durch FeO ersetzt und die Gefügestruktur daher auch FeO-Apatit genannt.

Dieser FeO-Apatit wurde von Bredig, Fildner und Frank (17) durch Sintern von Ca-Ferrit mit Ca-Orthophosphat dargestellt.



Auch in unseren Schlacken wurde FeO-Apatit gefunden, und es ist anzunehmen, daß er durch einen ähnlichen Bildungsmechanismus entsteht. Über die Eigenschaften dieses FeO-Apatit ist zunächst noch wenig bekannt. Aus der Tatsache, daß er sehr beständig gegenüber Zitronensäure ist, und daß der in der Natur vorkommende P ebenfalls in tetraedrischer Bindung vorliegt, kann geschlossen werden, daß es sich beim FeO-Apatit um die stabilste Phosphatverbindung in der Schlacke handelt.

Diese kurze Erörterung zeigt schon, daß auch bei der Entphosphorung noch einige ungelöste Probleme vorliegen.

#### Arbeitsweise mit 20 % Thomas-RE-Einsatz für weiche Qualitäten

Wie eingangs erwähnt, werden weiche, unberuhigte und beruhigte Qualitäten im SM-Stahlwerk NE mit 20 % Thomas-RE-Einsatz hergestellt. Ein Abschlacken kann dabei aus räumlichen und organisatorischen Gründen nicht durchgeführt werden. Da eine Beschreibung des SM-Stahlwerkes an anderer Stelle bereits gegeben wurde, kann hier darauf verwiesen werden (19).

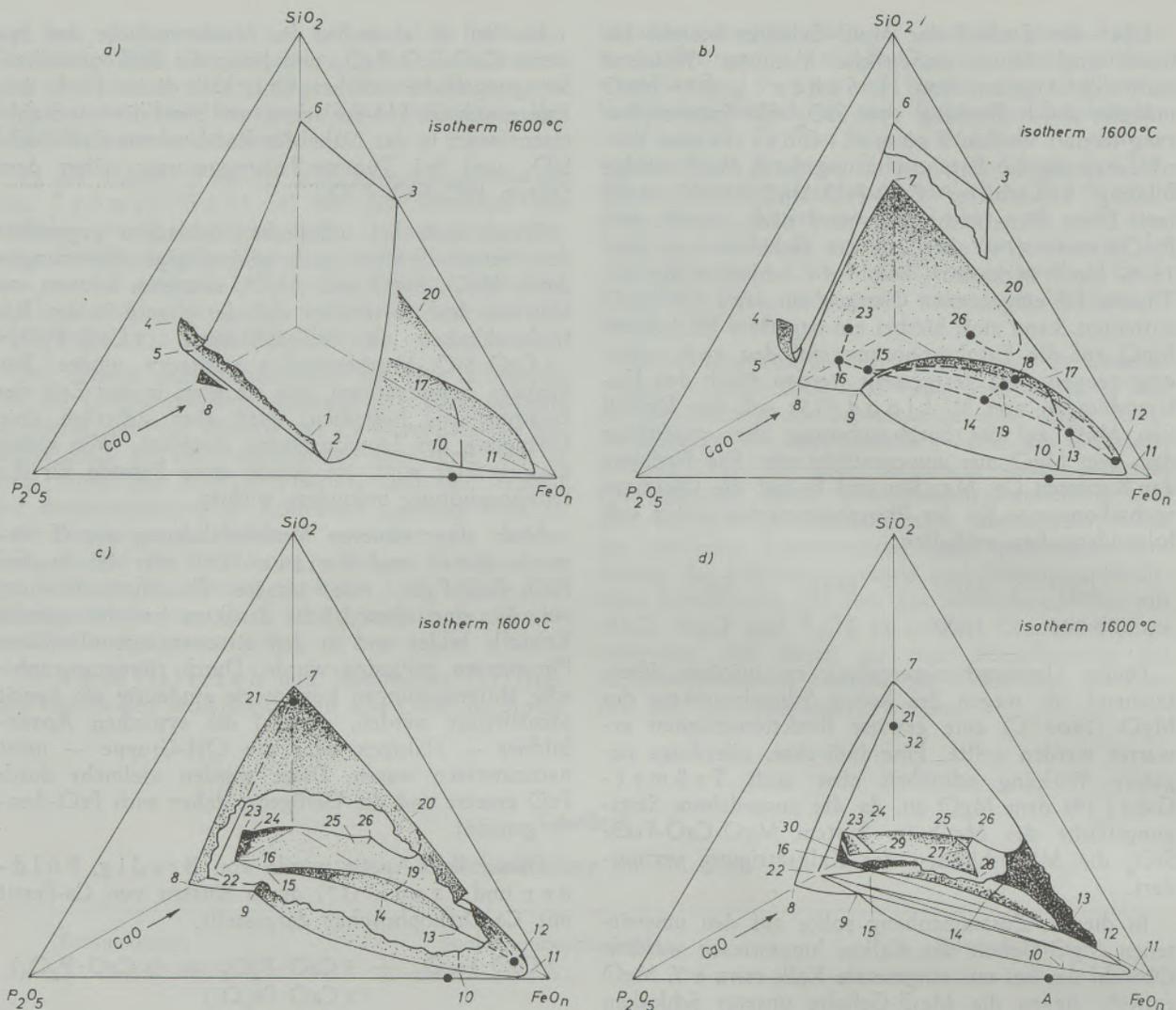


Abb. 3

Schematischer Entwurf des Schlackenzustandsschaubildes  $\text{CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bei  $1600^\circ\text{C}$  (räumliche Darstellung) (12)

Die Arbeitsweise mit Thomas-RE-Einsatz ist kurz folgende:

Nach dem Abstich werden entsprechend dem Herd-zustand einige Mulden Kalk auf den Herd gefahren und anschließend 10 bis 15 t Leichtschrott (Rohrschrott, Drahtrollen oder Sammelschrott) chargiert. Dazu werden etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde nach Chargierbeginn über  $\text{O}_2$ -Winkeldüsen etwa  $400 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{h}$  bis zum Einschmelzen des Schrottes zugeführt. Auf den Leichtschrott wird dann der restliche Kalk gesetzt, so daß der Gesamtkalkeinsatz  $3000 \text{ kg/Charge}$ , etwa  $40 \text{ kg/t}$  beträgt. Der Resteinsatz besteht hauptsächlich aus Blockschrott. Die Chargierdauer schwankt zwischen 1 und  $1\frac{1}{2}$  Stunden, was einer Chargiergeschwindigkeit von 30 bis  $50 \text{ t/h}$  entspricht.

Das Mischereisen, das 1,8 % P, 0,5 % Mn und etwa 0,3 % Si enthält, wird im Anschluß an das Chargieren durch die Rückwand in den Ofen gekippt. Wie bereits berichtet wurde, ist die RE-Einfüllzeit neben der Chargiergeschwindigkeit die dominierende Ein-

flußgröße für die Ofenleistung (19). Zur Erzielung höchster Leistungen werden möglichst kurze Einfüllzeiten angestrebt. Wenn der Kalk an die Badoberfläche steigt, werden zur Beschleunigung der Auflösung einige Schüppen  $\text{CaF}_2$  auf die Kalkinseln geworfen und kurz darauf die Einlaufprobe gezogen. Die Charge wird normal entsprechend den Einlauf-C-Gehalten mit Erz gefrischt. Die Dauer der Probezeit, die in erster Linie durch die Temperatursteigerung bestimmt wird, beträgt im allgemeinen 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Die Abstichtemperaturen liegen zwischen  $1585$  und  $1610^\circ\text{C}$ . Trotz des höheren P-Einsatzes macht die Erzeugung weicher Güten auch ohne Abschlacken keine Schwierigkeiten und die Ofenleistung liegt bei dieser Arbeitsweise etwa 10 % höher als beim Arbeiten mit festem Stahleiseneinsatz. Ausserdem ist die  $\text{O}_2$ -Zusatzbeheizung bei dieser Arbeitsweise wirkungsvoller als beim festen Einsatz.

Den Verlauf einer Charge mit Thomas-RE-Einsatz zeigt Abb. 4, in dem vor allem der sehr schnelle P-Abbrand zu Beginn der Probezeit erkennbar ist.

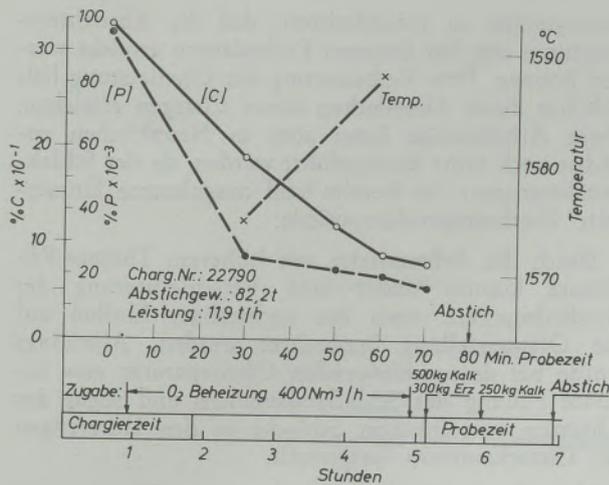


Abb. 4

Chargenverlauf einer mit Thomas RE eingesetzten SM-Charge

Die Gefahr der Rückphosphorung, auf die später noch eingegangen wird, ist bei den weichen silizierten Güten nicht gravierend. In Abb. 5 ist die Rückphosphorung angegeben und getrennt die Chargen mit extrem niedrigen P-Gehalten beim Abstich eingetragen, die wesentlich höhere Rückphosphorung erkennen lassen.

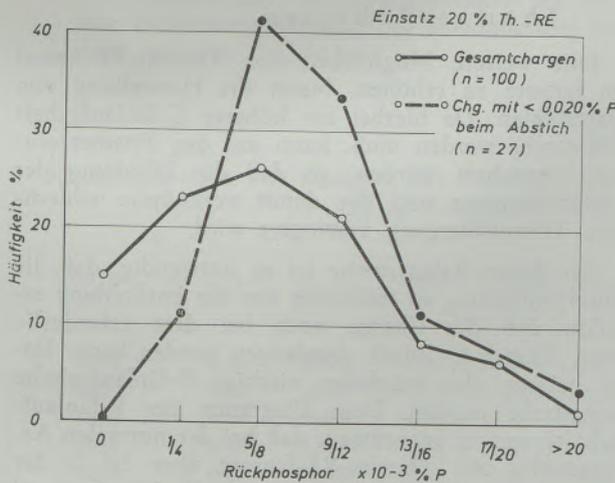


Abb. 5

Rückphosphor bei der Qualität St-35 sil.

Arbeitsweise mit etwa 30% Thomas-Roheisen-Einsatz

a) Roheisen-Erz-Verfahren zur Herstellung weicher Qualitäten

Um den Roheisensatz erhöhen zu können ohne Chargenzeitverlängerungen durch zu hohen C-Einlauf zu bekommen, ihn also auf die zur Temperatursteigerung notwendigen Höhe zu begrenzen, muß nach dem Roheisen-Erz-Verfahren gearbeitet werden. Um die Möglichkeiten dieses Verfahrens ohne Schlackenwechsel zu überprüfen, wurden etwa 100 Chargen mit 30% Thomas-Roheisen-Einsatz erschmolzen.

Diese Versuche wurden noch vor Vergrößerung des Abstichgewichtes mit 65-t-Chargen ohne O<sub>2</sub>-Beheizung durchgeführt, was beim Vergleich mit der derzeitigen Arbeitsweise zu berücksichtigen ist. Als günstigste Frischmittelmengen wurden 800 kg Erz und 2000 kg Walzensinter ermittelt. Zur Erzielung eines niedrigen P-Einlaufgehaltes wurde der damalige Kalk-einsatz von 2000 kg auf 2500 kg/Chg. erhöht.

Aus dem Vergleich der Ofenleistungen beider Arbeitsweisen, wie sie Abb. 6 zeigt, ist ersichtlich, daß trotz des erhöhten Flüssiganteils im Einsatz keine Leistungssteigerung, sondern ein leichter Leistungsrückgang bei den Versuchschargen eingetreten ist.

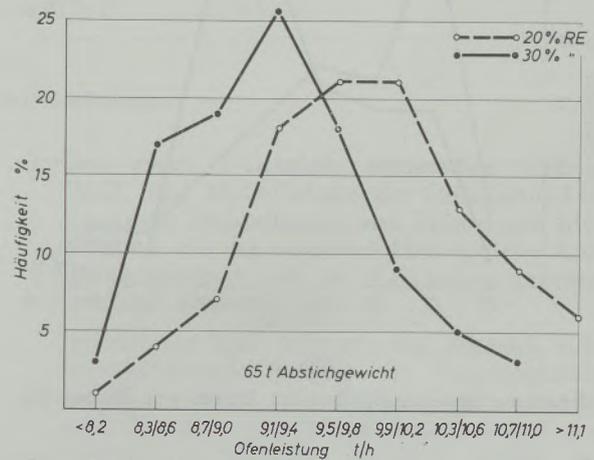


Abb. 6

Häufigkeit der Ofenleistung beim Thomas RE-Einsatz

Um die Ursachen hierzu zu finden, wurden zunächst die Chargierverhältnisse überprüft. Eine Erklärung für den Leistungsrückgang konnte dabei nicht gefunden werden. Wegen des relativ hohen Leichtschrotanteiles trat aber auch keine wesentliche Verkürzung der Chargierdauer bei den Versuchschargen ein.

Ein Vergleich der Roheisen-Einfüllzeit zeigt Abbildung 7.

Während bei der normalen Arbeitsweise eine Steigerung der Ofenleistung bei kürzeren Einfüllzeiten

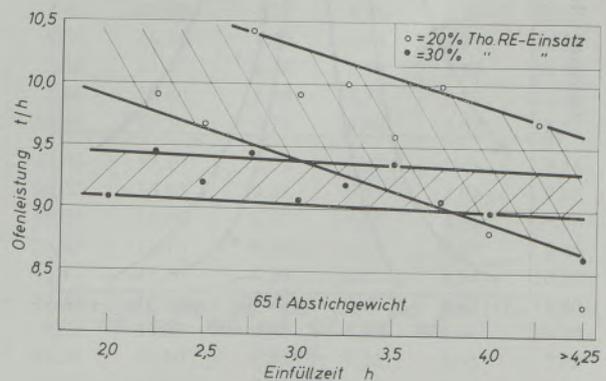


Abb. 7

Abhängigkeit der Ofenleistung von der RE-Einfüllzeit

eintritt, ist dieser Einfluß bei den Versuchschargen kaum noch zu erkennen. Hiermit bekommen wir schon den ersten Hinweis darauf, daß der Wärmeübergang bei dieser Arbeitsweise schlechter geworden ist. Ein Vergleich der Probezeiten zeigt für die Versuchschargen auch eine deutliche Verlängerung. Sie wird aber nicht durch höhere C-Einlaufgehalte verursacht. Zwar lagen auch die P-Gehalte der Einlaufproben höher als bei der normalen Arbeitsweise, wie Abb. 8 zeigt, doch war die Entphosphorungsge-

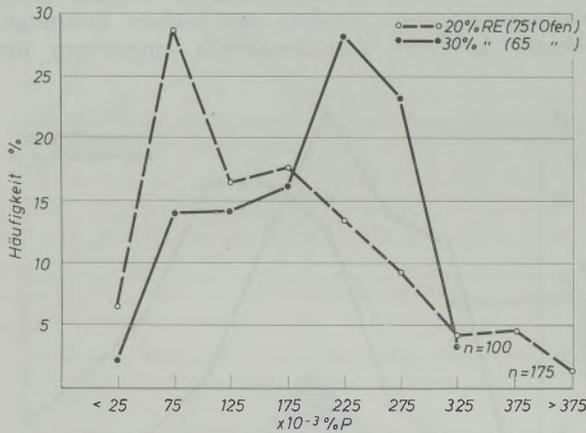


Abb. 8

P-Gehalte der Einlaufproben bei Einsatz von Thomas RE

windigkeit noch so groß, daß hierdurch eine Verlängerung der Probezeit nicht eintrat (Abb. 9). Diese Verlängerung ist vielmehr auf die größere Schlackenmenge, die aus der Verschlackung der höheren Menge an RE-Begleitern, Frischmitteln und Kalk resultiert, zurückzuführen. Dadurch wird die Kochbewegung des Bades so behindert und damit die Wärmeübergangs-

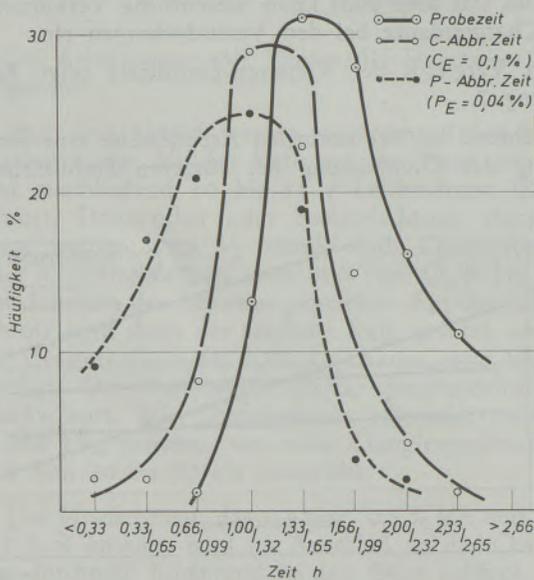


Abb. 9

Abbrandverhältnisse bei weichen Qualitäten  
Einsatz 30% Th-RE 65 to Abstichgewicht

bedingungen so verschlechtert, daß die Abstichtemperaturen erst bei längeren Probedauern erreicht werden können. Eine Verbesserung der Ofenleistung läßt sich nur durch Abschlacken dieser Chargen erreichen. Diese Arbeitsweise kann aber in Neunkirchen zunächst noch nicht durchgeführt werden, da der Schlackenabtransport die bereits voll ausgelastete Einsatzseite überbeanspruchen würde.

Durch die Arbeitsweise mit höherem Thomas-RE-Einsatz konnte weder eine Verschlechterung der Herdhaltbarkeit, noch ein nachteiliger Einfluß auf die Ofenzustellung beobachtet werden. Allerdings wurde bei der nachfolgenden Ofenreparatur eine erhöhte Füllung der Schlackenammern und sogar das Absetzen von flüssiger Schlacke in den Unterzügen der Gitterammern festgestellt.

Versuchsweise wurden auch einige Chargen mit etwa 65 % Thomas-RE eingesetzt. Auch hierbei konnte der hohe Flüssiganteil zur Leistungssteigerung nicht nutzbar gemacht werden. Der Wärmegegewinn wurde durch die längeren Probedauern zur Erreichung der erforderlichen Abstichtemperaturen wieder eingebüßt. Ähnliche Beobachtungen wurden von den Versuchen am Elektroofen bei den von Roll'schen Werken mitgeteilt, wo durch Einsatz von 70 % Thomas-RE gegenüber dem von 50 % keine Leistungssteigerung mehr erzielt wurde (6).

b) Herstellung von Hartstählen mit Thomas-Roheisen

Eine weitere Möglichkeit den Thomas-RE-Anteil im Einsatz zu erhöhen, bietet die Herstellung von Hartstählen. Da hierbei ein höherer C-Einlaufgehalt angestrebt werden muß, kann auf den Frischerzeinsatz verzichtet werden, so daß die Erhöhung der Schlackenmenge und der damit verknüpfte schlechtere Wärmeübergang verringert wird.

Bei dieser Arbeitsweise ist es notwendig, daß die Entphosphorung so frühzeitig vor der Entkohlung erfolgt, daß die Charge noch bei dem erforderlichen Abstich-C-Gehalt abgefangen werden kann. Dazu müssen also möglichst niedrige P-Einlaufgehalte angestrebt werden. Dem Diagramm der P-Einlaufgehalte war zu entnehmen, daß bei der normalen Arbeitsweise mit Thomas-RE-Einsatz über 50 % der Chargen mit weniger als 0,125 % P einlaufen und eine Überschlagsrechnung zeigt, daß 60 bis 80 % des eingebrachten P bereits während des Einschmelzens verschlacken (Abb. 10). Die Kenntnis der Entphosphorungsverhältnisse in diesem Zeitabschnitt der Charge ist daher für die Herstellung von Hartstählen mit P-reichem Einsatz besonders wichtig. Sie müssen daher näher untersucht werden.

Erste Hinweise ergeben sich aus den Schlackenanalysen der Einlaufproben mit extremen P-Gehalten, die in der Tabelle 2 zusammengefaßt sind. Die Temperaturen der Schmelzen betragen dabei etwa 1500 °C. Da die Einsatzverhältnisse im Rahmen der Möglichkeiten etwa gleich waren, dürften auch die Schlackenmengen etwa gleich gewesen sein, so daß ein Vergleich der prozentualen Analysengehalte auf-

	Einsatz von:			
	20 % Thomas RE		30 % Thomas RE	
	Einsatzgew. to	kg P	Einsatzgew. to	kg P
RE mit 1,8 % P:	14,5	260	21,5	390
Schrott mit 0,03 % P:	57,5	17	50,5	15
Einsatzgewicht:	72,0	277	72,0	405
theoreth. P-Einlaufgeh.: (65 to Abstichgew.)	0,425 % P		0,620 % P	
∅ P-Einlauf:	0,075 % P		0,225 % P	
P-Abbrand beim Einschmelzen:	ca. 82 % P		ca. 64 % P	

Abb. 10

P-Abbrand während des Einschmelzens

schlußreich ist. Natürlich sind die verwickelten Entphosphorungsverhältnisse nicht durch die Beurteilung von Schlackenanalysen zu erklären, doch sind deutliche Tendenzen unverkennbar:

1. Die Schlacken der guten P-Einlaufgehalte zeigen erwartungsgemäß höhere FeO-, aber auch merklich höhere Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte, was auf das Vorhandensein der Ferritbindung hinweist.
2. Die höheren CaO'-Gehalte bestätigen die bessere Kalklösung während des Einschmelzens bei den niedrigen P-Gehalten.

3. Den guten P-Gehalten entsprechen niedrige MnO- und MgO-Gehalte der Einlaufschlacken, womit die Feststellungen von Trömel und Mitarbeiter, die den negativen Einfluß dieser Analysenbestandteile auf die Kalklösung angeben, bestätigt werden können.

Im nächsten Bild (Abb. 11), das sicherlich nicht unproblematisch ist, ist der Zusammenhang zwischen (MnO) und [P] dargestellt. Mindestens bei den CaO-ärmeren Schlacken muß eine deutliche Abhängigkeit zwischen (MnO) und [P]-Einlauf bestehen.

Tabelle 2

Schlackenanalyse von Chargen mit P-Gehalten von < 0,080 % und > 0,200 % P in der Einlaufprobe  
(CaO' = % CaO - 0,93 % SiO<sub>2</sub> - 1,18 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Charge-Nr.	[% C]	[% P]	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	MnO %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO' %
1. 7859	0,62	0,075	9,84	3,88	52,05	9,09	11,10	4,16	5,98	1,80	30,50
7867	0,48	0,032	7,77	3,45	49,43	9,91	16,95	5,49	4,45	2,01	20,28
7895	0,26	0,020	12,03	4,52	48,76	8,62	12,55	5,30	4,60	1,57	25,96
7918	0,40	0,078	6,25	2,36	48,26	10,77	17,60	6,02	4,94	1,96	17,26
7923	0,47	0,073	7,80	2,15	44,60	11,96	16,30	8,37	5,58	2,02	14,20
7943	0,32	0,051	5,16	2,43	50,96	8,46	20,60	4,53	5,35	1,17	22,26
7945	0,36	0,045	7,00	2,59	47,95	8,65	19,50	5,02	6,54	1,97	16,90
7946	0,54	0,077	5,41	2,49	50,11	7,88	21,80	3,92	5,64	1,44	16,85
7978	0,35	0,075	9,87	4,65	49,01	7,93	15,60	5,18	4,79	1,77	13,21
8002	0,34	0,054	3,04	2,57	49,51	13,89	18,10	4,78	4,40	2,62	15,21
2. 7769	0,33	0,275	6,31	3,17	40,16	12,64	17,10	10,83	6,47	3,08	8,16
7873	0,35	0,208	7,83	1,93	38,47	16,07	16,75	10,01	5,17	3,01	3,85
7925	0,45	0,241	6,83	0,93	40,05	18,68	14,30	9,67	4,25	4,01	25,85
7929	0,61	0,243	3,86	1,07	45,10	15,89	17,70	6,28	6,91	2,84	9,40
7930	0,46	0,244	3,86	1,29	45,00	15,47	16,90	7,30	5,32	2,94	10,70
7931	0,47	0,249	4,25	1,22	46,90	15,76	15,10	6,28	5,40	2,92	14,40
7938	0,33	0,231	5,16	2,29	49,96	9,69	18,30	4,65	6,52	1,60	19,36
7939	0,40	0,246	4,52	2,15	43,45	14,26	18,90	6,86	6,31	2,31	7,95
7942	0,31	0,253	4,52	2,07	48,46	12,40	11,00	5,44	6,56	1,84	13,86
7948	0,26	0,239	7,82	2,19	40,70	14,56	17,80	6,99	6,20	2,99	6,15

Tabelle 3

Stahl- und Schlackenproben der Charge 23 231 (Einsatz 19 t Thomas-RE, Abstichgewicht 69 t  
alle Schlackenproben sind an einer Eisenstange abgeschreckte Proben

Stahlprobe	% C				% Mn		% P			% S						
Schlackenprobe		Fe %	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %		MnO %		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citr. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %		CaO %	fr. CaO %	SiO <sub>2</sub> %	MgO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Temp. °C
<b>Einschmelzproben:</b>																
I.		39,20	40,01	11,58		6,09		2,11	KM		20,02	0,60	11,10	3,00	2,34	1520
II.		37,60	38,08	11,44		6,09		2,40	„		24,63	0,60	9,87	3,24	2,17	1522
<b>RE-Zugabe</b>																
III.		13,70	13,12	5,01		8,01		13,50	11,79		34,74	0,70	15,17	5,45	2,84	1427
IV.		10,30	9,52	4,15		7,85		13,50	11,44		38,75	0,60	15,93	4,92	2,89	1465
<b>Einlaufprobe:</b>																
V.	0,72				0,22		0,236			0,068						
		5,50	4,37	3,00		8,24		15,92	13,27		39,95	0,70	17,95	5,45	2,89	1485
		Zusätze: 500 kg Kalk + 500 kg Erz + 100 kg CaF <sub>2</sub>														
VI.	0,46				0,23		0,134			0,068						
		5,80	4,63	3,15		8,32		15,25	12,83		40,95	0,60	16,72	5,29	2,62	1510
		Zusätze: 500 kg CaO + 500 kg Erz														
VII.	0,25				0,20		0,101			0,053						
		6,20	5,27	3,00		8,24		14,74	12,13		41,95	0,60	15,98	5,19	2,76	1525
		Zusätze: 250 kg CaO + 4 x 250 kg CaO														
<b>Abstichprobe:</b>					0,24		0,028			0,031						
	0,11	10,30	9,26	4,43		8,09		8,45	3,40		50,66	2,20	10,64	5,81	1,84	1580
<b>Gießprobe:</b>																
	0,10				0,53		0,029			0,030		Si: 0,19 %				

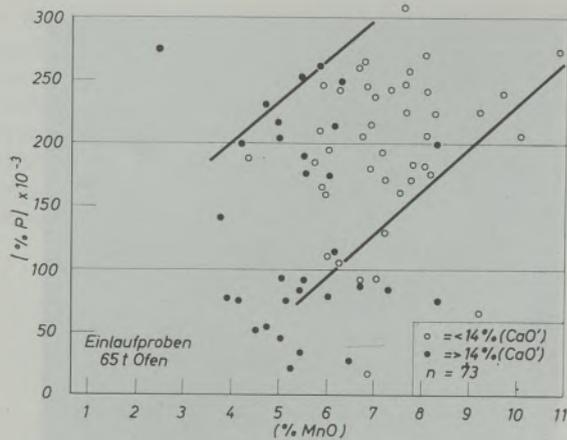


Abb. 11

Zusammenhang zwischen [P] und (MnO) bei Einsatz von Thomas-Roheisen

4. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Schlacken ist den P-Einlaufgehalten proportional. Dieser Hinweis dürfte vor allem für die Arbeitsweise mit Bauzit interessant sein.

Die starken Streuungen dieser Parameter zeigen aber, daß der Einfluß der Einzelkomponenten nicht allein betrachtet werden kann, sondern daß eine gegenseitige Wechselwirkung bestehen muß. Trotz der Erkenntnisse, die aus den Schlackenanalysen gewonnen werden können, läßt sich aber nichts über den Schlackenzustand, über die Sättigung an den einzelnen Phasen oder über die Art der Kalklösung aussagen. Dazu soll eine mikroskopische Schlackenuntersuchung beitragen.

Die Probenahme hierzu erfolgte in der bekannten Weise durch Abschrecken der Schlacke an einer Eisenstange oder durch Schöpfproben. Ein wesentlicher Unterschied des Schlackenzustandes konnte zwischen den beiden Probenarten nicht gefunden werden. Erwartungsgemäß ist das Gefüge der Schöpfproben gröber, so daß hierin schon bei geringer Vergrößerung eine bessere Gefügeausbildung feststellbar ist. Die Proben wurden mit alkoholischer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lösung geschliffen, poliert, und unter dem Aufsichtsmikroskop beurteilt.

In Tabelle 3 sind die zur Bestimmung des Schlackengefüges genommenen Schlackenproben einer mit Thomas-RE eingesetzten Charge angegeben. Die Proben wurden von der Bildung des ersten Schlackensumpfes an im Abstand von etwa 20 bis 25 Min. genommen. Das RE wurde nach der zweiten Probe eingefüllt. Die fünfte Probe ist die Einlaufprobe. An diesen Schlackenanalysen ist bereits zu erkennen:

- Der hohe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Einschmelzprobe deutet auf die Ca-Ferritbindung hin. Mit 20 % CaO ist die Kalklösung zu diesem Zeitpunkt schon beachtlich.
- Der hohe  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt der Schlacke unmittelbar nach dem RE-Einfüllen zeigt ebenfalls, daß bereits gute Kalklösung vorgelegen haben muß.

- Überraschend ist die geringe Zitronensäurelöslichkeit der  $\text{P}_2\text{O}_5$  in der Abstichschlacke mit nur etwa 40 %. Gegenüber den vorhergehenden Schlacken ist hier ein größerer freier CaO-Gehalt feststellbar.

Von diesen drei Schlacken werden nun die Gefügebilder (Abb. 12 bis 16), gezeigt. Die Einschmelzschlacke läßt, wie erwartet, die dendritischen Primärausscheidungen der Fe-Oxide erkennen. Das restliche Gefüge dürfte aus Ca-Ferriten und Olivinen bestehen.

Das zweite Gefügebild zeigt die Schlacke nach der RE-Zugabe. Hier sind große Flächen primär ausgeschiedener Silikophosphate, die teilweise in Ca-Ferrite eingebettet sind, in einer oxidisch-basischen Grundmasse zu erkennen. Ein weiteres Beispiel einer derartigen Schlacke gibt das nächste Bild, das zwar einer anderen Charge, aber zum analogen Zeitpunkt entstammt. Hierin sind sehr schön die Silikophosphatblasen sichtbar, wie sie auch von Fleischer-Fischer in schäumender LD-AC-Schlacke beobachtet wurden (20). Ein völlig anderes Schlackengefüge haben die Abstichschlacken, die feinkristallin und in denen dunkle, hexagonale Kristalle zu erkennen sind — FeO-Apatite. Auch hierzu ebenfalls das Bild einer analogen Schlacke von einer anderen Charge, die ganz besonders typische Apatitkristalle enthält, die sich in einer CaO-gesättigten Grundmasse befinden. Dieses Bild wurde uns von E. König in der Versuchsanstalt der ATH angefertigt, wofür wir unseren herzlichen Dank sagen möchten.

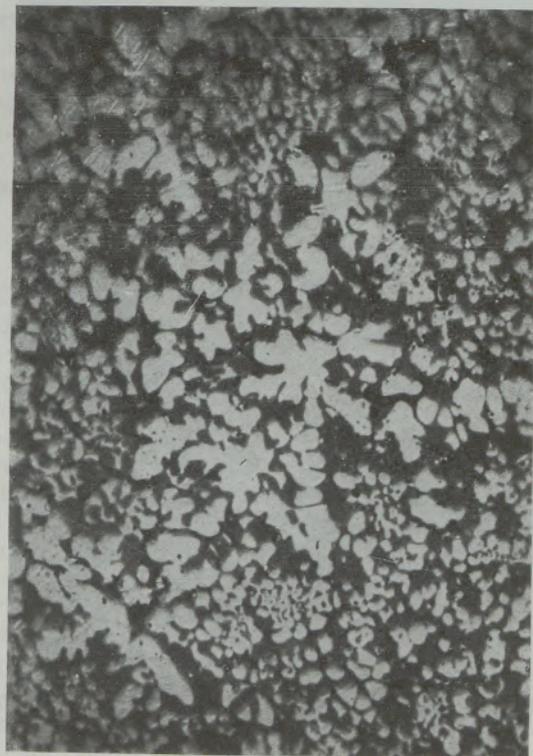


Abb. 12

V = 500 : 1

Chg. 23231, Probe 1

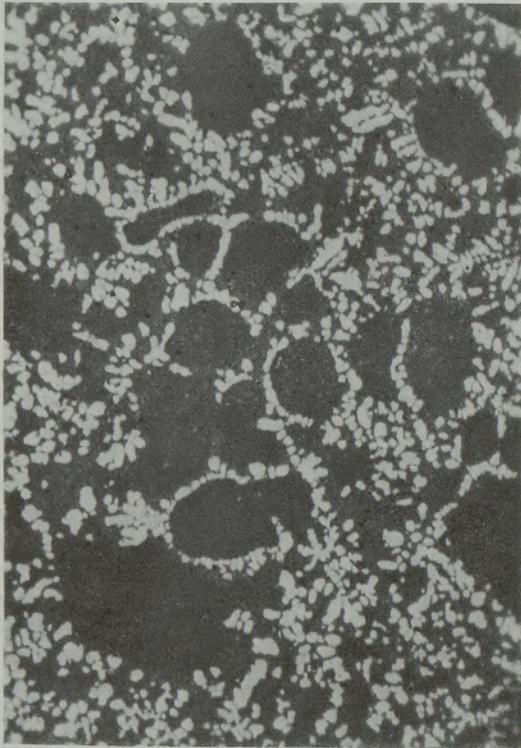


Abb. 13 V = 500 : 1  
Chg. 23231, Probe 3



Abb. 14 V = 200 : 1  
Chg. 23093, 5 min nach RE-Zugabe



Abb. 15 V = 500 : 1  
Chg. 23231, Probe 8



Abb. 16 V = 700 : 1  
Chg. 21655, Abstichprobe

Bei dieser Arbeitsweise ist eine gewisse metallurgische Verwandtschaft zum LD-AC-Verfahren zu vermuten. Im nächsten Bild (Abb. 17) sind daher die Schlackenwege der beiden Verfahren im Dreistoffsystem  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{FeO} + \text{MnO})$  der beiden Verfahren verglichen, wobei der von Fleischer-Fischer angegebene LD-AC-Schlackenweg zugrunde gelegt wurde. Trotz der höheren  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{MnO}$ - und  $\text{MgO}$ -

- Schlackenweg einer SM-Charge mit Thomas RE-Einsatz  
%  $(\text{FeO} + \text{MnO}) + \% \text{CaO} + \% \text{P}_2\text{O}_5 = 100\%$   
6 - 8%  $\text{MgO}$  10 - 18%  $\text{SiO}_2$
- Schlackenweg einer LD-AC-Charge (20.)

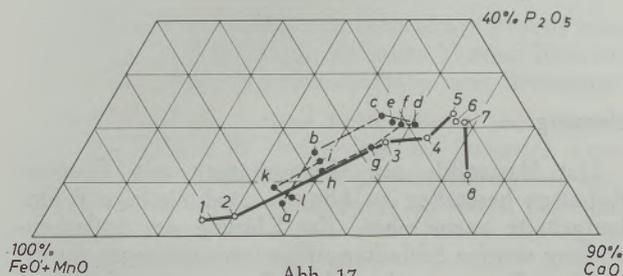


Abb. 17

Schlackenweg einer Charge mit 20% Thomas RE-Einsatz (St-35 sil.)

Gehalte der SM-Schlacken zeigen beide Schlackenwege in der ersten Hälfte gute Übereinstimmung, ebenso auch die Schlackengefügebilder. Im Gegensatz zu den LD-AC-Schlacken, die wieder zur Oxidecke zurückkehren, verläuft der Weg der SM-Schlacken zur  $\text{CaO}$ -Ecke und in diesem Bereich treten vornehmlich die  $\text{FeO}$ -Apatite auf.

Aus den Schlackenanalysen und den Gefügebildern ergibt sich nun ein klares Bild der Schlackenbildung beim Einsatz P-reicher RE-Sorten im SM-Ofen:

Bis zur RE-Zugabe bilden sich zunächst sehr oxydulreiche Schlacken, die auch schon beträchtliche Mengen  $\text{CaO}$  lösen. Die  $\text{Ca}$ -Ferritbindung ist dabei sehr wahrscheinlich. Da die Bedingungen zur Kalklösung zu diesem Zeitpunkt schon günstig sind, tritt unmittelbar nach der RE-Zugabe  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bindung und Abscheidung in Form von Silikophosphaten ein. Orthosilikathäute um ungelöste Kalkstücke wurden in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen (21) nicht beobachtet. Die weitere Kalkauflösung wird also nicht gehemmt, so daß in den Einlaufschlacken bereits ein  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 2,5 bis 3,5 vorhanden ist.

Vor allem in den Abstichschlacken treten dann größere Anteile tetraedrischer Phosphatbindung auf, die vermutlich durch Umsetzung von Triphosphat mit  $\text{Ca}$ -Ferrit entsteht.

Bei der Herstellung von Hartstählen mit Thomas-RE-Einsatz ist neben der Entphosphorung vor Erreichen des Abstich-C-Gehaltes ein weiteres Problem zu lösen: die Vermeidung der Rückphosphorung, deren Beherrschung bis heute noch unbefriedigend ist. Abb. 18 zeigt die Häufigkeitsanalyse der Rückphosphorung bei der Qualität St. 50 bzw. C 35. Während beim Stahleiseneinsatz die Rückphosphorung im allgemeinen auf wenige 1000stel % beschränkt

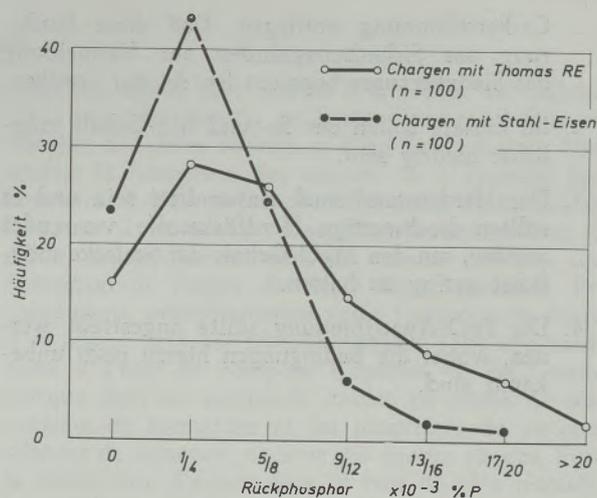


Abb. 18

Rückphosphor bei der Qualität St 50 bzw. C 35

bleibt und noch im Rahmen der Analysengenauigkeit liegen kann, liegen für den Thomas-RE-Einsatz diese Werte doch beträchtlich höher und Maßnahmen zu ihrer Vermeidung sind unerlässlich. Auch hierbei wurde wieder beobachtet, daß die höheren Rückphosphorwerte von mehr als zehn 1000stel % ausnahmslos Chargen mit extrem niedrigen P-Gehalten in der Abstichprobe entstammen. Überraschenderweise liegen die Rückphosphorwerte aber in der gleichen Größenordnung wie bei der Herstellung weicher Qualitäten. Die Höhe der Rückphosphorung hängt also nicht vom C-Gehalt ab, wie nach den Angaben von Becker (22) erwartet wurde, sondern vom P-Gehalt der Abstichprobe, wie bereits bei der Rückphosphorung der weichen Qualitäten gezeigt wurde. Allerdings liegt bei den mit P-reichem RE hergestellten Hartstahlqualitäten das Gesamt-P-Niveau höher. Fortschritte konnten bei der Vermeidung der Rückphosphorung durch den schlackenfreien Abstich erzielt werden. Daß das allein nicht ausreichend ist, kann aus der Arbeitsweise in Huckingen geschlossen werden, wo beim Zusatz von  $\text{FeMn}$  im Ofen zur Verhinderung der Rückphosphorung ein Mindest- $\text{Fe}$ -Gehalt in der Schlacke von 15 % vorgeschrieben wird. Daß für die mit Thomas-RE eingesetzten Chargen der chemische Charakter der Schlacke nicht nur durch den  $\text{Fe}$ -Gehalt gekennzeichnet wird, wurde bereits gezeigt. Zur besseren Beurteilung der Verhältnisse sind auch hierbei mikroskopische Schlackenuntersuchungen notwendig. Die Behandlung dieser Frage geht aber über den Rahmen dieses Themas hinaus und soll zu gegebener Zeit getrennt erfolgen. Es kann aber schon jetzt angenommen werden, daß bei höheren Anteilen tetraedrischer Phosphatbindung die Gefahr der Rückphosphorung verringert wird. Beispiele dafür liegen bereits vor.

Aufgrund der Versuche können für die Herstellung von Hartstählen mit Thomas-RE-Einsatz folgende Arbeitsregeln aufgestellt werden:

1. Die Zugabe des Thomas-RE sollte erst erfolgen, wenn der Schrott weitgehend niedergeschmolzen ist, so daß oxidische Schlacken und

- Ca-Ferritbindung vorliegen. Daß diese Forderung aus Sicherheitsgründen zur Vermeidung des Siedeverzuges begrenzt ist, sei nur erwähnt.
2. Im Einsatz sollen der Si- und Mn-Gehalt möglichst niedrig sein.
  3. Der Herdzustand muß einwandfrei sein und es sollten hochwertige Herdflickstoffe verwendet werden, um den MgO-Gehalt der Schlacke möglichst gering zu halten.
  4. Die FeO-Apatitbindung sollte angestrebt werden, wobei die Bedingungen hierzu noch unbekannt sind.
  5. Zur schnelleren Kalkauflösung kann die Arbeitsweise mit klassiertem Feinkalk vorteilhaft sein.
  6. Bei schlackenfreiem Abstich kann die Rückphosphorung eingeschränkt werden.

Auf diese Weise wurden mehrere hundert Chargen der Qualität St. 50 bzw. „demi dur“ abgestochen, die allerdings noch nach dem P-Einlauf ausgesucht wurden. Wenngleich das P-Niveau dabei auch etwas höher als beim Stahleiseneinsatz lag, so konnten doch die Analysengrenzen, bis auf wenige Ausnahmen, eingehalten werden.

### Zusammenfassung

Obwohl zum Einsatz im SM-Ofen als C-Träger das P- und S-arme Stahleisen hergestellt wird, ist in Gebieten mit P-reicher Erzbasis wegen des Gewinnes der Schmelzwärme und zur besseren Auslastung der Hochöfen der Einsatz von Thomas-RE wirtschaftlich. Während die hierzu entwickelten Verfahren mit Schlackenwechsel arbeiten, kann in gewissen Grenzen auch ohne Abschlacken gearbeitet werden.

Die theoretischen Entphosphorungsmöglichkeiten im SM-Ofen werden erörtert.

Die Ergebnisse zweier Versuchsreihen zur Festlegung des Prozentsatzes an Thomas-Roheisen, der ohne Abschlacken wirtschaftlich noch vertretbar ist, wurden besprochen.

Beim Roheisenerzverfahren ohne Abschlacken begrenzt die Wärmeübertragung, die durch die große Schlackenmenge ungünstig beeinflusst wird, die Höhe des Roheisensatzes.

Um Hartstähle als Abfangchargen mit Thomas-Roheisen herstellen zu können, sind niedrige P-Einlaufgehalte anzustreben. Zur Klärung der Schlackenbildung werden Schlackengefügeuntersuchungen durchgeführt. Daraus ergibt sich, daß schon vor der Roheisenzugabe eine merkliche Kalklösung in den hauptsächlich oxidischen Schlacken vorliegt, wobei die Bildung von Kalkferrit wahrscheinlich ist. Daher werden unmittelbar nach der Roheisenzugabe schon Silikophosphate abgeschieden, von denen ein Teil bis zu den Abstichschlacken in tetraedrische FeO-Apatitbindung übergeht. Bildungsmechanismus und Eigenschaften dieses Gefügebestandteils sind noch ungeklärt.

Zur Herstellung von Hartstählen ist außerdem das Problem der Rückphosphorung zu lösen, das zur Zeit noch nicht befriedigend beherrscht wird.

### Summary

Although it is general practice to produce low phosphorous and low sulphur pig iron as carbon carrier for open hearth furnace charges, it is economical to use high phosphorous pig iron in geographical areas where high phosphorous ores are mined because of the recovery of the melt heat and operating the blast furnaces to capacity. Most of the processes developed for this specific application provide two slags but within certain limits it is possible to work without a second slag.

The theoretical possibilities for dephosphorisation in the open hearth furnace are discussed.

The results of two test series which were started to determine the possible percentage of high phosphorous iron in the charge under economical conditions without changing the slag were discussed.

The percentage of pig iron at the pig iron-ore process with one slag only is limited by the heat trans-

fer which is influenced negatively by the big quantity of slag. To produce high carbon steels by caught heats using Thomas pig iron as charge low phosphorous values of the first sample have to be aimed for. For the understanding of the slag formation mechanism petrographic investigations on the texture of the slag have been made. The results show that already before adding the pig iron a certain amount of lime is dissolved in the mainly oxydic slag, the formation of calcium ferrite is most probable. Therefore, immediately after adding the pig iron silicophosphates are segregated, part of which is transferred into tetrahedral FeO-Apatites which can be even found in the taping slag.

The formation mechanism and properties of this component of the texture are still unknown.

At the production of high carbon steels there is the problem of rephosphorisation which has not yet been solved satisfactorily until now.

## Résumé

Quoique l'on produise, pour l'emploi dans les fours Martin, des fontes pauvres en P et S comme porteurs de C, il est plus rentable, dans les régions de minerais riches en P, en raison du gain de chaleur de fusion et d'un meilleur équilibre des hauts fourneaux, d'utiliser de la fonte Thomas. Alors que le procédé mis au point à cet effet prévoit un décrassage, on peut aussi, dans certaines limites, travailler sans ce dernier.

On décrit les possibilités de déphosphoration théorique au four Martin.

On discute les résultats de deux séries d'essais pour déterminer le pourcentage de fonte Thomas pouvant être utilisé d'une manière rentable sans décrassage.

Dans le cas du procédé fonte-minerai sans décrassage, le transfert de chaleur qui est influencé d'une manière défavorable par une grande quantité de scories, limite la valeur de la charge en fonte. Pour ob-

tenir des aciers durs arrêtés à la teneur en carbone visée avec des charges en fonte Thomas, il faut rechercher de faibles teneurs en P en fin de fusion. Pour étudier la formation des scories, on a examiné leur structure. Il s'est avéré que déjà avant l'addition de la fonte il se produit une dissolution notable de chaux, principalement dans les scories oxydées, une formation de ferrite de chaux étant probable. Par conséquent, immédiatement après l'addition de fonte, il se sépare déjà des silicophosphates dont une partie passe à l'état de composé d'apatite de  $\text{FeO}$  tétraédrique dans les scories de coulée en poche. Le mécanisme de formation et les propriétés de ce constituant de structure ne sont pas encore connus. Pour la production d'aciers durs, il faut de plus résoudre le problème de la rephosphoration qui n'est pas encore exploré d'une manière satisfaisante à l'heure actuelle.

## Literaturverzeichnis

1. Durrer, R., Die Metallurgie des Eisens, Berlin 1943, S. 664—677.
2. Sosson, S., Fabrication des aciers durs à partir de fontes phosphoreuses à l'Acierie Martin de Neuve-Maison, 1965 CIT, S. 161—168.
3. Leflaive, P., Elaboration d'Acier Martin Dur avec enfournement de Fonte Thomas liquide, ATS, 22. 3. 66, Paris.
4. Zimmer, K. O., K. Walden, M. Weiler u. W. Gerling, Erzeugung von SM-Stahl aus P-reichem RE durch Aufblasen von Sauerstoff, Stahl u. Eisen 1963, S. 382—387.
5. Jung, A., Die Verarbeitung von fl. Thomas-RE im feststehenden SM-Ofen mit nur einer Schlacke, Stahl u. Eisen 1923, S. 845—849.
6. Durrer, R. u. A. Heintze, Beitrag zur Verarbeitung von fl. RE im Lichtbogenofen unter bes. Berücksichtigung hochphosphorhaltigen RE. v. Roll Mitteilungen 17/19, (1958/60), S. 22—35.
7. Ward, R. G., An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking, London 1962, S. 127.
8. AIME, Basic Openhearth Steelmaking, New York 64, S. 762—772.
9. Trömel, G. u. E. Görl, Die Bildung der Schlacke beim bas. SM-Verfahren, Stahl u. Eisen 1963, S. 1035—1051.
10. König, G., H. Rellermeier u. K. H. Obst, Vorgänge bei der Auflösung von Hart- u. Weichbrandkalk in Schlacken von  $\text{O}_2$ -Aufblasenkonvertern, Stahl- u. Eisen 1967, S. 1071—1077.
11. Trömel, G., J. Willems, W. Ullrich u. W. Rudak, Einfluß der Betriebsweise beim bas. SM-Verfahren auf die metallurgischen Vorgänge, Stahl u. Eisen 1963, S. 1226/34.
12. Trömel, G. W. Fix u. K. Koch, Das Zustandsschaubild des Systems  $\text{CaO-FeO}_n\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bei 1600 °C, Archiv EH 1967, S. 177—184.
13. Schenck, H., Physikalische Chemie der EH-Prozesse, Berlin 1934, II., S. 159.
14. Oeters, F., Erörterung zu Nr. 9.
15. Flood, H. u. K. Grjotheim, Thermodynamic calculation of slag equilibria, J. Iron St. Ind. 1952, S. 64—70, (Nr. 7, S. 133).
16. Trömel, G., E. Görl u. H. W. Fritze, Weitere Untersuchungen über die Gleichgewichte im System  $\text{FeO}_n\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ , Archiv EH 1965, S. 327—331.
17. Bredig, M. A., H. Földner u. H. H. Frank, Z. Elektrochem. 39 (1933), S. 959—969, (Nr. 16, S. 329).
18. Zimmer, K. O., M. Weiler u. K. Walden, Erfahrungen mit klassiertem Feinkalk beim bas. SM-Verfahren, Stahl u. Eisen 1966, S. 887—891.
19. Deilmann, W. u. E. Klimanek, Über das Einleiten von  $\text{O}_2$  in die Flamme von Mischgasöfen, Radex-Rundschau 1966, S. 269—279.
20. Fleischer, H. J. u. W. A. Fischer, Die Schlackenbildung beim Aufblasen von  $\text{O}_2$  mit Feinkalk auf P-reiches RE, Archiv EH 1967, S. 185—190.
21. Schürmann, E., K. Nürnberg, W. Ullrich u. E. Overkott, Bedeutung der Temperatur und des  $\text{FeO}$ -Gehaltes der Schlacke bei der Kalkauflösung im bas. SM-Verfahren. Vortrag auf der Sitzung des Parität. Kalkausschusses, 6. 6. 1968 in Dornap.
22. Becker, E., Reaktionen des P beim Abstich und während des Vergießens von Stahl, Stahl u. Eisen 1963, S. 457—459.

DK 669.15-194 : 543.062 : 669.24/.29 : 669.3 : 669.74

# Verfahren zur Analyse legierter Stähle, bei dem aus einer Einwaage Mn, Ni, Mo, Cr, W, V, Cu, Ti und Co bestimmt werden

Von D. Blazejak-Ditges, Düsseldorf

Mitteilung aus der Metallurgischen Abteilung der Thyssen-Röhrenwerke AG in Düsseldorf

(Schrifttum; eigene Arbeiten; Eichungen; Arbeitsvorschriften; Störmöglichkeiten.)

(Review of literature; experimental; standardisations; procedures; interference from other ions.)

(Revue de la littérature; travaux effectués par l'auteur; étalonnages; prescriptions opératoires; interférences.)

Obwohl ein großer Teil der chemischen Analysen, die im Eisenhüttenlaboratorium anfallen, heutzutage mit Hilfe der automatischen Spektralanalyse bewältigt wird, bleibt doch immer noch eine gewisse Menge von Proben, die naßanalytisch untersucht werden müssen, sei es, daß nicht die zur Spektralanalyse erforderliche Probenform vorliegt oder daß es sich um keine genormten Stahlqualitäten, also um Sonderlegierungen, handelt, für die keine Eichunterlagen vorhanden sind.

Bei derartigen Naßanalysen ist es vorteilhaft, wenn möglichst viele Legierungselemente aus einer Einwaage bestimmt werden können; dadurch wird sowohl Zeit wie Probegut gespart.

Zu diesem Zweck wurden aus bereits bekannten Verfahren diejenigen ausgewählt, die sich im Anschluß an einen Lösevorgang, wie er zum Lösen hochlegierter Stähle erforderlich ist, anwenden lassen. Änderungen an den bestehenden Vorschriften waren dabei gegebenenfalls notwendig.

## A) Erforderliche Lösungen

1. Mn-Grundlösung: 143,8 mg  $\text{KMnO}_4$   $\Delta$  50 mg Mn werden zu 500 ml mit Wasser gelöst. Nach Verdünnung 1 : 4 enthält die Lösung 25  $\mu\text{g}$  Mn/ml.
2. Königswasser: 2 VT Salzsäure 1,19 + 1 VT Salpetersäure 1,40 + 3 VT Wasser.
3. Eisenlösung: 0,5 g Fe red. werden in einem 250 ml-Meßkolben mit 20 ml Königswasser (2.) gelöst und dann mit 20 ml Schwefelsäure (1 + 1) sowie 10 ml Phosphorsäure 1,71 abgeraucht. Nach Zugabe von weiteren 20 ml dieser Schwefelsäure wird mit Wasser aufgefüllt.
4. Ni-Grundlösung:
  - A. 0,5 g Reinstnickel (mit Gehaltsangabe) werden in Salpetersäure gelöst. Nach dem Vertreiben der nitrosen Gase wird die Lösung mit Wasser zu 500 ml aufgefüllt. Nach Verdünnung 1 : 10 enthält die Lösung rund 100  $\mu\text{g}$  Ni/ml.

- B. 4,487 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   $\Delta$  1 g Ni werden zu 1 l mit Wasser gelöst. Nach Verdünnung 1 : 10 enthält die Lösung 100  $\mu\text{g}$  Ni/ml.
5. Bromid-Bromat-Lösung: 50 g KBr + 15 g  $\text{KBrO}_3$  werden zu 1 l mit Wasser gelöst.
6. Zitratlösung: 125 g Zitronensäure werden mit 200 ml Wasser gelöst und mit 500 ml konz. Ammoniak versetzt.
7. Dioximlösung: 10 g Diacetyldioxim werden in 1 l Methanol gelöst.
8. Mo-Grundlösung:
  - A. 150 mg getrocknetes  $\text{MoO}_3$   $\Delta$  100 mg Mo werden in Natronlauge gelöst. Die Lösung wird mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert, auf 1 l aufgefüllt und enthält damit 100  $\mu\text{g}$  Mo/ml.
  - B. 184 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   $\Delta$  100 mg Mo werden mit Wasser zu 1 l gelöst. Damit enthält die Lösung 100  $\mu\text{g}$  Mo/ml.
9. Schwefel-Salpeter-Säure: 100 ml Salpetersäure 1,4 und 100 ml Schwefelsäure 1,84 werden mit Wasser zu 1 l verdünnt.
10. Thiocyanatlösung: 250 g NaSCN werden zu 1 l mit Wasser gelöst.
11. Zinn(II)-chloridlösung Mo: 100 g  $\text{SnCl}_2$  und 100 ml HCl konz. werden mit Wasser zu 1 l aufgefüllt. Unter  $\text{CO}_2$  aufbewahren! Wenn nach einigen Tagen Trübung aufgetreten sein sollte, frisch ansetzen!
12. Cr(III)-Grundlösung: 1 g  $\text{CrCl}_3$  wird zu 250 ml gelöst und der Cr-Gehalt potentiometrisch bestimmt. Nach Verdünnung 1 : 10 enthält die Lösung etwa 80  $\mu\text{g}$  Cr/ml.
13. Persulfatlösung: Kalt gesättigte Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in Wasser.
14. Silbernitratlösung: 0,1 m, d. h. 17,0 g  $\text{AgNO}_3$ /l.
15. Natronlauge: 10 n, d. h. 40 g NaOH werden zu 100 ml mit Wasser gelöst.
16. Diphenylcarbazidlösung: 0,25 g Diphenylcarbazid werden in 50 ml Wasser und 50 ml Ace-

- ton gelöst. Die Lösung wird am besten täglich frisch angesetzt.
17. Kalilauge: 30 %ig, d. h. 30 g KOH werden mit 70 ml Wasser gelöst.
  18. W-Grundlösung: 179,5 mg nicht getrocknetes  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\Delta$  100 mg W werden mit Wasser zu 1 l gelöst. Die Lösung enthält damit 100  $\mu\text{g}$  W/ml.
  19. Schwefel-Phosphor-Säure W: 50 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,84 und 25 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,7 werden mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt.
  20. Eisen(II)-sulfatlösung: 5,0 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $\Delta$  1,0 g Fe werden mit Wasser zu 100 ml gelöst, so daß die Lösung etwa 10 mg Fe/ml enthält.
  21. Zinn(II)-chloridlösung W: 20 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser zu 50 ml aufgefüllt.
  22. Hydrochinonlösung: 25 g Hydrochinon werden mit konz. Schwefelsäure zu 250 ml gelöst. Die Lösung ist nicht länger als zwei Tage lang haltbar.
  23. V-Grundlösung:
    - A. 0,229 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$   $\Delta$  100 mg V werden mit Wasser zu 1 l gelöst und dann 1 : 10 verdünnt. Damit enthält die Lösung 10  $\mu\text{g}$  V/ml.
    - B. 0,1785 g  $\text{V}_2\text{O}_5$   $\Delta$  100 mg V werden im Tonerdetiegel mit  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure eben angesäuert und auf 1 l gebracht. Nach Verdünnung 1 : 10 enthält die Lösung 10  $\mu\text{g}$  V/ml.
  24. Salzsäure: HCl 1,19 wird 3 + 1 verdünnt.
  25. Hydroxylaminlösung: 0,2 %ige N-Benzoylphenylhydroxylamin-Lösung in alkoholfreiem Chloroform p. A. (Merck 2445). In dunkler Flasche aufbewahrt ist die Lösung etwa drei Tage lang haltbar. Chloroform wird von Äthanolresten befreit, indem es einige Male mit etwa dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt wird.
  26. Cu-Grundlösung: 1,00 g Elektrolytkupfer wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst. Nach Verkochen der nitrosen Gase wird mit Wasser zu 1 l aufgefüllt und daraufhin 1 : 10 verdünnt. Die Lösung enthält damit 0,1 mg Cu/ml, (Ggf. Kupfergehalt des Elektrolytkupfers berücksichtigen!).
  27. Ascorbinsäurelösung: 20 g Ascorbinsäure werden mit Wasser zu 100 ml gelöst. Täglich frisch ansetzen!
  28. Cuproinlösung: 0,30 g 2,2-Dichinoly (Cuproin) werden zu 250 ml mit NN-Dimethylformamid gelöst. Vor Licht geschützt aufbewahren!
  29. Ti-Grundlösung: 167 mg  $\text{TiO}_2$   $\Delta$  100 mg Ti werden in einem Platintiegel mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird unter Erwärmen in Wasser gelöst, dem etwa 1 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt wird. Es wird auf 1 l aufgefüllt. Diese Lösung wird 1 : 5 verdünnt und enthält dann 20  $\mu\text{g}$  Ti/ml.
  30. Schwefel-Phosphor-Säure: 150 VT  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,84 + 150 VT  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,71 + 700 VT  $\text{H}_2\text{O}$ .
  31. Natriumchloridlösung: 1 m, d. h. 58 g NaCl werden zu 1 l mit Wasser gelöst.
  32. Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung: 15,7 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in rund 700 ml Wasser gelöst; nach Zugabe von 200 ml konz. Schwefelsäure wird auf 1 l mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung ist theoretisch 0,04 n.
  33. Permanganat-Lösung: 0,3 %ig an  $\text{KMnO}_4$ .
  34. Co-Grundlösung:
    - A. 0,0404 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\Delta$  10 mg Co werden unter Zusatz von 1 ml HCl 1,19 zu 100 ml mit Wasser gelöst. Die Lösung wird 1 : 10 verdünnt und enthält dann 10  $\mu\text{g}$  Co/ml.
    - B. 0,1976 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\Delta$  40 mg Co werden mit Wasser unter Zusatz von 1 ml  $\text{HNO}_3$  1,40 zu 100 ml gelöst. Nach Verdünnung 1 : 40 enthält die Lösung 10  $\mu\text{g}$  Co/ml.
  35. Zitronensäurelösung: 0,20 m, d. h. 4,2 g  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden zu 100 ml mit Wasser gelöst.
  36. Borat-Phosphat-Puffer: 6,2 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 35,6 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und 500 ml 1 n NaOH werden zu 1 l mit Wasser gelöst.
  37. Nitroso-R-Salz-Lösung: 0,2 g Nitroso-R-Salz werden zu 100 ml in Wasser gelöst. Dunkel aufbewahren!
- B) Photometrische Eichungen unter Anwendung der eigenen Erfahrungen**
- a) M a n g a n (1), (2)  
Mangan wird mit Peroxidisulfat zum Permanganat oxydiert und photometrisch bestimmt.  
Durchführung:  
Entsprechende Mengen der Mn-Grundlösung (1.) werden in einen 50 ml-Meßkolben gegeben und mit Wasser aufgefüllt. Die Extinktion wird gegen Wasser unter Verwendung von Filter S 53 (sonst Hg 546) gemessen.  
$$E_1 \cdot 1,16 = \text{mg Mn}/50 \text{ ml (Hg 546)}$$
  - b) N i c k e l (1), (2)  
Nickel wird in ammoniakalischer Lösung oxydiert und dann die mit Diacetyldioxim erzeugte Färbung photometrisch bestimmt.  
Durchführung:  
Zweimal je 5 ml Eisenlösung (3.) werden in zwei 50 ml-Meßkolben gegeben. Einen Kolben versetzt

man mit einer entsprechenden Menge Ni-Grundlösung (4.). Dann gibt man zu beiden Kolben 5 ml Bromid-Bromat-Lösung (5.), läßt 2 min lang einwirken, setzt 5 ml Zitratlösung (6.) zu, schüttelt gut um, versetzt mit 1 ml Dioximlösung (7.) und füllt mit Wasser auf. Die Extinktion wird nach 5 bis 20 min gegen den so erhaltenen Blindwert gemessen unter Verwendung von Filter S 53 (sonst Hg 546 oder Hg 492):

$$E_2 \cdot 0,240 = \text{mg Ni/50 ml (Hg 546)}$$

c) Molybdän (1), (2)

Nach Zusatz von Zinn(II)-chlorid und Thiocyanat wird das Molybdän(V)-thiocyanat photometrisch bestimmt.

Eigene Messungen ergaben, daß die Eichkurve nur bis zu 200 µg Mo/50 ml linear verläuft. Bei 250 µg Mo/50 ml macht sich schon eine ganz geringe Abknickung nach unten bemerkbar.

Bei den eigenen Versuchen zeigte sich weiterhin, daß die Rotfärbung des Eisens mit Thiocyanat trotz Reduktion mit zweiwertigem Zinn nicht vollständig verschwindet; aus diesem Grunde verläuft die Eichkurve nicht durch den Ursprung. Es ist daher auch angebracht, bei der Probe größenordnungsmäßig dieselbe Eisenkonzentration zu haben wie bei der Eichung.

Die Vergleichslösung, die kein Thiocyanat enthält, trübt sich nach einer gewissen Zeit durch die Ausfällung von Zinnphosphat. Diese Fällung setzt um so eher ein, je größer die Mo-Konzentration ist. Sie wird verzögert, wenn die Konzentration an Zinn(II)-chlorid erhöht wird. Aus diesem Grunde wurde die Vergleichslösung mit doppelt so viel Zinn(II)-chlorid versetzt wie die Probelösung. Dieser unterschiedliche Zusatz ist zulässig, da sich gezeigt hatte, daß dadurch die Färbung der eisenhaltigen Lösung nicht beeinflusst wird.

Durchführung:

In je zwei 50 ml-Meßkolben werden jeweils 10 ml Eisenlösung (3.) sowie entsprechende Mengen Mo-Grundlösung (8.) gegeben. Den ersten Kolben versetzt man mit 10 ml Schwefel-Salpeter-Säure (9.), 5 ml Thiocyanatlösung (10.) sowie 10 ml Zinn(II)-chloridlösung Mo (11.) und füllt mit Wasser auf. Den zweiten Kolben versetzt man mit 10 ml Schwefel-Salpeter-Säure (9.) sowie 20 ml Zinn(II)-chloridlösung Mo (11.) und füllt mit Wasser auf. Die beiden Lösungen werden nach 10 bis 20 min unter Verwendung von Filter S 47 (sonst Hg 436) gegeneinander photometriert.

$$(E_2 - 0,04) \cdot 0,28 = \mu\text{g Mo/50 ml bis } 200 \mu\text{g Mo/50 ml (Hg 436)}$$

d) Chrom (ohne Abtrennung von Eisen) (1), (2), (3)

Chrom wird zur sechswertigen Stufe oxydiert und dann die mit Diphenylcarbazid erzeugte Färbung photometrisch bestimmt.

Bei den eigenen Messungen zeigte sich, daß das Beer'sche Gesetz nur bis herauf zu einer Konzentration von 80 µg Cr/50 ml erfüllt ist.

Die empfohlene Oxydation des Chroms mit Permanganat (1), (3) erwies sich als ungünstig, da einerseits diese Oxydation in saurer Lösung oft schwierig ist und dann nur nach Abstumpfen erreicht werden kann und andererseits der entstandene Niederschlag des Mangandioxidhydrats leicht zu Siedeverzug führt. Aus diesen Gründen wurde mit Peroxidisulfat oxydiert.

Es ist bekannt (2), daß bei Anwesenheit von Eisen die Durchlässigkeit mit der Zeit zunimmt. Die Violett-färbung schlägt dann in einen Rotton um. Befriedigende Ergebnisse können durch Messung unmittelbar nach Zusatz der Reagenzien erzielt werden (2). Auch die Anwesenheit von Phosphorsäure erfordert eine sofortige Messung; allerdings nimmt hier die Durchlässigkeit mit der Zeit zu.

Für sehr exakte Messungen empfiehlt sich jedoch die Entfernung des Eisens. Diese wird ohnehin notwendig, wenn Vanadin anwesend ist. Die Vanadin-Diphenylcarbazid-Farbe nimmt zwar mit der Zeit schnell ab (2), so daß bei Messung der Extinktion 10 bis 15 min nach Anfärben das Vanadin nicht mehr stört. Die Einhaltung einer derartigen Wartezeit ist jedoch nach dem vorstehend Gesagten bei Anwesenheit von Eisen nicht möglich.

Das Verfahren soll bei Molybdängehalten über 0,5 % gestört werden (1). Eigene Versuche erwiesen jedoch, daß selbst 4 % Mo noch nicht stören.

Wie bekannt ist (2), soll die Erzeugung der Chrom-Diphenylcarbazid-Färbung am günstigsten in 0,2 n Schwefelsäure erfolgen. Die Erreichung dieser geringen Säurekonzentration ist nun zwar bei Anwesenheit von Eisen nicht möglich, da es dann zur Hydroxydfällung kommt, doch wurde, im Gegensatz zu anderen Vorschriften (1), (3), eine weitestgehende Abstumpfung durchgeführt.

Durchführung:

0,5 g Fe red. werden mit Cr(III)-Grundlösung (12.) versetzt und wie bei der Eisenlösung (3.) weiterverarbeitet. 50 ml der so erhaltenen Lösung werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben und mit 1 ml Persulfatlösung (13.) sowie 1 ml Silbernitratlösung (14.) versetzt. Nach einer Kochzeit von etwa 5 min ist die Oxydation beendet, und durch Zugabe von etwa 1 ml HCl (1 + 10) wird AgCl gefällt. Es wird noch einige Minuten gekocht, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und das Chlor verkocht ist. (Umschütteln zur Vermeidung von Siedeverzug!). Die Lösung wird dann über Weißbandfilter in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und das Filter mit Wasser ausgewaschen. Durch Zusatz von 10 ml Natronlauge (15.) wird abgestumpft und dann bis zum Halsansatz des Kolbens aufgefüllt. Alle Proben der Serie werden zuerst bis zu diesem Stand fertiggemacht. Dann gibt man jeweils zu jedem Kolben einzeln 2 ml Diphenylcarbazidlösung (16.), füllt mit Wasser auf und photometriert sofort gegen Wasser unter Verwendung von Filter Hg 546 oder S 53.

$$E_1 \cdot 0,184 = \text{mg Cr/100 ml (Hg 546)}$$

- e) Chrom (unter Abtrennung des Eisens)

Es gilt das unter d) Gesagte.

Bei Abwesenheit von Eisen ist es möglich, die Färbung in 0,2 n Schwefelsäure zu erzeugen.

Durchführung:

Es wird gearbeitet, wie unter d) beschrieben ist, dann aber nach dem Verkochen des Chlors über Weißbandfilter in einem 200 ml-Meßkolben filtriert. Nach Auswaschen des Filters mit Wasser wird Eisen mit 70 ml Kalilauge (17.) gefällt. Nach Abkühlen wird mit Wasser aufgefüllt. Der Kolbeninhalt wird in ein trockenes Becherglas filtriert. 25 ml des Filtrats werden in einen 50 ml-Meßkolben gegeben. Diese Lösung wird mit  $H_2SO_4$  (1 + 4) gegen Phenolphthalein neutralisiert. Dann werden 1,4 ml  $H_2SO_4$  (1 + 4) und 2 ml Diphenylcarbazidlösung (16.) zugesetzt. Die Extinktion wird nach 5 – 20 Minuten gegen Wasser gemessen.

$$E_1 \cdot 0,078 = \text{mg Cr}/50 \text{ ml (Hg 546)}$$

- f) Wolfram (4)

Die Rotfärbung, die Wolfram in schwefelsaurer Lösung mit Hydrochinon liefert, wird photometriert. Eisen und Molybdän werden dabei mit Zinn(II)-chlorid reduziert und die Reduktion des Wolframs durch Phosphorsäure verhindert.

Eigene Versuche ergaben, daß sowohl Eich- wie Vergleichslösungen Fe(III)-Salz enthalten müssen, das den größten Teil des zugesetzten Sn(II)-chlorids oxydiert; andernfalls fällt das Sn(II)-sulfat aus. (Es ist nicht möglich, die Menge an Sn(II)-chlorid zu verringern, da einerseits eine genügende Menge davon zur Reduktion der Probelösung vorhanden sein muß und andererseits der Chloridgehalt in Probe- und Vergleichslösung genau gleich groß sein muß).

Durchführung:

Die W-Grundlösung (18.) wird in einem Becherglas mit genau 4 ml Schwefel-Phosphor-Säure W (19.) sowie 4 ml Eisen(II)-sulfatlösung (20.) versetzt und bis zum beginnenden Rauchen eingeengt. Nach dem Abkühlen werden 3 ml Wasser (Meßpipette) und nach neuerlichem Abkühlen 0,5 ml Zinn(II)-chloridlösung W (21.) (Nullpunktspipette) zugesetzt. Die Lösung wird umgeschüttelt, in einen 50 ml-Meßkolben überführt, das Becherglas mit Hydrochinonlösung (22.) ausgespült und der Kolben mit Hydrochinonlösung (22.) aufgefüllt. Die Extinktion wird unter Verwendung von Filter Hg 492 gegen den gleichen Ansatz ohne W-Grundlösung gemessen. Die verwendeten Küvetten müssen dabei wie folgt vorbereitet sein: Das Glas wird vorsichtig erwärmt und mit dem Rand etwa 1 mm tief in eben flüssiges Paraffin eingetaucht; man läßt die Küvette mit dem Rand nach unten erkalten.

$$E_1 \cdot 1,090 = \text{mg W}/50 \text{ ml (Hg 492)}$$

- g) Vanadium (1), (5)

Vanadium wird mit Permanganat zur fünfwertigen Stufe oxydiert und dann mit N-Benzoylphenylhydro-

xylamin in einen violetten Komplex überführt, der nach Extraktion mit Chloroform photometrisch bestimmt wird.

Die eigenen Versuche zeigten, daß eine dreifache Extraktion (1) überflüssig ist, da schon der zweite Extrakt farblos ist (5).

Eine weitere Erfahrung war die, daß bei einer Salzsäurekonzentration  $> 5 \text{ n}$  (5) der Extrakt leicht trübe wird. Dies unterblieb bei der hier verwendeten 4,7 n HCl.

Wenn titanhaltige Lösungen in der gleichen Weise wie bei der Vanadinbestimmung behandelt werden, bilden sich gelbgefärbte Komplexe, die aber nur teilweise, und zwar in irreproduzierbarem Maße, mit Chloroform extrahierbar sind. Auch mehrmaliges Ausschütteln führt zu keiner vollständigen Extraktion. Es kann demnach bei Anwesenheit von Titan kein Korrekturfaktor angegeben werden. Die Vanadinbestimmung wird etwa von einem Verhältnis  $Ti : V = 1 : 5$  ab meßbar gestört. Diese Erfahrung steht im Gegensatz zu Literaturangaben, bei denen praktisch keine (5) oder eine meßbare (1) Störung durch Titan berichtet wird.

Durchführung:

$\leq 10$  ml der V-Grundlösung (23.) werden im Scheidetrichter mit Wasser zu 10 ml ergänzt. Dazu werden 10 ml Salzsäure (24.) und sofort anschließend genau 10 ml Hydroxylaminlösung (25.) gegeben. Es wird 20 bis 30 sec geschüttelt und die Chloroform-Phase in einem trockenen Schliffkolben abgezogen. Es ist äußerst wichtig, daß von der Salzsäure-Zugabe bis zur Phasentrennung schnell durchgearbeitet wird. Die Extinktion wird unter Verwendung von Filter S 53 oder Hg 546 (möglichst in Küvetten mit Stopfen) gegen Wasser gemessen. Sollten die verwendeten Chemikalien Spuren von Vanadium enthalten, so wird gegen eine in gleicher Weise hergestellte Lösung gemessen, bei der die V-Grundlösung (23.) durch Wasser ersetzt wurde.

$$E_2 \cdot 0,49 = \text{mg V}/10 \text{ ml (S 53)}$$

$$E_2 \cdot 0,50 = \text{mg V}/10 \text{ ml (Hg 546)}$$

- h) Kupfer (6)

Kupfer wird mit Ascorbinsäure zur einwertigen Stufe reduziert und dann mit Cuproin in einen roten Komplex überführt, der unmittelbar in wässriger Lösung photometrisch bestimmt wird.

Aus eigenen Versuchen ging hervor, daß es günstiger war, doppelt so viel Reagenz wie vorgeschrieben (6) anzuwenden; dadurch wird verhindert, daß die Werte nach unten hin streuen.

Es zeigte sich, daß die Färbung etwas abhängig von der Säurekonzentration ist.

Durchführung:

Jeweils 0,5 g Fe red. werden in 250 ml-Meßkolben mit abgestuften Mengen Cu-Grundlösung (26.) versetzt und wie bei der Eisenlösung (3.) weiterverarbeitet. 20 ml (bzw. 10 ml) davon werden in einen 50 ml-Meßkolben gegeben. Es wird mit 5 ml Ascorbinsäure-

lösung (27.) und nach gründlichem Schütteln mit 20 ml Cuproinlösung (28.) versetzt. Die Vergleichslösung wird in der Weise erhalten, daß zu 20 ml (bzw. 10 ml) Eisenlösung (3.) 5 ml Ascorbinsäurelösung (27.) und nach gründlichem Schütteln 20 ml NN-Dimethylformamid gegeben werden. Es wird auf 20 °C gebracht, mit Wasser aufgefüllt und unter Verwendung von Hg 546 photometriert.

$$E_4 \cdot 0,129 = \text{mg Cu}/50 \text{ ml, bei 10 ml Abnahme (Hg 546)}$$

$$E_4 \cdot 0,138 = \text{mg Cu}/50 \text{ ml, bei 20 ml Abnahme (Hg 546)}$$

#### i) Titan (2)

Titan wird in schwefelphosphorsaurer Lösung unmittelbar mit Wasserstoffperoxid angefärbt und photometrisch bestimmt.

Die durch das Eisen erzeugte Färbung wird durch den Zusatz von Phosphorsäure beseitigt. Vanadium und Molybdän geben geringe Färbungen; der Fehler wird aber erst meßbar, wenn die Verhältnisse kleiner werden als  $\text{Ti} : \text{V} = 10 : 1$  bzw.  $\text{Ti} : \text{Mo} = 3 : 1$ . Es ist dann aber auch möglich, die durch V bzw. Mo verursachte Extinktion abzuziehen, da diese sich zum Titan additiv verhält.

Durchführung:

Die Ti-Grundlösung (29.) wird in einen 50 ml-Meßkolben gegeben. Dazu gibt man 4 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1), 1 ml konz. Phosphorsäure, verdünnt mit Wasser, fügt 1 ml Perhydrol hinzu und füllt auf. Es wird gegen Wasser unter Verwendung von Filter Hg 405 gemessen.

$$E_4 \cdot 0,845 = \text{mg Ti}/50 \text{ ml (Hg 405)}$$

#### j) Kobalt (2)

Kobalt liefert mit Nitroso-R-Salz einen in saurer Lösung stabilen Farbkomplex, der photometrisch bestimmt wird.

Eigene Versuche ergaben, daß, wenn mehr Reagenz als vorgeschrieben zugesetzt wird, die Eichkurve auch bei größeren Kobaltkonzentrationen noch linear ist.

Eisen sowie 20 % Ni stören nicht. Die Eigenfärbung von Cr(III) stört in geringem Maße und kann durch eine Korrektur berücksichtigt werden. Diese Färbung ist bei Verwendung von Filter Hg 436 wesentlich stärker, so daß auf dieses Filter zugunsten von Hg 492 verzichtet wurde, obwohl die vom Kobaltkomplex erzeugte Färbung bei 492 nm nur etwa halb so groß wie die bei 436 nm ist.

Durchführung:

In je ein 150 ml-Becherglas werden zweimal 10 ml Eisenlösung (3.) gegeben. Die eine Lösung erhält einen Zusatz von Co-Grundlösung (34.). Dann wird die Schwefelsäure abgeraucht (bis zum Aufhören der dicken weißen Nebel), so daß nur noch die sirupöse Phosphorsäure zurückbleibt. (Wenn die Schwefelsäure nicht vertrieben wird, kommt es beim späteren Neutralisieren zur Fällung von Fe(III)-hydroxid). Es wird mit rund 10 ml Wasser und etwa 0,5 ml  $\text{HNO}_3$  1,40

aufgenommen. Dazu werden 2 ml Zitronensäurelösung (35.), 2,5 ml Borat-Phosphat-Puffer (36.) und 2 ml Natronlauge (15.) gegeben. Durch Tüpfeln gegen Papier wird der pH-Wert der Lösung mit weiterer Natronlauge (15.) auf 8,0 eingestellt. Dann werden unter Umschwenken genau 3 ml Nitroso-R-Salz-Lösung (37.) zugefügt. Es wird 1 min. lang aufgeköcht und anschließend, ohne abzukühlen, mit 5 ml  $\text{HNO}_3$  1,40 versetzt. Es wird nochmals 1 min gekocht, in einen 25 ml-Meßkolben übergespült, abgekühlt und mit Wasser aufgefüllt. Die beiden Lösungen werden gegeneinander unter Verwendung von Filter Hg 492 gemessen. Die Extinktion ist nach 15 min noch konstant.

$$E_2 \cdot 0,0489 = \text{mg Co}/25 \text{ ml (Hg 492)}$$

### C) Arbeitsvorschriften

#### a) Lösevorgang

0,5 g Probegut werden in einem 250 ml-Meßkolben mit 20 ml Königswasser (2.) gelöst und dann mit 20 ml Schwefelsäure (1 + 1) sowie 10 ml Phosphorsäure 1,71 abgeraucht. Danach werden weitere 20 ml Schwefelsäure (1 + 1) zugegeben. Der Kolben wird mit Wasser aufgefüllt und damit die Stammlösung I erhalten.

#### b) Manganbestimmung für 0,05 – 25 % Mn

0,05 – 3 % Mn:

25 ml der Stammlösung I werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 1 ml Silbernitratlösung (14.) und 3 ml Persulfatlösung (13.) versetzt. Der Kolben wird bis zur beginnenden Gasentwicklung auf der Heizplatte erwärmt, noch rund 5 min lang warm abgestellt (Asbest) und nach Abkühlen und gutem Durchschütteln aufgefüllt. Die Extinktion wird gegen Wasser gemessen.

$$\text{Berechnung: } E_2 \cdot 1,16 = \% \text{ Mn (Hg 546)}$$

3 – 25 % Mn:

10 ml der Stammlösung I werden in einem 200 ml-Meßkolben mit 2,5 ml Schwefel-Phosphor-Säure Mn (30.), 4 ml Silbernitratlösung (14.) sowie 10 ml Persulfatlösung (13.) versetzt und weiterverarbeitet, wie oben beschrieben ist.

$$\text{Berechnung: } E_1 \cdot 23,20 = \% \text{ Mn (Hg 546)}$$

#### c) Nickelbestimmung für 0,1 – 20 % Ni 0,1 – 3 % Ni:

Zweimal je 5 ml der Stammlösung I werden in zwei 50 ml-Meßkolben gegeben. Man fügt jeweils 5 ml Bromid-Bromat-Lösung (5.) hinzu, läßt 2 min einwirken, gibt 5 ml Zitratlösung (6.) zu, schüttelt gut um und verdünnt den einen Kolben bis zum Halsansatz und den anderen bis zur Marke mit Wasser. Den einen Kolben versetzt man noch mit 1 ml Dioximlösung (5.) und füllt auf. Die beiden Lösungen werden nach 5 – 20 min gegeneinander photometriert.

$$\text{Berechnung: } E_2 \cdot 2,4 = \% \text{ Ni (Hg 546)}$$

3 – 20 % Ni:

Die Stammlösung I wird mit Wasser 1 : 20 verdünnt (Stammlösung XX). Zu 5 ml der Stammlösung XX werden dann nur 2,5 ml Bromid-Bromat-Lösung (5.) und 2,5 ml Zitratlösung (6.) gegeben.

Berechnung:  $E_2 \cdot 48,0 = \% \text{ Ni (Hg 546)}$

Anmerkungen:

Wenn das Verhältnis Cu : Ni den Wert 2 : 1 übersteigt, wird meßbar mehr Ni gefunden. Dann muß wegen des Cu eine Korrektur angebracht werden.

Bei einem Nickelgehalt  $> 20\%$  kann nicht von der Stammlösung I ausgegangen werden, da es dann zur Ausfällung von Nickelsulfat kommt. In diesem Fall wird das Probegut gelöst, wie unter a) beschrieben ist, aber dann das Königswasser mit 20 ml Phosphorsäure konz. abgeraucht. Von dieser Lösung ausgehend kann dann wie üblich weitergearbeitet werden.

d) Molybdänbestimmung für  
0,05 – 10 % Mo

0,05 – 1,0 % Mo:

Je 10 ml der Stammlösung I werden in zwei 50 ml-Meßkolben gegeben und mit jeweils 10 ml Schwefel-Salpeter-Säure (9.) versetzt. Zum ersten Kolben gibt man 5 ml Thiocyanatlösung (10.) und 10 ml Zinn(II)-chloridlösung Mo (11.), zum zweiten Kolben 20 ml Zinn(II)-chloridlösung Mo (11.). Es wird mit Wasser aufgefüllt. Nach 10 bis 20 min werden beide Lösungen gegeneinander photometriert.

Berechnung:  $(E_2 - 0,04) \cdot 1,4 = \% \text{ Mo (Hg 436)}$

1,0 – 4,0 % Mo:

Die Stammlösung I wird mit Wasser 1 : 4 verdünnt (Stammlösung IV). Je 10 ml der Stammlösung IV werden in zwei 50 ml-Meßkolben gegeben, mit jeweils 7,5 ml Eisenlösung (3.) und 10 ml Schwefel-Salpeter-Säure (9.) versetzt. Zum ersten Kolben gibt man 5 ml Thiocyanatlösung (10.) und arbeitet dann weiter, wie vorstehend beschrieben ist.

Berechnung:  $(E_2 - 0,04) \cdot 5,6 = \% \text{ Mo (Hg 436)}$

Anmerkung:

Sollen Gehalte  $> 4\%$  bestimmt werden, so muß die Stammlösung I noch weiter verdünnt werden. Bei der Verdünnung 1 : 10 wären entsprechend 9 ml Eisenlösung (3.) zuzusetzen.

e) Maßanalytische Chrombestimmung für Cr  $> 0,5\%$  (1)

50 ml der Stammlösung I werden im 400 ml-Becherglas mit etwa 100 ml Wasser verdünnt, mit 3 ml Silbernitratlösung (14.) und mit 10 ml Persulfatlösung (13.) versetzt. Die Lösung wird zum Sieden gebracht – wobei das Auftreten der Permanganatfarbe die vollständige Oxydation des Chroms anzeigt – und dann noch etwa 10 min lang siedend gehalten zur Zerstörung des überflüssigen Peroxidisulfats. Anschließend wird die siedende Lösung mit 5 ml Natriumchloridlösung (31.) versetzt. Sollte der Rosaton dabei nicht vollständig verschwinden, so wird er mit Salzsäure

(1 + 20) tropfenweise in der Siedehitze weggenommen. Die Lösung wird nach der Chloridzugabe noch 10 min lang siedend gehalten, um alles Chlor zu zerstören. Darauf wird schnell abgekühlt und mit Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (32.) potentiometrisch titriert. Verbrauch für Probe: P ml.

Zur Titerstellung der Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung werden 20 ml einer 0,05 n Kaliumdichromatlösung damit titriert. Verbrauch an Tritriermittel: T ml.

Berechnung:  $17,33 \frac{P}{T} = \% \text{ Cr}$

Anmerkungen:

Der beschriebene Mehrbefund an Chrom, der durch Gehalte an Mangan  $> 1\%$  auftreten soll (1), konnte nicht bestätigt werden. Manganzusätze bis zu 18 % ergaben keine Störung.

Enthält die Probe Vanadin, so muß der photometrisch ermittelte Wert in Abzug gebracht werden.

$\% \text{ Cr}_{\text{gef.}} - (\% \text{ V} \cdot 0,340) = \% \text{ Cr}_{\text{kor.}}$

f) Photometrische Chrombestimmung für 0,5 – 0,002 % Cr

a) Schnellverfahren

50 ml der Stammlösung I werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben und mit 1 ml Persulfatlösung (13.) sowie 1 ml Silbernitratlösung (14.) versetzt. Nach einer Kochzeit von etwa 5 min ist die Oxydation beendet, und durch Zugabe von etwa 1 ml HCl (1 + 10) wird AgCl gefällt. Es wird noch einige Minuten gekocht, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und das Chlor verkocht ist. (Umschütteln zur Vermeidung von Siedeverzug!). Die Lösung wird dann über Weißbandfilter in einem 100 ml-Meßkolben filtriert und das Filter mit Wasser ausgewaschen. Durch Zusatz von 10 ml Natronlauge (15.) wird abgestumpft und dann bis zum Halsansatz des Kolbens aufgefüllt. Alle Proben der Serie werden zuerst bis zu diesem Stand fertiggemacht. Dann gibt man zu jedem Kolben einzeln 2 ml Diphenylcarbazidlösung (16.), füllt mit Wasser auf und photometriert sofort gegen Wasser.

Berechnung:  $E_1 \cdot 0,184 = \% \text{ Cr (Hg 546)}$

Anmerkungen:

Bei Gehalten Cr  $> 0,3\%$  muß, da dann das Beer'sche Gesetz nicht mehr erfüllt ist, entsprechend weniger Stammlösung I abgenommen und entsprechend weniger Natronlauge zum Abstumpfen zugesetzt werden.

Bei Gehalten Cr  $< 0,01\%$  empfiehlt sich Verfahren  $\beta$ ).

$\beta$ ) Verfahren mit Fällung des Eisens

50 ml Stammlösung I werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben und anfänglich verarbeitet wie bei  $\alpha$ ). Es wird jedoch dann über Weißbandfilter in einem 200 ml-Meßkolben filtriert. Das Filter wird mit Wasser ausgewaschen, das Eisen mit 70 ml Kalilauge (17.) gefällt und nach Abkühlen mit Wasser aufgefüllt. Der

Kolbeninhalt wird in ein trockenes Becherglas filtriert. 25 ml des Filtrats werden in einen 50 ml-Meßkolben gegeben. Diese Lösung wird mit  $H_2SO_4$  1,84 (1 + 4) gegen Phenolphthalein neutralisiert. Dann werden 1,4 ml  $H_2SO_4$  (1 + 4) und 2 ml Diphenylcarbazidlösung (16.) zugesetzt. Die Extinktion wird nach 5 bis 20 Minuten gegen Wasser gemessen.

Berechnung:  $E_1 \cdot 0,078 = \text{mg Cr}/50 \text{ ml}$  (Hg 546).

g) Wolframbestimmung für  
0,05 – 10 % W

0,05 – 2 % W:

25 ml der Stammlösung I werden in einem 100 ml-Becherglas bis zum beginnenden Rauchen eingeengt. Nach dem Abkühlen werden 3 ml Wasser (Meßpipette) und nach neuerlichem Abkühlen 0,5 ml Zinn(II)-chloridlösung W (21.) (Nullpunktpipette) zugesetzt. Die Lösung wird umgeschüttelt, in einen 50 ml-Meßkolben überführt, das Becherglas mit Hydrochinonlösung (22.) ausgespült und der Kolben mit Hydrochinonlösung (22.) aufgefüllt. Parallel zur Probe wird die Vergleichslösung genau so behandelt. Diese wird angesetzt, in dem man 4 ml Eisen(II)-sulfatlösung (20.) mit 4 ml Schwefel-Phosphor-Säure W (19.) bis zum Rauchen einengt. Die beiden Lösungen werden gegeneinander photometriert (Küvettenvorbehandlung siehe B f).

Berechnung:  $E_1 \cdot 2,18 = \% \text{ W}$  (Hg 492)

2 – 10 % W:

Es werden nur a ml (10 bzw. 5 ml) der Stammlösung I abgenommen. Um das Defizit auszugleichen (besonders wichtig ist die Konstanthaltung der Phosphorsäurekonzentration), werden jeweils  $(4,0 - \frac{4a}{25})$  ml von der Eisen(II)-sulfatlösung (20.) und von der Schwefel-Phosphor-Säure W (19.) zugesetzt.

Berechnung:  $E_1 \cdot \frac{54,5}{a} = \% \text{ W}$  (Hg 492)

Anmerkungen:

Größere Mengen Chrom stören in geringem Maße durch die Eigenfärbung. Bei Stählen mit mehr als 10 % Cr muß eine Korrekturkurve ermittelt und die gefundene Extinktion entsprechend korrigiert werden. Z. B. 10 mg Cr entsprechen  $\Delta E_1 = 0,045$ .

Bei Anwesenheit von Titan, das eine störende Farbreaktion erzeugt, ist die Anwendung der vorliegenden Bestimmung nicht möglich.

h) Vanadiumbestimmung für  
0,002 – 2,5 % V

a ml (2 bis 50 ml) der Stammlösung I werden in einen Scheidetrichter gegeben, tropfenweise bis zur schwachen Rosafärbung mit Permanganat-Lösung (33.) und dann mit a ml Salzsäure (24.) versetzt. Sofort anschließend werden 10 ml Hydroxylaminlösung (25.) zugegeben und nach etwa 30 sec Schütteln die Phasen getrennt. Die Chloroformphase wird in einem trockenen Schliffkolben aufgefangen und die Extinktion

gegen Wasser gemessen unter Verwendung von Küvetten mit Stopfen.

Berechnung:  $\frac{E_2 \cdot 2,5}{a} = \% \text{ V}$  (Hg 546)

Anmerkung:

Bei Anwesenheit von Wolfram bildet sich bei längerem Stehen der gelösten Probe ein Wolfram-Phosphor-Vanadin-Säure-Komplex. Sollte die Probe Wolfram enthalten, so muß sofort nach dem Lösen des Stahles durchgearbeitet werden.

i) Kupferbestimmung für  
0,03 – 2,5 % Cu

0,03 – 1 % Cu:

Zweimal je 20 ml der Stammlösung I werden in 50 ml-Meßkolben gegeben, mit 5 ml Ascorbinsäurelösung (27.) versetzt und gründlich geschüttelt. In den einen Kolben gibt man 20 ml Cuproinlösung (28.), in den anderen 20 ml NN-Dimethylformamid. Die Lösungen werden mit Wasser aufgefüllt und nach 5 min unter Verwendung von Hg 546 gegeneinander gemessen.

Berechnung:  $E_1 \cdot 0,945 = \% \text{ Cu}$  (Hg 546)

1 – 2,5 % Cu:

Es werden 10 ml der Stammlösung I abgenommen und weiterverarbeitet, wie vorstehend beschrieben ist.

Berechnung:  $E_2 \cdot 1,29 = \% \text{ Cu}$  (Hg 546)

j) Titanbestimmung für 0,1 – 17 % Ti

Zweimal je 25 ml der Stammlösung I werden in 50 ml-Meßkolben gegeben. Zu dem einen Kolben gibt man 1 ml Perhydrol und füllt mit Wasser auf; der andere Kolben wird nur mit Wasser aufgefüllt. Die beiden Lösungen werden unter Verwendung von Hg 405 gegeneinander gemessen.

Berechnung:  $E_1 \cdot 1,63 = \% \text{ Ti}$ , für 25 ml Abnahme  
(Hg 405)

$E_1 \cdot 16,9 = \% \text{ Ti}$ , für 10 ml Abnahme  
(Hg 405)

Anmerkung:

Wird im V- bzw. Mo-legierten Stahl das Verhältnis  $Ti : V < 10 : 1$  bzw.  $Ti : Mo < 3 : 1$ , so sind folgende Korrekturen anzubringen:

$$E_{4, V} = \frac{\text{mg V}/50 \text{ ml}}{3,05}$$

$$E_{4, Mo} = \frac{\text{mg Mo}/50 \text{ ml}}{12,7}$$

k) Kobaltbestimmung für  
0,005 – 0,5 % Co

In jeweils ein 150 ml-Becherglas werden 10 ml der Stammlösung I sowie 10 ml Eisenlösung (3) gegeben. Dann wird die Schwefelsäure abgeraucht (bis zum Aufhören der dicken weißen Nebel), so daß nur noch die sirupöse Phosphorsäure zurückbleibt. Es wird mit

rund 10 ml Wasser und etwa 0,5 ml  $\text{HNO}_3$  1,40 aufgenommen. Dazu werden 2 ml Zitronensäurelösung (35.), 2,5 ml Borat-Phosphat-Puffer (36.) und 2 ml Natronlauge (15.) gegeben. Durch Tüpfeln gegen Papier wird der pH-Wert der Lösung mit weiterer Natronlauge (15.) auf 8,0 eingestellt. Dann werden unter Umschwenken genau 3 ml Nitroso-R-Salz-Lösung (37.) zugefügt. Es wird 1 min lang aufgekocht und anschließend, ohne abzukühlen, mit 5 ml  $\text{HNO}_3$  1,40 versetzt. Es wird nochmals 1 min gekocht, in

einen 25 ml-Meßkolben übergespült und mit Wasser aufgefüllt. Die beiden Lösungen werden gegeneinander unter Verwendung von Filter Hg 492 gemessen.

$$\text{Berechnung: } E_2 \cdot 0,245 = \% \text{ Co (Hg 492)}$$

Anmerkung:

Bei Cr-Stählen ist folgende Korrektur anzubringen:

$$\Delta E_2 = -0,0012 / 1 \% \text{ Cr}$$

### Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Analyse legierter Stähle beschrieben, bei dem das Probegut in Säure gelöst wird und, von dieser Lösung ausgehend, die Elemente Mn, Ni, Mo, Cr, W, V, Cu, Ti und Co bestimmt werden. Für die photometrischen Untersuchungen wird

jeweils das Eichverfahren beschrieben und in diesem Zusammenhang auf störende Elemente sowie sonstige Einflüsse hingewiesen. Es werden die Arbeitsvorschriften mit den Gehaltsgrenzen angegeben.

### Summary

Methods have been described for the analysis of alloy steels. The sample is dissolved in acid and proceeding from this one solution the elements Mn, Ni, Cr, W, Mo, V, Cu, Ti and Co are determined. The standardisations for the photometric determi-

nations have been laid down. Interfering elements, their corrections, as well as other influences have been pointed out. The specifications of the procedures and the content limits have been cited.

### Résumé

On décrit un procédé d'analyse des aciers alliés comportant une dissolution de l'échantillon dans un acide et le dosage des éléments Mn, Ni, Mo, Cr, W, V, Cu, Ti et Co à partir de cette solution. La méthode d'étalonnage pour les essais photométriques est don-

née, et les éléments gênants ainsi que les autres influences sont indiqués. Les prescriptions opératoires et les limites de teneurs sont également données.

### Literaturverzeichnis

1. Handbuch f. d. Eisenhüttenlab., Bd. 2. „Die Untersuchung der metallischen Stoffe“, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, 1966, 2. Auflage.
2. Sandell, E. B., „Colorimetric Determination of Traces of Metals“, Chemical Analysis Vol. III, Interscience Publishers, New York, London.
3. Willmer, T. K., Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958), S. 161.
4. Bogatzki, G., Z. anal. Chemie 1 (1938), S. 170—181.
5. Kakita, Y. u. H. Goto, Jap. Anal. 10 (1961), S. 904. 1163 rd. Report of the Research Institute for Iron, Steel and other Metals (1965), S. 31—36.
6. Shanahan, G. E. A. and R. H. Jenkins, Analyst 86 (1961), S. 166—171.

DK 669.15'27-198 : 669.054 : 621.745.35  
DEC K 34

## Über das Raffinieren von Ferrowolfram

Von B. Troberg, Vargön, Schweden

*(Chemisches Verhalten der Wolframoxide gegenüber Oxiden der Verunreinigungen im Fe-W; elektrische Ausrüstung und Raffinierofen; Verfahrenstechnik der Raffination; Verbrauchszahlen und Schmelzerggebnisse einer Anzahl raffinierter Fe-W-Blöcke.)*

*(Chemical relation of the oxides of tungsten to oxides of the impurities in Fe-tungsten; electrical equipment and refining furnace; the technical process of refining; figures of consumption and smelting results of a number of refined Fe-tungsten Blocks.)*

*(Comportement chimique des oxydes de tungstène par rapport aux impuretés d'oxydes du Fe-W; équipement électrique et four de raffinage; technique du processus de raffinage; chiffres de consommation et résultats de fusion d'un certain nombre de lingots de Fe-W raffiné.)*

Die erfolgreiche Herstellung von Ferrowolfram ist, wie bekannt, wesentlich abhängig von einer mit der Schmelztechnik wohl vertrauten Belegschaft. Da die Anzahl von erfahrenen Schmelzarbeitern im Werk wohl immer begrenzt ist, so erhält man in der Regel die besten Produktionsresultate beim mäßigen, stetigen Betrieb, wenn gleichzeitig die Möglichkeit besteht, große W-Erzmischungen gleichbleibender Zusammensetzung zu verschmelzen. In Zeiten, in denen die Herstellung forciert werden muß und entsprechend mehr Belegschaft beschäftigt wird, ist das Produktionsergebnis oft nicht so günstig. Das Fe-W-Umschmelzmetall (Putz- und Schlackenmetall) hat hierbei eine Tendenz zuzunehmen, oft sogar in wirtschaftlich empfindlichem Grad.

Obwohl die Schmelztechnik betreffend Fe-W heutzutage zu solcher Vollendung gebracht worden ist, daß das Umarbeiten von Umschmelzmetall im regelmäßigen Betrieb kaum mehr Schwierigkeiten bereitet, so erschien es allerdings in früheren Jahrzehnten als wünschenswert, neben dem „normalen“ Fe-W-Schmelzverfahren eine spezielle Raffinationsmethode zu besitzen, insbesondere in Werken, die nach dem Einstufen-Reduktionsverfahren arbeiteten. Diese ermöglichte etwa angehäuftes, minderwertiges Umschmelzmetall — unter Einsatz von verhältnismäßig wenig erstklassigen W-Erzes — schnell wieder in verkäufliches Fe-W umzuwandeln. Voraussetzung war allerdings, daß eine für diesen Zweck geeignete Ofenausrüstung zur Verfügung stand.

Soweit dem Verfasser bekannt, ist in der Literatur sehr wenig berichtet betreffend Raffination von Fe-W. Eine kurze Erläuterung des ausgearbeiteten Verfahrens mag daher auf Interesse rechnen können.

### Theoretische Erwägungen

Betrachtet man die Bildungswärmen der beim Fe-W-Schmelzen beteiligten Oxide und Carbide, so gewinnt man schon ein — im großen — richtiges Bild betreffend der vorhandenen Raffinationsmöglichkeiten. Die wesentlich in Frage kommenden Bildungswärmen sind nachstehend angeführt: (1), (2).

Verbindung	$\Delta H_{298,0K}$	Kgkal/Mol	Kgkal/G-Atom O.
WO <sub>2</sub>	—	130,5	— 65,25
WO <sub>3</sub>	—	200,0	— 66,7
W <sub>2</sub> C	—	4,775	—
FeO	—	64,25	— 64,25
Fe <sub>3</sub> C	+	5,4	—
MnO	—	92,05	— 92,05
Mn <sub>3</sub> C	—	3,6	—
SiO <sub>2</sub>	—	210,2	— 105,1
SnO	—	67,7	— 67,7
SnO <sub>2</sub>	—	138,8	— 69,4
CO	—	26,4	— 26,4

Die wiedergegebenen Zahlen beziehen sich auf Zimmertemperatur und sind somit nicht ausschlaggebend für den Verlauf der Raffination, die sich angeblich bei etwa 1750 — 1800 °C vollziehen muß, um eine schlackenfreie Legierung zu ermöglichen (1). Während Mangan und Silizium leicht verschlackt werden, so wird, wider Erwarten, auch ein Teil des Eisens vom WO<sub>3</sub> oxydiert. Die Carbide werden mehr oder weniger vollständig zersetzt, da ja die Oxydation des Kohlenstoffs durch Austreten des CO aus dem Reaktionsgleichgewicht gefördert wird.

Gemäß den oben angeführten Bildungswärmen würde auch das Zinn vom WO<sub>3</sub> oxydiert werden, wenn auch nur unvollständig. Die Tatsache, daß man das Zinn beim Raffinieren jedoch weitgehend entfernen kann, muß der Flüchtigkeit der Zinnoxide zugeschrieben werden (3). Daneben geben die im Wolframit vorkommenden Sulfide Anlaß zur Bildung von flüchtigem SnS (4).

### Die elektrische Ausrüstung und der Ofen

Zur Verfügung standen zwei Einphasentransformatoren von je 600 kVA Leistung, die im offenen Dreieck geschaltet wurden. Die Transformatoren hatten folgende Kennzahlen:

Spannung (hochspannungsseitig)	11000 Volt.
Stromstärke (hochspannungsseitig)	54,6 A.
Spannung (niederspannungsseitig)	40 — 100 V.
Stromstärke (niederspannungsseitig)	15000 — 6000 A.
Periodenzahl	50.

Die Niederspannung konnte in Stufen von je 5 Volt geregelt werden.

Die für die Schmelzungen benutzte verkettete Spannung betrug etwa 100 Volt, die Stromstärke 2500 — 3000 A. Die maximale Energieaufnahme war somit um 500 kVA, entsprechend einer Nutzleistung von etwa 450 kW.

Es wurden verwendet Siemens-Plania Kohle-elektroden mit Schraubengewinde,  $\phi = 300$  mm. Um an Elektroden zu sparen, wurde die Oberfläche derselben mit einem 0,75 mm dicken Blechmantel überzogen.

Die Stromzuführung erfolgte vom Transformator aus über Kupferschienen und Kupferkabeln zu zweiseitigen bronzenen Elektrodenhaltern. Die Halter waren mittels Stahlseile und Blöcke isoliert aufgehängt. Die Regulierung des Stromes geschah selbsttätig vermittelt elektrohydraulischer Cuenod-Regulatoren, sie konnte aber auch von Hand betätigt werden.

Um ein Zusammenschlagen der Elektroden bei etwa vorkommenden Stromstößen zu vermeiden, war zwischen denselben ein Schamottezylinder von dreihundert Millimeter  $\phi$  aufgehängt worden (Siehe Abb. 1).

### Der Ofen

Der Ofenmantel ist zylindrisch und besteht aus zwei Teilen. Der Unterteil, der an einem auf Schienen fahrbaren Wagen montiert ist, enthält den Ofenherd. Der obere, ringförmige Teil kann zwecks Aushebung des Fe-W Blocks und Neuzustellung leicht abgehoben werden. Das ganze Ofengerüst ist kippbar bis  $35^\circ$  gegen die Horizontalebene. Diese Anordnung ermöglicht das Ausgießen der Schlacke im Verlaufe und am Ende des Raffinierens.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, bestehen die Wände des Schmelzherdes aus Kohlestampfmasse, der Boden dagegen bis 100 mm tief aus einer Magnesit + Wasserglas-Stampfmasse. Zu beachten ist, daß der Schmelzherd nicht zylindrisch ist, vielmehr hat er im Horizontalschnitt die Form eines gleichseitigen Dreiecks mit reichlich abgerundeten Ecken. Ferner hat der Ofen zwei Chargieröffnungen für Beschicken und eine Auslaßöffnung für die Schlacke.

Vor Inbetriebnahme wird in den frisch zugestellten Ofen eine Koks-schicht eingesetzt und der Ofen unter Zuführung von Strom geheizt, wonach das Koks-bett sorgfältig entfernt wird.

Zur erfolgreichen Ausnützung der Ofenanlage waren stets zwei Öfen auswechselbar in Betrieb.

Die Arbeitsbühne lag 1100 mm über Bodenhöhe. Der erforderliche Möller wurde mittels Kran auf die

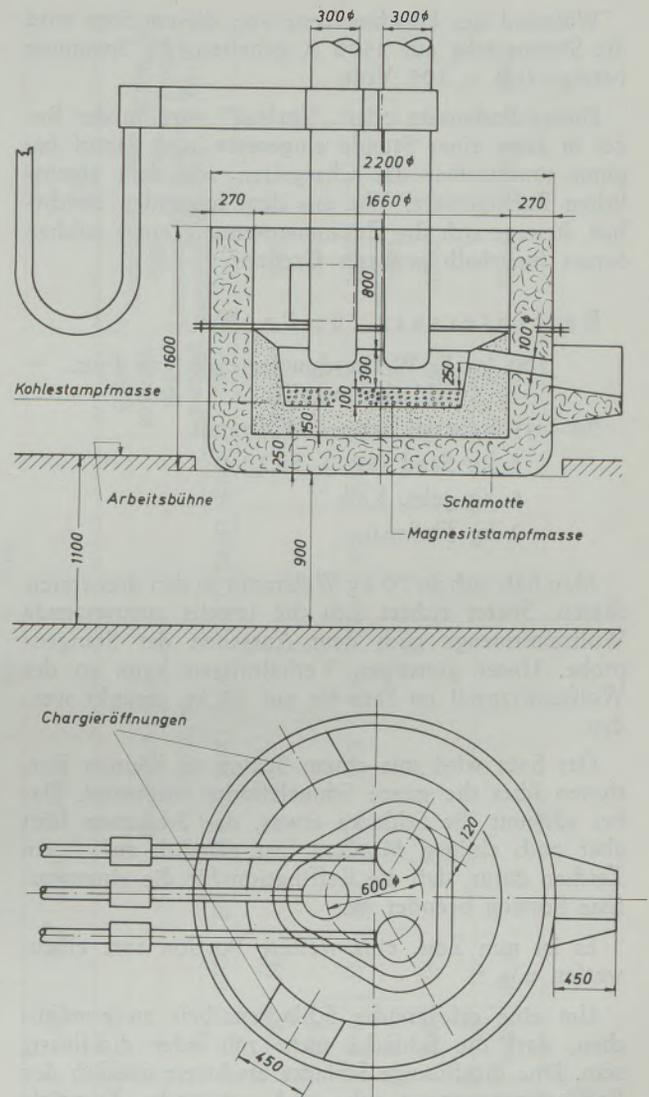


Abb. 1

Dreiphasenofen für Ferrowolfram

Bühne gebracht und von Hand in den Ofen geschau-felt.

### Verfahrenstechnik der Raffination

Auf dem reingemachten und immer noch heißen Ofenboden breitet man zuerst in ebener Schicht 20 kg feingekörnten, gebrannten Kalk und darauf 200 kg Fe-W-Putzmetall, der auf maximal 10 mm Korngröße gebrochen war. Der Strom wird eingeschaltet und unter allmählicher Zugabe von etwa 15 kg gemahlener W-Schlacke von früheren Schmelzungen beruhigt. Wenn der Strom sich beruhigt hat, fügt man allmählich, in kleinen Zugaben, folgenden Satz zu (Tabelle 1, Schmelze 3):

120 kg	erstklassiges Wolframit
20 kg	Sand
15 kg	gebrannten Kalk
5 kg	Flußspat

Während des Einschmelzens von diesem Satz wird die Stromstärke auf 2500 A gehalten, die Spannung beträgt 100 — 105 Volt.

Dieser Bodensatz oder „Vorlage“ wird in der Regel in etwa einer Stunde eingesetzt, und darauf beginnt unmittelbar das Chargieren von dem eigentlichen Raffiniersatz. Wie aus dem folgenden ersichtlich, bewegt sich die Zusammensetzung eines solchen Satzes innerhalb gewisser Grenzen:

#### Raffiniersatz für Fe-W :

- 100 kg Fe-W-Umschmelzmetall ( = Putz- + Schlackenmetall)
- 70 — 45 kg erstklassiges Wolframit
- 5 kg Sand (98 %  $\text{SiO}_2$ )
- 5 kg gebr. Kalk
- 2 kg Flußspat.

Man hält sich zu 70 kg Wolframit in den drei ersten Sätzen. Später richtet sich die jeweils zuzusetzende Wolframitmenge nach dem Aussehen der Stangenprobe. Unter günstigen Verhältnissen kann so der Wolframitanteil im Satz bis auf 40 kg gesenkt werden.

Der Satz wird mit einem Spaten in kleinen Portionen über die ganze Schmelzfläche eingesetzt. Dabei schäumt die Schlacke etwas, das Schäumen hört aber nach einigen Minuten fast gänzlich auf — ein Zeichen dafür, daß die Raffination für die eingeworfene Portion beendet ist.

Es ist nun Zeit, eine weitere Portion Satz einzuwerfen u. s. f.

Um eine erfolgreiche Schlackenarbeit zu ermöglichen, darf die Schlacke nicht zäh oder dickflüssig sein. Eine dickflüssige Schlacke erschwert nämlich den Raffinationsvorgang sehr und verursacht Auswürfe von Schlacke. Die Zusammensetzung derselben kann lediglich durch Zusatz von etwas Sand oder auch Flußspat geregelt werden.

Während des weiteren Schmelzens muß man beachten, daß der Fe-W-Block stets von einer mindestens 5 cm dicken Schlackenschicht bedeckt ist. Andererseits darf die Schlackenschicht auch nicht viel über 10 cm sein, weil es dann immer schwerer wird, den raffinierten Block genügend heiß zu halten. Man befreit daher die Schmelze von überschüssiger Schlacke durch Kippen des Ofens.

Die drei ersten Sätze werden bei einem Energieverbrauch von etwa 400 kWh je Satz chargiert. Das raffinierte Fe-W darf hierbei noch nicht weich werden, sondern nur ein wenig „teigig“. Zur Beurteilung des Blockes tastet man denselben öfters mit einer Eisenstange ab.

Bei sachgemäßer Schmelzföhrung ist die Blockoberfläche während der drei ersten Sätze immer noch rauh, mit nur stellenweise zähen Partien. Eine regelrechte Stangenprobe soll somit vor Ende des dritten Satzes nicht zu erhalten sein. Andernfalls wird der noch dünne Block leicht zu heiß gefahren.

Erst nach Beenden des dritten Satzes wird der Block so heiß gefahren, daß man eine annähernd homogene Stangenprobe erhält. Zu dem Zweck kann es manchmal notwendig sein, die Stromstärke kurzzeitig auf 3000 A zu erhöhen. Beim Tasten des Blocks darf man keine rauhen Stellen mehr spüren. Vielmehr muß die Stange, beim Hin- und Herführen, ohne Mühe über die Blockoberfläche gleiten. Findet man aber, daß irgend ein Fleck des Blockes besonders schwer weich wird, so soll man aus diesem Grund das Erhitzen nicht zu weit treiben, sondern fährt mit einem neuen Satz fort. Im weiteren Verlauf des Schmelzens erweicht nun in der Regel dieser rauhe Fleck.

Die nach Abschluß des dritten Satzes gezogenen Stangenproben sind besonders wichtig, da ihr Aussehen die weitere Schmelzföhrung entscheidend beeinflusst. Grundsätzlich kommen folgende zwei Fälle vor:

1) Wenn die Proben nicht homogen sind, sondern durchsetzt von glänzenden, von hohem C-Gehalt zeugenden Flecken, so chargiert man als nächsten Satz einen Erzsatz, ohne Zugabe von Umschmelzmetall. Schlackenzugabe wie gewöhnlich. Beim Beenden dieses Satzes reduziert man einen Teil des überschüssigen Wolframoxids durch Zugabe von 8 — 10 kg 90-prozentigen Ferrosiliziums. Die durch Ferrosilizium veranlaßte mäßige Überhitzung des Blocks bewirkt gleichzeitig eine bedeutsame Homogenisierung desselben. Bei Gefahr allzu hohen Sn-Gehaltes im Block muß man allerdings in Bezug auf den Fe-Si-Zusatz vorsichtig sein.

2) Falls die Proben dagegen matt und gut durchgeschmolzen sind, so kann man den Erzanteil in den nachfolgenden Sätzen allmählich senken. Ein im späteren Verlauf des Schmelzens etwa vorkommende, starke Ansteigen des C-Gehalts kann man vorbeugen, entweder durch Erhöhung des Erzanteils im Satz, oder auch durch einen höheren Anteil von Putzmetall im Umschmelzmetall. Zur letzteren Maßnahme greift man aber nur im Notfall.

Jeder Satz erfordert nunmehr 350 — 500 kWh. Man darf aber keinen im voraus bestimmten Energieverbrauch je Satz festlegen, vielmehr wird die Schmelzföhrung wesentlich von Aussehen und Länge der Stangenproben bestimmt. Dies erfordert große Erfahrung vom Schmelzarbeiter.

Wenn der Block dicker wird, ist es nicht ratsam, denselben bis zum Ofenboden weich zu halten. Den besten Block erhält man, wenn es gelingt, denselben fortwährend bis zu einer Tiefe von 5 — 7 cm teigig zu halten.

Manchmal kommt es vor, daß der Block zu heiß wird, was man zuerst daran erkennt, daß die Stangenprobe sehr dünn wird. Am besten ist es in diesem Falle den Strom einige Minuten zu unterbrechen. Es ist aber nicht ratsam so lange still zu stehen, bis der Block hierbei gänzlich fest wird. Durch wiederholtes Tasten des Blocks während des Stillstandes beurteilt man, wann es wieder Zeit ist das Schmelzen fortzusetzen.

Tabelle 1  
Verbrauchszahlen und Ergebnisse von Fe-W-Raffinationsschmelzen

Schm.-Nr.	Schmelzzeit h	Anzahl der Sätze	Verbrauch an Rohstoffen, kg							Bemerkungen	
			W-Erz	FeW-Umschmelzmetall		Fe-W-Schlacke	Gebr. Kalk	Sand	Flußspat		KWh-Verbrauch
				Putzmetall	Putz- + Schlackenmetall						
1.	16.21	1 + 17	1015	300	1600	15	114	99	41	6480	<sup>1)</sup> Vorlage <sup>2)</sup> Analyse der W-Träger, % Wolframit Fe-W-Schlacke Putzmetall Putz- + Schlackenmetall WO <sub>3</sub> = 70,7 ~ 15,0 W = 69,1 = 66,4 FeO = 9,2 C = 1,3 = 1,9 MnO = 12,9 Mn = 2,1 = 3,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 6,0 Sn = 0,10 = 0,21 SiO <sub>2</sub> = 1,9 Sn = 0,20 As = 0,05
2.	15.50	1 + 16	1005	200	1600	15	135	110	39	6480	
3.	21.50	1 + 20	1045	200	2000	15	150	135	48	8490	
4.	19.52	1 + 14	1080	200	1800	15	140	125	44	7690	
5.	22.55	1 + 17	1025	200	1700	15	118	117	42	8150	
	Summe:		5170	1100	8700	75	657	586	214	37290	

Schm.-Nr.	Erhalten, kg															Rein-gewicht: Roh-gewicht %	Abnahme des Umschmelz-metalls, kg	W-Aus-beute %	KWh je Tonne Fe-W	
	Ferrowolfram					Fe-W-Schlacke					kg	Analyse, %								
	Roh-gewicht	Rein-Fe-W	Putz-metall	Analyse des Rein-FeW, %			WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO					SnO <sub>2</sub>
			W	C	Mn	Sn														
1.	2145	1442	703	78,3	0,66	0,25	0,09	731	14,6								68,3	920		
2.	2236	1609	627		0,82		0,09	696									72,0	930		
3.	2571	1884	687	78,0	0,45	0,34	0,10	944	11,0	20,7	6,1	24,3	8,1	21,3	5,5	0,12	73,3	1230		
4.	2438	1671	767																0,56	0,10
5.	2274	1612	662	78,0	0,49	0,40	0,10	800	15,6								70,9	1000		
Summe u. Durch-schnitt	11664	8218	3446	78,1	0,59	0,34	0,096	3978	12,6								70,5	5070	96,3	4540

In dem beschriebenen Ofen kann man, Vorlage ungeachtet, bequem bis 18 Sätze raffinieren. Angestellte Versuche, die Raffination noch weiter zu führen, erwiesen sich wegen des unproportional hohen kWh-Verbrauchs der letzten Sätze nicht erfolgreich.

Beim Abschluß des letzten Satzes nimmt man noch Tastproben von drei verschiedenen Stellen des Blocks. Diese vereinigt man zu einer Probe, und erhält so, nach Analyse, schnell Bescheid betreffend die Qualität des erschmolzenen Blocks.

Nach Abschaltung des Stromes läßt man den Ofen einige Minuten stehen (bis der Block fest geworden ist) und gießt dann die immer noch flüssige Schlacke ab.

Die Tabelle 1 gibt Verbrauchszahlen und Ergebnisse der fünf letzten Raffinationsschmelzen wieder, wenn die Schmelzmethodik eingearbeitet war.

Der Energieaufwand für die Raffination von 1 t Fe-W mit 78 % W betrug, wie aus Tabelle 1 ersicht-

lich, im Mittel von den fünf Schmelzen 4540 kWh, bei einer W-Ausbeute von 96,3 %. Dabei ist zu beachten, daß keine Staabanlage für die Raffination verfügbar war. Der Zinngehalt, der in den beschriebenen Schmelzen auf mehr als die Hälfte zurückging, konnte bei anderen Schmelzen, in denen das Umschmelzmetall sehr verunreinigt war, durch geeignete Schlackenführung sogar bis 20 % vom entsprechenden Gehalt im Ausgangsmetall zurückgedrängt werden.

Das oben beschriebene Raffinationsverfahren wurde in dem von Oy. Vuoksenniska A. B. in Imatra, Finnland, errichteten Schmelzwerk schon vor dem 2. Weltkrieg ausgearbeitet, in erster Linie um die am Anfang der Fe-W-Kampagne erhaltenen, beträchtlichen Mengen von minderwertigem Fe-W schnell wieder in Handelsqualität umzuwandeln. Als Folge des Krieges wurde das genannte Werk, das seinerzeit u. a. ein sehr bedeutender Fe-W-Produzent war, einige Jahre nach Kriegsende stillgelegt.

### Zusammenfassung

Ausgehend von theoretischen Erwägungen wird ein Verfahren für Raffinieren von Fe-W-Umschmelzmetall im elektrischen Dreiphasenofen beschrieben. Die Verfahrenstechnik wird eingehend besprochen. Die Schmelzergebnisse, die in einer Tabelle zusam-

mengestellt sind, geben u. a. Angaben über Schmelzleistung, Energieverbrauch und W-Ausbeute wieder. Analysen der eingesetzten W-Träger, bzw. der erhaltenen Fe-W-Legierung zeigen den erreichten Grad der Reinigung.

### Summary

Starting from theoretical considerations a process of refining ferrotungsten remelts in an electrical three-phase furnace is described. The practical process of refining is explained in detail. The results are reproduced in a table, which procures figures

concerning e. g. smelting capacity, consumption of energy and recovery of tungsten. The analyses of the charged Tu-alloys and the Fe-Tu received make it possible to determine the degree of purity attained.

### Résumé

En partant de considérations théoriques, on décrit un procédé de refusion de ferrotungstène dans un four électrique triphasé. On donne les détails de l'opération de raffinage. Les résultats, récapitulés sur un tableau, fournissent des données sur le rendement

du four, la consommation d'énergie et la récupération de tungstène. Des analyses effectuées sur les matières contenant du tungstène introduites dans le four ou sur l'alliage de Fe-W obtenu, indiquent le degré de pureté atteint.

### Literaturverzeichnis

1. Eljutin, W. P., J. A. Pawlow u. B. E. Lewin, Ferrolegerungen, V. E. B. Verlag, Technik, Berlin, 1953.
2. Marincek, B., Stoff- und Wärmeumsatz metallurgischer Vorgänge, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1953.
3. Vogel, L. F., Tungsten, Its Uses and Manufacture, Metallurgia, März 1937, S. 149—150.
4. B. I. O. S. Final Report Nr. 798, S. 42.

DK 620.184 : 620.186 : 620.192.45/.47 : 539.219.1 : 669.18 : 621.745.55  
 DEC E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>/K  $\times$

## Die Bestimmung von Zusammensetzung und Herkunft oxidischer Stahleinschlüsse, I

Von G. K ö n i g, Duisburg und Th. E r n s t, Erlangen

*(Einleitung; Anleitung zur Ermittlung der Einschlußherkunft mit mineralogischen und chemischen Methoden; Untersuchungsgang; Voruntersuchung der Einschlüsse am Werkstück [an nichtisolierten Einschlüssen]; Isolierung der Einschlüsse; mineralogische und chemische Bestimmung isolierter Einschlüsse; die Ableitung der Herkunft und Entstehungsbedingungen aus den Ergebnissen der mineralogischen und chemischen Analyse; praktische Beispiele zur Durchführung von Einschlußherkunftbestimmungen; die Einschlußuntersuchungsmethoden; Untersuchungs- und Isolierungsmethoden von Einschlüssen; Untersuchungen im Anschliff; Auflichtmikroskopie; Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse im Anschliff mit physikalischen Methoden; Einschlußisolierungsverfahren; die Untersuchung isolierter Einschlüsse; die Polarisationsmikroskopie der kristallinen Phasen; die in Einschlüssen möglichen Phasen, ihre Umwandlungen und Mischkristalle; die Mikroskopie glasiger Einschlüsse.)*

*(Introduction; Instructions for the use of mineralogical and chemical methods of determining the origin of inclusions; process of examination; preliminary examination of inclusions in the workpiece [for non-insulated inclusions]; insulation of inclusions; mineralogical and chemical determination of insulated inclusions; deduction of the origin and conditions of formation from the results of the mineralogical and chemical analyses; examples demonstrating the determination of the origin of inclusions; methods of examining the inclusions; methods of examining and insulating the inclusions; examination of polished sections; direct light microscopy; determination of the chemical composition of inclusions in polished sections by means of physical methods; methods of insulating the inclusions; examination of insulated inclusions; polarization microscopy of crystalline phases; possible phases in inclusions, their transformation, and solid solutions; microscopy of vitreous inclusions.)*

*(Introduction; plan des essais; étude préliminaire des inclusions sur la pièce [inclusions non isolées]; isolement des inclusions; étude minéralogique et chimique des inclusions isolées; détermination de l'origine et des conditions de formation d'après les résultats de l'analyse minéralogique et chimique; exemples pratiques pour l'exécution des déterminations des origines des inclusions; méthodes d'étude des inclusions; étude et isolement des inclusions; études sur coupe polie; microscopie en lumière incidente; détermination de la composition chimique des inclusions sur coupe polie au moyen de méthodes physiques; procédé d'isolement des inclusions; étude des inclusions isolées; examen des phases cristallines au microscope polarisant; phases pouvant exister dans les inclusions, leurs transformations et cristaux mixtes; microscopie des inclusions vitreuses.)*

### Einleitung

Die oxidischen Stahleinschlüsse sind die Ursache für viele Stahlfehler, Qualitätsminderungen und bedingen einen wesentlichen Teil des Ausschusses. Es ist daher von großem Interesse, die Herkunft und unter Umständen die Entstehungsbedingungen der Einschlüsse aus ihren Eigenschaften, so wie sie im Stahl vorliegen, nachträglich ablesen zu können. Diese Aufgabe läßt sich in vielen Fällen nicht lösen, besonders, da systematische Zusammenhänge zwischen Einschlußnatur und -herkunft nicht bekannt sind. In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, diese Zusammenhänge aufzudecken und möglichst systematisch darzustellen.

Mit den vorwiegend üblichen Methoden lassen sich Ursprungsort und Entstehungsbedingungen meist nicht eindeutig festlegen, da die Einschlüsse selbst nicht genau genug charakterisiert werden können. Anschliffuntersuchungen gestatten i. a. nur grob zwischen Einschlußgruppen wie Silikaten und Oxidulen zu unterscheiden. Die chemische Pauschalanalyse würde z. B. bei einer Mischung von Korund und Quarz die Zusammensetzung von Schamotte ergeben. Einen wesentlichen methodischen Fortschritt bringt hier die mineralogische Untersuchung isolierter Einschlüsse mit Polarisationsmikroskopie und Röntgenanalyse, insbesondere aber die Kombination dieser

Verfahren, gegebenenfalls in Verein mit chemischer Pauschalanalyse und der Auflichtuntersuchung sowie der Mikroelektronensonde.

Mit Hilfe von Durchlichtmikroskopie und Röntgenanalyse können an Bruchteilen eines Milligramms die in einem Einschlußisolat vorliegenden Phasen bestimmt werden. Die Durchlichtmikroskopie gestattet darüber hinaus noch wichtige Aussagen über die Phasenkombination, da z. B. ein gut ausgebildeter Korund innerhalb eines Glases etwas ganz anderes bedeuten kann als ein frei liegender, abgerundeter Korundkristall neben dem gleichen Glas. Pauschalanalyse und Röntgenbestimmung würden jedoch zwischen diesen beiden Fällen nicht trennen können. Auf Grund einer so weitgehenden Unterscheidung lassen sich dann durch Vergleich mit den Ausgangsstoffen Rückschlüsse auf die Herkunft und sogar auf Reaktionen innerhalb der Stahlschmelze ziehen. So ist es z. B. nicht nur möglich, einen Einschluß als aus dem Gespann herrührend zu erkennen, sondern i. a. auch noch zwischen abgeplatzttem und chemisch erodiertem feuerfestem Material zu unterscheiden. Aus den Desoxydationsprodukten kann u. U. die Reihenfolge der Desoxydationsmittelzugabe oder z. B. die Entstehung in der Pfanne oder im Gießstrahl abgelesen werden.

Die für solche Untersuchungen notwendigen Unterlagen wurden möglichst übersichtlich in Tabellenform dargestellt und außerdem versucht, einen sche-

matischen Zusammenhang zwischen optischen Daten sowie der Phasenanalyse und der Herkunft der Einschlüsse aufzustellen. Die hier vorliegende Arbeit ist daher in erster Linie als ein Nachschlagewerk gedacht. Es versteht sich aber von selbst, daß nicht alle in einem beliebigen Hüttenwerk möglichen betrieblichen und metallurgischen Einflüsse und Vorgänge erfaßt werden können. So beziehen sich die Aussagen z. B. nur auf Mn und/oder Si und/oder Al-desoxydierte Stähle. Es soll dem Leser das Grundgerüst für eigene Untersuchungen gegeben werden. Insbesondere dürfen die erwähnten schematischen Zusammenhänge nicht kritiklos angewendet werden, sondern müssen entsprechend den am gegebenen Ort durchgeführten allgemeinen Überlegungen den abweichenden Verhältnissen angepaßt werden. Bei den noch nicht vollständig als gelöst anzusehenden Problemen (z. B. manchen Desoxydationsvorgängen) werden die unterschiedlichen Auffassungen erörtert und Schrifttumshinweise gegeben.

Der besondere Vorteil der in dieser Arbeit geschilderten Verfahren liegt in der nachträglichen Untersuchung und Bewertung zu Tage getretener Fehler oder von freigelegten Einschlüssen. Für die Verfolgung bestimmter Einschlüsse während einer Schmelze und die Festlegung der Verteilung über den Fertigstahl sind dagegen die (radioaktiven) Markierungsmethoden vorzuziehen. Mit diesen Methoden sind jedoch quantitative Aussagen über die Anteile bestimmter Stoffe in den Einschlüssen nur in Ausnahmefällen möglich. Die Untersuchungen sind außerdem auf einzelne Versuchsschmelzen beschränkt und können nicht nachträglich an fehlerhaften Chargen vorgenommen werden. Beide Arbeitsweisen ergänzen sich jedoch häufig in idealer Weise.

### Teil I

#### Anleitung zur Ermittlung der Einschlußherkunft mit mineralogischen und chemischen Methoden

##### 1. Untersuchungsgang

Der im folgenden beschriebene Untersuchungsgang bezieht sich auf Mn-(Si-Al)-desoxydierte, unlegierte oder nur schwach legierte Stähle, die in Ober- oder Unterguß nach der in Tabelle 14\* angegebenen Weise vergossen wurden. Mit Hilfe der folgenden Vorschriften kann die Einschlußherkunft sicherlich in den meisten Fällen bestimmt werden. Die Mannigfaltigkeit der im Stahlwerk herrschenden Einflüsse läßt sich aber nicht vollständig in ein Schema zwängen, so daß der Leser gegebenenfalls seine besonderen Verhältnisse berücksichtigen muß. Aus diesem Grunde sind die theoretischen und sachlichen Grundlagen — der Übersicht halber getrennt — in Teil II niedergelegt, zu denen zahlreiche Hinweise führen.

Die mit der Isolierung zusammenhängenden Aussagen beziehen sich stets auf das Oberflächenisolierungsverfahren (Kapitel 3.2.) und die Methode von Klinger und Koch (Kapitel 3.2.), andernfalls ein Hinweis erfolgt. Andere Verfahren (Kapitel 3.2.) können ohne weiteres unter Berücksichtigung ihrer Besonderheiten verwendet werden.

Die Herkunft oder Ursache der karbidischen, phosphidischen, sulfidischen und nitridischen Einschlüsse ist im allgemeinen bekannt und bedarf außer in Sonderfällen keiner weiteren Untersuchung. Sie sollen daher auch hier im allgemeinen nicht berücksichtigt werden. Die oxidischen Einschlüsse dagegen können aus den verschiedensten Quellen stammen, so daß hier eine Unterscheidung notwendig ist.

Der Weg zur Bestimmung der Einschlußherkunft umfaßt im allgemeinen folgende Schritte (vergleiche Abb. 1):

- 1.1. Voruntersuchung am Werkstück (an nichtisolierten Einschlüssen).
- 1.2. Isolierung der Einschlüsse.
- 1.3. Mineralogische und chemische Untersuchung der isolierten Einschlüsse.
- 1.4. Die Ableitung der Herkunft und der Entstehungsbedingungen aus den Ergebnissen der mineralogischen und chemischen Analyse.

##### 1.1. Voruntersuchung der Einschlüsse im Werkstück (an nichtisolierten Einschlüssen)

Die Voruntersuchung dient

- a) zum Auffinden charakteristischer Kennzeichen bestimmter Einschlußarten, an denen diese in einem Gesamtisolat wiedererkannt werden können und
- b) zur Feststellung der für die Wahl des Isolierungsverfahrens wichtigen Einschlußigenschaften.

##### a) Charakteristische Kennzeichen:

Zuweilen interessiert nur die Herkunft ganz bestimmter Einschlußarten eines Werkstücks (in einem Kugellagerstahl stören nur Einschlüsse über einer bestimmten Größe; unverformbare Oxide führen zu Rissen, ebenfalls vorhandene verformbare nicht usw.). Diese Einschlußarten müssen (Kapitel 3.1.1.) durch mikroskopische Untersuchung im Anschliff durch Brechzahlbestimmung im Schliff oder mit Hilfe von physikalischen Analysenmethoden (Kapitel 3.1.2.) soweit charakterisiert werden, daß sie an diesen Kennzeichen im Gesamtisolat von den anderen Einschlüssen unterschieden werden können. Die Art dieses Kennzeichens richtet sich ganz nach dem betreffenden Einschluß und nach den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden. Z. B. zeigt ein Kugellagerstahl — neben verschiedenen anderen — stark verformte Einschlüsse mit harten, unverformten Kugeln darin ähnlich (Abb. 33). Durch Ätzen im Anschliff (siehe Kapitel 3.1.1.) werden die gut verformbaren Teile als Silikate mit Sulfidschwänzen erkannt. Die Brechzahl dieser Silikate wird im Auflicht (Kapitel 3.1.1.) zu  $\sim 1,50$  bestimmt.

An diesen Merkmalen wurde diese Einschlußart im Isolat wiedererkannt und als Mn-Silikat mit eingeschlossenen, harten Korundkörnern bestimmt.

##### b) Wahl des Isolierungsverfahrens

Manche Gefügebestandteile werden bei bestimmten Isolierungsverfahren zerstört (Kapitel 3.2.). Liegt der Verdacht auf hoch CaO-haltige Einschlüsse vor, die

\*) Abb. 8 bis 54 und Tab. 7 bis 14 in Teil II.

sich bei einer Elektrolyse lösen könnten, so muß im Werkstück vor der Isolierung mit Hilfe von Ätzmethoden (Kapitel 3.1.1.) oder physikalischen Analysenmethoden (Kapitel 3.1.2.) auf CaO geprüft werden. Bei unberuhigten Stählen muß darauf geachtet werden, ob es sich bei den zu untersuchenden Einschlüssen um (Mn, Fe)O handelt, das bei der Isolierung nach Klinger-Koch gelöst wird.

Ist einmal die Natur und Herkunft bestimmter Einschlüsse am Isolat festgestellt worden, so können unter Umständen dieselben Gefügebestandteile bei Reihenuntersuchungen auch am Anschliff bestimmt werden und damit die oftmals aufwendigen Isolierungen unterbleiben. Voraussetzung ist allerdings, daß eine sichere Zuordnung zwischen dem fraglichen Einschluß im Isolat und im Anschliff auf Grund irgendwelcher eindeutiger Kennzeichen möglich ist.

### 1.2. Isolierung der Einschlüsse

Die Wahl der Isolierungsverfahren richtet sich nach der Art

- a) des Fehlers,
- b) der Einschlüsse,
- c) des Stahles.

#### a) Art des Fehlers

Oberflächenbeläge („Blitze“, „Schamotteflecke“, Blasenbeläge, Einschlüsse auf Bruchflächen usw.) werden nach dem Oberflächenisolierungsverfahren (Kapitel 3.2.) gewonnen, falls sie nicht mechanisch zu entfernen sind.

Makroskopische Einschlüsse im Inneren des Stahles können durch Blaubruchproben sichtbar gemacht und mit Hilfe von Mikromanipulatoren (Kapitel 3.2.) isoliert werden (1). Feinverteilte, mikroskopisch kleine Einschlußpartikel müssen nach einem Gesamtisolierungsverfahren (Kapitel 3.2.) aus dem Stahl herausgelöst werden. Durch zweckmäßige Gestaltung der Probenform, durch Abdecken einschlußfreier Teile mit Lack u. ä. können dabei Gefügebestandteile besonderer Zonen (z. B. in der Nähe von Fehlstellen) erfaßt werden.

#### b) Art der Einschlüsse

Die meisten oxidischen Einschlüsse lassen sich mit Hilfe der Oberflächenisolierung oder Verfahren nach Klinger-Koch gewinnen (Kapitel 3.2.). Hoch CaO-haltige Einschlüsse können bei diesen Verfahren jedoch gelöst werden, bei dem Klinger-Koch-Verfahren auch (Mn, Fe)O. Diese Einschlüsse müssen auf anderem Wege gewonnen werden (Kapitel 3.2.). Über die nicht selten auftretenden Isolierungsfehler vergleiche Kapitel 3.2.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, neben den chlorierten Isolaten stets auch die unchlorierten Elektrolyserückstände zum Vergleich einer mikroskopischen Prüfung zu unterziehen, um festzustellen, ob evtl. bei der Chlorierung gewisse Einschlußarten zerstört wurden.

### c) Art des Stahles

Über die für jeden Stahl günstige Isolierungsart und -bedingungen vergleiche im Einzelnen Kapitel 3.2.

### 1.3. Mineralogische und chemische Bestimmung isolierter Einschlüsse

Bei der Durchführung der im folgenden beschriebenen Einschlußbestimmung wird die Grundkenntnis der polarisationsmikroskopischen, röntgenographischen und mikroanalytischen Untersuchungsmethoden vorausgesetzt. Über spezielle, die Einschlußbestimmungen betreffende Anmerkungen vergleiche Kapitel 3.3.

Zur genauen Bestimmung der Phasen eines Isolates ist in erster Linie die

1. Polarisationsmikroskopie zu empfehlen.

Außerdem können

2. röntgenographische Untersuchungen und
3. die chemische Analyse

zur Unterstützung herangezogen werden, die sich aber je nach den Umständen erübrigen.

#### 1. Polarisationsmikroskopische Bestimmung

##### Vorbemerkungen:

Bei der Bestimmung oxidischer Einschlüsse im Polarisationsmikroskop kommt es in erster Linie auf die Brechzahl an, da bei glasigen und in gewissem Maße auch bei kristallinen Einschlüssen ein Zusammenhang zwischen Brechzahl und chemischer Zusammensetzung besteht (Kapitel 3.3.). Daher ist die Bestimmungstafel in erster Linie nach diesem Wert geordnet. Zur genaueren Festlegung dienen noch Farbe, Doppelbrechung, Auslöschungsschiefe und morphologische Kennzeichen. Auf die anderen in der Polarisationsmikroskopie üblichen Bestimmungsstücke kann hier verzichtet werden, da sie wegen der schlechten Ausbildung der Kristalle sowieso meist nicht ermittelt werden können (Kapitel 3.3.1.).

Neben der normalen polarisationsmikroskopischen Untersuchungstechnik ist besonders bei isotropen Stoffen die optische Anfärbung der Phasen durch Verwendung der Phasenkontrast- oder Grenzdunkelfeldmethode (Kapitel 3.3.1.) zu empfehlen. Mit den letztgenannten Verfahren lassen sich sicherere Schätzungen über die Anteile der verschiedenen Phasen gewinnen, da auch die in der Nähe der Einbettungsflüssigkeit brechenden Objekte deutlich zu erkennen sind.

Bei der Bestimmung von kristallinen Phasen sei darauf hingewiesen, daß durch Mischkristallbildungen Schwankungen der optischen Daten, insbesondere Brechzahlen auftreten können (siehe Kapitel 3.3.1.1.), (Tabelle 1). Noch stärker ist diese Erscheinung bei Gläsern zu beobachten. Bei der Auszählung eines Isolates unter dem Mikroskop empfiehlt es sich manchmal, die Gläser in bestimmte

Brechzahlbereiche einzuteilen, so daß es z. B. zu folgender Verteilung kommt:

n :	1,50-1,52	1,52-1,54	1,54-1,56	1,56-1,58
%	< 1	5	40	10
n :	1,58-1,60	1,60-1,62	1,62-1,64	1,64-1,66
%	10	30	5	< 1

In diesem Falle ist ersichtlich, daß es sich um zwei verschiedene, aber etwas schwankend zusammengesetzte Gläser handelt, deren Brechzahlen sich im wesentlichen von 1,54-1,56 und 1,60-1,62 bewegen.

Besonderes Augenmerk ist auf eine mögliche Phasenassoziation zu richten, da es nicht nur auf die Natur der Phasen, sondern auch auf die Art ihrer Vergesellschaftung ankommt. So ist es z. B. von wesentlicher Bedeutung, ob Korunde als Kristallisationsprodukte eines Glases in diesem Glas eingebettet sind oder als freie abgerundete Körner vorliegen (Kapitel 5.2.1.2. und 5.2.2.3.). Freie, unverglaste Quarzstücke deuten (bei bestimmten betrieblichen Voraussetzungen) auf Sand; Quarz, eingebettet in Schamotteglas auf Schamotte hin usw.

Auch die Verformbarkeit der Einschlüsse kann zu Hinweisen führen. Verformungserscheinungen zeigen meist Gläser, die bei Walztemperaturen plastisch waren. Kristalle bleiben unverformt oder zerbrechen. Lagen in Gläsern größere harte Kristalle schon vor der Verformung vor, so erscheinen die in Abb. 33 und 35 erkennbaren kristallinen Kerne mit verformten Glasschwänzen. Es kann aber auch zum Zerbrechen der Kristalle kommen. Erst nach der Verformung gebildeter Kristalle zeigen ein ungestörtes Wachstum in dem schon verformten Glas (Abb. 41).

Die Unterscheidung zwischen isotropen Kristallen und Gläsern kann bei fehlender Eigengestaltlichkeit der Minerale schwierig werden. Allerdings treten kubische Kristalle nur bei Brechzahlen  $n > 1,70$  auf (vergleiche Tabelle 1). Ausnahmen bilden der Flußspat ( $n = 1,43$ ) und der selten auftretende  $\alpha$ -Cristobalit ( $n = 1,48$ ). In hohen Brechzahlbereichen neigen die Gläser aber bereits stark zur Kristallisation (Kapitel 3.3.2.). Unter Umständen erst nach Tempern zeigen sie Kristallisationsprodukte, die sie von reinen kubischen Kristallen unterscheiden.

#### Untersuchungsanleitung für die mikroskopische Bestimmung von Pulver-Streupreparaten

In einem ersten Überblick werden im Polarisationsmikroskop die durchsichtigen Phasen nach

- völlig kristallinen,
- teilkristallinen und
- glasigen

unterschieden und außerdem die ungefähre Brechzahl der Phasen ermittelt oder abgeschätzt. Auf diese Weise und auf Grund der Morphologie läßt sich meist schon die Zahl der verschiedenen Bestandteile feststellen. Undurchsichtige Phasen werden röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).

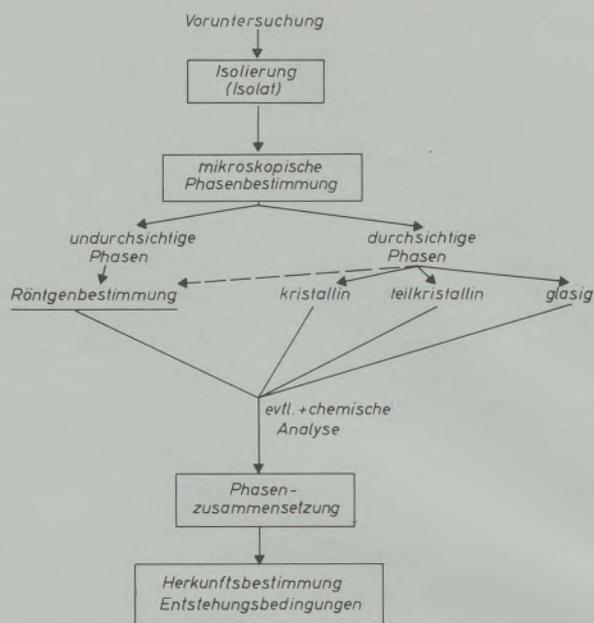


Abb. 1

Schematischer Untersuchungsengang einer Einschlüßherkunftsbestimmung

#### a) Völlig kristalline Phasen:

Von jeder kristallinen Einschlüßart werden die optischen Daten (Brechzahl, Höhe der Doppelbrechung, Farbe, Auslöschungsschiefe, morphologische Daten (vergleiche Kapitel 3.3.1.)) ermittelt. An Hand der Tabelle 1 und mit den hier und in Kapitel 3.3.1.1. gegebenen Richtlinien kann dann die Natur der Kristalle so weit, wie es hier notwendig ist, festgestellt werden. In manchen Fällen kann die (Mikro-)Schmelzpunktbestimmung zur Unterscheidung einzelner Phasen herangezogen werden (siehe Kapitel 3.3.).

Nach Tabelle 1 lassen sich hinsichtlich der Brechzahl der Kristalle gewisse Gruppen erkennen. Zur Bestimmung der Phasen wird daher zuerst zweckmäßig in Flüssigkeiten der Brechzahl 1,58, 1,73 und 1,82 eingebettet.

$n < 1,58$ : Hier liegen nur  $\text{SiO}_2$ -haltige und  $\text{CaO}$ -freie Phasen vor (mit Ausnahme des  $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$  und der Karbonate).

In dem Bereich von 1,58 – 1,73 finden sich nur  $\text{Ca}$ - oder  $\text{Mg}$ -haltige Phasen mit Ausnahme von  $\text{Mn}$ -Anorthit,  $\beta$ -Korund,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mullit ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) und Spinell. Von diesen kann Mullit auf Grund seiner Morphologie und Spinell wegen seiner Isotropie bestimmt werden. Die anderen lassen sich aus der Zusammensetzung der begleitenden Gläser, der Stahlart oder anderer Faktoren erkennen oder ausschließen. Bei Kristallisationsprodukten in diesem Brechzahlbereich liegen also stets, von den genannten Ausnahmen abgesehen,  $\text{Ca}$ - oder  $\text{Mg}$ -haltige Einschlüsse vor.

Im Brechzahlbereich 1,73 – 1,82 kommen mit Ausnahme einiger Pyroxene nur  $\text{CaO}$ -freie Kristallarten vor, bei Werten  $n > 1,82$  handelt es sich

Tabelle 1  
Optische Eigenschaften der in Einschlüssen möglichen Phasen

Lfd. Nr.	n	Schwankungsbereich von n		Mineralname	Oxidformel	Strukturformel	opt. Syst.	Δn	n			opt. Vorz.	opt. Orient.	2V	Morphologie	Farbe
		durch Δn	durch Mischkristalle						α	β	γ					
1	1,43			Fluorit, Flußspat	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	0	—		1,434						frbl.
2	1,44			(β, γ)-Tridymit	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	II	0,002—0,009	1,464—1,478	?	1,473—1,480	+		≥ 35	Leisten, Pfeile	frbl.
3	1,48			β-Cristobalit	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	I	0,002—0,003	1,484—1,485		1,487	—			körnig	frbl.
4	1,49			α-Cristobalit	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	0			1,484					körnig	frbl.
5	1,52			Cordierit	2 MgO · 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> [AlSi <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ]	II (I)	0,003—0,004	1,519—1,524	1,522—1,528	1,522—1,528	— +		~ 0 40—80	kurze Prismen	frbl.
6	1,53			Mn-Cordierit	2 MnO · 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 SiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> [AlSi <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ]	II (I)	0,021	1,537		1,558	—	⊖		sehr klein	frbl.
7	1,55			β-Quarz	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	I	0,009	1,544		1,553	+			körnig	frbl.
8	1,55			Portlandit	CaO · H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	I	0,027—0,029	1,545—1,550		1,574—1,577	—			Tafeln	frbl.
9	1,56			Fe-Cordierit	2 FeO · 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5 SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> [AlSi <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ]	II	0,023	1,551	1,564	1,574	—	⊖	75	körnig	frbl.
10	1,57			Brucit	MgO · H <sub>2</sub> O	Mg(OH) <sub>2</sub>	I	0,020	1,560—1,566		1,580—1,585	+			tafelig-leistenförmig	frbl.
11	1,58			Dolomit, Magnesit, Calcit	CaO · MgO · 2 CO <sub>2</sub> , MgO · CO <sub>2</sub> , CaO · CO <sub>2</sub>	CaMg[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> , MgCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>	I	~ 0,18	1,486—1,509		1,658—1,700	—			körnig, rundlich	frbl.
12	1,59			Anorthit	CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2 SiO <sub>2</sub>	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	II	0,012	1,576	1,584	1,588	—			Leisten	frbl.
13	1,60															
13	1,61			Mn-Anorthit	MnO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2 SiO <sub>2</sub>	Mn[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	II	0,021	1,605	?	1,626	?		?	plattig	frbl.
14	1,62			Whitlockit	β-3 CaO · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	β-Ca <sub>3</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	I	0,003	1,620—1,626		1,623—1,629	—			Rhomben	frbl.
15	1,62			Apatit	9 CaO · 3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · CaF <sub>2</sub>	Ca <sub>5</sub> [F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	I	0,001—0,002	1,629—1,632		1,632—1,633	—	⊖		Tafeln, Leisten, Prismen	frbl.
16	1,63			Wollastonit	β-CaO · SiO <sub>2</sub>	β-CaSiO <sub>3</sub>	II	0,015	1,616	1,629	1,631	—		39	Leisten	frbl.
17	1,63			Pseudowollastonit	α-CaO · SiO <sub>2</sub>	α-CaSiO <sub>3</sub>	I	0,044	1,610		1,654	+			körnig	frbl.
18	1,63			Silicocarnotit	5 CaO · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>5</sub> [SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	II	0,008	1,632—1,660	1,636—1,664	1,640—1,677	—		~ 90	körnig	frbl.-gelb-blau
19	1,64			Calciumdialuminat	CaO · 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	I	0,035	1,617		1,652	+		36—56	körnig	frbl.
20	1,64			Akermannit	2 CaO · MgO · 2 SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> Mg[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	I	0,006	1,631—1,633		1,637—1,639	+			tafelig-stückig	frbl.
21	1,64			Shannonit	γ-2 CaO · SiO <sub>2</sub>	γ-Ca <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	II	0,012	1,642	1,645	1,654	+		60		frbl.
22	1,64			Monticellit	CaO · MgO · SiO <sub>2</sub>	CaMg[SiO <sub>4</sub> ]	II	0,014	1,639	1,646	1,653	+		~ 90	körnig	frbl.
23	1,64			Steadit	12 CaO · 3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · SiO <sub>2</sub>	?	I	0,002—0,004	1,638—1,655		1,642—1,657	—				frbl.
24	1,65			Rankinit	3 CaO · 2 SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	II	0,009	1,641	1,645	1,650	+		64	körnig	frbl.
25	1,65			Mullit	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2 SiO <sub>2</sub>	Al <sub>3</sub> [O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub> ]	II	0,012	1,642	1,644	1,654	+		45	nadelig	frbl.
26	1,65			Pyroxengruppe	(Ca, Mg, Fe, Mn)O · SiO <sub>2</sub> (+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(Ca, Mg, Fe, Mn, Al) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	II					⊕			verschieden	
27	1,65			Calciumaluminat	CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	II	0,020	1,643	1,655	1,663	—	⊖	36	körnig, nadelig	frbl.
28	1,65			Hilgenstockit	4 CaO · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca <sub>4</sub> [O(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	II	~ 0,005	1,643—1,650	~ 1,651	1,647—1,656	+		20—40	tafelig	frbl.
29	1,65			Forsterit	2 MgO · SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	II	0,033	1,636	1,651	1,669	+		85	tafelig, körnig	frbl.
30	1,66			Gehlenit	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	0,030—0,035	1,63—1,66		1,66—1,69	—			Platten, Leisten, Körner	frbl.
31	1,66			Fe-Akermannit	2 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> Al[Si, Al, O <sub>7</sub> ]	I	0,011	1,658		1,669	—			kurze Prismen	frbl.
32	1,66			Sillimanit	2 CaO · FeO · 2 SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> Fe[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	I	0,012	1,658		1,670	—			plattig	frbl.
33	1,67			Nagelschmidtit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	Al <sup>IV</sup> Al <sup>VI</sup> [O/SiO <sub>4</sub> ]	II	0,021	1,659	1,661	1,680	—	⊕		faserig, körnig	frbl.
34	1,67				7 CaO · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 2 SiO <sub>2</sub>	?	II (I)	0,009—0,010	1,652—1,680	?	1,661—1,690	+		≤ 20	körnig	frbl.
35	1,68				γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	—			1,696					frbl.
36	1,71			Spinellgruppe	(Mg, Fe, Mn)O · (Al, Fe, Mn) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Mg, Fe, Mn)[(Al, Fe, Mn) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	0	—			1,714				Oktaeder	verschieden
37	1,71			Mn-Monticellit	CaO · MnO · SiO <sub>2</sub>	Mn[SiO <sub>4</sub> ]	II	0,051	1,679	1,716	1,729	—		60	Oktaeder, körnig	frbl.
38	1,71			Sapphirin	4 MgO · 5(4)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2 SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> [O <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ]	II	0,006	1,705—1,714	1,709—1,719	1,711—1,720	+		50—70	Leisten, Prismen	frbl.
39	1,72			Mervinit	3 CaO · MgO · 2 SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> Mg[SiO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	II	0,010	1,708	1,711	1,724	+		67	breite Leisten	frbl.
40	1,72			Mischkristall	2 CaO · SiO <sub>2</sub> mit 60% 2 FeO · SiO <sub>2</sub>	—									körnig, prismatisch	frbl.
41	1,72			Cyanit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	Al <sup>IV</sup> Al <sup>VI</sup> [O/SiO <sub>4</sub> ]	II	0,016	1,712	1,720	1,728	—		0—30	körnig, blättrig	frbl.
42	1,72			Bredigit	α'-2 CaO · SiO <sub>2</sub>	—	II	0,013—0,018	1,712	1,716	1,725—1,730	+	⊕	~ 30	Prismen	frbl.
43	1,72			Larnit	β-2 CaO · SiO <sub>2</sub>	β-Ca <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	II	0,023	1,707	1,715	1,730	+		klein	körnig, prismatisch	frbl.
44	1,72				δ, θ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	?	schwach	?	?	?			?	körnig, glasig	frbl.
45	1,72			Alit	3 CaO · SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> [O/SiO <sub>4</sub> ]	I—II	0,006	1,716		1,722	— +		sehr klein	körnig, tafelig, Leisten	frbl.
46	1,72			Fe-Monticellit	CaO · FeO · SiO <sub>2</sub>	Ca[O/SiO <sub>4</sub> ]	II	0,047	1,696	1,734	1,743	—		48	körnig	frbl.
47	1,73			Glaserit	α-2 CaO · SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	I (II)	0,020—0,018	~ 1,724		~ 1,738	+		klein	körnig	frbl.
48	1,73			Periklas	MgO	—	0	—			1,736				körnig, rundlich	frbl.
49	1,73			Rhodonit	MnO · SiO <sub>2</sub>	Mn[SiO <sub>4</sub> ]	II	0,006—0,010	1,733	1,735—1,746	~ 1,74	+		61—75	körnig, Leisten	frbl.
50	1,74															
51	1,75															
51	1,76			Korund	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	0,008	1,760		1,768	—			hexag. Platten, Leisten	frbl.
52	1,77															
52	1,78			(Ferrosilit)	(FeO · SiO <sub>2</sub> )	—	II	(0,019)	—	—	—	—				
53	1,80			Pyroxengruppe	(Ca, Mg, Fe, Mn)O · SiO <sub>2</sub> + (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(Ca, Mg, Fe, Mn)[Si, Al] <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	II								Leisten	verschieden
54	1,80			Tephroit	2 MnO · SiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	II	0,040	1,78	1,80	1,82	—		66	körnig	frbl.
55	1,80			Fe, Mn-Granat	3 (Mn, Fe)O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SiO <sub>2</sub>	(Mn, Fe) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	0	—		~ 1,80					körnig	frbl.
56	1,80			Hercynit	FeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe[AlO <sub>4</sub> ]	0	—		1,80					Oktaeder, körnig	farbl.-grün
57	1,81														Oktaeder, glasig	frbl.
57	1,82															
57	1,83															
57	1,84			Kalk	CaO	CaO	0	—		1,835—1,838					rundlich, körnig	farbl.-verschieden
58	1,85															
58	1,86			Fayalit	2 FeO · SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	II	0,051	1,835	1,877	1,886	—		47	körnig, Leisten	gelb-gelbgrün
59	1,87			Melanit	3 CaO · (Fe, Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (Al, Fe) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	0	—		1,873					glasig, muschelig	frbl.-gelb
60	1,88			Andradit	3 CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	0	—		1,88—1,89					Oktaeder	gelb
61	1,89															
61	1,90			Magnesiochromit	MgO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg[Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	0	—		1,90					Oktaeder, körnig	schwach grün
62	1,92			Galaxit	MnO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn[Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	0	—		1,92					Oktaeder, körnig	schwach gelb
63	2,0			Brownmillerit	4 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	II	0,08—0,10	1,96—1,98	2,01—2,05	2,04—2,08	—		60	körnig	gelb-braun
64	2,0			Wüstit	FeO	FeO	0									

um  $\text{SiO}_2$ -freie Verbindungen (mit Ausnahme der Calcium-Granate).

Es ist also bei Kristallen nicht immer nötig, die genaue Brechzahl zu bestimmen, sondern es genügt oft die Angabe eines Brechzahlintervalls, das sich besonders leicht im Phasenkontrast bzw. Grenzdunkelfeld erkennen läßt.

#### Beispiele von Kristallbestimmungen:

1. Als Einschluß wird eine farblose, isotrope Substanz ( $n \sim 1,73$ ) isoliert. Durch Tempern selbst bis zu Temperaturen von  $1500^\circ\text{C}$  tritt keine anisotrope Kristallisation ein. Es liegt also kein Glas, sondern ein isotroper Kristall vor. Nach Tabelle 1 kommen sowohl Periklas ( $\text{MgO}$ ) wie Spinellmischkristalle in Frage. Letztere scheiden aus, da sie sich bei diesen Temperaturen zersetzen oder zumindest färben würden.

2. In einem Isolat finden sich farblose, meist plattige Kristalle ( $n \sim 1,62 - 1,64$ ) mit dunkelbraunen, anisotropen Einlagerungen ( $n > 2,0$ ) (vergleiche Abb. 16). Für die farblosen Substanzen kommen nur  $\text{CaO}$ -haltige Phasen in Betracht (Tabelle 1), deren genaue Natur bei einer Herkunftsbestimmung nicht bestimmt zu werden braucht. Die hochbrechenden braunen Kristalle können auf Grund ihrer Farbe und Anisotropie nur Calciumferrite bzw.  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ -Oxide sein. Zwischen den beiden letzteren Gruppen müßte nötigenfalls eine Röntgenanalyse entscheiden.

Über weitere Beispiele siehe Kapitel 2.

#### b) Teilkristalline Phasen:

Sind die Kristalle so in Glas eingebettet, daß ihre Brechzahl nicht genau bestimmt werden kann, genügt es meist festzustellen, ob und wie sehr ein Kristall höher oder tiefer brechend ist als das umgebende Glas. Dann läßt er sich an Hand der übrigen Daten genau bestimmen oder in eine charakteristische Brechzahlgruppe einordnen (siehe oben), indem u. U. auch die Zusammensetzung des umgebenden Glases berücksichtigt wird (siehe unten). Dabei ist auch auf den Unterschied zwischen „alten“ und neugebildeten Kristallen zu achten, der besonders bei der Erkennung von Schamottegläsern von Wichtigkeit ist (Kapitel 5.1.2.).

#### Beispiel zur Bestimmung teilkristalliner Phasen:

Gläser der Brechzahl  $1,67 - 1,69$  zeigen körnige bis plattige, schwach doppelbrechende ( $\Delta n \leq 0,010$ ) Kristalle mit einer Brechzahl wenig tiefer als das zugehörige Glas. ( $n_{\text{Kristall}} > 1,60$ ). In diesem Brechzahlbereich gibt es außer den  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ -Phasen nur Mullit und  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mullit scheidet auf Grund der Kristallform (stets nadelig-leistenförmig),  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  wegen seiner zu hohen Doppelbrechung aus. Also handelt es sich um  $\text{Ca-Mg}$ -Silikate.

#### c) Rein glasige Einschlüsse:

Die Zusammensetzung der glasigen Einschlüsse wird mit Hilfe von

##### $\alpha$ ) Brechzahl,

##### $\beta$ ) Farbe und

$\gamma$ ) aus den Kristallisationsprodukten bestimmt.

##### $\alpha$ ) Brechzahl:

Bei den glasigen Einschlüssen besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Brechzahl und Zusammensetzung (Kapitel 3.3.2.), der in den Abb. 5 und 6 graphisch wiedergegeben ist. Alle glasigen oxidischen Einschlüsse enthalten  $\text{SiO}_2$ . Es handelt sich meist um Kieselglas oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) $\text{O}$ -,  $\text{SiO}_2$ -Gläser. Die Zusammensetzung läßt sich an Hand der gemessenen Brechzahl in Abb. 5 entlang der Isofracten festlegen. Die weitere Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Farbe (Kapitel 3.3.2.) und der Kristallisationsprodukte (siehe unten).

Die Beteiligung von  $\text{CaO}$  am Aufbau eines Glases kann nicht aus der Brechzahl allein abgeleitet werden. Sie muß einer gegebenenfalls vorliegenden Analyse des Gesamtisolates oder den Kristallisationsprodukten entnommen werden (siehe unten Beispiel 3). Bei  $\text{CaO}$ -Gehalten  $\geq 10\%$  wird der Auswertung der Brechzahlmessung die Abb. 6 zugrundegelegt.

Von anderen in Gläsern noch möglichen Oxiden (siehe Kapitel 3.3.2.) sind  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{TiO}_2$  für die Beurteilung der Gläser nicht von Bedeutung, da sie stets nur in untergeordneten Mengen vorliegen.  $\text{MgO}$  kann mit zum  $\text{CaO}$  gerechnet werden und muß ebenso wie die Alkalioxide — analytisch bestimmt werden.

##### $\beta$ ) Farbe:

Die (braun-gelbe) Farbe glasiger Einschlüsse ist auf  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zurückzuführen (Kapitel 3.3.2.). Bei Einschlüssen aus dem Inneren eines Werkstückes liegen diese Elemente aber im allgemeinen in 2-wertiger Form vor, so daß die Gläser farblos sind. Falls nicht schon bei der Isolierung eine Oxydation stattgefunden hat, werden farblose Gläser an der Luft getempert (Kapitel 3.3.2.), ohne daß eine nennenswerte Kristallisation silikatischer Phasen auftreten darf. ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) $\text{O}$ -Gehalte machen sich dann in einer gelbbraunen Färbung oder gar einer Ausscheidung von ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) $_3\text{O}_4$  bemerkbar. An Hand von Farbvergleichsgläsern (Kapitel 3.3.2.) kann dann der ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ) $\text{O}$ -Gehalt abgeschätzt werden. Die gegebenenfalls ausgeschiedene ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) $_3\text{O}_4$ -Menge läßt ebenfalls Rückschlüsse auf die ursprüngliche ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) $\text{O}$ -Konzentration zu. Eine Unterscheidung zwischen  $\text{MnO}$  und  $\text{FeO}$  ist auf diesem Wege i. a. nicht möglich. Über die grüne Färbung durch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  siehe Tabelle 5.

##### $\gamma$ ) Kristallisationsprodukte

Hinweise auf die Zusammensetzung der Gläser lassen sich außerdem aus den Kristallisationsprodukten, die durch Tempern erhalten werden mit Hilfe der in Kapitel 3.3.1.2. erwähnten Phasendiagramme ableiten. Dazu werden die Gläser unter inerte Atmosphäre zur Kristallisation gebracht und die entstandenen Kristallphasen bestimmt. Im zugehörigen Stoffsystem wird das Feld dieser Phasen aufgesucht. Das Gebiet um die Isofracte (siehe bei  $\alpha$ ) in diesem Feld gibt dann mit genügender Genauigkeit die Zusammensetzung des Ausgangsglases an.

Die Methodik der Glasbestimmung sei an einigen Beispielen demonstriert:

1. In den Isolaten von Si-desoxydiertem Material finden sich Gläser mit  $n \sim 1,49$  (siehe Tabelle 14), die zu Cristobalit und Mullit kristallisieren. Aus Abb. 5 entnimmt man die Zusammensetzung der Gläser zu  $\sim 90\%$   $\text{SiO}_2$ ,  $\sim 5\%$   $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ ,  $\sim 5\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

2. Gläser ( $n \sim 1,56$ ) zeigen als Kristallisationsprodukte Mullit. Durch oxydierendes Tempern und Vergleich mit Standard-Farbgläsern wird der  $(\text{Mn} \cdot \text{Fe})\text{O}$ -Gehalt zu  $\sim 10\%$  bestimmt. Nach Abb. 5 hat dieses Glas dann die Zusammensetzung von  $\sim 10\%$   $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$   $\sim 40\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 50\%$   $\text{SiO}_2$ .

3. Die Glasur auf einem Kanalstein (Si-legierter Stahl) hat die Brechzahl  $\sim 1,63$ , wobei sich die Frage erhebt, ob es sich um ein reines  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ - $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$ -Glas handelt, oder ob auch CaO beteiligt ist. Zur Kristallisation gebracht, läßt sich Fe, Mn-Akermannit-Gehlenit ( $2 \text{CaO} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) feststellen und mit Hilfe von Abb. 6 und dem System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-MnO-SiO die Zusammensetzung von  $\sim 20\%$  CaO,  $\sim 20\%$   $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} + \sim 60\%$   $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  ermitteln.

## 2. Röntgenographische Bestimmung

Im allgemeinen wird zur Einschlußuntersuchung das Debye-Scherrer-Verfahren angewendet (Kapitel 3.3.). Mit Röntgenaufnahmen werden besonders die undurchsichtigen Phasen erfaßt, weil gerade diese im allgemeinen starke Reflexe ergeben und sie außerdem im Durchlichtmikroskop nicht bestimmbar sind.

Die Identifizierung der Phasen erfolgt an Hand von Tabellen, die nach den 3 stärksten Reflexen geordnet sind (2). Für den praktischen Gebrauch zur Einschlußbestimmung dient Tabelle 2. Sie enthält im Gegensatz zur ASTM-Kartei (2) auch die Mischkristallphasen, bei denen eine kontinuierliche Veränderung der Gitterkonstanten und damit eine Verschiebung der einzelnen Reflexe vorliegt. Mit Hilfe der Tabelle 2 können die für ein Diagramm in Frage kommenden Phasen auf einige wenige beschränkt werden und diese an Hand der in der ASTM-Kartei zu findenden vollständigen Daten genau ermittelt werden.

Um die Einzelphasenbestimmung zu umgehen, werden die Aufnahmen häufig mit Diagrammen von Standardisolaten bekannter Zusammensetzung verglichen z. B. (3). Es sollen hier nicht alle Faktoren aufgezählt werden, die die Intensität der Reflexe beeinflussen (4). Erfahrungsgemäß ergeben Tridymit, Cristobalit, Silikate und Alumosilikate sowie Phosphate schwache bis mittelstarke Diagramme, dagegen Metalloxide, Spinelle, Quarz und Metalle starke Linien. Dieses unterschiedliche Reflexionsvermögen ist bei der Auswertung von Gemischanalysen zu berücksichtigen. Schon einige wenige % Quarz lassen sich im allgemeinen gut nachweisen, während z. B. Tridymit oder Silikocarnotit erst in wesentlich größeren Mengen von 10–30% ab erkennbar sind. Über die Nachweisbar-

keitsgrenze kann man daher keine definitiven Aussagen machen.

Eine Verbreiterung aller oder einzelner zu einer Kristallart gehörenden Linien deutet im allgemeinen auf ein stark gestörtes Gitter, auf starken Zonarbau oder äußerst feine Teilchengröße hin.

Besonders bei der Untersuchung von nichtmetallischen Einschlüssen mit oft stark gestörten Kristallen kann es vorkommen, daß einzelne Reflexe einer Kristallart nicht oder nur stark geschwächt erscheinen oder daß die Intensitätsverhältnisse bestimmter Linien sich umkehren. Es muß also nicht immer eine fehlende Linie (wenn es sich nicht gerade um die stärkste handelt) gegen die Anwesenheit einer Phase sprechen.

## 3. Chemische Analyse

Die chemische Analyse des Gesamtisolats erleichtert wesentlich die optische und röntgenographische Phasenbestimmung. Durch sie wird die Zahl der möglichen kristallinen Phasen i. a. stark eingeschränkt. Bei glasigen Substanzen können außerdem die in Frage kommenden Oxide festgelegt werden. Nur in Sonderfällen können aus der Analyse allein Schlüsse über die Herkunft gezogen werden (siehe Kapitel 1.4.). Über die Analysenmethodik isolierter Einschlüsse vergleiche Kapitel 3.3.

### 1.4. Die Ableitung der Herkunft und der Entstehungsbedingungen aus den Ergebnissen der mineralogischen und chemischen Analyse

Bevor aus der nunmehr durchgeführten Phasenanalyse Rückschlüsse auf Herkunft und Entstehungsbedingungen gezogen werden, müssen zumindest die wichtigsten Schmelzdaten wie Analyse, Desoxydations- und Gießart vorliegen. Je nach der Fragestellung müssen auch die verschiedenen ff-Materialien, Kokillenzusätze, Zuschläge im Ofen, Reihenfolge der Desoxydationsmittelzugabe, Abhängezeiten der Pfanne u. a. m. bekannt sein. Die als Einschlußquellen in Betracht kommenden Materialien sind in Kapitel 5 zusammengestellt.

Es werden zwei Gruppen von Einschlüssen unterschieden:

a) solche, deren Zusammensetzung von der Stahlart und den betrieblichen Bedingungen weitgehend unabhängig ist oder die wenigstens konstante, charakteristische Kennzeichen besitzen: „unabhängige“ Einschlüsse (Kapitel 5.1.) und

b) diejenigen, deren Natur von der Stahlart (insbesondere der Desoxydationsart und der Stahlanalyse) wesentlich abhängig ist, besonders Desoxydationsprodukte und Kanalsteinanlagerungen: „abhängige“ Einschlüsse (Kapitel 5.2.).

Die „unabhängigen“ Einschlüsse sind in Tabelle 4 nach der Brechzahl geordnet aufgeführt und ihren Ursprungsmöglichkeiten zugeordnet sowie mit den nötigen weiteren Anmerkungen versehen. An Hand dieser Tabelle läßt sich also die Herkunft der untersuchten „unabhängigen“ Einschlüsse angeben. Dabei ist zu bedenken, daß kein Einschluß völlig un-

Tabelle 2 a

Die Gitterebenenabstände  $d$  der in Einschlüssen möglichen Phasen. Die Zahlenangaben in Klammern hinter den Phasen sind gemessene oder geschätzte Intensitätsangaben der entsprechenden Linien. Die  $d$ -Werte der Linien von Mischkristallen (2. bis 5. Spalte) können zwischen denen der Endglieder der Mischkristallreihen liegen. Der Bereich ist durch den Doppelpfeil gekennzeichnet

$d$	Phase	$d$	Phase	$d$	Phase	$d$	Phase
11,9	$\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (70)						
7,4		7,36	$\uparrow$ 2 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (40)	8,54	$\uparrow$ 2 $\text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ (100)		
7,2		7,24	$\downarrow$ 4 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (50)		$\downarrow$ 2 $\text{FeO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ (100)		
6,5	$\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (15)						
5,4	3 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (70) <sup>+</sup>						
5,2	$\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$						
5,1							
5,0							
4,9	$\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ (Hausm.)(70), $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (74), $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (40)			4,92	$\uparrow$ 2 $\text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ (50)		5,10 $\uparrow$ $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ (80)
4,8					$\downarrow$ 2 $\text{FeO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ (50)		4,85 — $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (40)
4,7							4,83 — $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (50)
4,6	$\beta$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (13), $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (40), $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$						4,67 $\downarrow$ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (40)
4,5	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (60)						
4,4	3 $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (60), $\alpha$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (40), $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ (75)						
4,3	$\text{SiO}_2$ (Quarz)(35), $\text{SiO}_2$ (Trid.)(100)						
4,1	$\text{SiO}_2$ (Trid.)(33), $\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (15), $\text{SiO}_2$ ( $\alpha$ -Crist.)(100)			4,09	$\uparrow$ 2 $\text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ (80)		
4,0	$\text{SiO}_2$ (Crist.)(100)	4,03	$\uparrow$ 2 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (10)	4,04	$\downarrow$ 2 $\text{FeO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ (80)		
3,95	3 $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (50), 7 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (40)	3,97	— 2 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (45)				
3,90		3,89	— 2 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (40)				
3,85	( $\text{Mn}, \text{Fe}$ ) $_2\text{O}_3$ (Bixb.)(60), $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (Pat.)(25)			3,83	$\beta$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (80)		
3,80	3 $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (90), $\text{SiO}_2$ (Trid.)(67), 7 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (60)	3,81	$\downarrow$ $\alpha$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (20)	3,73	$\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Bust.)(40)		
3,75							
3,70	2 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (40)					3,73	$\uparrow$ 2 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (13)
3,60		3,61	$\uparrow$ 2 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (85)	3,68	$\uparrow$ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (70)	3,71	$\downarrow$ 2 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (60)
3,55		3,56	— 2 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (75)				
3,50	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (75), 7 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (40), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (100)	3,48	$\alpha$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (20)	3,54	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (20)		
3,45	9 $\text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$ (75), $\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (25), 4 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (40)	3,49	$\downarrow$ 2 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (20)	3,52	$\beta$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (80)		
3,40	$\alpha$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (40), 3 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (100), 7 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (60)			3,44	$\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Bust.)(40)		
3,35	$\text{SiO}_2$ (Quarz)(100)						
3,30				3,34	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (40)		
3,25				3,31	$\beta$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (80)		
3,20	3 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (100), $\alpha$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (100), $\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (55)			3,23	$\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Bust.)(60)		
3,15	$\text{CaF}_2$ (94), $\text{SiO}_2$ (Crist.)(11)						
3,10	$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23), 9 $\text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$ , $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (60)						
				3,09	$\beta$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (30)		
3,05	$\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ (Hausm.)(50), $\text{CaCO}_3$ (100), $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (40)			3,08	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (60)		
3,00	$\gamma$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (100), $\beta$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (35), 3 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (44), 3 $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (100), $\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (15), $\alpha$ - $\text{MnS}$ (13)			3,03	$\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Bust.)(50)		
2,98	4 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (55)					3,07	$\uparrow$ 2 $\text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ (80)
2,96	$\text{SiO}_2$ (Trid.)(17)			2,97	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (90)		
2,94				2,97	$\beta$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3$ (100)		
2,90	3 $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (60)			2,94	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (100)		
2,88	3 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ , $\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (100)					2,91	$\uparrow$ 3 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ (25)
2,86	$\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (40), 7 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (100)	2,86	$\uparrow$ 2 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (85)	2,89	$\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Bust.)(100)		
2,84	$\text{SiO}_2$ (Crist.)(13), $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (80), 5 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ (100)					2,88	$\downarrow$ 3 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ (50)
2,82	9 $\text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CF}_2$ (100)	2,83	— 2 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (100)				
2,80	$\beta$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (100), $\alpha$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (80), $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50), 7 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (80), 4 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (100)					2,87	$\uparrow$ 2 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (100)
2,78	$\beta$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (90), $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (60)	2,78	$\uparrow$ $\text{CaO}$ (34)				
		2,78	$\uparrow$ 2 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (70)			2,85	$\downarrow$ 2 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (100)
2,76	3 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (100), $\beta$ -3 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (20), 4 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (70)	2,77	$\downarrow$ 2 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (40)	2,76	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (80)		
		2,77	$\downarrow$ 4 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (80)			2,74	$\uparrow$ 3 $\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (50)
2,74	$\beta$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (95), $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ (Hausm.)(90), $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (80), $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (70)						
2,72	$\gamma$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (100), $\beta$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , 3 $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (80), $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (80), ( $\text{Mn}, \text{Fe}$ ) $_2\text{O}_3$ (Bixb.)(100), $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (Pat.)(100), $\text{MnO} \cdot 3 \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (100)	2,73	$\downarrow$ $\alpha$ -2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (100)			2,74	$\downarrow$ 3 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (50)
2,70	7 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (100), 3 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (80), $\text{AlN}$ (100), 4 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (65)	2,71	$\uparrow$ 2 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (60)				
				2,69	$\uparrow$ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (100)		



Tabelle 2 c

Die Gitterebenenabstände  $d$  der in Einschlüssen möglichen Phasen. Die Zahlenangaben in Klammern hinter den Phasen sind gemessene oder geschätzte Intensitätsangaben der entsprechenden Linien. Die  $d$ -Werte der Linien von Mischkristallen (2. bis 5. Spalte) können zwischen denen der Endglieder der Mischkristallreihen liegen. Der Bereich ist durch den Doppelpfeil gekennzeichnet

$d$	Phase	Phase	Phase	Phase	Phase
1,99	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80), $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40)				
1,98	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)				
1,97	Fe <sub>3</sub> C(55), $\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)				
1,96	$\alpha$ -CaO·SiO <sub>2</sub> (80), 7 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (100), 5 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·SiO <sub>2</sub> (50)				
1,95					
1,94	9 CaO·3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·CaF <sub>2</sub> (75), 7 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (80)	1,94	↑ 2 CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70)		
1,93	CaF <sub>2</sub> (100)				
1,92	$\gamma$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (80), CaO·H <sub>2</sub> O(42)	1,92	↓ 4 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)	1,92	2 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (80)
1,91	CaCO <sub>3</sub> (Calcit)(17), $\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40)			1,91	↑ 3 CaO·MnO·2 SiO <sub>2</sub> (80)
1,90				1,90	↓ 3 CaO·MgO·2 SiO <sub>2</sub> (70)
1,89	5 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·SiO <sub>2</sub> (50)	1,89	MnO·SiO <sub>2</sub> (90)		
1,88				1,88	↑ 3 MnO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3 SiO <sub>2</sub> (20)
1,87	CaCO <sub>3</sub> (Calcit)(17), $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)			1,87	↓ 3 FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3 SiO <sub>2</sub> (50)
1,86				1,86	↓ 3 CaO·MgO·2 SiO <sub>2</sub> (50)
1,85	Fe <sub>3</sub> C(40), Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pat.)(13)				
1,84	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (70), $\alpha$ -MnS(48)	1,84	↑ $\alpha$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (40)	1,84	↑ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70)
1,83	9 CaO·3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·CaF <sub>2</sub> (75)			1,83	β-CaO·SiO <sub>2</sub> (60)
1,82	CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70), SiO <sub>2</sub> (Quarz)(17), AlN(21)				
1,81		1,81	↑ 2 MnO·SiO <sub>2</sub> (70)	1,81	— Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (39)
1,80	$\gamma$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (60), CaO·H <sub>2</sub> O(36)				
1,78	MnO·Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hausm.)(50)	1,78	CaO·MnO·SiO <sub>2</sub> (Bust.)(60)		
1,77		1,77	— 2 FeO·SiO <sub>2</sub> (70)		
1,76	3 CaO·SiO <sub>2</sub> (38), 7 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (60), 5 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·SiO <sub>2</sub> (50)			1,76	2 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (100)
1,75	$\gamma$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (60)			1,76	2 CaO·MgO·2 SiO <sub>2</sub> (30)
1,74	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50)	1,74	↓ 2 MgO·SiO <sub>2</sub> (100)	1,74	↓ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50)
1,72	9 CaO·3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·CaF <sub>2</sub> (60)	1,72	β-CaO·SiO <sub>2</sub>		
1,71	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (60)	1,71	↑ CaO(45)		
1,70					
1,69	CaO·H <sub>2</sub> O(21), 5 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·SiO <sub>2</sub> (60)			1,69	↑ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)
1,68	$\gamma$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (80)	1,68	CaO·MnO·SiO <sub>2</sub> (Bust.)(25)	1,68	↑ 2 MgO·2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 SiO <sub>2</sub> (65)
1,66	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (50), MnO·3 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (70), (Mn, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bixb.)(90), Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pat.)(30)			1,67	↓ 2 FeO·2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 SiO <sub>2</sub> (65)
1,65					
1,64	CaF <sub>2</sub> (35), $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60), SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -Crist.)(60)				
1,63	$\gamma$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (60), 3 CaO·SiO <sub>2</sub> (31)				
1,62					
1,61				1,61	3 MnO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3 SiO <sub>2</sub> (30)
1,60	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90)			1,60	↓ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90)
1,59	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (80), $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70)			1,60	3 FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3 SiO <sub>2</sub> (60)
1,58	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (60)				
1,57	$\alpha$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (60), MnO·Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hausm.)(60)	1,57	↑ MnO(58)	1,57	↑ 3 CaO·MgO·2 SiO <sub>2</sub> (60)
1,56	AlN(30)			1,56	↓ 3 CaO·MnO·2 SiO <sub>2</sub> (80)
1,55	$\alpha$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (60), $\gamma$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)			1,55	↓ MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45)
1,54	MnO·Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hausm.)(80), SiO <sub>2</sub> (Quarz)(15), $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40), $\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	1,55	MnO·SiO <sub>2</sub> (60)	1,54	↓ 3 FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (80)
1,53					
1,52	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (90)	1,52	— FeO(60)	1,53	↑ 3 CaO·MgO·2 SiO <sub>2</sub> (70)
1,51	CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80), $\alpha$ -MnS(19)			1,51	↓ 2 CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (70)
1,50	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,51	↓ 3 CaO·MnO·2 SiO <sub>2</sub> (20)
1,49	$\alpha$ -CaO·SiO <sub>2</sub> (60), $\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40), 7 CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (60)	1,49	↓ MgO(52)		
1,48	3 CaO·SiO <sub>2</sub> (31), CaO·H <sub>2</sub> O(13)			1,48	↑ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70)
1,47					
1,46	3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (60), SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -Crist.)(50)			1,47	3 CaO·MnO·2 SiO <sub>2</sub> (50)
1,45	$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40), 9 CaO·3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·CaF <sub>2</sub> (60)	1,45	↑ CaO(10)	1,44	↑ CaO·FeO·2 SiO <sub>2</sub> (Hed.)(70)
1,44	3 CaO·SiO <sub>2</sub> (20), 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> (80)			1,44	↓ CaO·MgO·2 SiO <sub>2</sub> (Aug.)(70)
1,43	$\alpha$ -Eisen(19), MnO·Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hausm.)(50), $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)			1,43	3 CaO·MnO·2 SiO <sub>2</sub> (50)
1,42	$\alpha$ -2 CaO·SiO <sub>2</sub> (40), MnO·3 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (40), (Mn, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bixb.)(80), Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pat.)(15)			1,43	↓ MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (58)
1,41	AlN(21)				
1,40	$\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100), $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60), $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100), $\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)			1,40	↓ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (38)



abhängig von der Stahlart ist (Kapitel 4). Extreme Bedingungen müssen daher berücksichtigt werden. So können z. B. bei hoch Si-legierten Stählen die Einschlüsse tiefere Brechzahlen (höhere  $\text{SiO}_2$ -Gehalte) aufweisen als normal usw.

Die „abhängigen“ Einschlüsse lassen sich nicht so schematisch einordnen. Ihre Natur kann aus den Ausführungen in Kapitel 5.2. im voraus abgeschätzt werden. Die Abschätzung sollte aber an einigen Proben (Isolaten von Desoxydationsprodukten, Kanalsteinanlagerungen) überprüft werden und diese zum Vergleich der zu bestimmenden Einschlußart herangezogen werden.

Die Herkunftsbestimmung stützt sich — unter Berücksichtigung der Stahlherstellungsbedingungen — im wesentlichen auf:

1. die Phasenanalyse
2. die chemische Analyse
3. die Fehlerart (innerer und äußerer Fehler).

#### 1. Phasenanalyse:

Allein auf Grund der Brechzahl kann an Hand der Tabelle 3 die Zahl der Ursprungsmöglichkeiten auf einige wenige eingeschränkt werden. Sind nach dieser groben Bestimmung nur „unabhängige“ oder nur „abhängige“ Einschlußquellen möglich, so wird entweder mittels Tabelle 4 oder aber auf Grund der Ausführungen (Kapitel 5.2. bzw. der Vergleichsproben) die Herkunft bestimmt.

Sind dagegen noch beide Möglichkeiten offen, so wird man zweckmäßigerweise zuerst mit Hilfe von Tabelle 4 prüfen, ob es sich um „unabhängige“ Ein-

schlüsse handelt und um welche. Läßt sich diese Einschlußart ausschließen, so wird zu den „abhängigen“ Einschlüssen (Kapitel 5.2.) übergegangen. Über Anwendungsbeispiele vergleiche Kapitel 2.

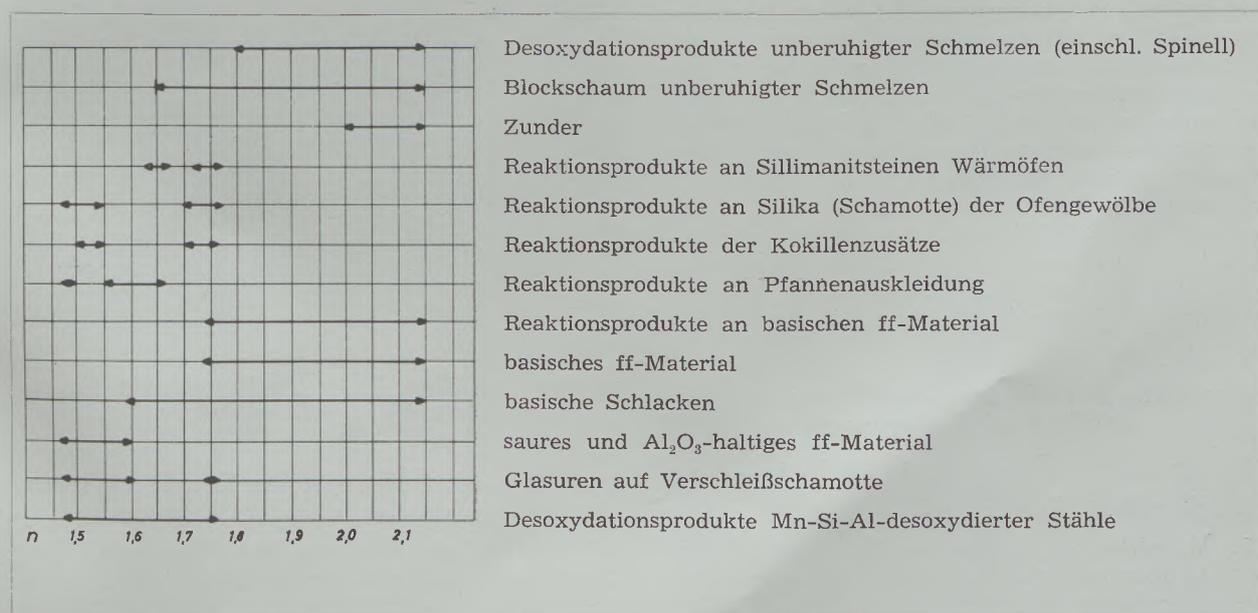
Wie auch aus der Tabelle 4 deutlich hervorgeht, ist nicht nur die Art der Phasen, sondern auch die Phasenassoziation (siehe Kapitel 1.3.) für die Herkunftsbestimmung von Bedeutung. Dabei ist darauf zu achten, daß Gemische verschiedener Phasen von Verwachsungen unterschieden werden. So kann z. B. eine Mischung von Quarz und Schamotteteilchen von Sand und Schamotte herrühren; liegt aber der Quarz eingebettet in das Schamottteglas, so kommt nur Schamotte als Einschlußursache in Frage. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich stets, auf die in Tabelle 4, Spalte 9 und 11 angegebenen genaueren Beschreibungen zurückzugreifen oder die Zusammenhänge an dem vermuteten Ursprungsmaterial selbst zu überprüfen.

Das vorstehende Schema beruht auf einem „normalen“ Ablauf der Stahlfertigung, wie er in Kapitel 5 beschrieben ist. Bevor die aus den Tabellen abgeleiteten Aussagen als richtig angesehen werden, sollte daher an Hand der entsprechenden Kapitel (Tabelle 4, Spalte 11) geprüft werden, ob hier nicht möglicherweise spezielle Einflüsse und Betriebsverhältnisse das Ergebnis verfälscht haben.

Zusammenhänge zwischen Einschlußzusammensetzung und Entstehungsbedingungen lassen sich nicht in Form von Tabellen wiedergeben. Sie müssen — nach Kenntnis des Ursprungs der Einschlüsse — aus den entsprechenden Kapiteln des Teiles II abgeleitet werden (Beispiele siehe Kapitel 2.).

Tabelle 3

Schematischer Überblick über die Brechzahlen verschiedener Einschlußbildner



Aus der Tabelle 3 lassen sich einige Faustregeln zur Beurteilung der Einschlüsse nach ihrer Brechzahl ableiten:

$n < 1,60$  saures und  $Al_2O_3$ -haltiges ff-Material und dessen Reaktionsprodukte; Desoxydationsprodukte (Mn, Al)-Si-beruhigter Stähle; Kokillenzusätze.

$n > 1,80$  basisches ff-Material und Schlacken, sowie deren Reaktionsprodukte; hoch Eisen (Mangan) oxidhaltige Einschlüsse (Zunder, Blockschaum unberuhigter Schmelzen); Desoxydationsprodukte unberuhigter und Al-teilberuhigter Schmelzen.

## 2. Chemische Analyse

Die chemische Analyse gestattet manchmal auch Hinweise, ob bestimmte Einschlußarten im Isolat vorliegen. Herkunftsbestimmungen ausschließlich nach der chemischen Analyse lassen sich nur in Ausnahmefällen unter bestimmten Bedingungen durchführen.

Aus der Analyse allein kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Größere Menge Fe-Oxide und kleine MnO-Gehalte (bei hoch legierten Stählen auch die Oxide der Legierungselemente) weisen bei Oberflächenfehlern auf Zunder bzw. Material der Wärmeöfen hin.

2. (Ca, Mg)O-Gehalte und evtl. Fluor weisen auf Schlackenreaktionsprodukte, Schlacke oder basisches ff-Material hin.

3. Größere Alkaligehalte sind auf Kokillenzusätze zurückzuführen.

Diese Angaben dienen nur als erste Anhaltspunkte, über die Einzelheiten vergleiche die entsprechenden Kapitel. Die anderen Oxide sind nur in Sonderfällen charakteristisch.

## 3. Fehlerart

Für die Einschlußbestimmung lassen sich innere und äußere Einschlüsse unterscheiden. Innere Einschlüsse sind — auch nach der Verformung des Stahles — noch nicht an die Oberfläche gelangt. Bei äußeren Einschlüssen handelt es sich entweder um Material auf der Blockoberfläche oder um solches, das im Verlauf des Verformungsvorganges nach außen tritt. Zu letzteren sind auch die mit Oxiden belegten Risse zu zählen, die möglicherweise später (teilweise) wieder verschweißt werden. Naturgemäß sind bei Inneneinschlüssen Zunder und Material der Wärmeöfen von vornherein auszuschließen, wobei aber eine Wanderung von Sauerstoff in begrenzten Bereichen der Stahloberfläche nicht auszuschließen ist.

## 2. Praktische Beispiele zur Durchführung von Einschlußherkunftsbestimmungen

Beispiel 1: Belag einer Beizblase (Stahlart Nr. 5, Tabelle 14)

1. Voruntersuchung: Mit dem Binokular wird festgestellt, daß die Blase im Inneren mit einer sehr dünnen Schicht von Einschlüssen belegt

ist (siehe Abb. 2), so daß es sich nicht um eine „blanke“ Blase handelt.



Abb. 2

Blick in eine geöffnete Beizblase. In den Furchen des Metalls liegen vorwiegend glasige Einschlüsse eingebettet

2. Isolierung: Der Belag wird mit dem Oberflächenisolierungsverfahren (5) gewonnen.

3. Mineralogische und chemische Bestimmung des Isolates

a) Mikroskopische Untersuchung: Die bei einer flüchtigen Durchmusterung festgestellten undurchsichtigen Bestandteile können magnetisch leicht abgetrennt werden: Eisenflitter, die von der Isolierung herrühren.

Das durchsichtige Material (siehe Abb. 3) ist teilkristallin: Glas ( $n \sim 1,58 - 1,62$ ) mit eingelagerten

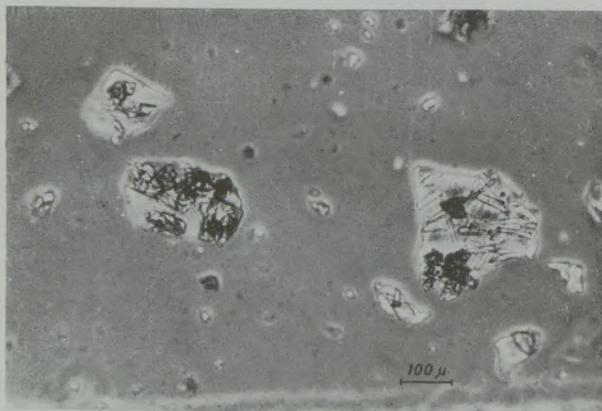


Abb. 3

Isolat aus einer Blase. Glas mit auskristallisierten Mulliten (Nadeln) und Korund (dunkle Körner)

Kristallen. Schon auf Grund der Kristallform lassen sich zwei neugebildete Kristallarten unterscheiden:

A. nadelig, mit schwacher Doppelbrechung,  $\gamma$  in Längsrichtung und einer Brechzahl wenig höher als Glas,

Tabelle 4

Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften, Mineralzusammensetzung, sowie Phasenkombination der Einschlüsse und deren Herkunft  
 Aus Brechzahl  $n$ , Doppelbrechung  $\Delta n$ , Farbe und Morphologie kann, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme der Tabelle 1, die Substanz (Phase) in einem Einschluss bestimmt werden. Ein waagrecht dicker Pfeil weist auf die hauptsächlich bei dieser Phase mögliche Phasenkombination und Herkunft hin. Dünne, waagrechte Pfeile weisen auf eine Herkunft hin, in denen die bestimmte Phase möglicherweise, aber nicht notwendig auftreten kann. Die senkrechten Linien führen zu anderen möglichen Phasenkombinationen und Ursprüngen. Nähere Erläuterungen finden sich in den in der zweitletzten Spalte angegebenen Kapiteln und Tabellen sowie den Abbildungen der viertletzten Spalte

Lfd. Nr.	$n$	$\Delta n$	Farbe	Morphologie	Nr. Opt. (Tab. 1)	Substanz	Mögliche Phasenkombinationen	Bild Nr.	Herkunft	Nähere Beschrbg.	Bemerkungen
1	1,44	0	frbl.	körnig, rundlich	1	Flußspat (CaF <sub>2</sub> )	s. Nr. 14	—	Flußmittel Schlacke	5.1.1	
2	1,46—1,49	0—sehr schwach	frbl.	körnig, rundlich körnig, Pfeile rundlich	3,4 2	Cristobalit Tridymit SiO <sub>2</sub> -Glas	s. Nr. 12 s. Nr. 7 s. Nr. 9 Cristobalit (Tridym.) + SiO <sub>2</sub> -Glas, Quarz s. Nr. 20 s. Nr. 3 s. Nr. 35	26 20 10	Glasur auf Pfannensand Schamotte Umgewandelter Sand (Mörtel, Stampfmasse) Silikasteine R. P. Silikasteine Zuschläge Ferrochrom	5.1.3 5.1.2, T 8 5.1.3 5.1.3, T 12 T 8 T 10	
3	1,47—1,54	0	frbl.	glatt, glasig	—	Tongläser	Quarz mit Reaktionsrand aus Tonglas, das Glas evtl. zu (Mullit) Cristobalit (Tridym.) kristallisiert	26	verglaster Tonanteil teilw. umgesetzt mit Quarz aus Sand, Mörtel	5.1.3	Nur in unberuhigten Stählen
4	1,47—1,54	0	frbl.	glatt, glasig	—	Gläser aus der Reaktion Quarz-Schamotteglas	s. Nr. 7	20	Schamotte	5.1.3, T 8	
5	1,50—1,54	0—deutlich	frbl.	Glas, häufig mit Kristallen	—	Na-Silikatgläser	met. Al, Kohlenstoff, Quarz, Soda	—	Kokillenzusätze	T 8	Soda, Al und Kohlenst. bleibt in Einschlüssen nicht erhalten
6	1,50—1,55 selten höher	0	frbl.-braun	glatte Gläser	—	Na-Al-Silikatgläser	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen, Quarz	—	R. P. Kokillenzusätze	5.1.3, T 12	Einzelne Kokillenzusätze
7	1,53—1,60	0—schwach diffus	frbl.-braun	stückig, narbig (feine Mullit- Kristallisationen)	—	Schamottegläser	s. Nr. 17 Schamottegläser + Quarz, die Quarze teilweise in Cristobalit (Tridymit) umgewandelt und mit Reaktionsrändern Schamotteglas-Quarz	20	Schamotte	5.1.2, T 8	
8	1,53—1,60	0—schwach diffus	frbl.-braun	stückig, aber mit vergrößerten Mullitnadeln	—	Schamottegläser termisch verändert	s. Nr. 7	29	Schamotte	5.1.2, T 8 5.1.3, T 12	
9	1,55	schwach	frbl.	stückig	7	Quarz	s. Nr. 2 s. Nr. 5 u. 6 s. Nr. 3 Quarz mit Ton s. Nr. 3 s. Nr. 8 s. Nr. 12	21 10 20 26	Silikasteine Kokillenzusätze Zuschläge Sand (Mörtel und Stampfsand) thermisch umge- wandelte Sand Schamotte R. P. Pfannensand	T 8 5.1.3, T 12 T 8 5.1.3 5.1.2, T 8 5.1.3, T 12	Durch Einhüllen in sehr dünne, schwer zu erkennende Glashäute kann eine niedrigere Brechzahl des Quarzes vorgetäuscht werden
10	1,55	mittel	frbl.	blättrig, tafelig	8	Portlandit (CaO·H <sub>2</sub> O)	s. Nr. 24	—	sekundär. Produkt CaO	5.1.2	
11	1,55—1,58	schwach—mittel	frbl.-braun	körnig	9	Fe-Cordierit	s. Nr. 13	30	R. P. Schamottesteine in Wärmofengewölbe	5.1.3, T 12	Nur in Oberflächen- fehlern
12	1,55—1,66	0	frbl.-braun	glatt, glasig oft mit Kristalli- sationen	—	Ca-Al-Fe,-Mn- Silikatgläser	Glas mit Ca-Silikaten u. Cristobalit (Tridymit) (Kristalle evtl. erst nach Tempern) neben Quarzresten	26	R. P. Pfannenstampf- sand, Pfannen- schamotte	5.1.3, T 12 5.1.3, T 12	
13	1,60—1,70	0	frbl.-braun	glasig meist mit Kristallen	—	Fe-Al-Silikat- gläser	Glas mit den Kristallen 2 FeO·SiO <sub>2</sub> , FeO (Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 FeO·2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 SiO <sub>2</sub>	28	R. P. Schamotte in Wärmofengewölbe	5.1.3, T 12	Nur in Oberflächen- fehlern
14	1,60—1,73	schwach—mittel	frbl.-braun	strahlig, plattig leistenförmig	12 48	Ca-haltige Silikate Ca-haltige Phosphate Ca-haltige Silikaph.	häufig mit opaken Kristallen (Magnetit oder Ferriten vergesellschaftet, CaO/ CaO·H <sub>2</sub> O, CaO·CO <sub>2</sub> ) evtl. CaF <sub>2</sub> , wenig Glas	16	Schlacken	5.1.1, T 9	
15	~ 1,65	mittel	frbl.	sechseckige Platten Leisten	30	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s. Nr. 22 s. Nr. 22 s. Nr. 22 s. Nr. 12 s. Nr. 25 s. Nr. 19	23 24	R. P. Dolomit R. P. Magnesit R. P. Chrommagnesit R. P. Pfannenauskleidung	5.1.3, T 12 5.1.3, T 12 5.1.3, T 12 5.1.3, T 12	
16	~ 1,65	schwach	frbl.	Nadeln, dünne Leisten	25	Mullit (3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> )	stets in Glasmatrix, s. Nr. 7 (Nr. 17)	20	Schamotte	5.1.2, T 8	Mullit wird nie allein, sondern nur in Gläsern gefunden!
17	1,65—1,68	schwach—mittel	frbl.	körnig, prismat. stengelig	33	Sillimanit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	stets mit Mullit und Schamotteglas vergesellschaftet	—	Sillimanitsteine	T 8	Nur in Oberflächen- fehlern
18	< 1,66	sehr hoch	frbl.	feinkörnig	11	Calcit CaO·CO <sub>2</sub>	s. Nr. 24	—	Sekundärprodukt CaO	5.1.2	
19	1,70—1,77	0—schwach	frbl.	körnig, hexagonale Platten, glasig	35, 51, 45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen	s. Nr. 6 s. Nr. 32	—	R. P. Kokillenzusätze R. P. Sillimanit-Ofen- gewölbe (Warmöfen) R. P. Silika-Ofen- gewölbe (Warmöfen)	5.1.3, T 12 5.1.3, T 12	Nur in Oberflächen- fehlern Nur in Oberflächen- fehlern
20	1,70—1,80	0	braun	glatt-glasig hell-kristallisiert	—	Fe-Silikatgläser	Glas zu 2 FeO·SiO <sub>2</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristallisiert evtl. Reste v. Quarz, Cristobalit (Tridym.)	—	R. P. Silika-Ofen- gewölbe (Warmöfen)	5.1.3, T 12	
21	1,71—1,73	schwach—mittel	frbl.	körnig, tafelig	42	Cyanit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	stets mit Mullit (Schamotteglas) vergesellschaftet s. Nr. 17)	—	Sillimanitsteine	T 8	
22	1,73 u. höher (~ 1,83)	0	frbl.-gelb- braun	muschelg, glasig	49, 64, 66	Periklas (MgO) (Mg, Mn, Fe)O	MgO mit Ferritentmischungen MgO (+ Ferritentm.) neben CaO MgO (+ Ferritentm.), FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ca-Mg-Silikate MgO (+ Ferritentm.) + Ca-Mg-Silikate MgO (+ Ferritentm.), CaO + Ca-Silikate, CaO-Phosphate, freies MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 17 19 24 23	Magnesit Dolomit Chrommagnesit R. P. Chrommagnesit R. P. Magnesit R. P. Dolomit	T 8 T 8 T 8 5.1.3, T 12 5.1.3, T 12 5.1.3, T 12	
23	1,80—> 2,1	0	frbl.-grünbraun undurchsichtig	körnig, Oktaeder	56, 71	FeO(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s. Nr. 13	—	R. P. Schamotte im Wärmofengewölbe	5.1.3, T 12	Nur in Oberflächen- fehlern
24	1,84 selt. etwas höher	0	frbl.-grünlich rotbraun	körnig, kugelig glasartig	57	CaO	CaO (CaO·H <sub>2</sub> O, CaO·CO <sub>2</sub> ) s. Nr. 22 s. Nr. 14	— 17	Kalk Dolomit Schlacke	5.1.2, T 11 T 8 5.1.1, T 9	Lösung beim Isolieren
25	~ 1,84	0	braun	glasig	—	Mn-Silikatglas	Mn-Silikatglas (Mn, Fe)O, evtl. mit Ca-haltigen Kristallen, Tephroit	31	Blockschaum unberuhigter Stähle	5.1.3, T 12	
26	1,84—1,86	mittel-hoch	frbl.-braun	Leisten, körnig	58	Fayalith (2 FeO·SiO <sub>2</sub> )	s. Nr. 13 s. Nr. 20	30	R. P. Schamotte Ofengew. R. P. Silika Ofengew.	5.1.3, T 12 5.1.3, T 12	Nur in Oberflächen- fehlern
27	> 1,9	0	grün-oranger	körnig, Oktaeder	61, 71	(Mg, Fe, Mn)O·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s. Nr. 22	—	R. P. Chrommagnesit	T 12	
28	2,0	0	undurchsichtig	körnig	64	Wüstit (FeO)	s. Nr. 31	—	Zunder	T 8	
29	2,0—2,2	0	grün-undurchsich.	glasig, körnig	64, 66	(Mn, Fe)O	s. Nr. 25	31	Blockschaum, unber. St.	5.1.3, T 12	
30	~ 2,1	0	orange	körnig, Oktaeder	65	Chromit (FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	s. Nr. 35	—	Ferrochrom	T 10	
31	> 2,1	0	undurchsichtig	körnig, rechteckige Begrenzung	70	Magnetit (FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s. Nr. 14 s. Nr. 20	—	Zunder	T 8	
32	> 2,1	anisotrop	tiefrot	hexagonale Plat- ten, körnig	74	Hämatit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Eisenoxide neben Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen	—	R. P. Sillimanit Ofen- gewölbe	5.3.1, T 12	Nur in Oberflächen- fehlern
33	> 2,1	hoch	orangebraun- tiefrot	körnig	72	CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s. Nr. 14 s. Nr. 22	16 23	Schlacke R. P. Dolomit	5.1.1, T 9 5.3.1, T 12	
34	> 2,1	0	bräunlich- grün-undurchs.	glasig, kugelig körnig, Lamellen	67	MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s. Nr. 22 s. Nr. 22 s. Nr. 22 s. Nr. 22	18 19 23, 24	Magnesit Dolomit Chrommagnesit R. P. bas. ff-Material	T 8 T 8 T 8 5.3.1, T 12	
35	> 2,1	anisotrop	grünlich	körnig, rund	73	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> -Glas, FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Ferrochrom	T 10	

B. körnig, schwach doppelbrechend, Brechzahl sehr viel höher als Glas.

b) Das Röntgendiagramm zeigt die Linien von Mullit ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) und Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Dieser Befund steht mit den mikroskopischen Ergebnissen in Übereinstimmung (siehe Tabelle 1).

c) Auf Grund der chemischen Analyse: ( $\sim 60\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 30\% \text{ SiO}_2$ ,  $\sim 10\% \text{ MnO}$ ) kommen für die kristallinen Phasen nur Mullit und die im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$  (Kapitel 3.3.1.2.) an das Mullitfeld angrenzenden Phasen in Betracht.

Vergleicht man die Ergebnisse der Brechzahlbestimmung (Abb. 5) mit der Lage der Zustandsfelder der entstandenen Kristallisationsprodukte (System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ ) sowie mit der chemischen Analyse, so führen alle 3 Untersuchungsmethoden zu folgendem Schluß: Aus einem Glas der Zusammensetzung  $\sim 60\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 30\% \text{ SiO}_2$ ,  $\sim 10\% \text{ MnO}$  sind Mullit und Korund auskristallisiert unter Erhöhung des MnO-Gehaltes im Glas auf  $\sim 15\%$ .

4. Die Herkunftsbestimmung: Nach Tabelle 3 kommen auf Grund der Brechzahl Glasuren auf Verschleißschamotte, Desoxydationsprodukte, ff-Material, Reaktionsprodukte der Pfannenauskleidung und Schlacke in Betracht. Nach Tabelle 4 sind ff-Material, Reaktionsprodukte der Pfannenauskleidung und Schlacke („unabhängige“ Einschlüsse) auszuschließen. Es bleiben als Möglichkeiten übrig: Desoxydationsprodukte und Glasuren auf Verschleißschamotte.

Die Desoxydationsprodukte dieser mit hohen Al-Zusätzen desoxydierten Stahlqualität (Tabelle 14) bestehen nur aus Korund oder anderen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen ohne einen wesentlichen Glasanteil und mit MnO-Gehalten  $< 5\%$ . Also kommen auch Desoxydationsprodukte nicht in Frage. Die Gespannreaktionsprodukte dagegen bestehen aus Glas mit eingelagerten Korunden und evtl. Mullitneukristallisationen (Kapitel 5.2.2.5.). Es handelt sich bei dem Blasenbelag also um von den Kanalsteinen abgeschwemmte Glasuren.

Beispiel 2: Spezielle Einschlüsse in einem Mn-Si-beruhigten Stahl

Stahlart Nr. 2, Tabelle 14

1. Voruntersuchung. Nach metallographischer Auswertung einer großen Anzahl von Anschliffen erhob sich die Frage nach der Ursache einer besonderen Mikroeingußart, die sich schon durch ihre Form von den anderen Einschlüssen abhob. Auf Grund von Ätzversuchen und Beobachtungen im Auflichtmikroskop ließ sich lediglich feststellen, daß es sich um gut verformbare Silikate, wahrscheinlich Mn-Silikate handelt, die eine andere schwer verformbare Substanz umschließen.

Durch Brechzahlbestimmung im Auflicht (6) konnte festgestellt werden, daß es sich bei der Matrix um eine farblose Substanz der Brechzahl  $n \sim 1,62 - 1,65$  handelt.

In einem Isolat könnten diese Einschlüsse einmal an ihrer Form und außerdem an ihrer Brechzahl wieder erkannt und sicher identifiziert werden.

2. Isolierung: Nach Klinger-Koch (Kapitel 3.2.).

3. Mineralogische und chemische Bestimmung des Isolats:

a) Mikroskopische Untersuchung: Das Isolat (Abb. 4) enthält ca. 10% rotbraunes-undurchsichtiges Material, der Rest ist durchsichtig.



Abb. 4

Isolat aus einem Mn-Si-desoxydierten Stahl  
1 = Eisenoxide, 2 = Mn-Silikat (Desoxydationsprodukt),  
3 = Mn-Silikat mit  $\text{SiO}_2$ -Glaskorn, 4 = Quarz, 5 = Korund

Letzterer besteht wiederum zu ca. 80% aus braunen langgestreckten Gläsern, teilweise mit harten, unverformbaren Kugeln darin. Ferner liegen, völlig isoliert von diesen Gläsern, zwei anisotrope farblose Substanzen vor, die eine hoch-, die andere tiefbrechend. Die übrigen Phasen sind mengenmäßig ohne Bedeutung. Es liegen also dem ersten Augenschein nach 3, evtl. 4 verschiedene Einschlusarten vor.

Die braunen glasigen Phasen haben eine Brechzahl von  $n \sim 1,62 - 1,65$  und zeigen nach Tempern unter Luftabschluß nadelige, schwach doppelbrechende Kristallisationsprodukte ( $n \sim 1,73$ ). Da Ca und Mg fehlen (siehe unten), läßt sich mit Hilfe von Tabelle 1 die Kristallart als Rhodonit bestimmen. Mit Hilfe dieser Angaben kann man aus der Abb. 5 und dem System  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  die Zusammensetzung der Gläser zu ca. 40–50% MnO,  $\sim 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 50\% \text{ SiO}_2$  bestimmen.

Die in den braunen Gläsern manchmal anzutreffenden Kugeln sind isotrop und haben eine viel tiefere Brechzahl als das Glas. Da Flußspat bei dieser Stahlart nicht in Frage kommt (es wäre außerdem bei Walztemperaturen wahrscheinlich nicht mehr hart), bleibt nach Tabelle 1 nur Kieselglas übrig.

Von den farblosen anisotropen Bestandteilen hat die eine die Brechzahl  $n \sim 1,55$ . Somit sind nach Tabelle 1 Quarz und Mn-Cordierit möglich. Die Abschätzung der Doppelbrechung ent-

scheidet für Quarz, außerdem tritt Mn-Cordierit nur als Kristallisationsprodukt von Mn-Al-Silikatgläsern auf (Kapitel 3.3.1.2.). Die Quarze sind nur sehr schwach umgewandelt.

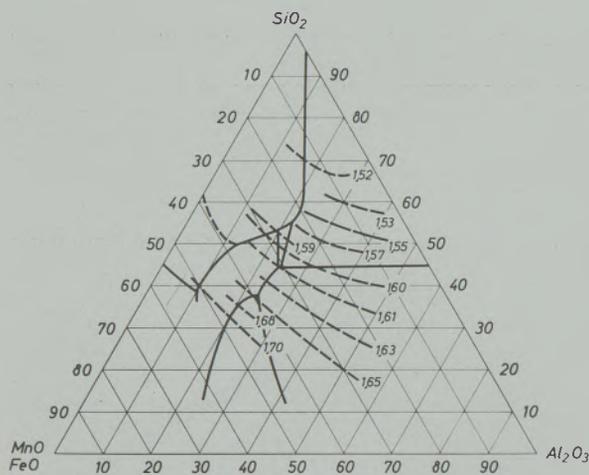


Abb. 5

Brechzahlen und Phasengrenzen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(Mn, O-SiO<sub>2</sub>) Brechzahl Daten nach dem Literaturverzeichnis 62 bis 63), sowie eigenen Meßdaten. Die Schmelzen wurden zum Teil unter Zusatz der im Schamottmaterial vorkommenden Flußmittel (Alkalien, TiO<sub>2</sub>) hergestellt, um glasige Schmelzen zu erzeugen

Die zweite hochbrechende farblose körnige Phase hat eine Brechzahl von  $n \sim 1,76$  und schwache Doppelbrechung. Nach Tabelle 1 handelt es sich demnach um Korund.

b) Nach der Röntgenbestimmung enthalten die Präparate Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), denen die rotbraunen bzw. undurchsichtigen Phasen zugeordnet werden müssen. Da im Inneren eines solchen fast vollberuhigten Stahles diese Phasen nicht möglich sind (Magnetit könnte theoretisch allenfalls durch Umwandlung von FeO entstanden sein, Kapitel 3.3.1.2.) handelt es sich hier um Eisenoxide, die bei der Chlorierung durch Oxydation von Zementit entstanden sind (Kapitel 3.2.). Auf diese Phasen geht auch der größte Teil des FeO-Gehaltes der Einschlüsse zurück.

c) Nach der chemischen Pauschalanalyse besteht das Isolat aus 9 % FeO, 31 % MnO, 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 42 % SiO<sub>2</sub>, CaO < 1 %. Der FeO-Gehalt ist auf die durch Fehlisolierung verursachten Eisenoxide zurückzuführen (siehe unter b), so daß für die übrigen Einschlüsse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO und SiO<sub>2</sub> übrigbleiben.

#### 4. Herkunftsbestimmung:

Bei den braunen Gläsern kann es sich nach Tabelle 3 um Desoxydationsprodukte, Schlacken oder Reaktionsprodukte des ff-Materials handeln. Die auf Grund der Brechzahl noch möglichen Fe-Al-Silikatgläser können bei Inneneinschlüssen nicht auftreten. Schlacken sind stets vorwiegend kristallin (außerdem fehlt dafür wie für die Reaktionsprodukte der Pfan-

nauskleidung das CaO). Reaktionsprodukte auf Verschleißschamotte kommen auch nicht in Frage, da hierfür der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu gering ist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Tabelle 14 bestätigt, daß es sich um Desoxydationsprodukte handelt.

Für das Kieselglas kommen nach Tabelle 3 und 4 eine Reihe von Möglichkeiten in Betracht, von denen wegen des Fehlens jeglichen Restes von Quarzdoppelbrechung Desoxydationsprodukte am wahrscheinlichsten sind. Darauf deutet auch die Einlagerung in die braunen Gläser (Desoxydationsprodukte) hin. Es handelt sich um ein eingefangenes Fällungsdesoxydationsprodukt (Kapitel 5.2.1.2.).

Die nur sehr schwache Umwandlung der meisten Quarzkörner weist darauf hin, daß von den in der Tabelle 4 abzulesenden Möglichkeiten nur Sand oder dergleichen aus der Pfanne in Frage kommt, der nur eine Schmelze mitgemacht hat (Kapitel 4).

Für den Korund kommen bei dieser Stahlart von den nach Tabelle 3 möglichen Quellen ebenfalls nur Desoxydationsprodukte in Frage, die bei der Hauptdesoxydation nicht aufgeschmolzen wurden (Kapitel 5.2.1.1. und 5.2.1.2.).

Zusammenfassend ergibt sich also für die Zusammensetzung und Herkunft der Einschlüsse dieses Isolates: Ca · 10 % Fe-Oxide (durch Fehlisolierung entstanden), ca. 15 % Quarz aus Pfannensand, ca. 5 % Korund aus der Desoxydation, ca 70 % glasige Desoxydationsprodukte, z. T. zweite Phasen (Kieselglas) enthaltend.

#### Beispiel 3: Einschlüsse in unberuhigtem Stahl

##### Stahlart Nr. 1, Tabelle 14

Bei unberuhigtem Stahl erhob sich die Frage nach dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt der (Mn, Fe)O-Desoxydationsprodukte, um daraus evtl. Schlüsse über die Beteiligung von Si an der Desoxydation zu ziehen. Zur Klärung dieser Frage eignet sich am besten die Mikroelektronensonde (Kapitel 3.1.2.). Da diese nicht zur Verfügung stand, wurde das Problem mit mikroskopischen Methoden angegangen.

Blockschäume, die im wesentlichen aus den aus der Kokille aufsteigenden Einschlüssen bestehen, enthalten bei dieser Stahlqualität im Schnitt ca. 10 % SiO<sub>2</sub>. Handelt es sich hierbei um bei der Desoxydation entstandenes SiO<sub>2</sub>, das aus dem Si des FeMn stammt? Es gelang nicht, die im Elektrolyse-Rückstand des aufgelösten Stahles vorliegenden (Fe, Mn)O-Einschlüsse wegen ihrer starken Verwachsung der Magnettrennung genügend rein zu isolieren. Es ließ sich aber im Mikroskop abschätzen, daß mindestens ein großer Teil dieses SiO<sub>2</sub> in Form von freien Silikaten, Quarz usw. vorlag (siehe Abb. 38), so daß für die (Mn, Fe)O-Einschlüsse nur geringe Mengen von SiO<sub>2</sub> (< 3 %) übrig bleiben würden, wenn diese überhaupt SiO<sub>2</sub> enthalten.

Die Art der silikatischen Einschlüsse ließe sich an einem chlorierten Isolat bestimmen, ist aber bei dieser Fragestellung nicht von Interesse.

## Die Einschlusßuntersuchungsmethoden

### 3. Untersuchungs- und Isolierungsmethoden von Einschlüssen

Über Untersuchungs- und Isolierungsmethoden für nichtmetallische Einschlüsse liegen zusammenfassende Übersichten vor (7), (8). Kein Verfahren kann jedoch für sich in Anspruch nehmen, allen mit der Einschlusßuntersuchung verbundenen Fragen gleichzeitig gerecht zu werden. Die Auswahl des jeweils richtigen Weges ist die Grundvoraussetzung für eine sinnvolle und aussagekräftige Einschlusßuntersuchung. Deshalb sollen im Folgenden die verschiedenen Verfahren kurz dargestellt und kritisch diskutiert werden. Über Einzelheiten vergleiche die Originalliteratur und das zusammenfassende Werk von Koch (9).

#### 3.1. Untersuchungen im Anschliff

##### 3.1.1. Auflichtmikroskopie

Genauere Aussagen, wie sie bei der Bestimmung der Einschlusßherkunft (z. B. über den MnO-Gehalt eines MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Glases) vorliegen müssen, sind mit auflichtmikroskopischen Methoden insbesondere bei den Silikaten nicht möglich. Diese Verfahren haben jedoch gegenüber den Untersuchungen an isolierten Einschlüssen den Vorteil, die Einschlüsse im Verband des Stahles und im direkten Zusammenhang mit Fehlern untersuchen zu können. Die Auflichtmethoden werden daher zweckmäßig im Verein mit anderen Verfahren, die die genaue Natur der Phasen zu bestimmen gestatten, angewendet.

Mit Hilfe des normalen „Metallmikroskopes“ lassen sich nur Form, Reflexionsvermögen und -Farbe der Einschlüsse bestimmen. Besitzt das Mikroskop noch zusätzlich eine Polarisationsrichtung und Immersionsobjektive, so können grundsätzlich noch einige Daten mehr, nämlich Reflexionsdispersion, -pleochroismus, Anisotropieeffekte und Innenreflexe ermittelt werden.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei festgestellt, daß bei transparenten Einschlüssen durch Reflexe am Metalluntergrund, durch unkontrollierbare Innenreflexe, durch unterschiedliche Dicke u. a. m. die verschiedenen optischen Effekte so komplex von vielen unkontrollierbaren Faktoren abhängig sind, daß eine sicher durchführbare Identifizierung meist nicht möglich ist (10), (11) (Seite 88—104) (12), (13). Auch bei opaken Einschlüssen ist aus den gleichen Gründen die Bestimmung in den oben angegebenen Grenzen nur auf Grund von Erfahrung und Kenntnis der morphologischen Eigenschaften bei bekannten Stahlarten sicher möglich.

Deshalb hat man auch versucht, eine morphologische Tabellarisierung der Ein-

schlüsse durchzuführen (14), (18), (12). Für eine allgemeine Anwendung ist jedoch die Mannigfaltigkeit der Formen zu groß und zu unbestimmt, als daß irgendwelche sicheren Aussagen über die genauere Natur insbesondere glasiger Einschlüsse möglich wären. Zwar läßt sich mit Hilfe selektiver chemischer Ätzmethoden, Warmverformbarkeit oder Mikrohärtebestimmung die Identifizierung verbessern, die für eine Herkunftsbestimmung nötige Sicherheit wird aber nicht erreicht. Die Brechzahlbestimmung im Auflicht (6) läßt sich nur an säureunlöslichen Einschlüssen durchführen.

Die Auflichtuntersuchungsverfahren insgesamt sind also geeignet, 1. einen raschen Überblick über Zahl und Morphologie der Einschlüsse zu geben. 2. Bei genau untersuchten Stahlsorten kann der erfahrene Metallograph die hauptsächlichen Phasengruppen (z. B. Metalloxide, Silikate, Spinelle) unterscheiden, wobei allerdings durch unkontrollierbare Faktoren große Fehlermöglichkeiten gegeben sind. 3. Eine weitergehende Differenzierung mit Auflichtmethoden ist praktisch außer bei säureunlöslichen Einschlüssen unmöglich. Lediglich in Stählen oder Legierungen, bei denen auf anderen Wegen die Zusammensetzung und Struktur der Einschlüsse festgestellt wurde und bei denen nur wenige Einschlusßtypen vorliegen, kann evtl. auch im Anschliff zwischen diesen Typen unterschieden werden.

##### 3.1.2. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Einschlüsse im Anschliff mit physikalischen Methoden

(Mikroröntgenfluoreszenz, Mikroelektronensonden, Mikroradiographien, Mikrospektroskopie)

Mit der Röntgenfluoreszenz-Methode lassen sich die Elemente im Vakuum bis herab zur Ordnungszahl 12 (Mg) erfassen. Selbst unter Verwendung von Justiermikroskopen kann man mit dieser Methode jedoch nur Einschlüsse von ca. 1 mm<sup>2</sup>, in günstigsten Fällen bis zu 0,1 mm<sup>2</sup> analysieren (19).

Mit der Mikroelektronensonde können dagegen noch Körner bis herab zu 2 μ Durchmesser bei 1 % Fehler analysiert werden. Auf diese Weise lassen sich gegebenenfalls bestimmte Bereiche einzelner Kristalle, Zonarstrukturen, Phasenkombinationen untersuchen, so daß gerade diese Methode das geeignetste Mittel zur genauen Untersuchung der Einschlüsse im Anschliff werden dürfte. Außerdem kann man dieses Verfahren gleichzeitig zur photographischen Abbildung verwenden (20). Vorläufig lassen sich allerdings nur die Elemente bis herab zur Ordnungszahl 12 (Mg) erfassen. Die weitere Entwicklung geht aber dahin, auch noch leichtere Elemente quantitativ zu erfassen. Eine Phasenanalyse, z. B. die Unterscheidung zwischen Quarz und Kieselglas, ist allerdings nicht möglich.

Bei der Röntgen-Mikroradiographie werden Metalldünnstehle mit Röntgenwellen durch-

strahlt, wobei durch die unterschiedliche Absorption der verschiedenen Legierungs- und Seigerungselemente eine Abbildung der Elementverteilung auf einem hinter dem Metall aufgestellten Film erzielt wird. Dieses Verfahren läßt sich auch in Reflexion anwenden (21), (22), (23). Ähnliche Bilder lassen sich auch mit der Mikrosonde erzeugen.

Vor der Entwicklung der Gefügeisolierung und der Mikroelektronenonde wurde versucht, durch Lokalspektralanalyse die Einschlüsse durch Abfunken im Anschliff zu analysieren (Klinger und Koch (24), dort selbst weitere Literatur). Dieser Weg ist aber in der letzten Zeit nicht mehr begangen worden.

Von den physikalischen Untersuchungsverfahren im Anschliff bietet nur die Mikroelektronenonde eine ausreichende Möglichkeit, chemische Analysen von Einschlüssen mit der für Herkunftsbestimmung benötigten Genauigkeit durchzuführen und außerdem genügend kleine Partikel zu erfassen. Phasenanalysen lassen sich nicht durchführen.

### 3.2. Einschlußisolierungsverfahren

Einzelheiten über die Einschlußisolierungs- und Phasentrennverfahren brauchen an dieser Stelle nicht gebracht zu werden. Sie sind in dem jüngsten Buch von Koch (9) zusammen mit Hinweisen auf die Originalliteratur beschrieben. Außerdem gibt es Literaturzusammenstellungen (8), (15), (24), (25). Es sei hier nur auf Sonderverfahren sowie auf manchmal außer acht gelassene Grenzen und Fehlermöglichkeiten der Isolierungsverfahren hingewiesen, die besonders derjenige beachten muß, der die Isolierungen nicht selbst durchführt, sondern nur die fertigen Isolate zur Untersuchung bekommt. In der Hauptsache werden heute die von Koch und Mitarbeitern ausgearbeiteten elektrolytischen Isolierungsverfahren (9) angewendet.

Selbst unter den schonensten Bedingungen lösen sich bei den oft tagelangen Arbeiten hoch CaO-haltige Einschlüsse (freies CaO, aber auch Calciumsilikate u. a.) teilweise in den Elektrolyten auf, besonders wenn es sich um saure Lösungen handelt (5). Über diese Fragen liegen keine systematischen Untersuchungen, sondern nur qualitative Angaben vor (26), (27), (28), (29). Bei der Elektrolyse unruhiger Stähle können bis zu 30% des freien (Mn, Fe)O (30) sowie Sulfide gelöst werden. Durch Elektrolysefehler können Eisenoxide und bei legierten Stählen auch Oxide der Legierungselemente entstehen. Über die Probleme bei den heute nur noch selten angewandten chemischen Isolierungsverfahren vergleiche (Koch (9) und das dort zitierte Schrifttum.

Die Trennung des bei der Elektrolyse anfallenden Phasengemisches erfolgt unter Ausnutzung der unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der vorliegenden Phasen. Da es sich jedoch im allgemeinen nur um graduelle Unterschiede handelt, gelingt eine vollständige Absonderung einer Einschlußart meist nicht.

Bei der Chlorvakuumbehandlung, die zur Isolierung der Oxide hauptsächlich angewendet wird, sind folgende Punkte zu beachten:

1. Nitride können manchmal erhalten bleiben.
2. Freies (Mn, Fe)O (aus unruhigen Stählen) wird meist vollständig zerstört.
3. Die Löslichkeit hoch (Mn, Fe)O-haltiger Silikate ist noch nicht sicher geklärt (31), (30).
4. Bei der Chlorierung können leicht Karbide unzersetzt bleiben, die bei der Verbrennung in Fe-Oxide übergehen.

Die Nitride und Fe-Oxide können bei der mikroskopischen Untersuchung erkannt werden. Der größte Teil der oft recht hohen Eisenoxidgehalte in manchen nur chemisch analysierten Isolaten (besonders aus vollberuhigten Stählen, vergleiche Kapitel 2) ist auf solche Fe-Oxide zurückzuführen. Die (Mn, Fe)O-Einschlüsse lassen sich evtl. aus dem Elektrolyserückstand mit physikalischen Methoden abtrennen (9). Zur Isolierung von hoch CaO-haltigen Substanzen müssen wasserfreie Verfahren angewendet werden (Halogenverfahren).

Mit den elektrolytischen Isolierungsverfahren werden im wesentlichen alle in einem Stahl vorhandenen Einschlüsse pauschal gewonnen. Manchmal ist es wünschenswert, nur die Einschlüsse an bestimmten Fehlstellen zu gewinnen und zu untersuchen. Größere Einschlüsse werden mechanisch entfernt, bei kleineren Einschlüssen verwendet man hochkomplizierte Mikromanipulatoren (8), (9), (32), (33), (34) mit verschiedenen Zusatzgeräten. Für die Isolierung größerer Mengen fein verteilter Einschlüsse in der Metalloberfläche wurde ein Verfahren entwickelt, wobei elektrolytisch freigelegte Einschlüsse mit Hilfe eines Lackfilmes herausgerissen werden (35).

Speziell für dünne Oberflächenfehler und Blasenbeläge ist eine Methode geeignet, bei der die nichtmetallischen Beläge mit einem Kunstharz-Film fixiert werden, während von der anderen Seite her das Metall elektrolytisch gelöst wird (5).

### 3.3. Die Untersuchung isolierter Einschlüsse

Die meist sehr geringen Mengen der Isolate bedingen besondere Analysenvorschriften, die zusammenfassend bei Koch (9) dargestellt sind. Dort finden sich auch Angaben über die Technik der Phasenbestimmung durch Röntgenfeinstrukturanalyse und Elektronenbeugung sowie über die Mikroschmelzpunktbestimmung. Für die Praxis der Röntgenuntersuchungen ist außerdem noch das Buch von Brandenberger und Epprecht (4) zu empfehlen.

Die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop ist bei den durchsichtigen Phasen die aussagekräftigste Methode. Da sie am wenigsten geläufig ist, sei auf die spezielle Anwendung bei Einschlußuntersuchungen näher eingegangen.

Die Durchlichtpolarisationsmikroskopie gestattet nicht nur, die beteiligten Phasen anzugeben, sondern

ermöglicht darüber hinaus morphologische Aussagen über Verwachsungen, Kristallisationsgrad, Entmischungen, Farben u. a. m. Sie erlaubt fernerhin, die pauschale Analyse eines Isolates halbquantitativ mit einem sehr geringen Arbeits- und Zeitaufwand anzugeben. Außerdem kann grundsätzlich die chemische Zusammensetzung jedes einzelnen, mikroskopisch kleinen Einschluspartikels, gleich ob glasig oder kristallin, bestimmt werden. Allerdings erfordert die Mikroskopie eine gewisse Übung und außerdem Vertrautheit mit den kristalloptischen theoretischen Grundlagen.

Über die Theorie des Polarisationsmikroskopes und die kristalloptischen Grundlagen vergleiche die entsprechenden Lehrbücher (36–39) u. a. Für die mehr praktische Anwendung der Mikroskopie gibt es auch ein umfangreiches Schrifttum z. B. 40–45), ebenso Sammlungen optischer Daten (41), (46–48). Mikroskopische Anleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Einschlusmikroskopie finden sich auch bei Koch (9).

### 3.3.1. Die Polarisationsmikroskopie der kristallinen Phasen

Zur Bestimmung der Kristallphasen können grundsätzlich folgende Daten im Polarisationsmikroskop gemessen werden: Brechzahl, Doppelbrechung, Auslöschungsschiefe, Vorzeichen der Auslöschung, optischer Charakter, optisches System, Achsenwinkel, Dispersion der Achsen, Farbe, Pleochroismus, Spaltbarkeit, morphologische Daten und die Paragenese. Wegen der Kleinheit und schlechten Ausbildung vieler Einschluskrystalle können die meisten üblicherweise in der Polarisationsmikroskopie zu bestimmenden Daten nicht ermittelt werden. Daher ist im folgenden ein Bestimmungssystem auf der Basis von nur 3–4 einfach festzustellenden Bestimmungsstücken ausgearbeitet worden. Denn in Einschlüssen kann die Brechzahl, Doppelbrechung und Farbe immer bestimmt werden, manchmal auch noch die Auslöschungsschiefe, das Vorzeichen der Auslöschung und morphologische Daten. Es ist möglich, mit diesen wenigen Bestimmungsstücken auszukommen, weil die Zahl der verschiedenen Phasen und die Möglichkeiten ihres Ursprungs beschränkt sind.

Im folgenden seien einige Anmerkungen zur Praxis der Einschlusmikroskopie gemacht, die aber die Grundkenntnisse der Kristalloptik und Erfahrungen in der Polarisationsmikroskopie voraussetzen.

#### Brechzahlen:

Isotrope Substanzen (Gläser und kubische Kristalle) besitzen nur eine einzige, anisotrope jedoch 2 oder 3 Brechzahlen ( $\epsilon$ ,  $\omega$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), die bei ganz bestimmten kristallographischen Lagen der Kristalle gemessen werden müssen. Für die Einschlusbestimmung genügt aber i. a. die Angabe des Brechzahlintervalls. Dieses Intervall ist in Tabelle 1 durch geschweifte Klammern angedeutet.

Die Brechzahlbestimmung wird normalerweise an Pulverpräparaten nach der Immersions-

methode durchgeführt, und zwar bei normaler Beleuchtung mit Hilfe der Becke'schen Linie, im Phasenkontrast (43), (44) oder Grenzdunkelfeld (45) mit Hilfe optischer Anfärbung. Letztere Verfahren bieten sich besonders an, wenn man einen Überblick über die Anteile von Einschluspartikeln bestimmter Brechzahl erhalten will.

Als Immersionsmedien eignen sich am besten „Butylkarbitol“ ( $n = 1,46$ ),  $\alpha$ -Bromnaphthalin ( $n = 1,658$ ) und Methylenjodid ( $n = 1,74$ ), die lückenlos miteinander mischbar sind und auch ähnliche Dampfdrucke besitzen. Für höhere Brechzahlen empfehlen sich Mischungen aus Methylenjodid und Schwefel sowie käufliche Substanzen. Für Brechzahlen  $> 2,1$  eignen sich Schwefel-Selen-Schmelzen.

Für die Phasenkontrastmethode empfehlen sich Flüssigkeiten mit höherer Dispersion (44).

Die Einbettung der Einschlüsse in Dauerpräparaten hat sich nach eigenen Erfahrungen nur in seltenen Fällen bewährt, da hierbei die Brechzahl, die wichtigste Bestimmungsgröße, nicht ermittelt werden kann. Diese Methode eignet sich aber gut zur Herstellung von Demonstrationspräparaten. Die Höhe der Doppelbrechung wird aus den bei gekreuzten Nicols auftretenden Polarisationsfarben abgeschätzt. Diese sind sowohl von der kristallographischen Orientierung der Kristalle wie von deren Dicke abhängig. Beide sind in den Streupräparaten der Einschlüsse oft nicht sicher zu ermitteln. Daher muß aus der Beobachtung einer ausreichenden Zahl von Kristallen die höchste Polarisationsfarbe bestimmt und mit Hilfe der geschätzten Teilchendicke die Doppelbrechung festgestellt werden, was nach einiger Übung mit ausreichender Genauigkeit gelingt. Evtl. können die Polarisationsfarben bekannter Kristalle etwa gleicher Größe zum Vergleich herangezogen werden, in dem man diese mit ins Präparat mischt.

Die Auslöschungsschiefe läßt sich an Kristallen mit einer morphologischen Vorzugsrichtung oder deutlichen orientierten Spaltbarkeit bestimmen, wobei in den Streupräparaten besonders langgestreckte Kristalle in Frage kommen. Gleichzeitig kann bei gerader Auslöschung das Vorzeichen der Auslöschung ermittelt werden.

Die Eigenfarbe läßt sich ohne weiteres bestimmen. Ihr Zusammenhang mit der Zusammensetzung von Kristallen und Gläsern wird im Kapitel 3.3.2. im Einzelnen behandelt.

Die Bestimmung morphologischer Daten erfordert einige Erfahrung und die auf ihnen basierenden Aussagen sind nicht immer vollständig sicher. Sie können jedoch oft gute Anhaltspunkte für die weitere Bestimmung geben. Eine erste Orientierung bieten die in den entsprechenden Kapiteln wiedergegebenen Abbildungen (siehe auch Bruch und Grisar (1)).

Aus der Phasenkombination können mit Hilfe der entsprechenden Phasendiagramme Aussagen über die Kristallisationsabläufe, eutektische Reaktionen usw. abgelesen werden.

### 3.3.1.1. Die in Einschlüssen möglichen Phasen, ihre Umwandlungen und Mischkristalle

Im folgenden seien die für die praktischen Einschlußuntersuchungen nötigen Unterlagen und Daten gegeben und die bei Einschlüssen nötigen besonderen Arbeitsweisen erläutert. Weitere Werte speziell für Einschlüsse finden sich bei Koch (9) und Kiessling und Lange (49).

Die Bildung der oxidischen Einschlüsse verläuft nach physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten. Sie ist z. B. in Bezug auf Schmelzpunktniedrigung des ff-Materials, auf die Kristallisationsfolge, die möglichen Phasen sowie deren Mischbarkeit durch die entsprechenden Stoffsysteme erfassbar. Solche Systeme sind zu einem großen Teil in zusammenfassenden Werken (50—53) besonders dargestellt und einige von ihnen auch schon im Zusammenhang mit oxidischen Einschlüssen eingehend erörtert (49). An dieser Stelle seien die aus den Diagrammen ablesbaren Daten kurz zusammengestellt.

Bei den hier behandelten Stahlqualitäten kommen für die Einschlußbildung nur die Oxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und eventuell  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaF}_2$  in Frage.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{TiO}_2$  bilden außer bei der Blockschlackenbildung aus Kokillenzusätzen (Tabelle 8 und 12) keine eigenen Phasen in wesentlicher Menge.

#### 1. In Einschlüssen mögliche Phasen

Aus den oben angeführten Oxiden mit den in den Einschlüssen möglichen Konzentrationen können sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Phasen theoretisch bilden, wobei dahingestellt sei, ob sie in der Praxis auch alle auftreten.

#### 2. Mischkristallbildung

Viele der in den Einschlüssen vorkommenden Kristallphasen bilden weitgehende diadoche oder isomorphe Reihen (siehe Tabelle 1). Zur Kennzeichnung dieser Reihen reichen die Werte der Endglieder aus, zwischen denen sich dann fortlaufend die Werte der Mischkristalle bewegen können. Willkürlich herausgegriffene Zwischenglieder, die meist in der Mineralogie eigene Namen besitzen, können fortgelassen werden. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich die in Einschlüssen vorkommenden Kristallphasen auf eine relativ geringe Zahl beschränken.

Bei diesen Mischkristallreihen handelt es sich in der Hauptsache um die gegenseitige Vertretung von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ . Von diesen sind im allgemeinen die ersten 3 wegen ihrer ähnlichen Ionenradien (0,74, 0,80, 0,66 Å) weitgehend untereinander austauschbar, während das Ca wegen seines wesentlich größeren Radius (0,99 Å) meist nur begrenzt durch die anderen Ionen ersetzt werden kann. Dieses führt zu unterbrochenen Mischkristallreihen mit strukturell eigenständigen Phasen (z. B. in der Reihe  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ).

In den bisher untersuchten durchgehenden Mischkristallreihen ist es stets so, daß die Mg-Endglieder die niedrigste Brechzahl und die Fe-Endglieder die

höchste Brechzahl aufweisen, während die Mn-Phasen dazwischen liegen. In einigen Fällen, in denen die Mn-Glieder noch nicht beschrieben sind, können sie auf diese Weise in ein Brechzahlintervall eingeordnet werden.

Im folgenden seien einige Anmerkungen zu den einzelnen Mischkristallen gegeben.

1. Cordierit-Reihe:  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ .

Es sind nur die Fe, Mn- und Mg-Endglieder bekannt, die praktisch kein Ca in ihr Gitter aufnehmen können.

2. Anorthit-Reihe: Es sind bisher nur die Ca- und Mn-Endglieder ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) bekannt.

Die Existenz eines Fe-Anorthits ist nicht sicher. Bestimmt kann aber ein Teil des Mn oder Ca durch Fe ersetzt werden, so daß noch mit Anorthiten höherer Brechzahl als der des Mn-Anorthit zu rechnen ist. (Außerdem bildet Anorthit unter Na-Aufnahme die Plagioklasreihe).

3. Wollastonit: ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) bildet mit Rhodonit ( $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ) eine durchgehende Mischkristallreihe, wobei Rhodonit wiederum bis zu ca. 90 %  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  aufnehmen kann. Die optischen Daten dieses Endgliedes sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die Kristalle dieser Reihe sind triklin und als die Hochtemperaturreihe der entsprechenden Pyroxene anzusehen. Bei den eisenreichen Gliedern findet vielleicht ein Übergang zu den Pyroxenen statt.

4. Mellilith-Reihe: Äckermannit ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) und Gehlenit ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) sind vollständig mischbar. Äckermannit bildet außerdem das Fe-Endglied Eisenäckermannit. Das entsprechende Mn-Mineral ist noch nicht bekannt, aber sicherlich beständig. Es liegt in seiner Brechzahl zwischen Äckermannit und Eisenäckermannit (siehe oben). Wie weit die Fe- und Mn-Glieder mit Gehlenit mischbar sind, ist noch nicht bekannt.

5. In der Reihe  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  besteht nicht, wie manchmal angenommen, eine durchgehende Mischbarkeit, sondern es existieren verschiedene Zwischenphasen, die selbst jedoch eine geringe, begrenzte Schwankungsbreite in ihrer Zusammensetzung haben: Silicocarnotit ( $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ), Nagelschmidtit ( $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), Steadit ( $12\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ).

6. Forsterit:  $2(2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$ , Tephroit ( $2\text{Mn} \cdot \text{SiO}_2$ ), Fayalit ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) —  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Die ersten drei Endglieder sind untereinander lückenlos mischbar (Olivin). Zwischen  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  besteht jedoch nur eine begrenzte Mischbarkeit:  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  nimmt ca. 50 %  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (Kapitel 3.3.1.2.),  $\alpha$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  jedoch nur 15 %  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  auf. Diese Mischungslücke soll aber in Gegenwart von Mn geschlossen werden können. Zwischen den Ca- und Mg-Komponenten besteht jedenfalls keine Mischbarkeit, hier bilden sich die diskreten Phasen Merwinit ( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

und Monticellit ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Bei diesen Phasen wird die Mischungslücke nicht durch Mn geschlossen, wie das Auftreten von Fe- und Mn-Monticellit bzw. Merwinit zeigt. Hier besteht also ein noch nicht geklärt Widerspruch zu der obigen Aussage, daß die Mischungslücke durch Mn geschlossen wird.

7. Pyroxengruppe:  $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Das Ausscheidungsgebiet der Pyroxene in der Liquidusfläche ist nur im reinen System  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  gegeben und dort nur sehr klein. Bei Gegenwart von FeO und MnO werden die Pyroxene in der Hauptsache durch Reaktion im Festen gebildet. Sie treten in einer rhombischen Reihe ( $\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$ )- $[\text{SiO}_3]$  mit nur geringen CaO-Gehalten auf und bilden in der monoklinen Reihe durchgehende Mischkristalle  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn})_2 \cdot [(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ , die allerdings durch eine Mischungslücke unterhalb der Bildungstemperatur der Pyroxene im festen Zustand in zwei weitere Gruppen getrennt werden.

8. Spinellgruppe  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}) \cdot (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ . Diese bilden untereinander eine fast lückenlose Mischkristallreihe.

9. Magnesiowüstit-Reihe  $((\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}) \cdot \text{MgO}, \text{FeO}$  und  $\text{MnO}$  sind lückenlos mischbar.  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  sind praktisch unmischbar,  $\text{CaO-MnO}$  vollständig und  $\text{CaO-FeO}$  begrenzt mischbar. Dementsprechend dürften  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ -Mischkristalle auch nur begrenzte Mengen  $\text{CaO}$  aufnehmen.

10. Spessartin - Almandin - Reihe:  $(3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - 3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2)$ . Der Fe-Granat kann sich unter den Bedingungen des Stahlwerks nicht bilden. Jedoch kann in Spessartin ein Teil des Mn durch Fe ohne wesentliche Änderung der Brechzahl ersetzt werden. Außerdem können noch Kalk- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Granate vorkommen, die in ihrer Brechzahl aber sehr hoch liegen (Kalkaluminiumgranate bilden sich nicht unter technischen Bedingungen). Zwischen den Ca-Granaten und den Fe-Mn-Granaten besteht eine Mischungslücke (48), so daß die einzelnen Glieder mit deutlich unterscheidbaren Brechzahlen auftreten.

$\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Je nach Sauerstoffpartialdruck und Temperatur können die einzelnen Phasen mehr oder minder genau dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen. So kann Hämatit durch Aufnahme von FeO schon fast undurchsichtig werden, ohne seinen Strukturtyp zu verlieren.

$\text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei Temperatur  $> 1750^\circ$  besteht fast vollständige Mischbarkeit, bei  $< 1100^\circ\text{C}$  sind die Phasen unmischbar. Bei rascher Abkühlung unterbleibt die Entmischung und es liegen farblose-gelbbraune  $\text{MgO}$ -Kristalle mit erhöhter Brechzahl vor.

$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ . Es besteht weitgehende Mischbarkeit verbunden mit Modifikationswechsel (54), (56).

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nimmt etwa 15 %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  etwa 25 - 40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in fester Lösung auf (56).

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es besteht beschränkte Mischbarkeit zwischen beiden Oxiden. In Abhängigkeit von der Temperatur kann  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis 20 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ca. 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufnehmen.

Phasen mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$  vermag von Spinellen sowie von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei den hier in Frage kommenden Konzentrationen vollständig gelöst werden.

### 3. Bildung und Umwandlung von Phasen im festen Zustand

Einige Phasen in Tabelle 1 bilden sich oft erst im festen Zustand unterhalb der Liquidustemperatur und treten daher in 3-Stoffsystemen nicht auf. Betrachtet man daher die 3-Stoffsysteme im Zusammenhang mit ihren 2-Stoff-Randsystemen und bekannten quasi-binären Schnitten, kann man die möglichen Subsolidusphasen und -reaktionen abschätzen.

So bilden sich die Pyroxene meist nur unterhalb der Liquidustemperatur, auch Fe-Monticellit ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Olivine können sich unter Ausbildung von Pyroxenen zersetzen,  $\text{FeO}$  zerfällt in  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$  bei Temperatur  $< 570^\circ\text{C}$  usw.

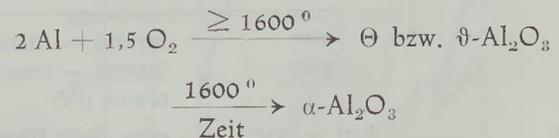
### Modifikationsänderungen

Einige Modifikationsänderungen sind für die Beurteilung der Einschlüsse wichtig.

#### $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Modifikationen

Von den zahlreichen (mehr als 12) bisher beschriebenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen entstehen die meisten nur unter Bedingungen (57 - 59), die im Stahlwerk nicht gegeben sind (Abb. 7). Kiesling und Lange (49) erwähnen als Tonerdephasen in Einschlüssen nur Korund und „glasiges“  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach eigenen Untersuchungen treten bei der Desoxydation mit Al in der Stahlpfanne wie in der Probekokille  $\theta$ - oder  $\vartheta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  neben  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und evtl. wenig  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf. Die beiden ersteren erscheinen in Form glasartiger Phasen der Brechzahl  $n \sim 1,70 - 1,74$ , die teilweise eine schwache Doppelbrechung zeigen. Beim Tempern gehen sie in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  über (vergleiche Kapitel 5.2.1.2.). Dieser Befund bedeutet eine Erweiterung des Beständigkeitsbereiches des  $\theta, \vartheta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu höheren Temperaturen. Es muß bis zur systematischen Untersuchung dieser Vorgänge offen bleiben, ob nicht noch andere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen sich in den Einschlüssen finden lassen.

Vorläufiges Umwandlungsschema unter Stahlwerksbedingungen:



Nach den bisherigen Untersuchungen treten  $\theta$ -,  $\vartheta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht in Kanalsteinreaktionsprodukten, sondern nur in den Desoxydationsprodukten auf.

#### Kieselsäuremodifikationen

In Einschlüssen sind nur  $\beta$ -Quarz,  $\beta$ - (evtl. auch  $\alpha$ -) Cristobalit,  $\gamma$ -Tri-

dymit und Kieselglas zu finden. Da Quarz sich unter den Bedingungen der Stahlfertigung nicht sekundär aus den anderen Modifikationen gebildet haben kann, deutet sein Auftreten stets auf ff-Material o. ä. hin. Si-Desoxydationsprodukte kommen als Ursache nicht in Frage. Bei den örtlich auftretenden Überhitzungen der Si-Desoxydation kann entweder flüssiges  $\text{SiO}_2$  oder Cristobalit (Tridymit) gebildet werden, die sich unter Stahlwerksbedingungen nicht in Quarz umwandeln können.

Tridymit, Cristobalit und Kieselglas können sowohl aus Desoxydationsprodukten wie aus ff-Material stammen.

### 3.3.2. Die Mikroskopie glasiger Einschlüsse

Durch rasche Abkühlung erstarren die bei Stahlbadtemperaturen flüssigen Desoxydationsprodukte, angeschmolzenen ff-Materialien usw. häufig glasig. Der dabei evtl. auftretende Kristallisationsgrad ist sowohl von den Abkühlungsverhältnissen wie von der chemischen Zusammensetzung und auch anderen Faktoren, wie z. B. der Anzahl der Kristallisationskeime abhängig (24). Es kann als Faustregel gelten, daß  $\text{SiO}_2$ -reiche Schmelzen und Mn, Fe-Silikate mit nicht zu hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gehalten ( $< 10 - 20\%$ ) leicht glasig erstarren, während CaO-MgO-reiche und hoch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und (Fe, Mn)O-haltige Schmelzen zur Kristallisation neigen. Einschlüsse aus rasch abgekühlten Probekokillen enthalten mehr glasige Phasen als solche aus langsam erstarrten Blöcken. Diese Faktoren sind bei Einschlüssen aus dem Stahl der laufenden Produktion im allgemeinen nicht alle sicher zu erfassen und einzuschätzen. In diesen Fällen können daher Diagramme über das Kristallisationsverhalten verschieden zusammengesetzter Einschlüsse (24, S. 60) die aus definier-

ten Versuchsschmelzen gewonnen wurden, nicht ohne weiteres auf die Betriebsverhältnisse übertragen werden.

Für die optische Kennzeichnung der glasigen Materie stehen nur Brechzahl und Farbe sowie einige morphologische Kennzeichen zur Verfügung. Ferner weisen die Mikroschmelzpunktbestimmung und die Warmverformbarkeit Anhaltspunkte auf.

Diese Werte reichen aber nicht immer zur Herkunftsbestimmung der glasigen Einschlüsse aus. Es müssen die einzelnen charakteristischen Oxidgehalte (z. B. der CaO- oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt) oder die Gesamtanalyse der einzelnen glasigen Einschlüsse bestimmt werden. Solche Angaben können — in Verbindung mit den oben genannten Daten — aus den ausgeschiedenen kristallinen Phasen abgelesen werden. Die Pauschalanalyse der Einschlüsse kann dabei von Nutzen sein, läßt aber wegen der im allgemeinen heterogenen Zusammensetzung eines Isolates keinen Rückschluß auf die Analyse bestimmter Gläser allein zu.

#### Die Farbeffekte der einzelnen Ionen in Gläsern

Die Färbung von Gläsern wird im allgemeinen nur durch ganz bestimmte Elemente, bei den hier behandelten Stahlqualitäten  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  hervorgerufen. Die Farbintensität oder die Absorption ist dabei in erster Linie von der Konzentration des färbenden Ions abhängig. Hierauf stützt sich die Abschätzung des %-Gehaltes dieses Ions im Glase. Die begleitenden Oxide können dabei durch Komplexbildung, Veränderung der Koordinationszahl und der Polarisation u. U. einen Einfluß haben (Tabelle 5). Eine zusammenfassende, ausführliche Darstellung bringt Weyl (60).

#### Der Zusammenhang zwischen Farbe und der Zusammensetzung von glasigen Einschlüssen

Die Einschlüsse der hier untersuchten Stahlqualitäten enthalten häufig MnO und FeO nebeneinander,

Tabelle 5

Färbung silikatischer Gläser durch bestimmte Ionen

Färbendes Ion	Farbe in Dünnschliffdicke	Bemerkung
$\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$	farblos — bläulich farblos — rosa (VI) braun (IV)	$\text{F}^-$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ bilden farblose Komplexe
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	grün ( $\text{Fe}^{2+}$ -Überschuß) braun ( $\text{Fe}^{3+}$ -Überschuß)	
$\text{Mn}^{2+}$ $\text{Mn}^{3+}$	rosa — gelbbraun rot — blau	
$\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{3+}$ $\text{Cr}^{3+}$	rosa — braun farblos	Löslichkeit in alkali- freien Gläsern gering

wobei der MnO-Anteil in der Regel überwiegt. Ausnahme bilden diejenigen aus Wärmeöfen und aus Walzzunder (siehe Tabelle 8 und 12). Im Gleichgewicht mit dem Stahlbad und seinem Gehalt an metallischem Mn und anderen Desoxydationsmitteln liegen in den Einschlüssen die Elemente Fe und Mn nur in zweiwertiger Form vor (vergleiche Kapitel 3.3.1.2.). Dementsprechend sind die Gläser im ungetemperten Zustand farblos oder makroskopisch allenfalls schwach grün, wohl durch den eventuellen Gehalt geringer Mengen  $Fe^{3+}$ .

Erhitzt man jedoch die Gläser an der Luft auf ca. 600–900°, also ohne zu schmelzen, so tritt eine Oxydation im festen Zustand sowohl des  $Fe^{2+}$  wie des  $Mn^{2+}$  ein und es entsteht eine braune Färbung. An Hand von selbst hergestellten Vergleichsgläsern kann dann der (Mn, Fe)O-Gehalt aus der Farbintensität abgeschätzt werden. Lediglich bei Anwesenheit größerer  $P_2O_5$ - und F<sup>-</sup>-Mengen bleiben die Gläser wegen Komplexbildung farblos (siehe Tabelle 5).

Ist der (Mn, Fe)O-Gehalt so hoch, daß beim Tempern die Löslichkeit des Glases für  $(Mn, Fe)_3O_4$  (~ 10%) überschritten wird, so kommt es zur Ausscheidung von  $(Mn, Fe)_3O_4$ -Kristallen. Aus ihrer Menge können ebenfalls Rückschlüsse auf den (Mn, Fe)O-Gehalt gezogen werden.

**Brechzahl und Zusammensetzung**

Wegen des isotropen Charakters der Gläser besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Brechzahl. So läßt sich die Brechzahl mit Hilfe von Inkrementen (Tabelle 6) aus der oxidischen Analyse bei mittleren Oxidgehalten berechnen. Umgekehrt können aus der

**Tabelle 6**

Brechzahl-Inkrementen für 1% Oxide (61)

SiO <sub>2</sub>	0,0147
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0150
Na <sub>2</sub> O	0,0159
K <sub>2</sub> O	0,0155
CaO	0,0177
MgO	0,0159
FeO(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	} 0,0195
MnO(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0148 — 0,0152
TiO <sub>2</sub>	0,020

gemessenen Brechzahl Rückschlüsse auf die Zusammensetzung gezogen werden (24).

Die Daten für MnO und FeO sind Mittelwerte aus eigenen Meßwerten und solchen, die aus Literaturangaben (24), (62), (63) berechnet wurden. Zwei- und dreiwertige Eisen- und Manganoxide haben prak-

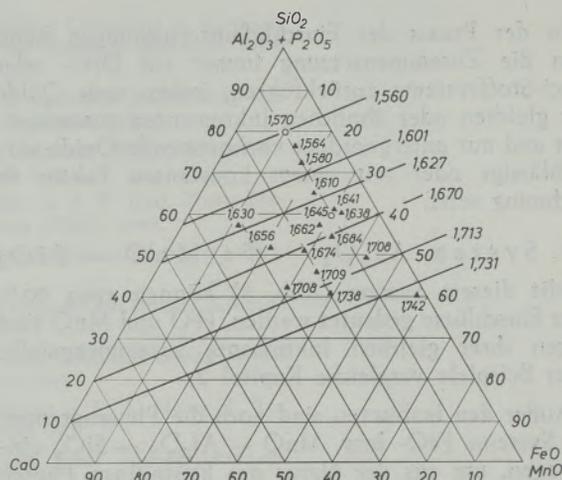


Abb. 6

Die Brechzahlen im System CaO-(Fe, Mn) O- (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). Aus gemessenen und errechneten Daten aufgestellt. Dieses System ist bei CaO-Gehalten > 10% anzuwenden. Über die Bestimmung der CaO-Menge vergleiche S. 57

tisch die gleichen Inkremente. Die Daten für P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden aus Brechzahl- und Schmelzpunktbestimmungen errechnet.

In der Praxis ist es jedoch vorteilhafter, die Linien gleicher Brechzahl graphisch gegen die Zusammensetzung aufzutragen. In Systemen mit nur zwei Oxiden reicht die Brechzahl allein zur Ermittlung der Zusammensetzung aus. In Dreistoffsystemen dagegen kann sich die Zusammensetzung entlang der Isofracten bewegen. In diesem Falle ist noch eine zweite Bestimmungsgröße notwendig. Diese erhält man aus der Farbe, aus den Kristallisationsprodukten, aus morphologischen Aussagen, durch Schmelzpunktbestimmung (65) und eventuell aus der Pauschalanalyse.

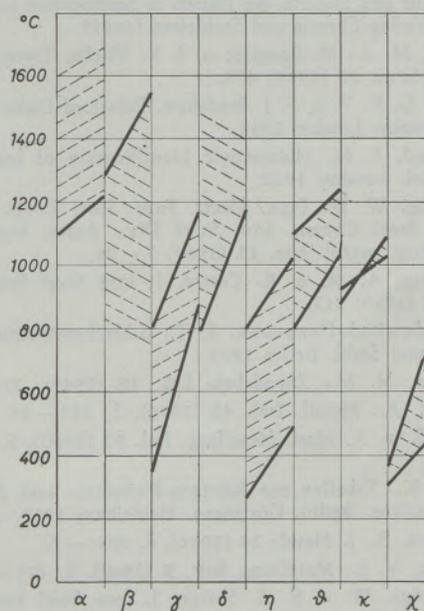


Abb. 7

Die Beständigkeitsbereiche der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen 57 bis 59. Bei den β- und θ-Phasen ist die untere bzw. obere Grenze der Beständigkeit nicht bekannt

In der Praxis der Einschlüßuntersuchungen kann man die Zusammensetzung immer auf Drei- oder Zwei-Stoffsysteme zurückführen, indem man Oxide mit gleichen oder ähnlichen Inkrementen zusammenfaßt und nur untergeordnet vorkommende Oxide vernachlässigt oder mit einem konstanten Faktor in Rechnung setzt.

#### 1. System $Al_2O_3 - (Fe, Mn)O - SiO_2$

Mit diesem System (Abb. 5) können etwa 90 % aller Einschlüsse gedeutet werden. FeO und MnO sind wegen ihrer gleichen Inkremente zusammengefaßt. Über Beispiele vergleiche Kapitel 2.

Außer den Isofracten sind noch die Phasengrenzen der Systeme FeO- bzw. MnO —  $Al_2O_3 - SiO_2$  eingetragen, um aus der Natur der kristallinen Phasen und der Brechzahl der Gläser die genaue Zusammensetzung der letzteren ermitteln zu können.

Die Menge der anderen Oxide beträgt meist weniger als 10 %. Bei Schamotte handelt es sich um  $TiO_2$ ,

$Na_2O$ ,  $K_2O$ , CaO und MgO. Das mittlere Inkrement dieser Oxide entspricht etwa dem mittleren Inkrement der anderen Oxide (FeO, MnO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), so daß diese geringen Mengen nur unwesentliche, unter unseren Gesichtspunkten zu vernachlässigende Brechzahlveränderungen hervorrufen.  $TiO_2$  (Schamotte enthält im Mittel höchstens 2 %  $TiO_2$ ) würde die gleiche Menge (Fe, Mn)O vortäuschen.

#### 2. System $CaO - (Fe, Mn)O - (Al_2O_3, SiO_2)$

Geht aus den Untersuchungen hervor, daß wesentliche Mengen an Schlacke oder basischem ff-Material und damit von CaO an den Einschlüssen beteiligt sind, so können in diesem Falle  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  und  $P_2O_5$  wegen ihrer nicht stark abweichenden Inkremente (0,0150, 0,0148 — 0,0152) zusammengefaßt werden. In diesem Falle ist das System CaO-(Fe, Mn)O-( $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ) zu benutzen (Abb. 6).

(Fortsetzung folgt)

#### Literaturverzeichnis

- Bruch, J., U. Grisar u. E. Müller, Arch. Eisenhüttenwesen 36 (1965), S. 799/807.
- X-Rays Powder Diffraction File, American Society of Testing Materials, Philadelphia.
- Rait, J. R. u. H. G. Goldschmidt, J. Iron Steel Inst. 151 (1945), S. 391 — 458 u. 536 — 570.
- Brandenberger, E. u. W. Epprecht, Röntgenographische Chemie, Basel und Stuttgart 1960.
- König, G., Arch. Eisenhüttenwesen 32 (1961), S. 729 — 31.
- Ernst, Th. u. G. König, Mitt. VDEf. 7 (1959), S. 93 — 96.
- Bell, H. B., Iron and Steel 27 (1954), S. 493 — 99, 531 — 37, 559 — 65, 28 (1955) 8 — 10.
- Sundermann, H., Stahl und Eisen 79 (1959), 95 — 98.
- Koch, W., Metallkundliche Analyse (Zusammensetzung, Struktur und Habitus der Phasen in heterogenen Legierungen, Verlag Chemie und Stahleisen (1965).
- Scheil, M. A., M. Baegertz u. J. R. Vilella, Trans. Amer. Soc. Metals 27 (1939) 479.
- Conn, G. K. T. u. F. J. Bradshaw, Polarized Light in Metallography, London 1952.
- Allmand, T. R., Microscopic Identification of Inclusions in Steel, London 1962.
- Forgeng, W. D., Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div., Amer. Inst. min. metallurg. petrol. Eng. 18 (1960) 7 — 24.
- Portevin, A. M. u. R. Castro, J. Iron Steel Inst. 134, No. II (1936) 213.
- Lukaschewitsch-Duwanowa, J. T., Schlackeneinschlüsse in Eisen und Stahl, Berlin 1955.
- Shapiro, M. M., Zavodskaja Lab. 15 (1949), 278 — 87.
- Carlini, A., Metall. Ital. 42 (1950), S. 435 — 56.
- Zoja, R. u. A. Masi, Metallurg. Ital. 52 (1960), S. 855 — 64.
- Sagel, K., Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptionsanalyse, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959.
- Banerjee, B., J. Metals 13 (1961), S. 905 — 7.
- Coslett, V. E., Metallurg. Rev. 5 (1960), S. 225 — 66.
- Betteridge, W. u. R. S. Sharpe, J. Iron Steel Inst. 158 (1948), S. 185 — 91.
- Maddigon, S. E. u. B. R. Zimmermann, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. 156 (1944), S. 33 — 61.
- Klinger, P. u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf 1949.
- Beeghly, A. F., Anal. Chem. 24 (1952), S. 1713 — 21.
- Cadek, J., Th. Myslivec, M. Mandl, J. Vrsek u. J. Fiala, Hutn. Listy 14 (1959), S. 478 — 84.
- Cadek, J., Th. Myslivec, M. Mandl, J. Vrsek u. J. Fiala, Verfolgung nichtmetallischer Einschlüsse mit Hilfe radioaktiven Kalziums, Hutn. List. 14 (1959), 478 — 84.
- Mislivec, T., J. Cadek, M. Mandl, J. Vrsek, I. Brodsky u. M. Lubowsky, Hutn. Listy 16 (1961), S. 94 — 102.
- Kühl, H., Zementchemie Bd. I, II u. III, Berlin (1956, 1958, 1952).
- Fischer, W. A. u. M. Wahlster, Arch. Eisenhüttenwesen 29 (1958), S. 1 — 9.
- Walz, H. u. R. A. Bloom, J. Metals 12 (1960), S. 928 — 32.
- Koch, W., H. Malissa u. D. Ditges, Arch. Eisenhüttenwesen 28 (1957).
- Bryan, F. R. u. C. H. Neven, Metal Progr. 64 (1953), H. 12, S. 82 — 85.
- Malissa, H., Stahl und Eisen 81 (1961), S. 54.
- Booker, G. R., J. Norbury u. A. L. Sutton, Brit. J. Appl. Phys. 8 (1957), S. 109 u. 155.
- Beljankin, D. S. u. W. P. Petrow, Kristallographie, Berlin 1954.
- Rinne, F. u. M. Berrek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop, Stuttgart 1953.
- Burri, C., Das Polarisationsmikroskop, Basel 1950.
- Michel, K., Die Grundlagen der Theorie des Mikroskops, Stuttgart 1950.
- Insley, H. u. van Derck Frechette, Microscopic of Ceramics and Cements, New York 1955.
- Freund, H., Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band II, Teil 2, Mikroskopie der Erze, Aufbereitungsprodukte und Hüttenschlacken, Frankfurt/Main 1954.
- Rigby, G. R., The Thin-Section Mineralogy of Ceramic Materials, London 1948.
- Piller, H., Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 3 (1953) 307.
- Schmidt, K. G., Staub (1955), 463/65.
- Radczewski, O. E., Ber. DKG 38 (1961), 389 — 95.
- Kordes, E., Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisationsmikroskop, Weinheim/Bergstr. 1960.

47. Winchell, A. N., The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals, New York 1931.
48. Tröger, W. E., Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Stuttgart 1959.
49. Kiessling, R. u. N. Lange, Jernkont Ann. 148 (1964), Heft 1, S. 51/63 und folgende Hefte.
50. Levin, E. M., H. F. McMurdie u. F. P. Hall, Phase Diagrams for Ceramists, Columbus (Ohio), 1964.
51. Hütte, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, Berlin 1961, 5. Aufl.
52. Eitel, W., Die physikalische Chemie der Silikate, Chicago 1954.
53. Muan, A. u. E. S. Osborn, Phase equilibria among oxides in steelmaking, Massachusetts 1965.
54. McMurdie, H. F., B. M. Sullivan u. F. A. Mauer, J. Res. Nat. Bur. Standards 45 (1950) 38.
55. van Hook, H. J. u. M. L. Keith, Amer. Min 43 (1958) 80.
56. Mason, B., Amer. Min 29 (1944), 67.
57. Torkar, K. u. H. Krischner, Ber. DKG 39 (1962), 131—35.
58. Stumpf, H. C., A. S. Russel, J. W. Newsome u. C. M. Tucker, Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 1398—1403.
59. Roy, R., V. J. Hill u. E. F. Osborn, Ind. Eng. Chem. 45 (1953), 819.
60. Weyl, W. A., Coloured Glasses, Sheffield 1951.
61. D'Ans, J. u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943.
62. Schairer, J. F. u. Kenzo Yagi, Amer. J. Sci., Bowen Vol. (1952), 471—512.
63. Snow, R. B., J. Amer. Ceram. Soc. 26 (1943), 11—22.
64. St. Pierre, P. D. S., J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954), 243—58, (1956), 150.
65. Greenfield, S. u. L. E. Sparrow, Metallurgica 45 (1952), 263—70.

(Literatur 66 — 159 in Teil II)

---

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

124  
65

# RADDEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM MAI 1970

### INHALT

	Seite
Die Bestimmung von Zusammensetzung und Herkunft oxidischer Stahleinschlüsse, II	
<i>Von G. König, Duisburg und Th. Ernst, Erlangen</i> . . . . .	67
Neue metallurgische und technologische Ergebnisse aus einer 10 t Elektro-Schlacke-Umschmelzanlage	
<i>Von M. Wahlster, Bodum, H.-J. Klingelhöfer, Bottrop und A. Choudhury, Hattingen</i> . . . . .	99
Praktische Erfahrungen an Hochtemperaturwerkstoffen und deren theoretische Deutung	
<i>Von W. Späth, Speyer a. Rhein</i> . . . . .	112
Metallschrägbeschtattung für mittlere und hohe Auflösung in der Elektronenmikroskopie	
<i>Von K. Hayek, Innsbruck</i> . . . . .	127
Verschlackungsprüfung mittels modifizierter DIN-1069-Methode und erweiterter Spallingtest	
<i>Von A. Starzacher, Radenthein</i> . . . . .	140



# RADIX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

IM MAI 1930

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 620.184 : 620.186 : 620.192.45/.47 : 539.219.1 : 669.18 : 621.745.55  
 DEC E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>/K %

## Die Bestimmung von Zusammensetzung und Herkunft oxidischer Stahleinschlüsse, II

Von G. König, Duisburg und Th. Ernst, Erlangen

*(Die metallurgischen und betrieblichen Grundlagen; Reaktionen von Einschlüssen auf dem Weg vom Entstehungsort bis zum Fertigmaterial; die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe für oxidische Einschlüsse; von der Stahlart unabhängigen Einschlusquellen; Einfluß der Betriebsverhältnisse auf die Zusammensetzung der „unabhängigen“ Einschlusquellen; die nichtmetallischen Grundstoffe; die Reaktionsprodukte des feuerfesten Materials mit Stahl, Schlacke und Flugstaub; von der Stahlart abhängige Einschlusquellen; Desoxydationsprodukte; die Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte in Abhängigkeit von betrieblichen und metallurgischen Einflüssen; die Zusammensetzung an Desoxydationsprodukte in bestimmten Stählen bei konstanten betrieblichen Bedingungen; die Reaktionsprodukte an Verschleißschamotte; Betriebsverhältnisse; metallurgische Vorgänge bei der Bildung von Kanalsteinanlagerungen; die Zusammensetzung der Glasuren; die Struktur der Reaktionszonen; die mineralogische und chemische Zusammensetzung der Einschlüsse aus Reaktionsprodukten an Verschleißmaterial.)*

*(Metallurgical and operational features; reactions caused by the inclusions on their way from their formation to the finished product; chemical composition of the initial substance of the oxide inclusions; sources of inclusions which are independent of the steel grade; effect of operational conditions on the chemical composition of "independent" sources of inclusions; non-metallic substances; reaction products of refractory materials with steel, slag, and flue dust; sources of inclusions which depend upon the steel grade; deoxidation products; chemical composition of the deoxidation products as a function of the metallurgical and operational conditions; chemical composition of the deoxidation products in specific steels under constant operational conditions; reaction products in wearing fire clay; operational conditions; metallurgical processes occurring during build-up on runner bricks; chemical composition of the glazes; structure of the reaction zones; mineralogical and chemical composition of inclusions from reaction products in wearing materials.)*

*(Bases métallurgiques et d'exploitation; réactions des inclusions sur leur trajet entre le lieu de formation et le produit fini; composition des matières de départ pour les inclusions d'oxyde; sources d'inclusions indépendantes de la nature de l'acier; influence des conditions d'exploitation sur la composition des sources d'inclusions «indépendantes»; matières premières non métalliques; produits de réaction entre les réfractaires et l'acier, les scories, et les poussières volantes; sources d'inclusions dépendant de la nature de l'acier; produits de désoxydation; composition des produits de désoxydation en fonction des influences métallurgiques et d'exploitation; composition des produits de désoxydation dans certains aciers dans des conditions d'exploitation constantes; produits de réaction sur les réfractaires argileux usés; conditions d'exploitation; processus métallurgique au cours de la formation des dépôts dans les briques de source; composition des glaçures; structure des zones de réaction; composition minéralogique et chimique des inclusions provenant de produits de réaction avec des réfractaires usés.)*

### Teil II

#### Die metallurgischen und betrieblichen Grundlagen

Im 1. Teil sind die Möglichkeiten dargestellt, in geeigneter Weise die Natur der Einschlüsse zu bestimmen.

Die Möglichkeit, aus dem Aufbau der Einschlüsse auf deren Ursprung zurückzuschließen, setzt voraus, daß die Zusammensetzung der Ursprungstoffe bekannt ist. Diese Ursprungstoffe und ihre möglichen Veränderungen auf dem Wege zum Entstehungsort zum Einschluß im Fertigmaterial werden im 2. Teil behandelt.

#### 4. Reaktionen von Einschlüssen auf dem Weg vom Entstehungsort bis zum Fertigmaterial

Voraussetzung für eine Untersuchung der Einschlüsse auf ihre Herkunft ist, daß sich die einmal gebildeten Einschlüsse nur gesetzmäßig verändern.

Die Reaktionsmöglichkeiten und die beteiligten Faktoren sollen im folgenden anhand allgemeiner

Überlegungen gefunden und diese Aussagen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Für die chemische Umwandlung von einmal gebildeten Einschlüssen sind folgende Bedingungen und Faktoren maßgebend:

1. Der Aggregatzustand der Einschlüsse
2. Berührung und Verschmelzen mit anderen Einschlüssen
3. Reaktion mit dem Stahlbad (Einstellung des metallurgischen Gleichgewichtes)
4. Die Verweilzeit bei Reaktionstemperaturen, die Badtemperatur und die Größe der Einschlüsse
5. Umsetzung mit dem ff-Material und der Schlacke
6. Isochemische Modifikationsänderungen und Reaktionen, Entglasungen.

#### Der Aggregatzustand der Einschlüsse

Die Veränderungsmöglichkeiten der Einschlüsse hängen in erster Linie vom Aggregatzustand ab. Bei festen Teilchen ist die Reaktionsgeschwindigkeit i. a.

viel geringer als bei flüssigen. Flüssige Teilchen können sich vereinigen, feste nicht. Ob zwei flüssige Teilchen bei einer Berührung zusammenfließen, hängt außerdem von Oberflächenspannung und Zähigkeit ab.

- fest-fest: Es kommt zu keiner Vereinigung (Abb. 50).
- fest-flüssig: Der flüssige Einschluß kann den festen umfließen (Abb. 4, 33, 35).
- flüssig-flüssig: Die Einschlüsse können sich vereinigen (Abb. 8).

Flüssige Einschlüsse reagieren im allgemeinen schneller mit dem Stahlbad unter Einstellung des Gleichgewichtes als feste usw.

Häufig läßt sich der Aggregatzustand nicht sicher festlegen. Im Augenblick ihrer Entstehung bei der Al-Desoxydation sind z. B. Korunde auf Grund eines meist geringen Silikatanteils und örtlicher Überhitzung etwas flüssig. Beim Zusammentreffen zweier Korunde kann es in diesem Zeitpunkt zu einer losen Vereinigung kommen (Abb. 50), später jedoch nicht mehr.

#### Berührung und Verschmelzen mit anderen Einschlüssen

Die Wahrscheinlichkeit der Berührung zweier in der Stahlschmelze suspendierter Einschlüsse hängt in erster Linie von dem mittleren Abstand der Teilchen ab, aber auch von der Heftigkeit der Baddurchwirbelung und anderen, nicht sicher faßbaren Faktoren.

Auf Grund von Isotopenuntersuchungen können alle Einschlüsse bei der turbulenten Bewegung im Gießstrahl miteinander reagieren (66). Eigene Untersuchungen kommen zu anderen Ergebnissen: Die Einschlüsse reagieren nur z. T. miteinander. Dieses geht aus der Tatsache hervor, daß in Gießstrahl- und Blockproben die unterschiedlichsten Einschlüsse unverschmolzen nebeneinander vorliegen. So finden sich selbst in Isolaten, die bei Stahltemperaturen flüssige Mn-Silikate und feste Quarze in gleichen Mengen enthalten, nur so selten Zusammenlagerungen zwischen den beiden verschiedenen Phasen, daß sie statistisch nicht ins Gewicht fallen.

Für die Zusammenlagerung von Einschlüssen sind zweckmäßig folgende Zeitpunkte besonders zu betrachten:

- Während der Entstehung von flüssigen oder festen Desoxydationsprodukten.
- Nach der Ausbildung der Desoxydationsprodukte durch zufällige Berührung in der Schmelze.

#### zu a: Entstehung flüssiger Desoxydationsprodukte

Im Augenblick der Desoxydation bilden sich im Idealfall an jedem Punkt der Schmelze flüssige Desoxydationsprodukte, wenn die Desoxydationsmittel entsprechend gewählt wurden. Die entstehenden Einschlüsse sind zuerst so klein und damit einander

so nahe, daß sie rasch zusammenfließen und zu größeren Einschlüssen mit größeren Abständen führen. Auf diese Weise nimmt der mittlere Durchmesser der Teilchen zuerst zu (30), (67), (68), (69).

Dieser Vorgang hält so lange an, bis der mittlere Abstand zwischen den Teilchen so groß geworden ist, daß weiteres Verschmelzen nur noch selten möglich ist. Abb. 8 zeigt die verschiedenen Stadien der flüssigen Mn-Si-Desoxydationsprodukte in der Pfanne.

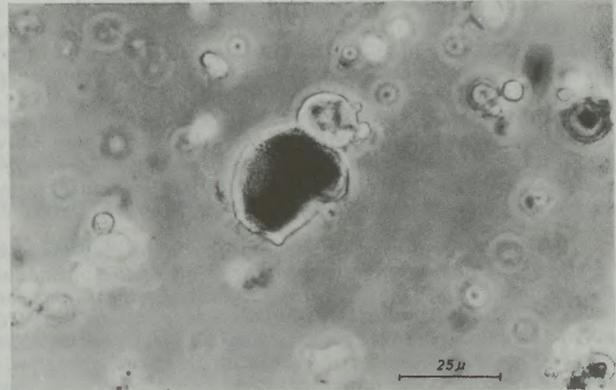


Abb. 8

Flüssige Desoxydationsprodukte im Stadium des Zusammenfließens, kurz nach der Desoxydation. An den großen Kugeln sind noch halbaufgelöste kleine Kugeln zu erkennen. (Phasenkontrast)

Gleichzeitig scheiden sich die größeren Einschlüsse bevorzugt ab, so daß der mittlere Durchmesser wieder abnimmt (70) — (74).

In der Praxis haben die in der Pfanne gebildeten flüssigen Desoxydationseinschlüsse schon bei kurzen Abhängezeiten (2 — 3 Minuten) ihre maximale Größe erreicht (75). Auch aus verschiedenen anderen Arbeiten (76), (77) geht hervor, daß nach 2 — 3 Minuten, spätestens nach 5 Minuten die chemische Pauschalzusammensetzung der Einschlüsse während des Abhängens sich nicht mehr ändert. Auch die notwendige Baddurchwirbelung in der Pfanne findet statt (78).

Bei diesem Zusammenfließen werden auch die meisten feinen, vom Konverter (Ofen) her in der Schmelze suspendierten Einschlüsse, die aus den Zuschlägen und der Vordesoxydation stammen, aufgeschmolzen (s. Abb. 9). Dabei lagern sich die Desoxydationsprodukte unter Schmelzpunkterniedrigung an die schon vorhandenen Teilchen an. Gegebenenfalls werden die Einschlüsse aber auch direkt durch die Desoxydationsmittel unter Schmelzpunkterniedrigung reduziert. Feste, nicht reduzierbare Einschlüsse (z. B. Korund aus der Vordesoxydation) werden meist ohne Auflösung umflossen und eingefangen (s. auch (79)).

#### zu a: Entstehung fester Desoxydationsprodukte

Bei der Erstarrung im unberuhigten Block entstehen die (Mn, Fe)O-Einschlüsse meist in fester Form. Die vorher in der Schmelze suspendierten Einschlüsse werden daher kaum angegriffen. Dieses geht aus dem

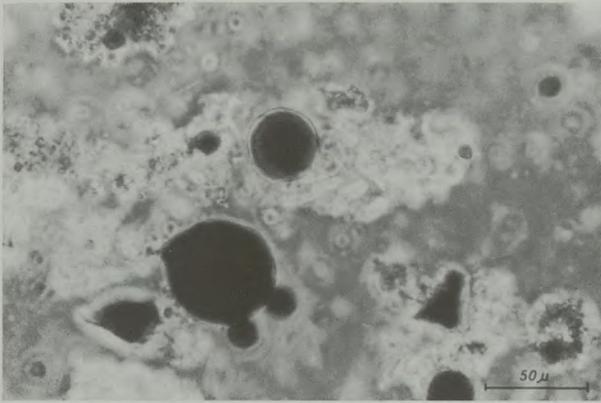


Abb. 9

Isolat aus einer Pfannenprobe, sofort nach der Desoxydation genommen. Es liegen schon große Mn-Silikatkugeln vor (1), daneben noch Reste feinen silikatischen Materials, das schon teilweise mit kleinen Kugeln reagiert hat (2). (Phasenkontrast)

Vergleich zwischen der Zusammensetzung von Einschlüssen aus unberuhigten Blöcken und dem zugehörigen Blockschaum hervor. Im Block selbst finden sich die reinen (Mn, Fe)O-Einschlüsse neben Silikaten verschiedenster Art. Erst im Blockschaum findet eine Reaktion zu einem einheitlichen Mn, Fe-Alumosilikat statt (vergl. Abb. 31 mit Abb. 38).

In Automatenstählen sind geringe Mengen von Reaktionsprodukten aus Oxydulen und Silikaten gefunden worden (80), (81). Diese Umsetzung ist evtl. auf die verflüssigende Mitwirkung der Sulfide und auf Reaktion mit dem Feuerfestmaterial zurückzuführen.

Daß bei festen Desoxydationsprodukten ein Zusammenschmelzen der gebildeten Einschlüsse unterbleibt, kann auch aus Korund-Desoxydationseinschlüssen abgelesen werden (68). Diese erreichen im Mittel nur ca. 1/5 des Durchmessers und damit nur ca. 1/100 des Volumens der flüssigen Mn-Si-Desoxydationsprodukte. Wenn auch bei der Al-Desoxydation zuerst wegen Überhitzung flüssige Einschlüsse entstehen können (67), (82) (Abb. 50), so werden sie doch nach dem Temperatenausgleich mit der Stahlschmelze sofort fest.

zu b: Nach der Beendigung der Desoxydation ist eine Berührung zweier Teilchen, wie oben gezeigt wurde, nicht mehr wahrscheinlich. Jetzt erfolgen nur noch Reaktionen mit der Stahlschmelze (s. unten).

#### Reaktionen mit dem Stahlbad (Einstellung des metallurgischen Gleichgewichtes)

Die im Stahlbad suspendierten Einschlüsse sind (mit Ausnahme von Desoxydationsprodukten) in den seltensten Fällen mit der Schmelze im Gleichgewicht, wobei die Art einer eventuellen Einwirkung ganz von der jeweiligen geltenden Stahlanalyse abhängt.

In einem unberuhigten Stahl z. B. liegt der Sauerstoff in der Schmelze vorwiegend gelöst vor, wenn es auch schon zu teilweisen Ausscheidungen von Oxy-

dulen kommt (83). Wie die Schmelzhautbildung auf Ausguß und Kanalstein (vgl. Kap. 5.2.2.2.) zeigt, wirkt unberuhigter Stahl auf silikatische Materialien ein. Bei den Glasuren auf dem Ausguß usw. kann sich wegen des Fortspülens der gebildeten silikatischen Schmelzen der MnO-Gehalt nicht über eine bestimmte Menge anreichern (Kap. 5.2.2.3). Dagegen bleibt ein Einschlus in dauerndem Kontakt mit der Schmelze und könnte daher größere Mengen an (Fe, Mn)O aufnehmen (70). Über die Reaktionen im Augenblick der Desoxydation vergleiche Kap. 5.2.1.1.

#### Die Reaktion fester Einschlüsse

Die Reaktionsmöglichkeit eines Einschlussteilchens hängt auch hier vom Aggregatzustand und der Zähigkeit sowie evtl. noch anderen Faktoren ab. So findet man z. B. an festen Einschlüssen wie Quarz fast nie Reaktionsränder, die auf solche Umsetzungen mit der Stahlschmelze zurückzuführen sind, gleichzeitig wie der umgebende Stahl auch zusammengesetzt ist. Bei einer Mn-Desoxydation bildet sich z. B. an schon vorher gebildeten Silikatkugeln, nur dünne Ränder aus MnO bzw. MnO-Silikaten (74).

Schamotteteilchen, die bei Stahltemperaturen noch sehr zäh sind, zeigen bei Einwirkung Mn-desoxydierter Stähle nur geringe Reaktionsränder und leicht erhöhte Brechzahl = erhöhten MnO-Gehalt (n bis 1,62). Bei hochsilizierten Stählen weisen sie manchmal einen etwas erhöhten SiO<sub>2</sub>-Gehalt (niedrige Brechzahlen, n bis 1,51) auf.

#### Die Reaktion flüssiger Einschlüsse

Dagegen zeigen bei Stahltemperaturen flüssige Einschlussteilchen größere Reaktionsmöglichkeiten. Zum Beispiel haben Bruch und Grisar (2) nachgewiesen (vergl. auch Kap. 4), daß die beim Kanalsteinverschleiß abgeschwemmten Anlagerungen in der Schmelze noch weiter reagieren.

Bei CaO-haltigen flüssigen Schlackeneinschlüssen ist zwar eine Reduktion des FeO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der Schlacke möglich, die kennzeichnenden Eigenschaften dieser Einschlüsse (Tabelle 8) werden dadurch aber nicht beseitigt. Das gleiche gilt für die Reaktionsprodukte des basischen feuerfesten Materials und der Pfannenausmauerung (Tabelle 12).

Im wesentlichen werden die Veränderungen, die auf einer Einwirkung des Stahlbades beruhen, auf das metallurgische Gleichgewicht hin erfolgen. Je nach der Aktivität des Mn, Si und Al erhöhen sich in den Einschlüssen die Gehalte an den entsprechenden Oxiden. Zum Beispiel wird in einem Al-teilberuhigten Stahl die Reaktion eines Einschlusses nicht über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung ablaufen, da das gesamte Al bereits in den Desoxydationsprodukten in Form von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebunden ist. In einem Al-vollberuhigten Stahl mit Al-Restgehalt wird der Einschlus auch unter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung angegriffen.

Diese Aussagen gelten nur für unter Normaldruck vergossenen Stahl. Durch eine Vakuumbehandlung ändern sich die Gesetzmäßigkeiten zwischen den kondensierten Phasen zwar nicht, aber es werden durch CO-Bildung Oxide reduziert.

Die Verweilzeit bei Reaktionstemperaturen, die Badtemperatur und die Größe der Einschlüsse

Die festen Einschlüsse zeigen im Verlaufe einer Schmelze i. a. nur so geringe Veränderungen, daß ihre kennzeichnenden Eigenschaften nicht verloren gehen. Sind diese Materialien mehrere Schmelzen lang auf Stahlbadtemperatur (z. B. in der Pfannenwandung), so erleiden sie jedoch weitgehend Umwandlungen, an denen sie von den Stoffen, die nur eine Schmelze mitgemacht haben, unterschieden werden können (Abb. 10). Über die Einzelheiten siehe Kap. 5.1.3. Auch der Umwandlungsgrad flüssiger Einschlüsse hängt natürlich von der Verweilzeit bei Reaktionstemperaturen ab.

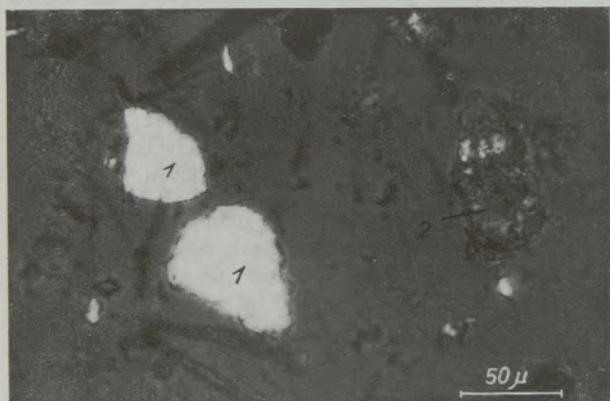


Abb. 10

Quarz aus der Pfanne (Aufnahme bei  $20^\circ$  entkreuzten Nicols). Während des Verlaufs einer Schmelze erfolgt nur eine geringe Umwandlung des Quarzes. Die nur wenig umgewandelten Stücke (1) stammen daher aus frischem Pfannenflicksand oder ähnlichem. Das stark umgewandelte Teilchen (2) mit nur noch Resten von doppelbrechenden Bereichen stammt aus der 2. Zone der Pfannenauskleidung, die schon mehrere Schmelzen mitgemacht hat

Heiße Schmelzen bewirken, z. B. durch größere Fluidität der Einschlüsse, stärkere Umwandlungen als kältere, was gegebenenfalls zu berücksichtigen wäre. Bei größeren Einschlüssen fallen evtl. Veränderungen nicht so stark ins Gewicht wie bei kleinen.

#### Umsetzungen mit dem ff-Material und der Schlacke

Die Einschlüsse können mit den angrenzenden ff-Materialien unter Ausbildung neuer Stoffe in Verbindung treten. Dieser Vorgang führt aber im allgemeinen gesetzmäßig zu bestimmten Reaktionsprodukten (s. Kap. 5.1.3. und 5.2.2.), die als besondere Einschlusstypen von ihren Ausgangsmaterialien unterschieden werden. In der Schlacke wer-

den die Einschlüsse aufgeschmolzen, so weit die Zeit ausreicht.

#### Isochemische Modifikationsänderungen und Reaktionen, Entglasungen

Durch die unterschiedlichen, auf die Einschlüsse einwirkenden Temperaturen können auch isochemisch bedeutende Umwandlungen vor sich gehen, z. B. die Umwandlung von Quarz in Tridymit, Cristobalit oder Kieselglas oder die Modifikationsänderungen der  $Al_2O_3$ -Phasen. Die Bedeutung dieser einzelnen Reaktionen ist an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden (s. Kap. 3.3.1.1.).

Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß man aus den Tieftemperaturphasen (z. B. Quarz) durch Einwirkung des Stahlbades die Hochtemperaturphasen Cristobalit und Tridymit erhalten kann, daß diese aber ebenso gut durch Entglasen von Kieselglas bei Walztemperaturen entstehen können. Die wahre Herkunft muß in diesen Fällen aus Reliktstrukturen oder der Phasenkombination ermittelt werden (ein Beispiel s. Kap. 2).

#### Ergebnisse aus der Praxis des Stahlwerks

Von den in Kap. 5.1.2. beschriebenen Ausgangsstoffen blieben bei Konverter-, Ofen- und Pfannenschlacken, Zunder, Blockschaum unberuhigter Stähle, Reaktionsprodukten der ff-Pfannenauskleidung die charakteristischen Phasen auf dem Wege zum Fertigmaterial erhalten. Abgeplatzte Schamotteteilchen erleiden auch bei unberuhigten Stählen (in Übereinstimmung mit anderen Verfassern (84), (85), (86) — 88) höchstens randliche Aufschmelzungen unter dem Einfluß von Mn und Si und Vergrößerung der Mullitnadeln. Stets sind jedoch Schamottegläser von glatt durchgeschmolzenen Glasuren zu unterscheiden (Abbildung 29).

Quarz ist (neben Korund) in der Stahlschmelze die reaktionsträglichste oxidische Phase. Auch einzelne Quarzkörner von einigen  $\mu$ -Größen und nicht nur große Stücke (z. B. aus Flicksand der Pfanne) können die Schmelze fast ohne chemische oder isochemische Veränderungen überstehen, s. auch (86). Zum Beispiel sind Quarze von  $60 - 100 \mu$  nach 8 Stunden Brenndauer bei  $1500^\circ$  noch nicht vollständig umgewandelt (89).

Auf jeden Fall sind die Umwandlungen Quarz-Cristobalit (Trid.)-Kieselglas während einer Schmelze nur gering (Abb. 10). Eine Unterscheidung zu stark umgewandeltem Stampfsand der Pfanne, die schon viele Schmelzen ausgehalten hat, ist daher durchaus möglich.

Die in den Einschlüssen anzutreffenden Quarze mit Reaktionsrändern stammen fast ausnahmslos aus den Reaktionszonen der ff-Materialien (s. Kap. 5.1.3.). Diese Ränder stellen also keine in der Schmelze erlittenen Umwandlungen dar. Funde von nur randlich angelöstem Quarz in hochbasischer

Pfannenschlacke weisen z. B. auch auf die Reaktions-trägheit des Quarzes hin.

Basisches ff-Material, Kokillenzusätze und deren Reaktionsprodukte wurden bisher zu selten in Einschlüssen gefunden, um daraus sichere Aussagen über die Umwandlungsvorgänge abzuleiten. Das gleiche gilt für die Reaktionsprodukte an den Wärmofenge-wölben und Tiefofenschlacken.

Die durch den strömenden Stahl von Gespannteilen abgeschwemmten Einschlüsse (s. Kap. 5. 2. 2.) stellen teils flüssige, teils feste Partikel dar, so daß teilweise mit einer weiteren Reaktion in Richtung auf das metallurgische Gleichgewicht zu rechnen ist. In der Tat haben Bruch und Grisar (1) analytisch nachgewiesen, daß die Einschlüsse MnO nur bis zum Gleichgewicht aufnehmen, in den meisten Fällen dieses aber nicht erreichen. In Al-desoxydierten Schmelzen kann sich außerdem der  $Al_2O_3$ -Gehalt erhöhen. Entsprechend den oben angestellten theoretischen Überlegungen zeigen auch die Einschlüsse, die längere Zeit mit der Schmelze in Berührung waren, im Schnitt höhere MnO- und  $Al_2O_3$ -Gehalte als solche mit kürzeren Verweilzeiten. Ob die  $Al_2O_3$ -Aufnahme auf eine Reduktion der Einschlüsse durch Al oder durch Vermengung mit  $Al_2O_3$ -Desoxydationsprodukten zurückzuführen ist, ist nicht bekannt.

Auf Grund einer großen Zahl eigener mikroskopischer Untersuchungen wurden sowohl in Mn- wie in Mn-Si-desoxydierten Stählen (Mn : Si = 0,3 : 0,6) die meisten aus dem Gespann stammenden Einschlüsse als Schamotteteilchen bestimmt. Sie wiesen allenfalls geringe, unter dem Einfluß des Mangans verglaste Ränder auf, die aber auch schon vor dem Abplatzen des ff-Materials entstanden sein konnten. Die vollständig verglasten Einschlüsse machten nur ~ 15 % aus und zeigten meist keine Reste des sehr widerstandsfähigen Quarzes. Hierbei handelt es sich also um abgeschwemmte Glasuren.

Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß trotz einer weiteren Veränderung der Einschlüsse besonders der flüssigen, in der Schmelze die Unterscheidung zwischen abgeplatzttem ff-Material und den Reaktionsprodukten aus den Einschlüssen heraus mit statistisch ausreichender Genauigkeit möglich ist, wenn es auch bei gewissen Stahlsorten zu Überschneidungen kommen kann (s. Kap. 5.2.2.5.).

Aus diesen allgemeinen Überlegungen und den praktischen Ergebnissen lassen sich für die Reaktionsmöglichkeiten der Einschlüsse zusammenfassend folgende Aussagen machen:

Bei unberuhigtem Material findet eine nur geringe Reaktion der schon suspendierten Einschlüsse mit den entstehenden Desoxydationsprodukten statt, so daß die meisten Einschlüsse hier unverändert erhalten bleiben.

Die im Stahlbad des Ofens bzw. Konverters suspendierten Feineinschlüsse reagieren während der Pfannendesoxydation, wenn in der Schmelze flüssige Desoxydationsprodukte entstehen. Ihre Menge ist gegenüber den Desoxydationsprodukten so gering, daß letztere dadurch keine we-

sentliche Änderung der Zusammensetzung erfahren. Bei festen Desoxydationsprodukten reagiert auch ein Teil der schon vorhandenen Einschlüsse, da die Desoxydationsprodukte zuerst meist etwas flüssig sind und das Stahlbad mit hohem Al (Si)-Gehalten außerdem stark reduzierend wirkt.

Die bei allen Stahlsorten nach der Fällungsdesoxydation vorkommenden Reaktionen sind bei festen Einschlüssen zu vernachlässigen. Bei starker Abweichung der Oxide vom metallurgischen Gleichgewicht kann durch Einwirkung des Stahlbades eine Veränderung der flüssigen Einschlüsse in Richtung auf dieses Gleichgewicht beobachtet werden.

### 5. Die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe für oxidische Einschlüsse

Bei den Ausgangsstoffen für Einschlüsse kann man zwei Hauptgruppen unterscheiden:

1. Stoffe, deren Zusammensetzung oder zumindest deren charakteristisches Kennzeichen von der Stahlart weitgehend unabhängig ist.
2. Stoffe, deren Zusammensetzung von der Stahlart abhängig ist.

Zu diesen Ausgangsstoffen rechnen nicht nur die Grundstoffe, wie ff-Material, Schlacken usw., sondern auch die aus diesen Grundstoffen unter Einwirkung des Stahlbades, des Flugstaubs u. a. entstehenden Reaktionsprodukte (z. B. die Glasuren auf Gespannmaterial).

Von allen Stoffen sollen die folgenden Angaben als Grundlage und Ergänzung für die Tabellen in Teil 1 dienen und dem Leser Ausgangspunkt für eigene weiterführende Arbeiten sein.

#### Konstante Zusammensetzung

Eine wesentliche Voraussetzung für die Herkunftsbestimmung der Einschlüsse ist die konstante Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien. Diese dürfen nur soweit schwanken, daß das Auftreten der charakteristischen Phasen und Oxide stets gewährleistet ist.

Aus der Tabelle 7 und der Abb. 11 geht hervor, daß die in Tabelle 8 und 12 genannten charakteristischen Phasen bei den hier untersuchten Schlacken, basischen, tonerdehaltigen und sauren feuerfesten Stoffen sowie dem Zunder stets in ausreichender Menge vorhanden sind. Über Tiefofenschlacke, Zuschläge und Kokillenzusätze können keine allgemeinen Aussagen gemacht werden. Ihre konstante Zusammensetzung wäre in jedem Werk besonders festzustellen.

Auch bei den Reaktionsprodukten basischer ff-Materialien sind die charakteristischen Phasen stets gewährleistet. Die kennzeichnenden CaO-haltigen Phasen der Verschlackungszone auf der Pfannenauskleidung können allerdings in Einzelfällen nicht gegeben sein. Hier liegen also geringe Fehlermöglichkeiten. Die Reaktionsprodukte an den Gewölbesteinen der Wärmeöfen werden durch die Systeme  $SiO_2$ -FeO-

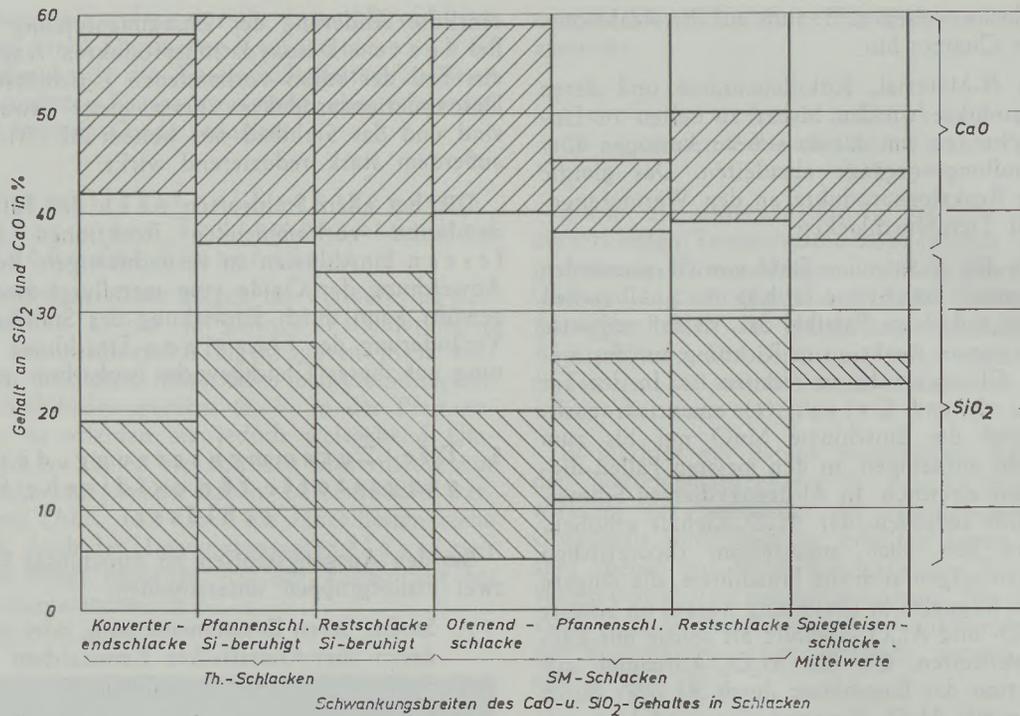


Abb. 11

Der Schwankungsbereich des CaO und SiO<sub>2</sub> in den verschiedenen basischen Schlackenarten

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> bestimmt, in denen das niedrigst schmelzende Produkt abtropft.

Vom Blockschaum unberuhigter Stähle weisen alle untersuchten Proben, z. T. aus dem Schrifttum, stets Analysen im Rahmen von Tabelle 7 und 12 auf, so daß die charakteristische Phasenassoziation gewährleistet ist. Die Homogenität war in 18 mikroskopisch untersuchten Proben nicht vollständig erreicht. Die unaufgelösten ff-Materialien fielen aber mengenmäßig nicht ins Gewicht, so daß eine sichere Bestimmung des Blockschaums unberuhigter Schmelzen stets gesichert ist.

Bei gleichbleibender betrieblicher Arbeitsweise und Desoxydationsmittelzugabe sind die Desoxydationsprodukte in Gießstrahl oder Block ausreichend gleichbleibend zusammengesetzt, auch wenn die Abhängezeiten der Pfanne nur 2 – 3 min. betragen. Abb. 12 zeigt, daß selbst bei unterschiedlichen Blocklagen der (Mn, Fe)O-Gehalt jedes einzelnen Einschluppartikels nicht mehr als um 15 % schwankt, unter Vernachlässigung der selten vertretenen Extremwerte sogar nicht mehr als 7–8 %. Die hieraus berechneten Summenanalysen werden sich also noch viel weniger unterscheiden. Außerdem liegen noch Einzelergebnisse von einer großen Zahl andere Schmelzen der gleichen Stahlart vor, die alle zu den gleichen Ergebnissen kommen.

Die Pauschalanalysen der Isolate weisen z. T. größere Abweichungen durch unterschiedliche Anteile anderer Phasen auf (s. Abb. 13) (besonders Quarz aus ff-Material oder Eisen- und Chromoxide aus Fehlisolierungen). Berücksichtigt man diese Fehler, so

schrumpfen auch die Analysen des Schrifttums (80), (81), (73), (90) auf einen engen Bereich im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Fe, Mn)O-SiO<sub>2</sub> zusammen. Für die Erkennung der Desoxydationsprodukte und für die sichere Unterscheidung zu anderen Einschluppartikeln sind somit die Streuungen nicht zu groß.

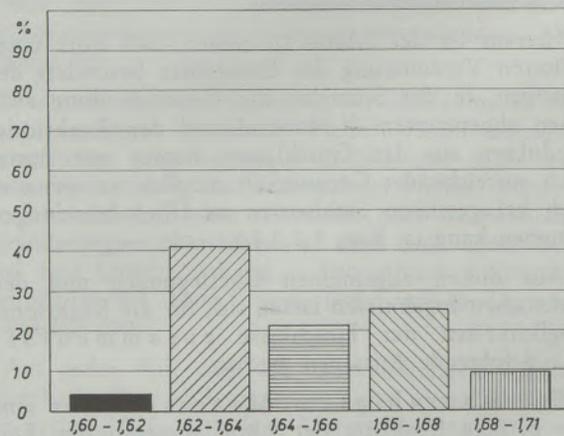


Abb. 12

Brechzahlverteilung von Desoxydationseinschlüssen aus Mn-Si-beruhigten Stählen, 30 Proben aus fünf verschiedenen Schmelzen und verschiedenen Blocklagen

n	%	(Fe, Mn) O
1,60 – 1,63	~ 35	
1,62 – 1,64	~ 40	
1,64 – 1,66	~ 44	
1,66 – 1,68	~ 47	
1,68 – 1,71	~ 50	

Tabelle 7  
Analysen der Grundstoffe

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ TiO <sub>2</sub> )	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Glühverl.	Schrifttum
Th-Konverterschl.	3 — 8	0,5 — 2	10 — 20	—	—	3 — 7	42 — 58	~ 3	n. b.	6 — 19	—	—	—	(51), (83)
Th-Pfannenschl. (Si-beruhigt)	4 — 27	0,5 — 6	2 — 15	—	—	4 — 13	37 — 60	1 — 4	n. b.	4 — 13	—	—	—	(83) + Angaben MH
Th-Restschl. (Si-beruhigt)	4 — 40 <sup>2)</sup>	n. b.	3 — 15	—	—	6 — 17	38 — 60	n. b.	n. b.	0,5 — 8	—	—	—	(83)
Th-Pfannenschl. <sup>3)</sup> (unberuhigt)	9 — 11	2	~ 10	—	—	?	~ 50	n. b.	n. b.	~ 15	—	—	—	eigene Analysen (3), (83), (93), (111), (112)
SM-Ofenendschl.	5 — 20	2 — 5	2,5 — 15	—	—	4 — 16	40 — 59	3,2 — 17	n. b.	2 — 8	±	—	—	Angaben MH
SM-Pfannenschl. (beruhigt)	11 — 25	3 — 7	n. b.	—	—	5 — 9	38 — 45	n. b.	< 1	1 — 7	±	—	—	"
SM-Restschl. (beruhigt)	13 — 31	2 — 9	~ 3,5	—	—	5 — 9	39 — 50	n. b.	n. b.	1 — 6	±	—	—	"
E-Ofenendschl. (Reduktionsschl.)	19 — 32	1,0 — 5,7	—	0,28 — 17	0,1 — 1,6	0 — 2,5	43 — 64	0,9 — 17	—	n. b.	0 — 12	—	—	(3)
E-Pfannenschl.	27 — 37	5 — 15	—	~ 1	—	~ 1	35 — 55	~ 8	—	—	—	—	—	Anhaltswerte, Ang. MH
E-Restschl.	28 — 37	6 — 14	—	~ 1	—	~ 1	35 — 55	~ 8	—	—	—	—	—	" "
Spiegeleisenschl.	~ 25	~ 10	—	—	—	5	~ 40	n. b.	—	n. b.	—	—	—	Jahresdurchschnittsanalyse MH
Dolomit (Steine + Sinter)	1 — 4	0 — 3	—	—	0,8 — 2,2	1	55 — 62	32 — 39	—	n. b.	—	—	—	(113), (114)
Magnesit (Steine + Sinter)	0,4 — 7	0,1 — 5,8	—	—	0,2 — 10	—	0,7 — 8	80 — 91,5	—	n. b.	—	—	—	"
Chrommagnesit (Steine)	3 — 7	4 — 15	—	—	10 — 20	0,4 — 0,5	1 — 2	25 — 55	15 — 45	n. b.	—	—	—	"
Silikasteine	92 — 97	0,1 — 25	—	—	0,3 — 2	—	1,4 — 3	0,1 — 0,2	—	—	—	0,0 — 0,7	0,7 — 3,7	"
Silikastampfmasse	84,6 — 88,5	7,9 — 8,8	—	—	0,5 — 2,6	—	—	n. b.	—	—	—	—	—	"
SiO <sub>2</sub> -Mörtel	76 — 80	~ 10	—	—	~ 5	—	—	—	—	—	—	—	12 (C)	Analyse MH
Klebsande	90,5 — 92,8	4,6 — 6,3	—	—	6,4	—	—	—	—	—	—	—	2,0 — 2,3	"
Schamottesteine	50 — 85	10 — 45	—	—	0,9 — 2,9	—	0,23 — 0,65	0,26 — 0,71	—	—	—	0,47 — 2,1	—	(113) S. 489/500
Graphitschamotte	~ 50	~ 34	—	—	~ 2,5	—	~ 0,6	~ 0,7	—	—	n. b.	11,2 (C)	—	(113) S. 500
Schamottemörtel	50 — 72	16 — 38	—	—	1,2 — 3,3	—	0,6 — 0,9	0,6 — 1,7	—	—	—	1 — 5	—	(113) S. 522
Schamottestampfmasse	38 — 46	31 — 50	—	—	0,8 — 1,9	—	4,2 — 7	0,3 — 1,1	—	—	—	1,5 — 1,9	—	(113) S. 594
Sillimanitsteine	~ 35	~ 65	—	—	~ 1	—	n. b.	n. b.	n. b.	—	—	n. b.	—	(113)
Kalk	1,81	1,10 (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	—	—	—	—	92,6	0,74	—	—	—	—	3,46	Analyse MH, Durchschn. Werte
Kalk	2	2 (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	—	—	—	—	85 — 90	1,5	—	—	—	—	4	
Deutsche Kohlenasche	25 — 45	15 — 21	—	—	20 — 45	n. b.	2 — 4	0,5 — 1	n. b.	n. b.	—	—	—	(115) S. 77
Flußspat	~ 10	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	~ 80	n. b.	—	Anhaltswerte (116)
Tiefofenschl.	s. Text												H <sub>2</sub> O	
Zunder	n. b.	n. b.	—	63,0	29,4	0,95	n. b.	n. b.	n. b.	0,01	—	—	4 — 6	Anhaltswerte (Analysen MH)
Thermofin	53	20	5	—	—	—	3	2	—	—	—	14	16 (C, CO <sub>2</sub> )	"
Lunkerit	15	13 (+ 15 Al met.)	—	—	2	1	1	4	—	—	—	12	13 (C)	"
Luwo	25	18 (+ 10 Al met.)	—	—	11	5	2	2	—	—	—	8	6 (C)	"
Feedex-Haubenplatten	35 — 60	1 (+ 20 Al met.)	—	—	3	—	—	—	—	—	—	7	—	"

<sup>1)</sup> Als Übergang zwischen Chrommagnesit und Magnesit gibt es noch die Magnesit-Chromsteine

<sup>2)</sup> Schichtenbildung der Schlacke mit 2 Häufigkeitsmaxima 12 und 33 % (83)

<sup>3)</sup> Die Restschlacken von unberuhigten Schmelzen liegen im SiO<sub>2</sub>-Gehalt niedriger als bei Si-beruhigten, dafür aber evtl. etwas im MnO-Gehalt höher

Tabelle 8

## Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften der nichtmetallischen Grundstoffe

Stoffe	Schrifttum	chemische Kennzeichnung	mögliche Phasen	charakteristische Phasen	mikroskopische Kennzeichnung	Abb.
1) basische Schlacken (Konverter, Ofen, Pfanne)	3 41 111 112 117 118	CaO > 35, MgO < 17 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bei Th-Schlacken F bei gewissen SM- und E-Schlacken	s. Tabelle 9	Ca-haltige Kristalle ohne Glas (wenn vorhanden, auch CaF <sub>2</sub> u. Phosphate)	farblose Kristalle (n ~ 1,58 — 1,73, Δn < 0,02), häufig mit rotbraunen-undurchsichtigen Eisenoxiden, Spinellen Ferriten (Ausnahmen u. Einzelheiten s. Text)	16
2) Dolomit	113 119 97 104 114 120	MgO > 30 CaO > 50	CaO, MgO, MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Periklas (mit Ferritentmischungen) neben CaO	farblose, grünliche, rundliche Körner n $\approx$ 1,84 (CaO) + farblose-schwach gelbliche glasartige Körner n $\approx$ 1,73 (MgO, MgO·MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mischkristalle). In den Zwickeln braune Ferrite oder farblose anisotrope Silikate	17
3) Magnesit	113 119 120 97 114	MgO > 85 %	Periklas (MgO) mit Ferritentmischungen	MgO, evtl. mit Ferritentmischungen	isotrope farblose, glasartige Substanz (n $\approx$ 1,73) = MgO (Gläser gleicher Brechzahl sind stets stark gefärbt). Meist mit gelbbraunen Adern von Mg-Ferrit	18
4) Chrommagnesit	118 191 121	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> je nach Steinart MgO je nach Steinart	MgO, (Mg, Fe)O·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 MgO·SiO <sub>2</sub> , MgO·CaO·SiO <sub>2</sub>	MgO neben (Mg, Fe)O·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	isotrope farblose Kristalle (n ~ 1,73) = MgO, evtl. mit rotbraunen Ausscheidungen = MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> neben rotbraunen, isotropen Körnern (n > 2,1) = Chromit, evtl. neben anisotropen Silikaten (n ~ 1,64 — 1,66)	19
5) Schamotte	113 122	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~ 10 — 44 % SiO <sub>2</sub> ~ 49 — 85 %	Quarz, Cristobalit „Schamotteglas“ näheres s. Text	Schamotteglas u. Quarz näheres s. Text	trübe, bräunliche Gläser (n ~ 1,53 — 1,58) mit diffuser Doppelbrechung neben teilweise verglasten, schwach doppelbrechenden Kristallen (Quarz), näheres s. Text	20
6) Sillimanit	113	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~ 55 — 75 % SiO <sub>2</sub> ~ 20 — 38 %	„Schamotteglas“, Cyanit, Mullit, Sillimanit	Schamotteglas, evtl. mit Resten v. Sillimanit, Cyanit	trübe, bräunliche Gläser (n ~ 1,53 — 1,58) mit Bereichen faserförmiger Kristalle (Sillimanit, Cyanit)	
7) Sande	113	SiO <sub>2</sub> $\approx$ 85 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\approx$ 10 % (ohne Kohlenstoff)	Quarz, „Tonsubstanz“ näheres s. Text	Quarz	farblose Kristalle (rund oder scharf-kantig) n ~ 1,55 schw. doppelbrechend, manchmal durch Tone zu größeren Aggregaten verbunden, manchmal undulöse Auslöschung. Keine Umwandlungerscheinungen. Um die Quarze gelegte Tonteilchen können andere Brechzahlen vortäuschen.	
8) Silikasteine	113 89 123 124 125	SiO <sub>2</sub> > 90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 3 %	Quarz, Cristobalit, Tridymit, Kieselglas (Mengenverhältnis von Brenndauer u. -temperaturabhängig)	Quarz, Cristobalit	Quarzreste in Form zerklüfteter und von Sprüngen durchsetzter Körner (liegen in Grundmasse von feinkristallinen-isotropen-schwach anisotropen Cristobalit (Tridymit), n $\approx$ 1,48 und Glas n < 1,50	
9) Zuschläge	101 85	s. Text	CaO, CaF <sub>2</sub> , Gläser, Quarz näheres s. Text	CaO, CaF <sub>2</sub> , Gläser Quarz näheres s. Text	isotrope, klein grünliche Körner (n ~ 1,84) = CaO Isotrope, farblose Substanz (n ~ 1,44) = CaF <sub>2</sub> , farblose Gläser (n ~ 1,46 — 1,55), sehr fein ( $\approx$ 5 μ), feine, oft stark umgewandelte Quarze (n ~ 1,55)	21
10) Ferrochrom	103 126 127 128	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	Chromit (FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Chromoxid Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Kieselglas, Cristobalit (Reste metallurg. Schlacken)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> - Glas mit eingelagerten Chromoxiden	farbloses SiO <sub>2</sub> -Glas (n ~ 1,46 — 1,50) mit eingelagerten grünlichen anisotropen Körnern (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) oder rostroten Partikeln (Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). Ferner rotbraune isotrope Körner (n ~ 2,1) = FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Kokillenzusätze						
A Blockkopfabdeckmasse (Beispiel)		Na <sub>2</sub> O > 5 %, Kohlenstoff	Kohlenst., Na-Al-Silikatgläser (n ~ 1,50 — 1,54) Soda	Kokillenzusätze treten nur als Reaktionsprodukte auf, s. daher Tabelle 3 c		
B exotherme Lunkermittel		Na <sub>2</sub> O > 5 %, Kohlenstoff met. Al	Al met., Kohlenst. Na-Al-Silikatgläser			
C exoth. Haubenplatten		Na <sub>2</sub> O > 5 %, Al met.	Quarz, Al met. Soda			
Tiefofenschlacke		s. Text	s. Text	s. Text	s. Text	
Zunder	103 95 96	> 90 % Fe-Oxide	Magnetit, Hämatit, Wüstit, Eisenoxidhydrate Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Magnetit, evtl. neben Hämatit, Wüstit	Undurchsichtig, manchmal bei Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und höherem H <sub>2</sub> O-Gehalt bei X-Nicols rot durchsichtig. Keine wesentlichen Mengen durchsichtiger Minerale. Bei legierten Stählen Anreicherung der Legierungselemente im Zunder	

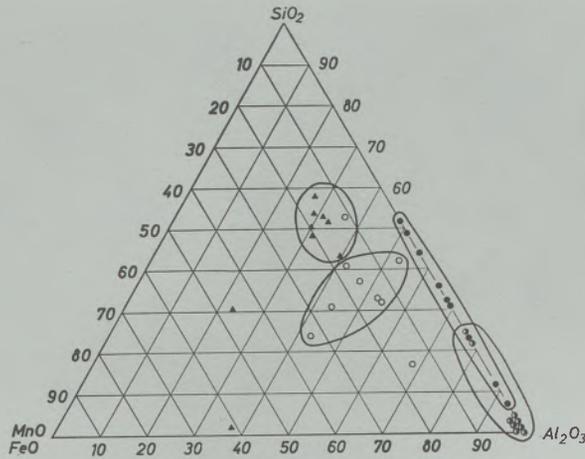


Abb. 13

Pauschalanalysen von Desoxydationsprodukten verschiedener Stähle vom 1., 3. und 5. Block; Kopf, Mitte, Fuß (138) (näheres siehe Text). Weitere Beispiele siehe Born und Koch (144) sowie Göhler und Fenzke (158)

**Quellen oxidischer Einschlüsse**

Für die Einschlufbildung kommen die in Abb. 14 sowie Abb. 15 wiedergegebenen Möglichkeiten in Betracht. Von diesen kann man im normalen Ablauf der Stahlfertigung einige als die wichtigsten ansehen.

Die über den gesamten Stahl verteilten Feineinschlüsse bestehen im Schnitt zu > 80% aus Desoxydationsprodukten, können in Einzelfällen aber auch größere Mengen andere Materialien enthalten.

Makroskopische Inneneinschlüsse, wie sie etwa bei Blaubruchproben oder an der Oberfläche des Materials sichtbar werden, können auf feuerfestem Material, dessen Reaktionsprodukten, aber auch auf Desoxydationsprodukten beruhen.

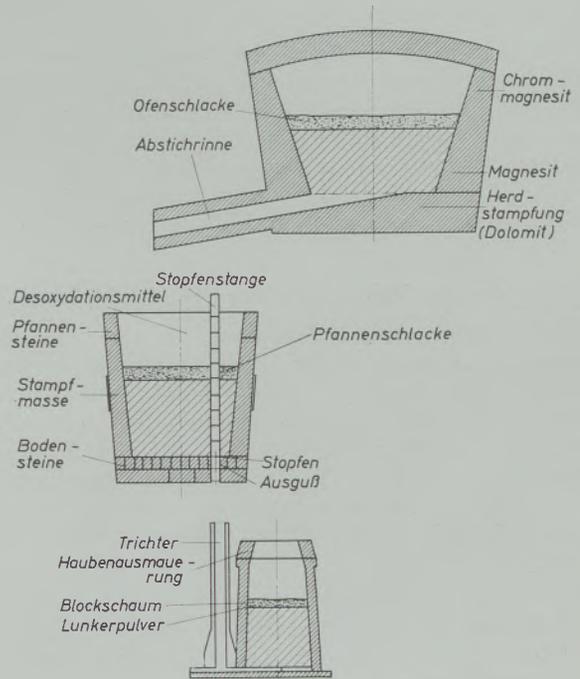


Abb. 14

Mögliche Einschlufquellen im Stahlwerk nach Pröbstl (66)

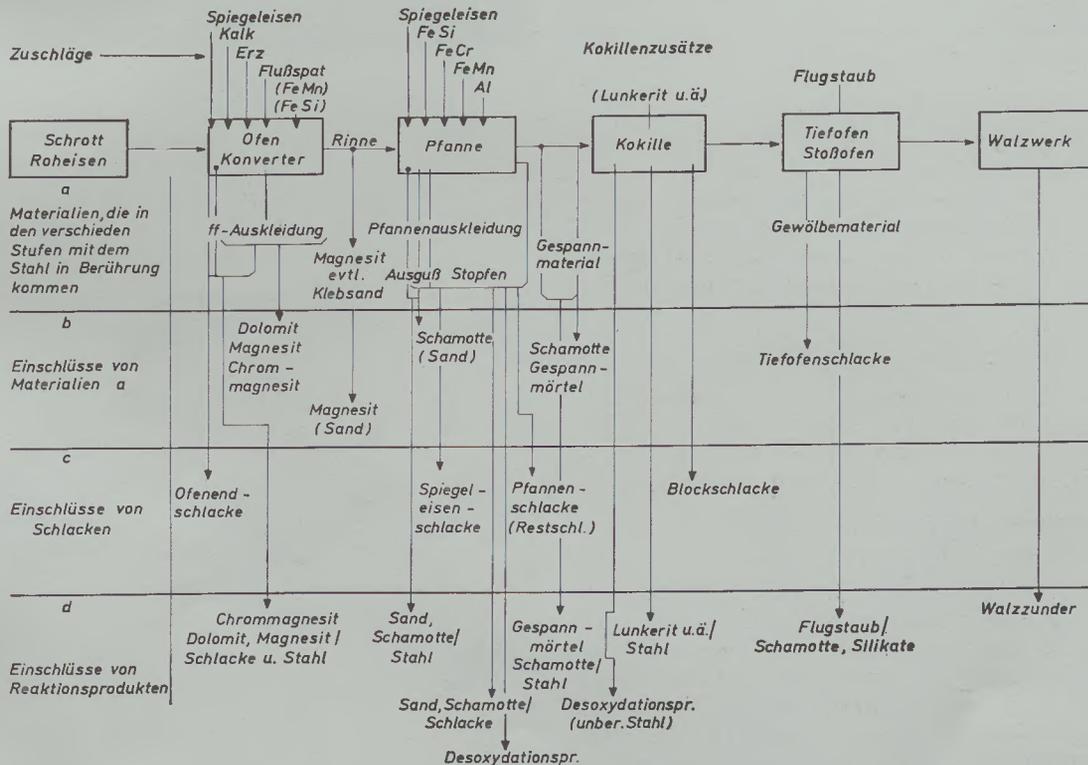


Abb. 15

Schematische Übersicht über Grundstoffe und Reaktionsprodukte im Stahlwerk, die zu oxidischen Einschlüssen führen können

Andere Fehlerquellen sind im Normalfalle nur von untergeordneter Bedeutung (abgesehen von bestimmten Stahllarten). Es sind noch besonders Schlacke, Blockschlacke und Zunder zu nennen. Basische ff-Materialien wurden bisher nur selten gefunden. Über Kokillenzusätze als Fehlerquellen liegen noch keine Erfahrungen vor.

Wenn auch in der Praxis das Hauptaugenmerk auf die oben genannten Hauptfehlerquellen gerichtet werden muß, so können doch in besonders gelagerten betrieblichen Falle und bei bestimmten Stahllarten die anderen Materialien zu wesentlichen Fehlerquellen werden. Daher wurde im folgenden bewußt von einer Wertung der einzelnen Einschlußquellen abgesehen.

### 5.1. Von der Stahlart unabhängige Einschlußquellen

Es können an dieser Stelle nur die normalen und hauptsächlich verwendeten Stoffe besprochen werden und es kann auch nur auf die Fragen eingegangen werden, die mit der Einschlußbildung in Zusammenhang stehen. Über besondere und aus dem Rahmen des üblichen fallende Stoffe (z. B. bei Kokillenzusätzen) sei auf die Spezialliteratur verwiesen oder es müssen hierfür die Grundlagen selbst erarbeitet werden.

Die chemische Zusammensetzung einschließlich der Schwankungsbereiche findet sich in Tabelle 7, die mineralogische Zusammensetzung in Tabelle 8 und 12. Dabei wird besonders eingegangen auf:

#### a) Chemische Charakterisierung:

Hier werden die in der Praxis vorkommenden Schwankungsbereiche der Analyse angegeben und die möglicherweise für die Einschlußbestimmung kennzeichnenden Oxide festgestellt.

#### b) Mögliche Phasen:

Jeder Stoff wird von einer i. a. begrenzten Zahl von Phasen aufgebaut, deren Zahl und Art sich mit schwankender chemischer Zusammensetzung verändern kann. Zum tieferen Verständnis der Einschlußzusammensetzung müssen wenigstens die Hauptphasen, auch wenn sie nicht alle charakteristisch und wichtig sind, bekannt sein.

#### c) Kennzeichnende Phasen:

Hier werden diejenigen der möglichen Phasen aufgeführt, die für die betreffende Stoffart bei der Einschlußuntersuchung charakteristisch sind und die sie von Einschlüssen anderer Herkunft unterscheiden.

#### d) Mikroskopische Kennzeichnung:

Häufig ist es gar nicht möglich und nötig, die charakteristischen Phasen zu bestimmen, sondern der Stoff kann allein auf Grund bestimmter mikroskopischer Kennzeichnung erkannt werden. Es werden aber auch Angaben vermittelt, die die Bestimmung der charakteristischen Phasen erleichtern. Die Angaben beziehen sich — wenn nicht anders vermerkt — auf mikroskopische Streupräparate (s. a. Abb. 16 bis 21).

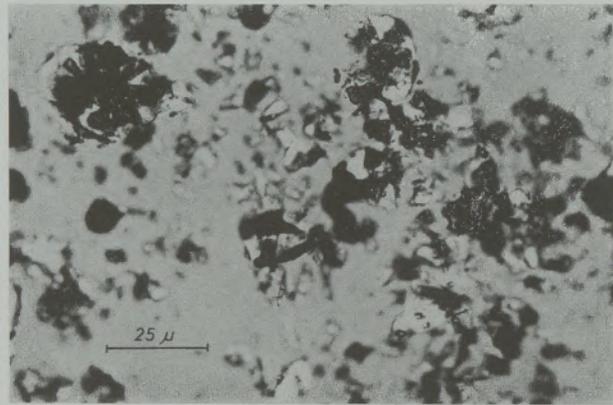


Abb. 16

Schlacken: Weiß = Ca-Silikate, darin dunkel tropfenförmige Ferrite ( $10^0$  entkrezte Nicols)



Abb. 17

Streupräparat eines Dolomitsteines. Grundmasse CaO (1), darin Periklas-Körner (2) verkittet durch braune Phasen (3) (Phasenkontrast)

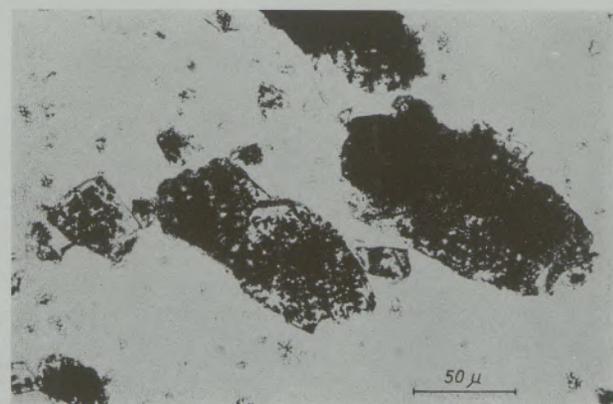


Abb. 18

Magnesit: Periklaskörner (hell) mit lamellenförmigen Ferritmischungen  
Die Ferrite können die Periklase auch völlig dunkel färben (F)

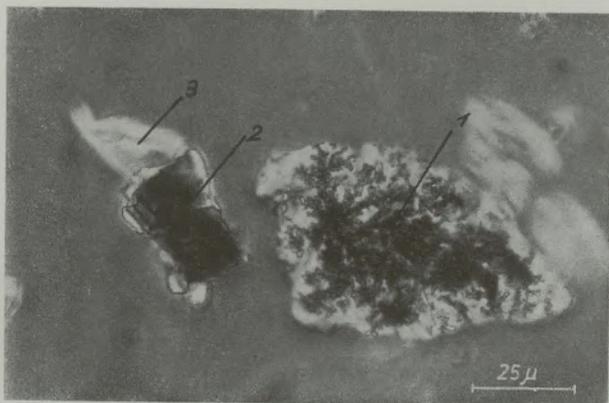


Abb. 19

Chrommagnetit: Periklaskorn (1) mit feinen ausgeschiedenen Ferriten. Daneben dunkler grobstückiger Spinell (2) mit anhängenden Calcium-Magnesium-Silikat (3). (Phasenkontrastaufnahme)

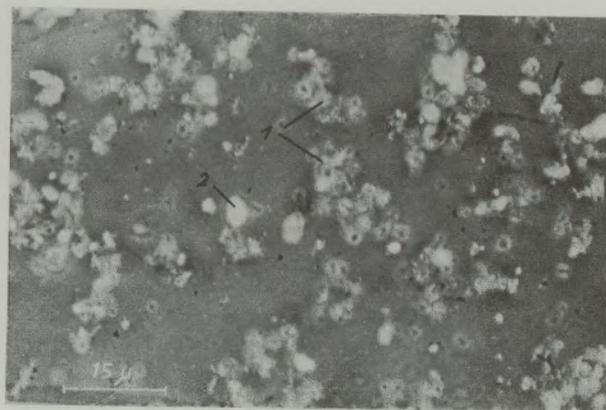
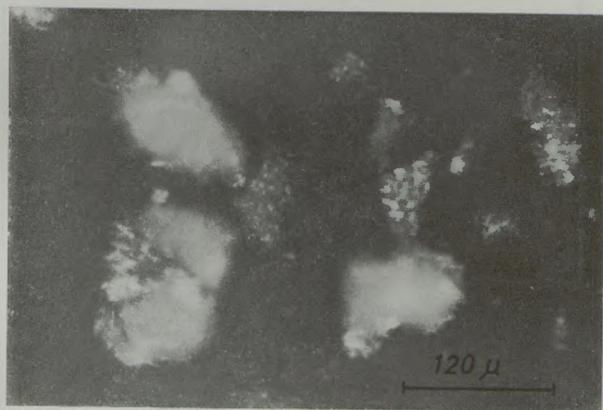


Abb. 21

Isolate aus unberuhigten SM-Ofen-Endproben. Feine Silikate (1) und Quarz (2). (Phasenkontrast)



a) Phasenkontrast



b) gekreuzte Nicols

Abb. 20 a und b

Schamottegläser mit feinen Mullitkristallisationen und unterschiedlich umgewandelten Quarzen. Durch die unregelmäßige Lage der Mullite erscheinen die Gläser bei  $\times$  Nicols diffus aufgehellt, können aber durch Paralleltextur ziemlich einheitliche auslöschende Zonen ergeben. Außer Mullit und Quarz liegen noch verschiedene andere kristalline Phasen in geringer Menge vor

### 5.1.1. Einfluß der Betriebsverhältnisse auf die Zusammensetzung der „unabhängigen“ Einschlußquellen

#### Die Betriebsverhältnisse

Die Verwendungsstellen im Betrieb, die Art der Einmauerung von ff-Material u. a. m. können von Einfluß auf die Natur der entstehenden Einschlüsse sein. Durch unterschiedliche Stahlherstellungsverfahren können die Zusammensetzungen besonders der Reaktionsprodukte und Desoxydationsprodukte verschoben und möglicherweise die für die Einschlußbewertung charakteristischen Bestandteile ganz oder teilweise unterdrückt werden. Daher sind diese Angaben Voraussetzung für die Aussagen über die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Einschlußbildner. Im folgenden seien daher an Hand eines „normalen“ Stahlwerkablaufes die zu beachtenden Bedingungen erläutert:

#### a) Schlacken sowie Ofen-, Konverter- und Rinnenauskleidung

Von den Ofenschlacken kommt allein die Ofenschlacke für die Einschlußbildung in Frage, da die in früheren Stadien eingewirbelte Schlacke rasch wieder abgeschieden wird.

Aus der beim Abstich (Abguß) mitgelaufenen Schlacke bildet sich durch Aufnahme der Desoxydationsprodukte und evtl. Zuschläge sowie durch Reaktion mit der Pfannenauskleidung ( $\approx 10\%$ ) (91), (92) die Pfannenschlacke. Diese verändert sich zum Gießende hin zur sogenannten Restschlacke, die u. U. schon vor Gießende durch Wirbelbildung über dem Ausguß mitgerissen werden kann und selbst bei Gespannfluß in größeren Mengen in den Block geraten kann (85), (93), (94). Ofen- und Konverterschlacke werden sich dagegen höchstens in feinverteilter Form im Fertigstahl finden. Wird mit Zwischenpfanne gegossen, so ist natürlich nur die Schlacke der zweiten Pfanne zu betrachten,

die i. a. eine ganz andere Zusammensetzung als die der ersten Pfanne hat. Bei Zusatz von flüssigem Spiegeleisen kann auch Spiegeleisenschlacke im Stahl emulgiert werden. Aus den Analysen (Tabelle 7) und den möglichen Phasen (Tabelle 9) geht hervor, daß aus den Einschlüssen heraus vorläufig nicht sicher zwischen den verschiedenen Schlackenarten unterschieden werden kann.

Das vom Gewölbe und den Seiten-Wänden der SM- und E-Öfen abfallende Material wird stets von der Schlackendecke aufgenommen und kann daher nicht als solches in den Stahl gelangen. Der Herd und manchmal auch die Rinne ist dagegen i. a. so mit Dolomit (nur der teergeschützte soll hier betrachtet werden), Chrommagnetit (alle chromerzhaltigen Steine unter diesem Begriff zusammengefaßt) und Magnetit ausgekleidet, daß alle drei Materialarten mit dem Stahlbad in Berührung kommen (95), (96).

Die beim Abstich mit der Schlacke möglicherweise entstehenden Reaktionszonen, haben bei der nächsten Schmelze Gelegenheit z. T. in den Stein zu diffundieren (97). Daher ist die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sowohl durch die Einwirkung des Stahlbades als auch der Schlacke bestimmt.

Die Infiltration der angreifenden Oxide ist beim SM-Herd auch viel tiefer als bei der Konverterauskleidung, und der Übergang von der 1. zur 2. Zone nicht so scharf.

Im Konverter kommt die Schmelze wegen der Drehbewegung mit den verschiedenen Teilen der Dolomitauskleidung von Boden und Wand in Berührung, die auch schon mit der Schlacke und den Frischgasen mit ihren Oxidgehalten reagiert haben können.

Die Rinne wird i. a. nach jedem Abstich gesäubert und an den schadhafte Stellen ausgebessert. Trotzdem können beim nächsten Abstich besonders die Flickmassen, aber auch Reaktionsprodukte mit fortgespült werden. Der größte Teil des MgO in den Einschlüssen stammt aus Magnetit-ausgekleideten Rinnen (91), (98), (99), (100). Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte richtet sich dabei nach der Art des abgestochenen Stahles (unberuhigt oder vor-desoxydiert). An einem Schamottefutter entstehen Reaktionsprodukte, die denen der Kanalsteine (mit Schlackeneinfluß) entsprechen, vergleiche daher Kap. 5.2.2. Bei sandgestampften Rinnen beruht der Verschleiß hauptsächlich auf mechanischem Abrieb.

Tabelle 9

Die möglichen Einzelphasen in Konverter-, Ofen- und Pfannenschlacke  
(nach eigenen Untersuchungen und dem Schrifttum (3), (41), (111), (112), (117), (118))

Fluorit, Flußspat	$\text{CaF}_2$	}	in $\text{CaF}_2$ -haltigen Schlacken		
Apatit	$\text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$		}	ungelöster Kalk	
Calciumoxid	$\text{CaO}$ (Ca, Mn)O			als Hydratisierungsprodukt von CaO	
Portlandit	$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$			aus CaO durch $\text{CO}_2$ -Aufnahme entstand	
Calcit	$\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$				
Wollastonit	$\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$	}	besonders in $\text{P}_2\text{O}_5$ -armen Schlacken (vorwiegend SM- und E-Schlacken) Von den $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Phasen tritt bevorzugt die $\beta$ -Phase auf		
Pseudowollastonit	$\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$				
Shannonit	$\gamma\text{-}2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$				
Rankinit	$3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$				
Bredigit	$\alpha'\text{-}2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$				
Larnit	$\beta\text{-}2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$				
Alit	$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$				
Glaserit	$\alpha\text{-}2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$				
Whitlockit	$\beta\text{-}3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$			}	besonders in $\text{P}_2\text{O}_5$ -reichen Schlacken (vorwiegend Th-Schlacken)
Silicocarnotit	$5 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$				
Steadit	$12 \text{CaO} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$				
Hilgenstockit	$4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$				
Nagelschmidtit	$7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$				
Akermannit	$2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	}	in (Mg, Fe)-O-reichen Schlacken		
Fe-Akermannit	$2 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$				
Merwinit	$3 \text{CaO} \cdot (\text{Mg, Fe})\text{O}_2\text{SiO}_2$				
Fe-Monticellit	(Mg, Fe, Mn)O $\text{CaO} \cdot (\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$		nur in extrem Fe-, MgO-haltigen Schlacken		
Calciumferrit	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	}	in $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -reichen Schlacken		
Dicalciumferrit	$2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$				
Brownmillerit	$4 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$				
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$				

Andere noch mögliche Phasen (z. B. Al-haltige Phasen) treten nur selten und dann in untergeordneten Mengen auf. Sie brauchen nicht berücksichtigt zu werden.

Tabelle 10

Analysen, O<sub>2</sub>-Gehalte und Einschlußzusammensetzung von Ferrolegerungen (129), (131), (51), (130), (103), (126), (132)  
 Einige Werte sind einer privaten Mitteilung von Herrn Dir. A. Fuchs, GfE, Nürnberg, zu verdanken

	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr	O	O <sub>2</sub> gebunden in Form von
Spiegeleisen	5	0,7	20	0,1	0 — 0,4	—	—	—	—	
FeMn-Standard (carburé)	6 — 8	0,5 — 1,5	75 — 85	0,1 — 0,3	~ 0,03 — 0,05	—	—	—	0,001 — 0,03	
FeMn-affiné	0,5 — 2	1 — 1,5	75 — 95	0,25	< 0,03	—	—	—	0,003 — 0,02	
FeMn-suraffiné	0,05 — 0,5	1 — 1,5	75 — 95	0,1 — 0,25	< 0,03	—	—	—		
FeSi 75 %	0,05 — 0,5	70 — 82	0,5	0,1	0,01 — 0,05	< 1 — 3	0,5	—	0,004 — 0,01	Quarz, O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Korund (129)
FeSi 90 %	0,2	90 — 92	0,5	0,1	< 0,05	< 1 — 3	0,5	—	—	
Hüttenaluminium	—	0,3	—	—	—	99 — 99,8	< 0,03	—	—	
FeCr-carburé	4 — 10	0,3 — 8	0,3	0,05	0,02 — 0,1	—	—	60 — 75	0,02 — 0,04	FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (130)
FeCr-affiné	0,5 — 4	0,5 — 1,5	0,5	0,05	< 0,02	—	—	65 — 75	0,01 — 0,12	SiO <sub>2</sub> -Glas, Cristobalit, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FeCr-suraffiné	0,01 — 0,5	0,3 — 1,5	0,5	0,01 — 0,04	0,01 — 0,02	—	—	65 — 75	0,02 — 0,05	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (103), (131), (126)

b) Mit dem Roheisen, den Zuschlägen und den Legierungs- und Desoxydationselementen eingebrachte Einschlüsse

Als erstes erhebt sich die Frage, ob die im Roheisen und eingeschmolzenen Einsatz vorhandenen Einschlüsse bis in den fertigen Stahl gelangen können. Verschiedene Verfasser (93), (101), (102) kommen zu dem Ergebnis, daß im SM-Ofen die Einschlußmenge nach Einschmelzen des Einsatzes in kürzester Zeit auf ein zu vernachlässigendes Minimum abnimmt. Dementsprechend tritt im Th-Konverter mit einer viel heftigeren Badbewegung eine völlige Verschlackung der Einschlüsse ein. Alle anderen, die sich mit der Entstehung von Einschlüssen befassen, ziehen die Möglichkeit solcher Einschlüsse überhaupt nicht oder höchstens theoretisch (88), (93) in Betracht. Sie sollen daher auch hier nicht behandelt werden.

Im Verlaufe der verschiedenen Verfahren werden den aus Roheisen oder Einsatzschrott erzeugten Stahlschmelzen noch Zuschlag-Stoffe wie Sand, Kalk, Erz, Schrott, Kohle, Flußspat sowohl im Konverter (Ofen) wie evtl. in der Pfanne zugesetzt. CaO und CaF<sub>2</sub> werden samt ihren Beimengungen vorwiegend von der Schlacke aufgenommen. Dagegen werden die Eisenoxide des Erzes reduziert und die Kohle wird oxydiert oder als Legierungselement von der Schmelze aufgenommen, so daß die begleitenden Mineralien in der Schmelze als Einschlüsse suspendiert bleiben könnten.

Born und Wittstruck (101) konnten auch zeigen, daß die Einschlußmenge nach dem Erzen jedesmal wieder ansteigt, da durch die Kochreaktion eine heftige Badbewegung mit erhöhter Einwirbelung von Schlacken und Erzteilchen bewirkt wird.

Die Legierungs- und Desoxydationselemente werden der Schmelze entweder noch im Ofen (Konverter) oder in der Pfanne zugegeben. Manchmal erfolgt auch noch ein Zusatz in der Kokille.

Wie aus Analysen und Sauerstoffgehalten der Tabelle 10 hervorgeht, sind die mit den Desoxydationsmitteln eingeschleppten Einschlußmengen bei nicht zu hoch legierten Stählen verschwindend gering. Sie spielen neben den Desoxydationsprodukten keine Rolle, selbst in den Qualitäten nicht, in denen die Desoxydationsmittel zum überwiegenden Teil als Legierungselement vorhanden sind. In einer Qualität mit etwa 3 % Si wird im ungünstigen Falle nur 1 % des im Stahl vorhandenen Sauerstoffs durch das Ferrosilizium eingeschleppt, eine zu vernachlässigende Größe. Die Einschlüsse der Desoxydationsmittel sollen daher nicht behandelt werden.

Über die Einschlüsse des Spiegeleisens liegen bisher noch keine Untersuchungen vor. Da von diesem teilweise sehr große Anteile verwendet werden, besteht hier vorläufig noch die Möglichkeit einiger Fehlurteile bei der Beurteilung von Einschlußpartikeln. Diese Fehler dürften aber statistisch nicht ins Gewicht fallen.

Das Ferrochrom nimmt im allgemeinen nur untergeordnet an der Desoxydation teil (74). Es ist

vorwiegend metallisch gebunden und kann wegen seiner höheren Sauerstoffgehalte besonders bei Stählen mit hohen Reinheitsforderungen von Bedeutung sein. Ob seine Oxideinschlüsse aber bis zum Fertigstahl erhalten bleiben, ist noch nicht sicher (103).

c) Die Gießpfanne

Die Pfanne ist i. a. mit Schamottesteinen in Boden und Wandung ausgemauert. Aus dem gleichen Material bestehen auch meist Stopfen, Ausguß, Stopfenslange und Gespann. Von den Schamottesteinen können beim Thermoschock leicht größere Stücke abplatzen und zu makroskopischen Einschlußfehlern führen. Bei schlechter Kornbindung — Schamottesteine werden i. a. durch Brennen von vorgebranntem Ton, Bindeton und gegebenenfalls Quarz hergestellt — können auch kleine Teilchen herausgespült werden und zu Mikroeingeschlüssen führen.

Häufig werden die Pfannenwandungen auch aus Stampfsand erstellt. In Form von Mörtel — dann meist mit einem etwas höheren Tongehalt und evtl. unter Zusatz von Kohlenstoff oder anderem — dienen Sande zum Verbinden von Schamottesteinen in der Pfanne und von Gespannteilen.

Sande werden auch sonst noch an den verschiedenen Stellen (z. B. zum Abdichten von Stopfen, zur Verflüssigung der Schlacke usw. zugegeben). Gerade diese oft nicht beachteten Verwendungszwecke müssen beim Auftreten von Sand in den Einschlüssen kontrolliert werden. So können z. B. auch in geflickten Pfannen beim ersten Gebrauch leicht Sandteile in die Schmelze gelangen.

Beim Entleeren des Konverters (Ofens) in die Pfanne soll der Ausgußstrahl auf den Boden der Pfanne auftreffen. An der Aufschlagstelle werden die von der vorhergehenden Schmelze vorhandenen Schlackenreste z. T. fortgespült und es bildet sich mit dem Stahlbad eine neue Glasur, die derjenigen auf der Verschleißschamotte entspricht und die in der Umgebung des Ausgusses (1/2 m) mit in den Gießstrahl gerissen werden können (104), (105), (106). Über diese Glasuren s. daher Kap. 5.2.2.

Beim Gießen streicht die Schlackendecke langsam an Wandung und Boden vorbei und bildet eine Reaktionsschicht, die teilweise noch die 2. Zone (Kap. 5.2.1.1.) des feuerfesten Materials infiltrieren kann. Diese Schicht wird vom Stahlbad der nächsten Charge nicht wieder vollständig aufgelöst, wie durch Untersuchungen von ff-Material hinter Pfannenbären nachgewiesen werden konnte (s. auch (105)). Es findet aber eine Reaktion dieser schlackenhaltigen Glasurschicht mit den Oxiden (oder Legierungselementen) des Stahles statt. Die von der 1. Zone in das Stahlbad abgegebenen Einschlüsse setzen sich also aus Anteilen des ff-Materials, der Schlacke und der Desoxydationsprodukte zusammen (72), (107).

Die Anteile dieser drei Reaktionspartner können in Abhängigkeit von der Lage des Materials in der Pfanne, von der Badtemperatur und anderen nicht sicher überschaubaren Faktoren (107) in weiten Grenzen schwanken. Von Einzelfällen abgesehen enthalten

diese Glasuren aber stets CaO, das — im Verein mit den übrigen Untersuchungsbefunden — die Herkunft von Einschlüssen aus diesem Material sicher zu bestimmen gestattet.

Die Reaktionsprodukte auf Verschleißschamotte werden gesondert behandelt (s. Kap. 5.2.2.).

#### d) Kokille und Wärmöfen

Bei manchen Kokillentypen werden die Hauben mit wärmeisolierenden (z. B. Schamotte) oder exothermen Platten ausgekleidet. Beim Eintritt der Schmelze in den Blockkopf wird außerdem noch Lunkermittel zugegeben. Während des steigenden Gießens wird die Oberfläche der Schmelze mit einem leichtschmelzenden Stoff isoliert. Die organischen Kokillenlacke verbrennen, Speziallacke auf anorganischer Basis müßten aber u. U. berücksichtigt werden. Alle diese Stoffe können samt ihren Reaktionsprodukten unter Aufnahme der aus der Schmelze aufsteigenden Einschlüsse und Seigerungsprodukte zu Blockschaum (-schlacke) reagieren. Sie können in den Lunker eingesaugt werden, durch Thermokonvektion (108), (109) in den Block gespült werden oder z. B. an der Kokillenwand hängenbleiben.

Der Blockschaum setzt sich aus den verschiedensten nichtmetallischen Materialien zusammen. Daher ist es mit der hier angewandten Untersuchungstechnik nur dann sinnvoll und möglich, ihn als gesonderte Fehlerquelle zu betrachten, wenn die verschiedenen Anteile zu einer neuen, einheitlich zusammengesetzten Masse reagiert haben. Dieses ist aber nur teilweise der Fall (110). Flüssige Blockschlacken (vorwiegend bei unberuhigten Stählen) reagieren schnell zu einer einheitlichen Substanz. In festen, sandigen (vorwiegend bei beruhigten Stählen) liegen dagegen die einzelnen Bestandteile unverändert nebeneinander vor. In diesen Fällen sind die Einschlüsse nach ihrer ursprünglichen Entstehungsart — etwa Pfannenschlacke oder ff-Material — zu beurteilen, ohne daß erkannt werden kann, daß diese Substanzen schon einmal im Blockschaum abgeschieden waren und dann wieder eingewirbelt wurden.

Die Tiefofenschlacke entsteht aus den von den Blöcken abfallenden Zunderschichten und dem vom Gewölbe abtropfenden Material. Sie kann gegebenenfalls durch irgendwelche von Werk zu Werk verschiedene Zusätze verändert werden.

Die am Silika-Gewölbe der Wärmeöfen durch den Einfluß des eisenoxidhaltigen Flugstaubes entstehenden Verschlackungsprodukte können abtropfen und besonders bei liegenden Blöcken auf diesen verbleiben und anschließend mit eingewalzt werden. Die Deckel von Tieföfen bestehen i. a. aus ein und derselben Materialart. Für das Gewölbe der Stoßöfen werden bei den meisten Werken in der Vorwärmzone Schamotte und in der eigentlichen Glühzone Silikate oder hoch tonerdehaltige Sillimanitsteine verwendet. Zunderschichten bilden sich bereits auf den Blöcken, z. B. in den Ausgleichöfen. Diese Schichten werden teilweise mit ausgewalzt und bilden sich während des Walzens immer wieder. Sie können sich in Rissen

oder ähnlichen Fehlstellen festsetzen und hier ein Verschweißen des Stahles verhindern.

#### 5.1.2. Die nichtmetallischen Grundstoffe

Unter den nichtmetallischen Grundstoffen seien diejenigen Materialien verstanden, die mit dem Stahl in Berührung kommen und unverändert als solche zu Einschlüssen führen können (z. B. die ff-Materialien oder Schlacken). Hierin gehören auch die Legierungs- und Desoxydationselemente, die selbst zwar zu Desoxydationsprodukten reagieren können, aber schon bestimmte oxidische Bestandteile mitbringen, die evtl. als Einschlüsse erhalten bleiben.

Die in Kap. 5.1. erwähnten notwendigen Daten für eine Einschlußbestimmung sind in den Tabellen 7 und 8 niedergelegt. Darüber hinaus sind aber noch einige ergänzende Angaben notwendig.

In den basischen Schlacken ist eine große Zahl verschiedener Phasen möglich (s. Tabelle 9), die sich jedoch im Mikroskop verhältnismäßig einfach charakterisieren lassen:

Die Brechzahl sämtlicher in den Schlacken vorkommenden Ca-haltigen Kristalle liegt zwischen  $n = 1,58$  und  $1,73$  außer CaO, Calcit ( $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ ), Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und Calciumferrit ( $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

In diesem Brechzahlbereich findet sich in der Tabelle 1 (Teil I) außer CaO-haltigen Phasen nur Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), Sillimanit und Cyanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) und  $\beta$ - und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sowie Spinell ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Von diesen abgesehen weisen alle Kristalle dieses Brechzahlenbereiches (ohne daß sie im einzelnen bestimmt zu werden brauchen) auf Schlacke, Schlackenreaktionsprodukte oder Reaktionsprodukte an basischen ff-Material hin (s. Tabelle 12).

Wegen ihrer starken Kristallisationsneigung enthalten die Schlacken keine wesentlichen glasigen Anteile. Eine Ausnahme können sehr schnell abgeschreckte  $\text{SiO}_2$ -reiche Restschlacken bilden. Da die aus den Schlacken stammenden Einschlüsse aber meist mit dem Stahl getempert werden (beim Walzen usw.), sind die Einschlüsse aus Schlacken stets fast völlig kristallin.

Andere noch mögliche Phasen (z. B. Al-haltige Phasen) treten nur selten und dann in untergeordneten Mengen auf. Sie brauchen nicht berücksichtigt zu werden.

Bei allen basischen Stoffen, die freies CaO oder MgO enthalten können, muß mit dem Auftreten von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgCO}_3$  gerechnet werden, die sich unter Luft- und Feuchtigkeitseinfluß nachträglich aus den Oxiden gebildet haben.

Bei den Schamottesteinen bedarf der Begriff Schamottegläser, einer näheren Erläuterung. Es handelt sich um ein farbloses, schwach bräunliches Glas,  $n = 1,53 - 1,58$  ( $\sim 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 5\% \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 2\% \text{TiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$ ,  $\sim 83\% \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) (mit eingelagerten feinen Mulliten).

Die Brechzahl von  $n = 1,53 - 1,58$  gilt sowohl für die Gläser von sauren wie von hoch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hal-

tigen Schamottesteinen. Sie ist sowohl von den wesentlich brechzahlbestimmenden Oxiden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  abhängig (s. Kap. 3.3.2.) wie von dem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, das je nach Kristallisationsgrad stark schwanken kann (122). Durch die Kristallisation wird nicht nur der Glasphase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sondern auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  entzogen, die in das Mullitgitter eingebaut werden (122). Wenn z. B. in einem sauren Schamottestein mit ca. 50 % Quarz insgesamt 2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorhanden sind, so enthält die Glasphase (einschließlich Mullit) ca. 4 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Da im Mullit höchstens 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eingebaut werden können, kann es bei der Kristallisation zu einer weiteren Anreicherung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Glasphase kommen. Das gleiche gilt für die anderen Oxide.

Mikroskopisch sind sie als bräunliche, trübe Gläser (Abb. 20),  $n \sim 1,53 - 1,58$ , mit diffuser Doppelbrechung zu erkennen, die nur bei stark gebranntem Material durch Paralleltextur der eingelagerten feinen Mullitnadeln kleine, relativ einheitlich auslöschende Bereiche zeigen. Die Größe der Mullitnadeln liegt meist unter der Auflösungsgrenze des Mikroskopes. Diese charakteristischen Schamottegläser können nach einiger Übung sicher von anderen, ähnlich zusammengesetzten Einschlüssen, z. B. auch von neugebildeten langen Mullitnadeln (s. Abb. 29), unterschieden werden. Daneben sind mehr oder minder umgewandelte Quarze möglich. In den Einschlüssen kann man zwischen den verschiedenen Schamottearten im allgemeinen keine Unterschiede treffen, es sei denn, daß die verwendeten Materialien vor Gebrauch genau geprüft würden. Dann wäre es auch möglich z. B. zwischen Pfannen- und Gespannmaterial in den Einschlüssen zu unterscheiden.

Wie in 5.1.1. gezeigt wurde, führen die Zuschläge (Erz, Kalk, Kohle, Flußpat u. ä.) meist nicht mit ihren Hauptbestandteilen, sondern mit ihren Nebenbestandteilen zu nichtmetallischen Einschlüssen. Diese Nebenbestandteile sind so verschiedenartiger Natur (Tabelle 11), daß sie nicht im einzelnen beschrieben werden können. Sie bilden jedoch relativ einheitliche Einschlüsse, die auf Grund von Schrifttumsangaben (85), (101) und eigenen Untersuchungen in Tabelle 10 beschrieben sind. Der durch diese Einschlüsse bedingte Sauerstoffgehalt ist i. a. gegenüber dem echt gelösten Sauerstoff zu vernachlässigen (90), (101), (132). Ein-

Tabelle 11

Zusammensetzung der wichtigsten Zuschläge

gebrannter Kalk	: > 80 % $\text{CaO}$ + Quarz + Ca-Silikate
Flußpat	: $\sim 80$ % $\text{CaF}_2$ , Rest verschiedener silikatischer Mineralien und Tonminerale
Kohle	: > 80 % Kohlenstoff, Rest Tonminerale und Quarz
Erz	: Eisenoxide und Tonminerale, verschiedene Silikate, Quarz

schlüsse dieser Art können auch nicht einer bestimmten Ursache, etwa Erz oder Kohle zugeordnet werden, sondern nur den Zuschlägen allgemein.

Für die Kokillenzusätze sind die unterschiedlichsten Stoffe im Handel. Die hier angegebenen Daten mögen als Beispiele dienen. Die Zusätze treten aber praktisch nie als solche, sondern stets als Reaktionsprodukte auf.

Die Tiefenschlacke wird von Werk zu Werk verschieden gefahren. Über ihre Zusammensetzung kann daher auch keine allgemeine Aussage gemacht werden.

### 5.1.3. Die Reaktionsprodukte des feuerfesten Materials mit Stahl, Schlacke und Flugstaub

Unter Reaktionsprodukten seien diejenigen Stoffe verstanden, die aus den Kap. 5.1.2. beschriebenen feuerfesten Grundstoffen unter der Einwirkung der Stahlschmelze, der Schlacken oder des Flugstaubes der verschiedenen Öfen entstehen können. Dabei bilden sich verschiedene Zonen aus, von denen die 1. für die Einschlußbildung am wichtigsten ist. Deren Daten sind in Tabelle 12 niedergelegt. Die 2. Zone ist nur in Einzelfällen interessant und ist dann im Text beschrieben.

#### Allgemeines über die Zonarstruktur von gebrauchtem ff-Material

Konverter-, Ofen-, Pfannenauskleidung sowie Verschleißmaterialien zeigen nach dem Gebrauch eine prinzipiell ähnliche Zonarstruktur (Abb. 22). Sie sind

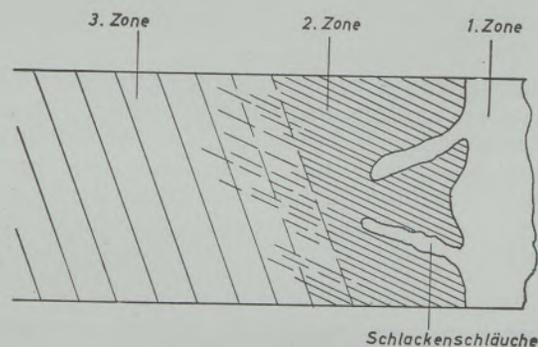


Abb. 22

Schematischer Zonenaufbau eines gebrauchten ff-Materials. Näheres siehe Text

sowohl den thermischen wie den chemischen Einwirkungen des Stahlbades und der Schlacke ausgesetzt. Unter Ausbildung einer obersten, 1. Reaktionszone nimmt das ff-Material Oxide des Stahls und der Schlacke auf. Diese Zone liegt in ihrer chemischen Zusammensetzung dementsprechend zwischen denjenigen der beteiligten Stoffe. Die 2. Zone hat im allgemeinen keine wesentliche chemische Veränderung erlitten. Unter der Einwirkung der hohen Temperaturen haben lediglich Sintervorgänge, Phasenumwandlungen, Zerstörung organischer Stoffe und Reduktions-Oxydationsvorgänge am 2(3)-wertigen Eisen stattgefunden. Lediglich an einzelnen Stellen kann

fremdes Material an Rissen oder dgl. bis in die 2. Zone vordringen. Die Dicke der 2. Zone wächst mit dem Alter des betreffenden Materials. Bei nur einmal gebrauchtem Verschleißmaterial ist sie demgemäß nur einige mm dick, kann aber bei länger gebrauchten Pfannenstempmassen bis zu einigen cm breit werden. In der 3. Zone liegt praktisch unverändertes Material vor (Abb. 22 und 25). Rein äußerlich unterscheiden sich die Zonen häufig durch ihr Aussehen, durch unterschiedliche Farbe und ihr Gefüge. Die Übergänge zwischen der 1. und 2. Zone sind meist scharf, dagegen gehen die 2. und 3. Zone oft kontinuierlich ineinander über.

Wie in den folgenden Kapiteln im einzelnen gezeigt wird, sind aus der 2. Zone stammende Einschlüsse denen der 3. Zone häufig so ähnlich, daß sie nicht unterschieden werden können. Einschlüsse aus der 3. Zone werden allerdings selten gefunden. Dagegen bilden die 1. Zonen ganz abweichende Einschlusstypen aus, denen daher im folgenden die hauptsächliche Aufmerksamkeit gewidmet ist.

#### Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte auf Dolomit in Wand und Boden des Konverters und im Herd des SM-Ofens weisen die gleiche charakteristische chemische und mineralogische Zusammensetzung auf (vergl. auch Harders und Kienow (113), Kono-picky (114) und Chesters (97). Sie sind daher in Tabelle 12 zusammengefaßt (s. Abb. 23 u. Abb. 24). In der 2. Zone ist lediglich der Teer entfernt. Die Zusammensetzung entspricht also dem ungeteerten Dolomit (Tabelle 8).

Die Art der vorzugsweise in den Öfen oder Konvertern erschmolzenen Stähle oder sonstige Betriebsbedingungen verschieben allenfalls das Verhältnis der charakteristischen Phasen, haben aber sonst keinen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte auf basischen Stoffen.

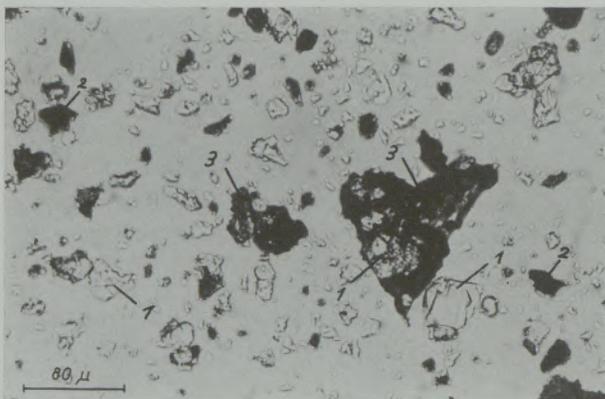


Abb. 23

Material aus der 1. Zone eines gebrauchten Dolomitsteines (normales Licht)

Heller Periklas (1) mit rotbraunen (hier dunklen) (2) Ca- und Mg-Ferriten, die teilweise noch als Entmischungen vorliegen (3). Die Ca-Ferrite sind doppelbrechend, die Mg-Ferrite meist isotrop

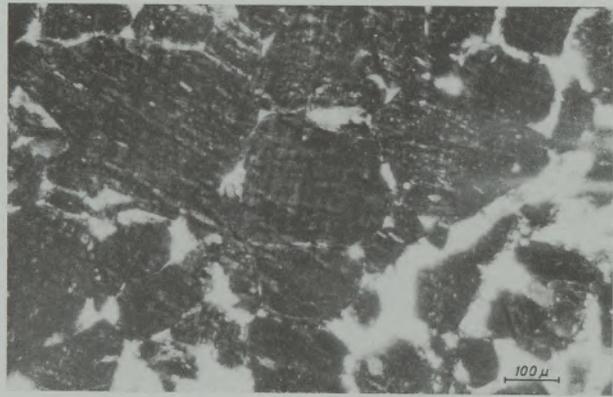


Abb. 24

1. Zone eines im SM-Ofen-Herd gebrauchten Magnesitsteines. Hell = Ca-Mg-Fe-Mn-Silikate, dunkel = Periklas mit Ferritlamellen. (Aufnahme bei x-Nicols, Dünnschliff)

Die Reaktionsprodukte der Magnesitrinnenauskleidung richtet sich mehr nach der Art des abgestochenen Stahles, da diese meist schon legiert oder vordesoxydiert sind. Außerdem wirkt die mitlaufende Schlacke mit ein. Im wesentlichen entsprechen diese Reaktionsprodukte aber doch denen des Herdes.

Bei der Untersuchung von Glasuren auf der Pfannenwandung (Abb. 25) muß darauf geachtet werden, daß die nach dem Entleeren der Pfanne vorgefundenen Reaktionsprodukte i. a. zuletzt mit der Schlacke reagiert haben. Eine zu Einschlüssen füh-

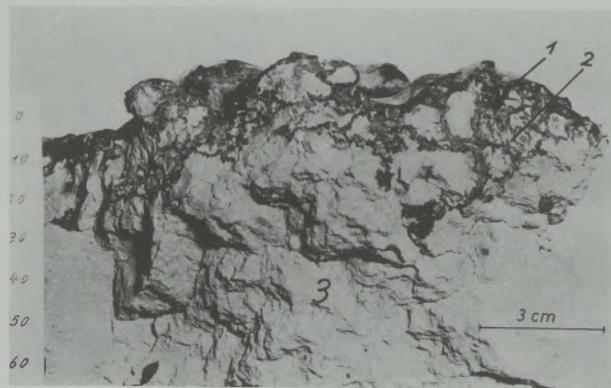


Abb. 25

Die zonarstruktur gebrauchter Pfannenauskleidung

- 1 = 1. Zone
- 2 = 2. Zone
- 3 = 3. Zone

(Näheres siehe Text)

rende Glasur, die zuletzt nur mit dem Stahlbad in Berührung war, kann nach blanken Chargen oder hinter Pfannenbären entnommen werden. Aus den Analysen der Tabelle 13 geht die weite Variationsbreite der Zusammensetzung hervor. Doch zeigt eine statistische Übersicht, daß von 32 Proben, die aus neun Chargen unterschiedlicher Qualität von den verschiedensten Stellen der Pfanne stammten, nur eine, keinen nennenswerten CaO-Gehalt ( $< 5\%$ ) aufweist. Von ähnlichen Ergebnissen berichtet Fee-

Tabelle 12

Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften der Reaktionsprodukte

Ausgangsstoff	Schrift- tum	chemische Kennzeichnung	mögliche Phasen	charakteristische Phasen	mikroskopische Kennzeichnung	Abb.
1) Dolomit (Konverter u. Ofen)	113	Fe-Oxide > 5—10 %	CaO, MgO (Mg, Fe, Mn)O 2 CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mg-Ca-haltige Silikate (Phosphate), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CaO + MgO mit Ferriten Die Ferrite können je nach Benutzungsdauer CaO und FeO weitgehend verdrängen	farblose — schwach gelb-gefärbte MgO-FeO bzw. MgO-MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Mischkristalle (n ~ 1,73—1,89). In den Periklasen-isotrope bis schwach (Spannung-) doppelbrechende, braune Mg-Ferrite. (n > n MgO). Stark doppelbrechende, rotbraune Ca-Ferrite. Daneben farblose, doppelbrechende Substanz (n ~ 1—60—1,73) Ca-Mg-Silikate	23
	134	MgO > 15 %				
	114	CaO > 30 %				
	120					
	104					
	97					
2) Magnesit (Ofen)	97	MgO > 30—40 %	MgO, (Mg, Fe, Mn)O, MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca-Mg-Fe- Silikate (Phosphate) (2)CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO mit Ferrit- Entmischungen neben freiem Mg-Ferrit	farblose — gelbbraune isotrope Periklasmischkristalle (n ~ 1,73—1,83) evtl. mit Ferritlamellen. Gelbbraune glasartige Mg-Ferrite (n > 2,1). Gegebenfalls doppelbrechende farblose Kristalle, n ~ 1—60—1,73 = Ca-Mg-Fe-Silikate	24
	114					
	121					
	135					
	120					
	104					
3) Chrommagnesit (Ofen)	113	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> neben MgO	entspricht 2), zusätz- lich (Mg, Fe)O·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	entspricht 2), zusätzlich (Mg, Fe)O·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> möglich	entspricht 2) zusätzlich undurchsichtige — rotbraune isotrope Chromite (n > 2,1) möglich	
	121					
4) Rinnenauskleidung	98	s. Text				
	91					
	99					
	100					
5) Stampfsand (Pfanne)	109	CaO 5—30, andere Oxide in wechselnden Mengen (s. Text)	Glas (n ~ 1,55—1,66) Quarz, Cristobalit, Ca-Mn-Fe-Silikate	Ca-haltige Kristalle und Glas (reine Schlacken weisen kaum Glas auf)	farbloses — braunes Glas (n ~ 1,55—1,66), teilweise schon zu Ca-haltigen Silikaten n ~ 1,58—1,78 oder — in der Nähe der 2. Zone — zu Cristobalit (Tridymit) entglast. Möglicherweise noch Quarzreste	25 26 27
	136					
	105					
	84					
6) Schamotte (Pfanne) Kokillenzusätze		wie 5) nur mit er- höhtem Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	entspricht 5)	entspricht 5)	entspricht 5)	28 29
7) Blockkopf-Abdeckmasse (Beispiel)		Na <sub>2</sub> O ~ 5—10 % Rest je nach Stahl- qualität (Blockschlacke)	s. Text	Na-Al-Silikatgläser (n ~ 1,50—1,55)	farblose (durch Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> manchmal braune) Gläser n ~ 1,50—1,55	
8) exothermes Lunkermittel (Beispiel)		Na <sub>2</sub> O ~ 3—10 %	Na-Al-Silikatgläser, Korund Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen sowie Phasen der Block- schlacken	Na-Al-Silikatgläser Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen (bei Al- freien Stählen)	farblose (durch Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> manchmal braune) Gläser n ~ 1,50—1,55. Durch FeO <sub>n</sub> manchmal > 1,55. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen n ≈ 1,74	
9) exotherme Haubenplatten Gewölbe der Wärmöfen		Na <sub>2</sub> O > 3 %	Quarz, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen Na-Silikat, Block- schlackenphasen	Quarz, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen, Na-Silikate	farblose, anisotrope Kristalle, teilweise umgewandelt n ~ 1,55 (Quarz). Anisotrope Körner n ≈ 1,74 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phasen). Na-Silikatgläser (n < 1,55)	
10) Schamotte	113	≈ 40 % SiO <sub>2</sub> , ≈ 40 % FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ≈ 20 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisen-Alumosilikate Spinelle	Glas mit Fe-Cordierit-, Fayalit oder Spinell- kristallisationen. Kein Mn!	graues Glas (n ≈ 1,65) mit schwach anisotropen Kristallen (n < 1,65) (Fe-Cordierit) oder >> 1,65 = Fayalit (stark anisotrop) oder isotropen Kristallen (Spinell)	30
11) Sillimanit	113	SiO <sub>2</sub> < 10 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈ 30 % FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈ 50 %	Korund, Mullit, Eisenoxide	Eisenoxide neben Mullit und Korund	undurchsichtige Phasen (Fe-Oxide), schwache aniso- trophe kleine Körner (n ≈ 1,76 Korund) und Nadeln (n ~ 1,65) Mullit	
12) Silikasteine	113					
13) Blockschaum (unberuhigter Stahl)	136	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈ 30 % MnO ~ 40—50 % SiO <sub>2</sub> ≈ 10 %	(Mn, Fe)O, (Mn, Fe)O- Silikatgläser, Ca-Mn- Fe-Silikate, (Mn, Fe)O, (Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Mn, Fe)O, sehr hoch brechende braune Gläser, Ca-Silikate (besonders beim letzten Block)	braune Gläser (n ≈ 1,84), durch Kristallisationen n <sub>glas</sub> ~ 1,65. In den Gläsern undurchsichtige (Fe, Mn)- Oxide und Spinelle	31
	108					
	109					

Tabelle 13

Analysen von Reaktionszonen auf sauren Pfannenstampfmassen. (Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte durch anhängenden Quarz meist zu hoch liegen und dementsprechend die anderen Oxide zu tief.

Proben-Nr. od. Schrifttum	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$\text{F}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
137/3	72,9	4,6	4,0	n. b.	10,9	6,3	0,5
107/1	50,0	13,8	22,2	1,34	2,5	7,3	n. b.
26a/1	54,1	7,6	11,1	n. b.	4,2	30,9	n. b.
25a/1	~ 35	~ 10	~ 20	~ 5	~ 5	~ 30	n. b. (aus opt. Daten geschätzt)
86)	56,1	4,3	17,6	0,9	4,2	15,0	2,9

dock (105). Die Verwechslung mit Glasuren auf Verschleißschamotte (Kap. 5.2.2.) ist somit zwar möglich, fällt aber bei statistischen Untersuchungen nicht ins Gewicht.

Die hohen  $\text{FeO}$ -Gehalte sind z. T. auf Oxydation von Fe-Resten zurückzuführen, das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf bevorzugte Reaktion der Schlacke mit den tonerde-reichen Schmelzen (Gläsern) der 2. Zone (s. Abb. 26). Bei Al-vollberuhigten Stählen kann der hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt auch durch Reduktion von  $\text{SiO}_2$  durch Al erklärt werden (Kap. 5.2.2.2.).

Die Zusammensetzung der 2. Zone von Stampfsanden unterscheidet sich besonders bei länger gebrauchten Pfannen deutlich von der 3. In der 2. Zone haben unter Temperatureinfluß die Tongläser (Tabelle 8), teilweise unter Mitwirkung von außen eindiffundierter Schmelzen, schon erheblich mit den Quarzen reagiert (Abb. 26). Die Quarzkörner sind rundlich abgeschmolzen und zeigen oft weitgehende Umwandlungserscheinungen. Die 2. Zone läßt sich



Abb. 26

Gebrauchte Pfannenstampfmasse: Glasurzone (1) darin stark (2) und vollständig (3) umgewandelte Quarze. In der 2. Zone (4) liegen die teilweise umgewandelten Quarze in ein tiefbrechendes  $\text{SiO}_2$ -reiches Glas eingebettet. Der Glasrand ist oberflächlich kristallisiert (teilweise gekreuzte Nicols)

Quarz, der teilweise in Cristobalit (Tridymit) umgewandelt ist, neben Gläsern  $n \sim 1,51 - 1,53$  charakterisieren. In einem meist sehr schmalen Gebiet gibt es Übergänge in der Glaszusammensetzung zwischen den basischen Gläsern der 1. Zone und den  $\text{SiO}_2$ -reichen der 2. Zone (Abb. 27).

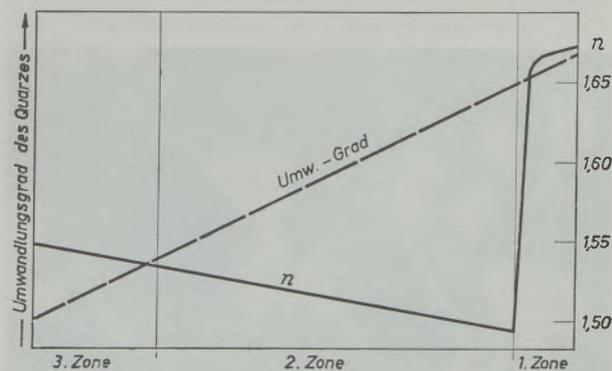


Abb. 27

Schematische Darstellung von Brechzahl und Umwandlungsgrad des Quarzes in Abhängigkeit von der Lage in der Pfannenausmauerung. Näheres siehe Text

In der 3. Zone ist bei den hier herrschenden Temperaturen die Tonsubstanz zu einem Tonglas zusammengesintert, ohne die Quarze wesentlich anzugreifen. Chemische Veränderungen haben nicht stattgefunden.

Die Schamottesteine reagieren gleich den Stampfsanden, nur, daß wegen der dichteren Struktur eine tiefere Infiltration der Steine unterbleibt. Der Übergang von der 1. zur 2. Zone ist noch schärfer als bei den Stampfsanden (Abb. 28). Die 1. Zone auf Schamotte unterscheidet sich nicht wesentlich von der auf Stampfsand.

Die 2. Zone unterscheidet sich chemisch nicht von der normalen Schamottenezusammensetzung.

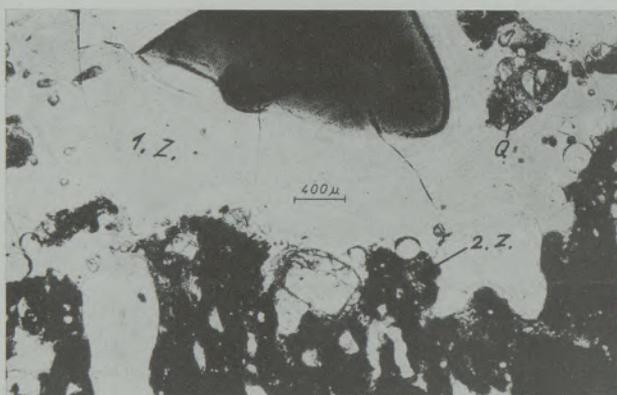


Abb. 28

Gebrauchter Schamottestein aus der Stahlpfanne, 1. und 2. Zone. In der ersten Zone ungelöste Quarze (Q). Im Vergleich zu Abb. 26 erkennt man den scharfen Übergang von der 1. und 2. Zone (normales Licht)

Mineralogisch besteht diese Schicht aus normalen Schamotteglas und stärker umgewandelten Quarzen. Letztere zeigen teilweise schon einen Reaktionsssaum aus  $\text{SiO}_2$ -reichem, glatt durchgeschmolzenem Glas ( $n \sim 1,48 - 1,54$ ), das in seiner Zusammensetzung zwischen Schamotteglas und Quarzglas liegt. Manche dieser glatten Gläser weisen schon Neukristallisationen von langen Mullit-Nadeln auf (Abb. 29).

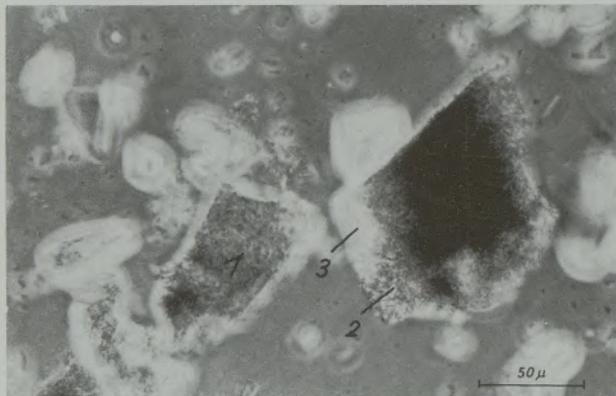


Abb. 29

Schamotte material aus der Pfanne, 2. Zone. Unveränderte Schamottegläser (1) mit vergrößerten Mulliten (2) und einer verglasten Zone (3). (Phasenkontrast)

Aus den chemischen und mineralogischen Analysen einiger Kokillenzusätze (Tabelle 7 und 8) lassen sich die wesentlichen Bestandteile dieser Materialien auf 4 Stoffe zurückführen: metallisches Aluminium, Quarz (mit etwas Tonsubstanz), Flußmittel in Form von Na-Silikaten oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kohlenstoff. Von diesen wird Quarz unverändert oder kaum verändert erhalten bleiben (s. Kap. 4), aus dem metallischen Aluminium entsteht Korund oder (3.3.1.2.) andere hoch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige Phasen, während der Kohlenstoff verbrennt. Die Na-Silikate reagieren mit der Blockschlacke unter Ausbildung einer dünnflüssigen Schlacke.

Die Reaktionsprodukte an Schamottesteinen in Wärmefengewölben entstehen durch Aufnahme von  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bis zum Erreichen des tiefschmelzenden Eutektikum (vergl. Kap. 3.3.1.2.). Wenn auch über die genauere Zusammensetzung der einwirkenden Oxide keine Aussage gemacht werden kann (das Verhältnis  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  hängt von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck ab, (vergl. Kap. 3.3.1.2.)), so kann man aus den Phasen-Diagrammen aber entnehmen, daß die Eutektika bei Temperaturen zwischen  $1080^\circ$  ( $1205^\circ$ ) und  $1380^\circ$  liegen müssen. Erfahrungsgemäß (113, S. 531) beginnt der Angriff oberhalb von  $1250^\circ$ . Die Untersuchungsergebnisse (Abb. 30) stehen in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen. Ähnliches gilt für Silimanit und Silikagewölbe.

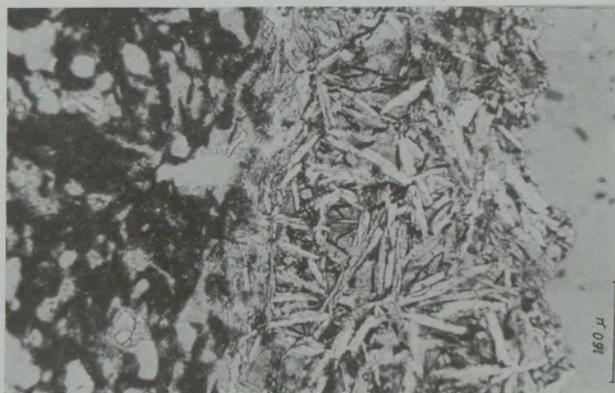


Abb. 30

Kristallisierte Glasurzone eines verschlackten Schamottesteines aus dem Stoßfengewölbe. Dünnschliff, normale Beleuchtung. Die leistenförmigen Kristallnadeln liegen eingebettet in einer geringen glasigen Restschmelze. (normales Licht)

Wie bei den unberuhigten Stählen (Abb. 31) entsprechen die Blockschlackenanalysen der beruhigten Schmelzen im wesentlichen den Desoxydationsprodukten und den anderen suspendierten Einschlüssen (93), wenn auch wegen der mangelhaften

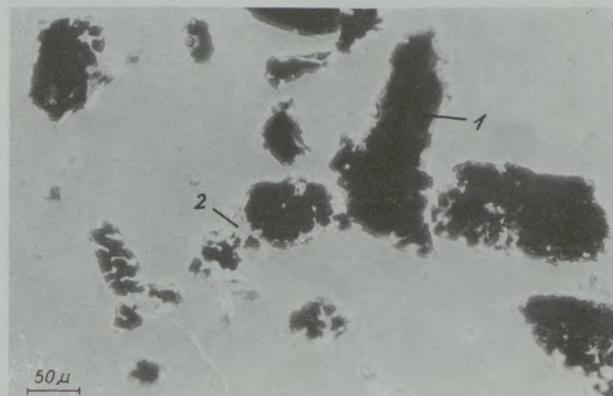


Abb. 31

Blockschaum unberuhigter Stähle. Dunkle (Mn, Fe)-Oxide (1), eingebettet in helle Silikate (2). (Phasenkontrast)

Durchmischung größere Unterschiede auftreten als bei unberuhigtem Blockschaum. Wie weit die Einschlüsse miteinander zu einer einheitlichen Schlacke reagieren, hängt vom Flüssigkeitsgrad und anderen, nicht allgemein überschaubaren Faktoren ab. Die Fragen müßten — falls notwendig — bei jeder Qualität im einzelnen geklärt werden.

## 5.2. Von der Stahlart abhängige Einschlusquellen

### 5.2.1. Desoxydationsprodukte

Die Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte hängt sehr stark von den Betriebsbedingungen ab, sie kann daher nicht so allgemein angegeben werden wie bei den „unabhängigen“ Einschlüssen. Bei der Beurteilung der Desoxydationsprodukte empfiehlt sich folgender Weg: An Hand einer Anzahl Isolate wird die mittlere mineralogische (und chemische) Zusammensetzung homogener Desoxydationsprodukte festgestellt und auf Grund der folgenden Angaben die bei dieser Stahl- und Desoxydationsart theoretisch möglichen Phasen abgeleitet (bei einem Mn-Si-beruhigten Stahl z. B. MnO, Mn-Silikat und Kieselglas). Unter Benutzung der Angaben über Reihenfolge und Zeitpunkt der Desoxydation wird weiterhin auf die wahrscheinliche mineralogische Struktur der Einschlüsse geschlossen. Dabei muß auch die selektive Abscheidung berücksichtigt werden. Bei Einschlüssen aus dem Fertigmateriale können auch Gießstrahl oxydationsprodukte eine Rolle spielen.

Aus dem Vergleich zwischen den theoretischen Vorstellungen und den experimentell gewonnenen Ergebnissen lassen sich dann u. U. Rückschlüsse auf den betrieblichen Ablauf der Desoxydation ziehen. Dies gilt besonders, wenn die Isolate Abweichungen von der Normalzusammensetzung aufweisen.

Beispiele für die Beurteilung von Desoxydationsprodukten finden sich in Kap. 2.

#### 5.2.1.1. Die Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte in Abhängigkeit von betrieblichen und metallurgischen Einflüssen

Mit den Vorgängen bei der Fällungsdesoxydation und der Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte haben sich schon eine große Anzahl von Autoren befaßt, deren Ergebnisse z. T. zusammenfassend dargestellt sind (74), (137).

Es sollen an dieser Stelle die Vorgänge bei der Desoxydation vornehmlich vom Standpunkt der Einschluszzusammensetzung und -herkunft beleuchtet werden. Es soll dabei versucht werden, die Zusammenhänge aufzudecken, die die Natur der Desoxydationsprodukte im Fertigmateriale beeinflussen.

Es sei an dieser Stelle aber ausdrücklich festgestellt, daß eine für alle Stahlarten und Betriebsverhältnisse allgemein gültige Aussage über die Zusammenhänge zwischen Desoxydation und Desoxydationsprodukten z. Zt. noch nicht gegeben werden kann. Die folgenden Angaben sollen Hinweise geben, zu der bisher bekannten Literatur führen und als Grundlage und

Angangsbasis für eigene Untersuchungen des Lesers dienen, bei denen er die speziellen Verhältnisse seines Betriebes berücksichtigt.

Es werden hier nur mit Mn und / oder Si und / oder Al desoxydierte Stähle betrachtet. Unter dem Gesichtspunkt der Einschluszzusammensetzung unterscheidet man zweckmäßig:

- a) Mn-desoxydierte Stähle
- b) Mn-Si-desoxydierte Stähle
- c) Mn-Si-Al-desoxydierte Stähle
- d) (Mn-Si-) Al-desoxydierte Stähle
- e) Mn-Al-desoxydierte Stähle (teilberuhigt)

Dabei ist die technologisch wichtige Unterscheidung zwischen einem beruhigten, teilberuhigten und vollberuhigten Stahl nur von nebensächlicher Bedeutung, da das Ausmaß der Kohlenstoffdesoxydation keinen wesentlichen Einfluß auf die Einschluszzusammensetzung hat. Diese Angaben dienen lediglich dazu, die Höhe der Si- bzw. Al-Zugabe zu kennzeichnen, da diese der entscheidende Faktor für die Einschlusart ist.

Desoxydationsprodukte können sich im Verlaufe einer Schmelze im allgemeinen bei folgenden Gelegenheiten bilden:

1. Vordesoxydation im Ofen (Konverter)
2. Hauptdesoxydation (Pfannendesoxydation)
3. Oxydation des Gießstrahles (Abgußstrahles)
4. Desoxydation in der Kokille
5. Im Verlaufe der Abkühlung der Stahlschmelze (Ausscheidung von Desoxydationsprodukten auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Desoxydationsgleichgewichtes).

Bei jeder dieser Gelegenheiten können sich möglicherweise verschieden zusammengesetzte Desoxydationsprodukte bilden. In den fertigen, betrieblich erschmolzenen Stählen liegen die Desoxydationsprodukte aber meist nicht in der Form vor, wie sie nach dem Gleichgewichtsbeziehungen in der Schmelze entstehen sollten. Sie unterliegen einer ganzen Reihe von Einflüssen, die z. T. auf spezielle Betriebsbedingungen zurückzuführen sind.

Daher sollen im folgenden auch die verschiedenen Einflüsse auf die Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte diskutiert werden, so daß man evtl. aus den Einschlüssen auf den Desoxydationsablauf Rückschlüsse ziehen kann (praktische Beispiele siehe Kap. 2).

Zusammenfassend ergeben sich folgende hauptsächliche, für die Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte bedeutsame Faktoren:

1. Der Einfluß von Kohlenstoff auf die Desoxydation
2. Das Verhältnis der Desoxydationselemente Al, Si, Mn (Fe), ihre Konzentration und ihre Menge im Vergleich zum Sauerstoffgehalt.

3. Die zeitliche Reihenfolge der Desoxydationsmittelzugabe sowie die Art der Zugabe (legiert oder getrennt).
4. Die selektive Abscheidung verschieden zusammengesetzter Einschlüsse; Ort und Zeitpunkt der Desoxydation.
5. Die Temperaturabhängigkeit der Einschlußzusammensetzung.
6. Luftoxydation.

Vorweg kann gesagt werden, daß bei Mn-desoxydierten, (unberuhigtem) Stahl die verschiedenen Einschlüsse lediglich das FeO/MnO-Verhältnis in den Einschlüssen verschieben, welches aber für die Herkunftsbestimmung ohne Bedeutung ist.

### 1. Der Einfluß des Kohlenstoffs auf die Desoxydation

Bei beruhigten Stählen hängt die Aktivität der Desoxydationselemente Mn, Si und Al nur wenig vom Kohlenstoffgehalt ab. So weisen z. B. weiche (0,06 %C) und mittelharte (0,2–0,5 %C) Stähle so ähnliche Desoxydationsprodukte auf, daß sie unter dem Gesichtspunkt der Einschlußherkunftsbestimmung als gleich angesehen werden können (49), (138).

### 2. Das Verhältnis der Desoxydationselemente Mn (Fe), Si und Al untereinander, ihre Konzentration und ihre Menge im Vergleich zum Sauerstoffgehalt

Die bei der Desoxydation unter Einstellung des Gleichgewichtes entstehenden Einschlüsse lassen sich aus bekannten Gleichgewichtsbeziehungen (139), (140) oder aus Schmelzversuchen (73), (74), (141), (142) u. a. annähernd voraussagen. In der Praxis macht aber schon die Bestimmung der Konzentration der Desoxydationselemente Schwierigkeiten. Sie kann nicht auf die Stahlendanalyse gegründet werden, weil diese nicht die Verhältnisse im Augenblick der Desoxydation wiedergibt, sondern von den Abscheidungsverhältnissen in der Pfanne abhängig ist (141), (143). Die Berechnung einer „Desoxydationsanalyse“ aus der Konverter(ofen)endanalyse + zugesetzten Desoxydationsmitteln, ist u. U. bei Versuchsschmelzen möglich (73), (94 Erörterung). Bei betriebsmäßig erschmolzenen Stählen scheidet diese Berechnung in den meisten Fällen an dem unbekanntem Abbrand, einer Vordesoxydation und den im Betrieb nicht zu vermeidenden örtlichen Überkonzentrationen.

Aus Abb. 32 ist zu lesen, daß unter den hier betrachteten Elementen Al die größte Sauerstoffaffinität besitzt, gefolgt von Si und Mn. Diese Reihenfolge bleibt auch unter dem Einfluß der verschiedenen Faktoren erhalten, wenn auch die Differenz der Affinitäten schwanken kann.

#### a) Mn-Si-desoxydierte Stähle

Je nach dem Mn-Si-Verhältnis entstehen Mn-Silikate ( $\sim 50\% \text{ MnO}$ ,  $\sim 50\% \text{ SiO}_2$ ) (Abb. 41) mit

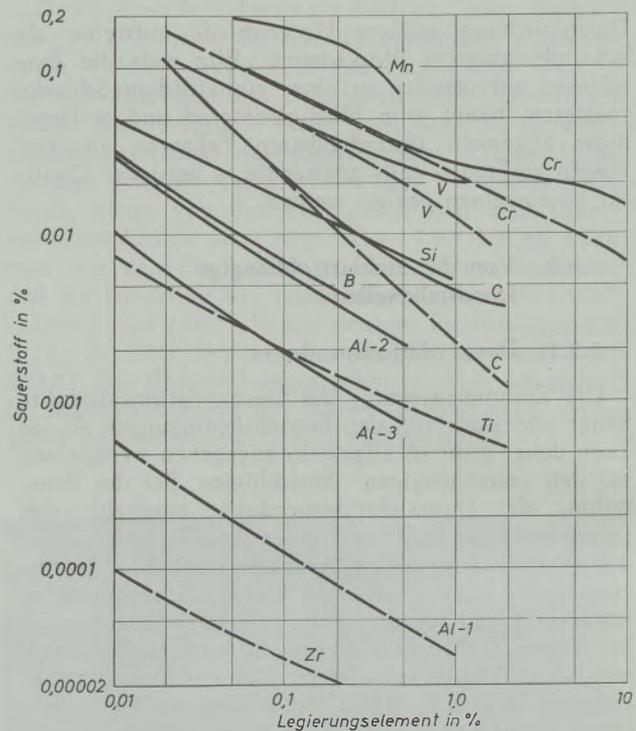


Abb. 32

Die Sauerstoffaffinität der verschiedenen Desoxydationselemente (159 a)

- Al-1 : berechnet
- Al-2 : nach Hilty und Crafts
- Al-3 : nach Wentrup und Hieber

ungelöstem MnO oder ungelöstem  $\text{SiO}_2$  (Abb. 43). Letztere Einschlüsse befinden sich aber meist nicht im Gleichgewicht, da durch die Desoxydationsmittel stets Al eingeschleppt wird (s. Tabelle 10), so daß durch den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt die Mischungslücke zwischen Mn-Silikat und  $\text{SiO}_2$  geschlossen wird (s. System MnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ). Es bedarf eines sehr großen Si-Überschusses, damit die Desoxydation fast ausschließlich über das Si abläuft und Silikate mit  $\leq 6\% \text{ MnO}$  entstehen. Über die Kristallisationsprodukte der Mn-Silikate vergleiche Tabelle 14.

#### b) Mn-Si-Al desoxydierte Stähle (teilberuhigt)

Reichen die Al-Gehalte zur vollständigen Bindung des Sauerstoffgehaltes nicht aus, so werden zum Abbinden des Restsauerstoffgehaltes noch Si und evtl. Mn benötigt, auch wenn diese in relativ geringer Konzentration vorliegen. Es entstehen dann Mn-Alumosilikate mit einer beliebigen Zusammensetzung (je nach dem Verhältnis der Desoxydationselemente) innerhalb des Systems  $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Mn, Fe)O-SiO}_2$ .

#### c) (Mn-Si)Al-desoxydierte Stähle (vollberuhigt)

Ist die Al-Menge dem angebotenen Sauerstoff mehr als äquivalent und liegt noch ein Rest Al-Gehalt vor, so bedarf es hoher Si- und noch höherer Mn-Konzentrationen,

damit diese sich wesentlich an der Desoxydation beteiligen können (für praktische Beispiele dieser Fälle vergl. Kap. 5.2.1.2., s. auch (69), (74), (144), (145)). Stähle mit einem Rest Al-Gehalt sollen Desoxydationsprodukte mit mindestens 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten, wobei der MnO-Gehalt zu vernachlässigen ist ( $< 5\%$  (146). Bei sehr hoch Si-legierten Stählen kann jedoch der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt auch kleiner als 75 % sein. Über die möglichen Kristallphasen vergl. Kap. 5.2.1.2. und 3.3.1.2. Dabei ist besonders auf das Auftreten und die Form verschiedener  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen zu achten.

#### d) Mn-Al-desoxydierte Stähle

Bei Mn-Al-desoxydierten Stählen entstehen Spinelle (neben restlichem (Mn, Fe)O), wenn das Al nicht zur vollständigen Abbindung des Sauerstoffs ausreicht. Im anderen Falle bilden sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen, evtl. neben Spinellen (85) (Abb. 39).

### 3. Die zeitliche Reihenfolge der Desoxydationsmittelzugabe sowie die Art der Zugabe (legiert oder getrennt).

Außer von der Konzentration der Desoxydationselemente hängt die Zusammensetzung der Einschlüsse wesentlich von der Reihenfolge der Desoxydationsmittel ab. Je nach der Art der zuerst entstehenden Einschlussart kann die Reaktion mit dem zweiten Desoxydationselement so stark verzögert werden, daß es im Verlauf einer Schmelze nicht zur Einstellung des Gleichgewichtes kommt. Ganz allgemein reagieren feste Desoxydationsprodukte nur sehr schwer, besonders wenn das nachfolgende Desoxydationsmittel schwächer ist als das erste. Flüssige Einschlüsse werden dagegen leichter umgesetzt.

#### a) Mn-Si-desoxydierte Stähle

Wird zuerst — wie es üblicherweise geschieht — Mn und nachfolgend Si gegeben, so werden die schon vorhandenen MnO-Einschlüsse stets vollständig bis zum Gleichgewicht reduziert und es bilden sich die oben beschriebenen Einschlüsse aus. (Nur durch örtlichen Überschuß von Mn (bzw. MnO) oder Si können MnO bzw.  $\text{SiO}_2$ -Glas neben dem Mn-Silikat erhalten bleiben (Abb. 35 und 43).

Bei umgekehrter Reihenfolge werden jedoch die zuerst gebildeten festen  $\text{SiO}_2$ -Einschlüsse meist nicht vollständig bis zum Gleichgewicht reduziert. Sie zeigen einen Kern von  $\text{SiO}_2$  und einen Reaktionsrand von Mn-Silikaten (74).

#### b) Mn-Si-Al-desoxydierte Stähle

Bei diesen Stählen kann i. a. das Mn wegen seiner geringeren Desoxydationskraft außer acht gelassen werden. Es wird vorausgesetzt, daß zuerst Mn und dann die beiden anderen Elemente zugegeben werden.

##### α) Reihenfolge Si-Al

Es bilden sich zuerst flüssige Mn-Silikate. Bei der nachfolgenden Al-Zugabe entstehen bei örtlichem

Überschuß von Al Korund oder Spinelle ( $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), die evtl. von flüssigen Einschlüssen umgeben werden (74). Bei Gleichgewichtseinstellung erfolgt eine Umsetzung der Mn-Silikate zu Mn-Alumosilikaten. Die Reduktion setzt dabei direkt an den Mn-Silikaten an und verläuft nicht nur über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen, die dann mit den Silikaten weiterreagieren. Bei teilweiser Reduktion entstehen Einschlüsse mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mantel (15), (68), (137), (147).

Handelt es sich um Stähle mit einem Rest Al-Gehalt (Al-vollberuhigt), so werden die Mn-Silikate i. a. vollständig zu Korund oder hoch- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Phasen umgesetzt.

##### β) Reihenfolge Al-Si

Ist die Schmelze durch den Al-Zusatz noch nicht vollberuhigt, so reagiert das Si zu meist flüssigen Mn-Silikaten, die die Korunde oder Spinelle einschließen können (Abb. 33). War die Schmelze dagegen schon vollberuhigt, so werden die entstandenen Korunde durch das Si praktisch nicht reduziert.



Abb. 33

Abgerundeter Korund (K) aus der Vordesoxydation von flüssigem Mn-Silikat der Hauptdesoxydation eingefangen. (Phasenkontrastaufnahme)

#### c) Mn-Al-desoxydierte Stähle

Üblicherweise wird zuerst Mn und dann Al gesetzt. Es findet stets eine vollständige Reduktion des MnO unter Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen oder Spinellen statt.

##### Art der Zugabe (legiert oder getrennt)

Bei der Auflösung der Desoxydationsmittel in der Schmelze entstehen zuerst auch bei Desoxydationslegierungen örtlich sehr hohe Konzentrationen. Sie können zu anders zusammengesetzten Einschlüssen als gegen Ende der Desoxydation nach Durchmischung des Bades führen (68), (93), (143). Wird z. B. eine Al-Si-Legierung gesetzt, so werden zuerst hoch- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige Desoxydationsprodukte entstehen, weil die örtliche Al-Konzentration die Sauerstoffkonzentration

tration übertrifft. Nach Durchmischung der Schmelze kann aber der Sauerstoffgehalt größer sein als die Al-Konzentration und es entstehen jetzt Si-reichere Alumosilikate (s. oben). I. a. sind die Desoxydationsprodukte bei Legierungszusätzen wesentlich homogener als bei getrennter Desoxydation.

#### 4. Die selektive Abscheidung verschieden zusammengesetzter Einschlüsse, Ort und Zeitpunkt der Desoxydation

Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist von der Einschlußzusammensetzung und -größe, der Badumlaufgeschwindigkeit (78) und noch von einigen anderen Faktoren abhängig (67), (69), (70), (74), (79), (82), (106), (138), (142), (143). Bei der Desoxydation entstehen im ersten Augenblick sehr verschieden zusammengesetzte Einschlüsse (s. oben). Durch die selektive Abscheidung kommt es zur Anreicherung einer bestimmten Einschlußart, noch ehe sich evtl. durch Zusammenfließen (Kap. 4) die Desoxydationsprodukte homogenisiert haben. Die Badumlaufgeschwindigkeit ist dabei so groß, daß eine Schichtung des Pfanneninhaltes hinsichtlich Einschlußmenge und -art nicht eintritt (67), (78). Die dabei möglichen Änderungen der Zusammensetzung ist durch Pauschalanalysen von Einschlußisolaten festgehalten worden (77), (138), (141). Abb. 34 zeigt, wie sich während des Abhängens eines Mn-Si-Al-desoxydierten Stahles der  $Al_2O_3$ -Gehalt der Desoxydationsprodukte erniedrigt. Einzelne Einschlüsse, die von der mittleren Zusammensetzung abweichen, können aber trotz allem bis in das Fertigmateriale erhalten bleiben (Abb. 35). Wird die Desoxydation erst in der Kokille durchgeführt, so können allerdings die verschiedenen Einschlußarten weitgehend erhalten bleiben, da keine Zeit zur Abscheidung mehr vorhanden ist (Abb. 36).

Nach den heute geltenden Anschauungen scheiden sich große Einschlüsse schneller ab als kleine,  $Al_2O_3$ -haltige besser als Mn-Silikate.

Wegen der selektiven Abscheidung sind auch Zeitpunkt und Ort der Desoxydation von Bedeutung. Je größer der Zeitraum zwischen Desoxydation und Erstarren des Stahles ist, um so mehr werden sich bestimmte Einschlußarten abgeschieden und

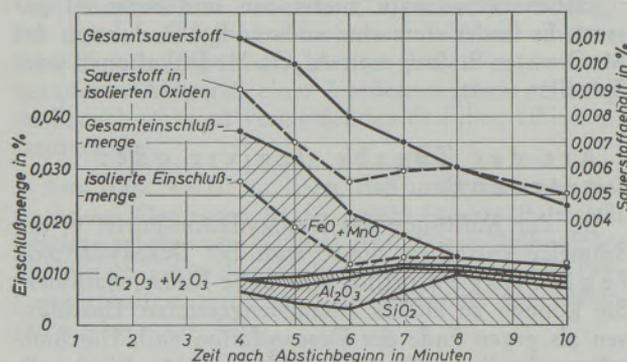


Abb. 34

Beispiel einer Änderung der Einschlußzusammensetzung durch selektive Abscheidung (76)

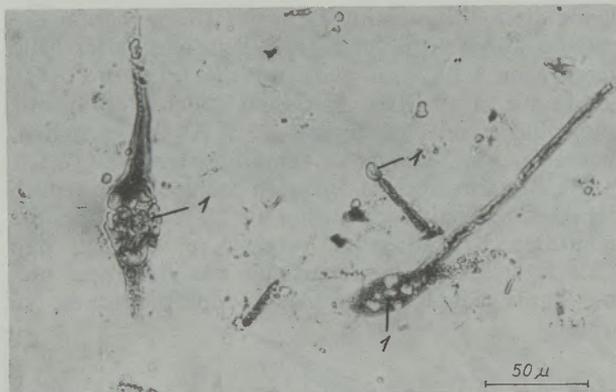


Abb. 35

Primär gebildete  $SiO_2$ -Glaskugeln (1), die von normalen Desoxydationsprodukten (Mn-Silikate) umflossen wurden. Die Mn-Silikate wurden beim Walzen verformt, die  $SiO_2$ -Kugeln nicht. (normales Licht)

andere angereichert haben. Eine Desoxydation im Ofen kann zu ganz anderen Desoxydationsprodukten im Fertigstahl führen als die gleiche Desoxydation in der Kokille. Außerdem haben die länger in der Schmelze verweilenden Einschlüsse mehr Gelegenheit, sich durch Zusammenlagerung zu homogenisieren (Kap. 4).

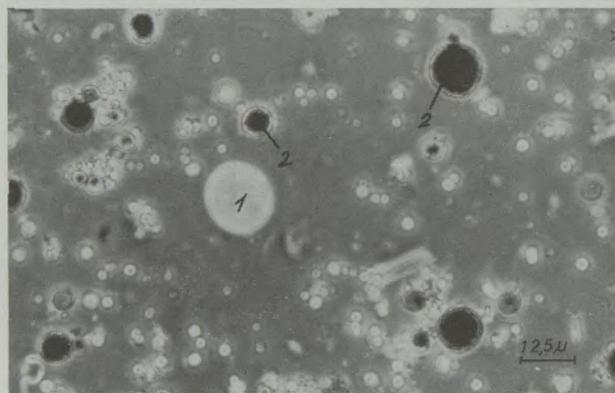


Abb. 36

Primär gebildete  $SiO_2$ -Glaskugeln (1) neben Mn-Silikatkugeln (2) (aus einer sofort nach Desoxydation genommenen Pfannenprobe). (Phasenkontrast)

#### a) Mn-Si-desoxydierter Stahl

Von den hier möglichen Phasen  $(Mn, Fe)O$ , Mn-Silikate und Kieselglas scheiden sich die Mn-Silikate bevorzugt vor dem Kieselglas ab.

#### b) Mn-Si-Al-desoxydierte Stähle

Bei gleichzeitigem Zusatz von Si und Al scheiden sich die hoch- $Al_2O_3$ -haltigen Phasen schneller ab.

#### 5. Die Temperaturabhängigkeit der Einschlußzusammensetzung

Folgende Stufen der Ausscheidung von Desoxydationsprodukten können unterschieden werden (93):

1. Desoxydation bei Reaktion von Desoxydationsmittel-Schmelze
2. Abkühlung auf Gießtemperatur
3. Abkühlung von Gießtemperatur auf Erstarrungstemperatur
4. Erstarrungsvorgang

Über die Anteile der bei den verschiedenen Abschnitten im Gleichgewichtsfalle gebildeten Einschlüsse vergleiche *Wentrup* und *Linder* (93).

Die bei der Fällungsdesoxydation gebildeten flüssigen Einschlüsse können relativ groß und anfänglich auch inhomogen sein. Dagegen sind die beim Abkühlen und Erstarren des Stahles aus dem Restsauerstoff gebildeten Desoxydationsprodukte sehr fein und außerdem homogen zusammengesetzt (72). Sie können sich je nach Desoxydationsablauf stark von den zuerst entstandenen Einschlüssen unterscheiden. Sie fallen aber außer bei Mn-desoxydierten Stählen mengenmäßig nicht ins Gewicht (z. B. 148). Bei feinsten Einschlüssen ist der Größenunterschied nicht so bedeutend.

Temperaturunterschiede können auch unterschiedliche Zähigkeit und Oberflächenspannung von Schmelze und Einschluß zur Folge haben. Diese veränderten Verhältnisse machen sich dann in anderen Abscheidungsgeschwindigkeiten der Einschlüsse bemerkbar.

#### a) Mn-Si-desoxydierte Stähle

Mit fallender Temperatur verschiebt sich allenfalls das Verhältnis zwischen den möglichen Phasen Mn-Silikat, Kieselglas und (Mn, Fe)O.

#### b) Mn-Si-Al-desoxydierte Stähle

Die Änderungen der Einschlußzusammensetzung bei fallender Temperatur ist bei Mn-Si-Al-desoxydierten Stählen noch nicht bekannt. Die Zusammensetzung der während der Erstarrung entstehenden Einschlüsse wird annähernd durch die Stahlfertiganalyse bestimmt. Sie kann unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Desoxydationsgleichgewichte aus den Ergebnissen von Schmelzversuchen (73) abgeschätzt werden.

### 6. Luftoxydation

Bei der Gießstrahloxydation entstehen Einschlüsse, die im Mittel etwas anders zusammengesetzt sind als die Pfannendesoxydationsprodukte, da die Gießstrahlanalyse i. a. nicht der Pfannenanalyse im Augenblick der Desoxydation entspricht.

Die Zusammensetzung der Gießstrahleinschlüsse müßte wegen der Homogenität der Schmelze dem Gleichgewicht entsprechen und dürfte daher aus den Schmelzversuchen abzuschätzen sein. Vergleicht man nämlich die durch Preßluftoxydation gewonnenen Schlacken (93) mit den Desoxydationsprodukten, die z. B. von *Koch*, *Wentrup* und *Reif* (73) beschrieben werden, so ergeben sich bei gleicher Stahlanalyse auch dieselben Oxide.

Sollte die in der Oberfläche des Gießstrahles vorhandene Menge der Desoxydationselemente nicht zur vollständigen Abbindung des Sauerstoffs ausreichen, so wird vermehrt FeO (MnO) in die Oxide eingehen (69). Dieses würde aber bei der Vermischung des Stahls in der Kokille oder dem Trichter, den Gleichgewichtsbedingungen entsprechend, von den anderen Elementen reduziert werden. Jedenfalls sind in Blockeinschlüssen beruhigter Stähle noch keine erhöhten FeO-Gehalte gefunden worden.

Die Desoxydationselemente im Gießstrahl befinden sich in einem verdünnten Medium und örtliche Überhitzungen wie bei der Reaktion der stückigen Desoxydationsmittel in der Pfanne sind nicht möglich. Daher entstehen vielleicht in einigen Fällen mineralogisch und morphologisch verschieden zusammengesetzte Einschlüsse. So könnte z. B. Al-desoxydierten Stählen (Kap. 5.2.1.2.) im Gießstrahl bevorzugt  $\theta$ - $Al_2O_3$  gegenüber  $\alpha$ - $Al_2O_3$  in der Pfanne entstehen. Doch liegen über diese Fragen noch keine abgeschlossenen Untersuchungen vor.

Die Bedeutung der Gießstrahloxydation für die Einschlußmenge sollte gegenüber der Pfannendesoxydation nicht unterschätzt werden. Je nach Stahlart stammen 30–60 % der Blockeinschlüsse aus Gießstrahloxydationsprodukten. Beim Übergang vom verdeckten zum offenen Gießen tritt eine Sauerstoffhöhung um 100 % ein (148). Durch Gießen unter Schutzgas kann der Sauerstoffgehalt beträchtlich gesenkt werden (30–60 %) (150), (151).

Schließlich besteht noch die Möglichkeit, daß beim Glühen von Halb- und Fertigmateriale in die unter der Oberfläche liegenden Teile Sauerstoff eindiffundiert. Hierdurch werden Entkohlungen bewirkt. Das führt bei vollberuhigten Stählen aber auch zur Bildung neuer Desoxydationsprodukte (137).

Diese Vorgänge können gekoppelt mit der Zunderbildung ablaufen und besonders an Rissen und dergleichen zu Materialfehlern führen. Über weitere Einzelheiten zur Luftoxydation vergleiche Schrifttum (69), (76), (93), (94 Erörterung), (90), (105), (137), (145), (149).

#### a) Mn-Si- und Mn-Si-Al-desoxydierter Stahl

Bei Mn-Si-beruhigten Stählen entsprechen die Gießstrahloxydationsprodukte den Pfannendesoxydationsprodukten. Wird bei Mn-Si-Al-beruhigten Stählen das Al schon vollständig in der Pfanne abgebunden, so sind die Gießstrahloxydationsprodukte MnO- und SiO<sub>2</sub>-reicher als die Pfannendesoxydationsprodukte.

Eine bevorzugte Al-Desoxydation im Gießstrahl (76), (77) ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in der Pfanne die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reicheren Einschlüsse bevorzugt abgeschieden wurden. Somit entsprechen die Pfanneneinschlüsse zu Gießbeginn nicht mehr den Fällungsdesoxydationsprodukten, so daß es nur scheinbar zu einer bevorzugten Al-Bindung im Gießstrahl kommt.

5.2.1.2. Die Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte in bestimmten Stählen bei konstanten betrieblichen Bedingungen

Es sollen im folgenden die Daten für einige Stähle mit genauen Angaben der betrieblichen Verhältnisse vermittelt werden. Der Leser kann damit Rückschlüsse auf seine speziellen Verhältnisse ziehen und die Zusammensetzung seiner Desoxydationsprodukte im voraus abschätzen. Ferner soll ihm die Sicherheit gegeben werden, die Desoxydationsprodukte von anderen Einschlußarten zu unterscheiden. Diese Abschätzungen müßten aber in jedem Falle zumindest an einigen Proben überprüft werden.

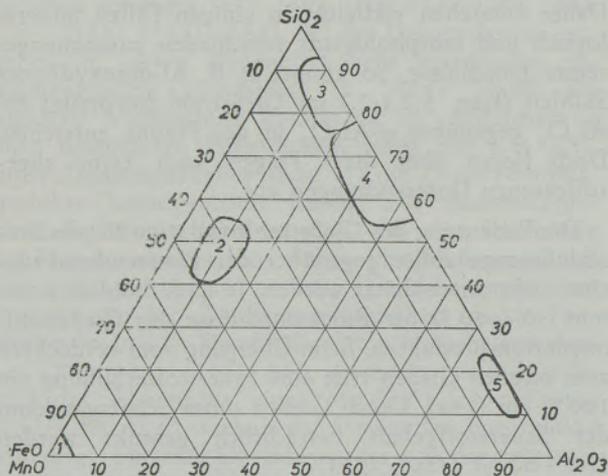


Abb. 37

Die Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte nach Tab. 15

Tabelle 14 gibt die betrieblichen Daten einer Reihe von Schmelzen wieder, deren Desoxydationsprodukte im System  $Al_2O_3$ -(Fe,Mn)O-SiO<sub>2</sub> (Abb. 37) eingetragen sind. In den folgenden Kapiteln werden dazu die notwendigen Erläuterungen gebracht.

Weitere Analysen von Isolat, die vorwiegend Desoxydationsprodukte darstellen, sind im Schrift-

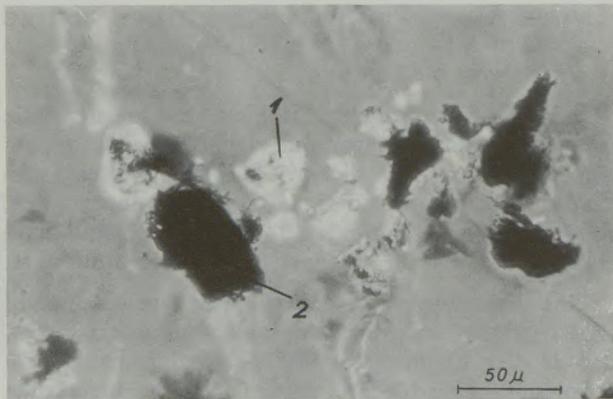


Abb. 38

Elektrolyserückstände aus unberuhigtem Fertigmateriale. Silikate (1) liegen neben Karbiden, Sulfiden und (Mn, Fe) O-Desoxydationsprodukten (2) vor. (Phasenkontrast)

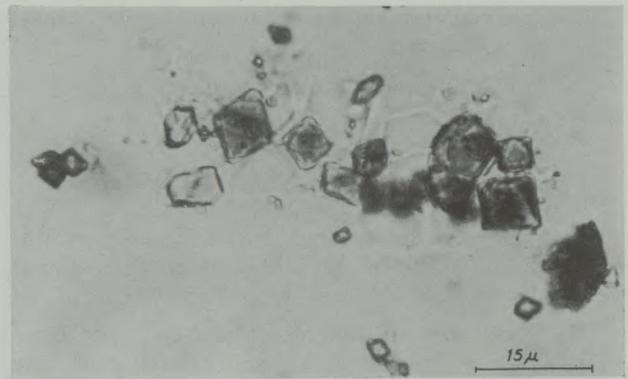


Abb. 39

(Mn, Fe) O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinelle, entstanden durch geringe Al-Zugabe zu unberuhigtem Stahl in der Kokille. (Phasenkontrast)

tum zu finden (49), (80), (81), (90), (138), (152). Den Bereich der Desoxydationsprodukte vollberuhigter Stähle im System  $Al_2O_3$ -MnO-SiO<sub>2</sub> geben Bruch und Grisar (1) an.

Erläuterungen zu den Desoxydationsprodukten Unberuhigter Stahl

Zu 1). Desoxydationsprodukte normaler unberuhigter Stähle mit so hohen Mn-Gehalten wie hier, enthalten weniger als 5 % SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

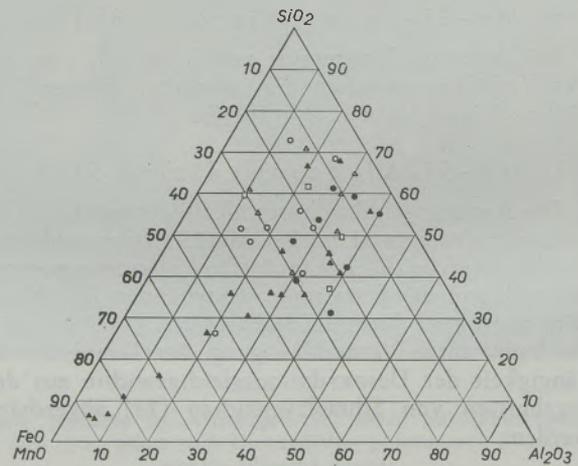


Abb. 40

Nach Klinger-Koch isolierte und chlorierte Einschlüsse aus unberuhigtem Stahl nach verschiedenen Schrifttumsangaben sowie eigenen Analysen

Die in den Pauschalanalysen von Blockschaum und den Elektrolyserückständen unberuhigter Stähle gefundenen höheren SiO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Werte sind auf getrennt von den Desoxydationsprodukten vorliegende Silikate zurückzuführen, die aus dem ff-Material oder den Schlacken stammen (Abb. 38). Diese Einschlüsse reagieren erst im Blockschaum zu einer homogenen Masse.

Bei der Chlorierung von Elektrolyserückständen unberuhigter Stähle werden die Desoxydationsprodukte (Mn, Fe)O zum größten Teil zerstört (siehe



Abb. 41

Desoxydationsprodukte der Stahlart 2. Gläser mit nadelförmigen Rhodonitkristallisationen (→). (normales Licht)

Kap. 3.2.). Nur die silikatischen, aus anderen Quellen stammenden Einschlüsse bleiben zurück. Dieses gilt auch für unberuhigt gezogene Konverter- (Ofen), Pfannen- wie Fertigmaterialeproben. Wird Al in die Kokille gegeben, so entstehen (Mn, Fe)O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinelle (Abb. 39).



Abb. 42

Mn-Silikate der Stahlart 2 mit Spessartin (3 MnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 SiO<sub>2</sub>). (Phasenkontrast)

Die von verschiedenen Autoren gefundenen unterschiedlich zusammengesetzten Einschlußisolate (Abb. 40) sind zum Teil auf Fehlisolierungen oder unvollständige Chlorierungen zurückzuführen, die erhöhte FeO-Gehalte bewirken.

#### Mn-Si-desoxydierter Stahl

Zu 2). Es handelt sich (Abb. 41) im Normalfalle um glatte, bei Walztemperaturen gut verformbare homogene Mn-Silikat-Gläser mit evtl. geringen FeO-Gehalten. Sie können teilweise zu Rhodonit (MnO·SiO<sub>2</sub>) (Abb. 39), Thephroit (2 MnO·SiO<sub>2</sub>) und Spessartin (3 MnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 SiO<sub>2</sub>) (Abb. 42) kristallisiert sein. In einigen Fällen enthalten sie eingefangene Korundkörner (Abb. 33) oder Spinelle, die sich noch nicht abgeschieden hatten und sich auch nicht mehr im umfließenden Silikatglas aufgelöst haben (s. 5.2.1.1.). (Daneben werden zuweilen auch geringe

Mengen freier Korund festgestellt). Manchmal haben die Einschlüsse auch bei der Fällungsdesoxydation gebildete SiO<sub>2</sub>-Glas-Kugeln eingefangen (Abb. 35) (s. 5.2.1.1.) oder enthalten überschüssiges (Fe, Mn)O (s. 5.2.1.1.).

Ist jedoch der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der Mn-Silikate so gering, daß die Mischungslücke im System MnO-SiO<sub>2</sub> nicht mehr geschlossen wird (3.3.1.2.), kommt es zur Ausscheidung von kleinen SiO<sub>2</sub>-Kügelchen (Abb. 43).



Abb. 43

Mn-Silikate mit Ausscheidungen von kleinen SiO<sub>2</sub>-Glaskugeln aufgrund der Mischungslücke im System MnO-SiO<sub>2</sub>. (Phasenkontrast)

#### Mittel Si-legierter Stahl

Zu 3). Die hoch sauren Desoxydationsprodukte bestehen aus farblosen, schwach verformbaren Silikatglaskugeln (≈ 10 % MnO, ≈ 5–20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ≈ 75–90 % SiO<sub>2</sub>), die im Fertigmateriale zu Cristobalit und Mullit kristallisiert sein können (Abb. 44). Das nach dem Si gesetzte Al (s. Tabelle 14) hat mit den schon vorhandenen Silikaten reagiert (Kap. 5.2.1.1.). Evtl. entstandener Korund hatte bei den langen Abhängezeiten genügend Zeit zur Abscheidung. Da die hoch SiO<sub>2</sub>-haltigen Silikate bei Stahltemperaturen sehr zäh sind, kommt ein Umfließen der Korunde wie bei Stahlart 2 nicht in Frage (Kap. 5.2.1.1.).

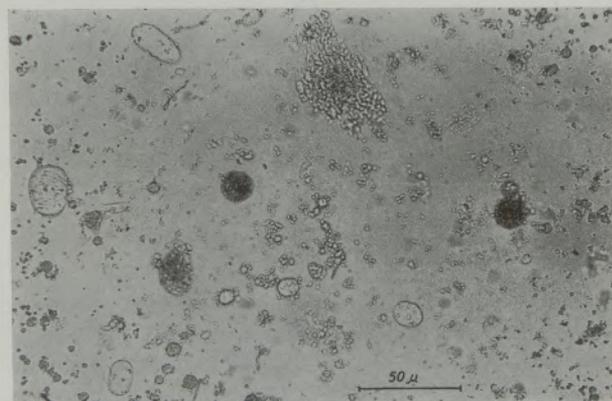


Abb. 44

Desoxydationsprodukte eines mittelsilizierten Stahles (Stahlart 3). Glas mit Mullit- und Cristobalitkristallisationen (normales Licht)

### Hoch Si-legierter Stahl

Zu 4). Die Desoxydationsprodukte bestehen aus homogenen, farblosen Alumosilikatgläsern ( $\approx 10\% \text{ MnO}$ ,  $\approx 20 - 45\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $\approx 55 - 75\% \text{ SiO}_2$ ), die im Fertigmateriale zu Mullit kristallisiert sein können (Abb. 45). Das mit dem FeSi eingeschleppte Al desoxydiert auf Grund seiner höheren Sauerstoffaffinität bevorzugt. So enthalten diese Desoxydationsprodukte mehr  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und weniger  $\text{SiO}_2$  als die der Stahlart 3, obwohl die Stahlart 4 mehr Si enthält als die Stahlart 3. Für das Fehlen von Korund gelten die gleichen Gründe wie bei Stahlart 3.

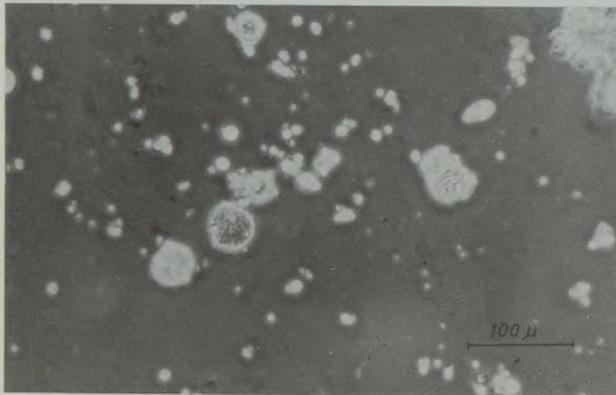


Abb. 45

Desoxydationsprodukte der Stahlart 4. Farblose glatte Gläser teilweise mit Mullitneukristallisationen. (Phasenkontrast)

### Al desoxydierter Tiefziehstahl

Zu 5). Die chemischen Pauschalanalysen von Isolatoren ähnlich zusammengesetzter Stähle gibt nach Schrifttumsangaben Abb. 46 wieder. Dabei werden auf Grund von Isolierungsfehlern und Einschlüssen aus ff-Material usw. die (Mn, Fe)O- und auch die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte alle etwas zu hoch gefunden. Der  $\text{MnO}$ -Gehalt der eigentlichen Desoxydationsprodukte liegt unter 5% und kann im allgemeinen vernachlässigt werden.

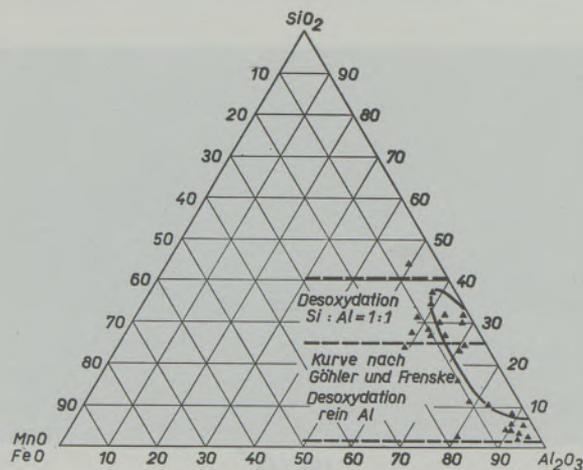


Abb. 46

Analysen von Desoxydationsprodukten Al-beruhigter Stähle (69), (73), (85), (158), (267)

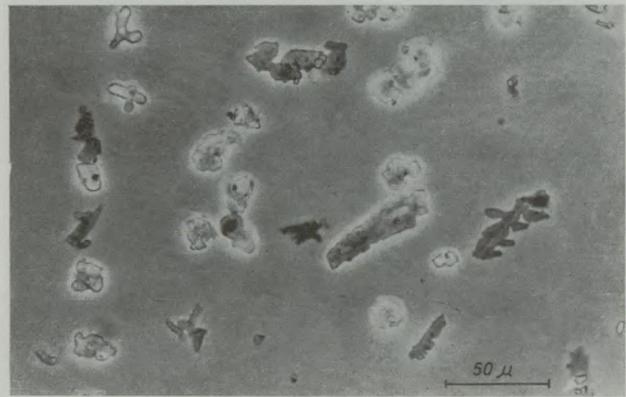


Abb. 47

Desoxydationsprodukte in Al : Si = 2 : 1 beruhigten Stählen aus der Gießstrahlprobe. Knochen- und skelettförmige, glasartige Aluminiumoxide ( $n \sim 1,70 - 1,76$ ), die beim Tempern in Korund mit Glassaum übergehen (siehe Abb. 48). (Phasenkontrast)

Mineralogisch bestehen die aus rasch abgekühlten Pfannen- und Gießstrahlproben isolierten Desoxydationsprodukte z. T. aus glasigen oder schlecht kristallinen großen Partikeln ( $n \sim 1,72$ ) ( $\approx 25\% \text{ SiO}_2$ ,  $\approx 75\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ), welche z. T. skelett- oder knochenartig ausgebildet sind (Abb. 47) (vergl. auch Müller und Plöckinger (69)). Das Röntgendiagramm zeigt die Linien von  $\alpha$  und  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

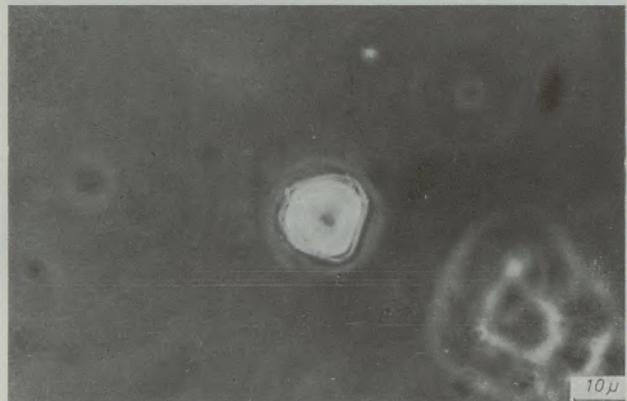


Abb. 48

Auskristallisiertes Desoxydationsprodukt (Korund mit Glassaum),  $n_{\text{Glas}} \sim 1,65$ . (Phasenkontrast)

von denen das  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$  bisher nur im FeSi gefunden wurde (129). Bei langsamen Abkühlen oder Tempern scheidet sich aus der Glasmatrix, deren Brechungsindex gleichzeitig bis zu  $n \sim 1,60$  herabsinken kann ( $\sim 45\% \text{ SiO}_2$ ,  $\sim 55\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) gut ausgebildeter körniger Korund (Abb. 48) aus. Abb. 49 zeigt diesen Kristallisationsverlauf, der von der ursprünglichen Zusammensetzung bis etwa zum Peritektikum Mullit-Korund reicht. Evtl. handelt es sich bei diesen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen auch um Pfannendesoxydationsprodukte (67), die sich bevorzugt abscheiden, während die Korunde evtl. größtenteils Gießstrahl oxydationsprodukte darstellen (Kap. 5.2.1.1.). Abb. 50 zeigt die Desoxyda-

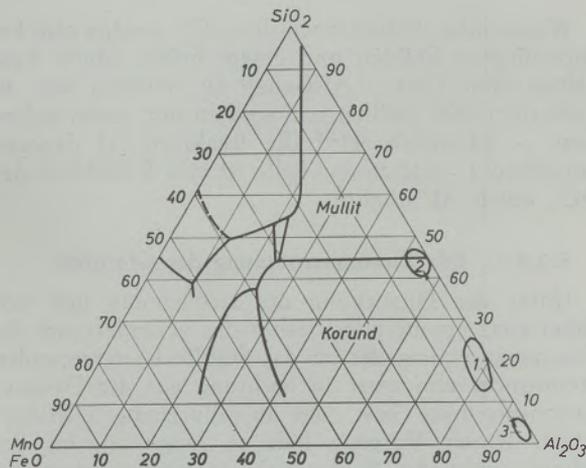


Abb. 49

Kristallisationsverlauf der Desoxydationsprodukte in Al-beruhigten Stählen (Stahlart 5)

- 1 = Desoxydationsprodukte
- 2 = Restglas
- 3 = Korund

tionsprodukte, wie sie im Fertigstahl vorliegen. Sie sind stets gerundet und zeigen im Gegensatz zu den Kristallisationsprodukten der Schamotteglasuren (Kap. 5.2.2.4.) keine Eigengestalt.



Abb. 50

Feine, abgerundete Korundkörner aus dem Fertigmaterial (Stahlart 5) meist mit geringen Glasrändern (s. Abb. 48), manchmal zu Aggregaten vereinigt. (Phasenkontrast)

### 5.2.2. Die Reaktionsprodukte an Verschleißschamotte

Die Reaktionsprodukte auf Verschleißschamotte bedingen einen großen Anteil besonders der makroskopischen Oxideinschlüsse. Die genaue Kenntnis ihrer Zusammensetzung ist nicht allein für ihre bloße Erkennung wichtig. Gelingt eine Unterscheidung zwischen den Reaktionsprodukten und dem ursprünglichen ff-Material, so können evtl. Rückschlüsse auf den Vorgang der Einschlusstehung gezogen werden. So läßt sich z. B. erkennen, ob (thermisch bedingte) Abplatzungen oder „chemischer“ Verschleiß der Kanalsteine Hauptursache für die Fehlerbildung

sind. Nach diesen Angaben lassen sich dann weitere Aussagen über die Anforderungen an die Steinqualität treffen.

#### 5.2.2.1. Betriebsverhältnisse:

Im Gegensatz zu den Pfannensteinen werden Stopfenstange, Ausguß, Stopfen sowie das Gespann nach jedem Guß wieder erneuert. Da die Pfannenschlacke normalerweise erst zum Schluß des Gießens mitläuft, hat man es hier nur mit Reaktionsprodukten Schamotte-Stahl zu tun.

Die Stahlschmelze in Pfanne und Gespann unterscheiden sich in der Analyse kaum. Man kann die an gebrauchten Gespannteilen gewonnenen Ergebnisse auch auf Ausguß und Stopfen übertragen (72), (104) (Abb. 53). Auch die Vorgänge im Trichter und Königstein sind trotz stärkeren Verschleißes qualitativ die gleichen wie in den Kanalsteinen.

In diesem haben wir nach dem Abguß die in Abb. 51 schematisch wiedergegebenen Verhältnisse vorliegen. Die hier und auch bei anderen Autoren vorgenommene Einteilung in Kanalstein- und Gießknochenbelag ist oft rein willkürlich, da häufig der Gießknochen völlig blank sein kann und der Belag dann als oberste Schicht der Kanalsteinglasur zu finden ist.

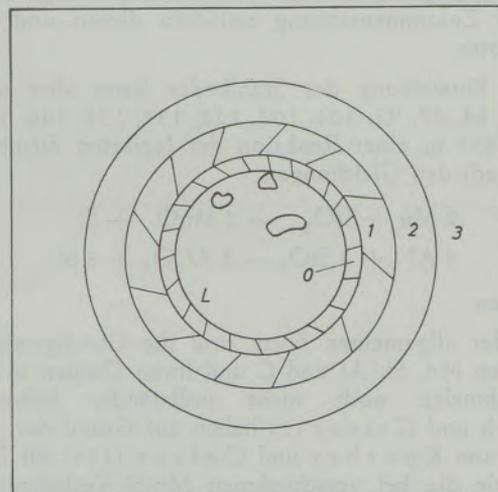


Abb. 51

Schematischer Aufbau eines gebrauchten Kanalsteins

- L = Gießknochen mit Lunker
- O = Gießknochenbelag
- 1 = 1. Zone (Reaktionszone)
- 2 = 2. Zone (Sinterzone)
- 3 = 3. Zone (unveränderter Stein)

Die in den Lunkern im oberen Teil des Gießknochens zu findenden Einschlüsse sind nach Schrifttumsangaben (94), (88), (147) und auch nach eigenen Untersuchungen vorwiegend Desoxydationsprodukte, die je nach Stahlart z. T. erst beim Abkühlen entstehen (93). Es kann sich auch um anderes aus der Pfanne mitgebrachtes Material handeln, das sich evtl. erst beim Aufhören des Gieß-

stromes im oberen Teil anreicht. Kanalsteinreaktionsprodukte finden sich hier auf jeden Fall nur in untergeordneter Menge.

Häufig sind die Glasuren auf den Kanalsteinen im Ober- und Unterteil wegen des Aufsteigens der Desoxydationsprodukte verschieden stark ausgebildet (1), (88), eine für die Einschlußherkunftsbestimmung ins Gewicht fallende unterschiedliche Zusammensetzung konnte jedoch nicht beobachtet werden. Lediglich bei Al-beruhigten Stählen erfolgt eine Aufnahme von Desoxydationsprodukten (Korund) besonders im oberen Teil, die zu erhöhten  $Al_2O_3$ -Werten in Abhängigkeit von der Al-Zugabe führt (1). Die Verdrängung des Stahles im oberen Teil des Gießknochens beschränkt sich nicht nur auf die Bildung von Lunkern, sondern es kann zu Abflachungen des Gießknochens kommen (s. auch (66), (93), (94), (147)).

### 5.2.2.2. Metallurgische Vorgänge bei der Bildung von Kanalsteinanlagerungen

Unter dem Einfluß des Stahlbades kommt es bei den Verschleißmaterialien zu dem in Kap. 5.1.3. beschriebenen Zonarbau:

Glasur (1.), gesinterte Schamotte (2.), unverändertes Material (3. Zone). Die Glasur kann unter der Einwirkung der im Stahl suspendierten Einschlüsse (1), (78), (79), (94), (88), (137), die im wesentlichen Desoxydationsprodukte sind, entstehen. Sie liegt dann in der Zusammensetzung zwischen diesen und der Schamotte.

Die Einwirkung des Stahlbades kann aber auch (1, 72, 84, 87, 93, 104, 107, 122, 137, 138, 146, 153, 154, 155) in einer Reaktion der legierten Elemente z. B. nach den Gleichungen



bestehen.

In der allgemeinen Form sind die Gleichgewichte zwischen Mn, Si, Al und C und ihren Oxiden in der Stahlschmelze noch nicht vollständig bekannt. Bruch und Grisar (1) haben auf Grund der Angaben von Koerber und Oelsen (139) für Mn-Si-Stähle die bei verschiedenen Mn/Si-Verhältnissen maximal möglichen Mn-Gehalte der Kanalsteinreaktionsprodukte, die nach Gleichung [1] entstanden sind, berechnet. Über den Einfluß des Kohlenstoffs läßt sich nur sagen, daß die Reaktion [1] bevorzugt bei niederen und mittleren Kohlenstoffgehalten abläuft.

Der Einfluß eines Restaluminiumgehaltes soll hier nur abgeschätzt werden. Wie aus dem fehlenden MnO in den Desoxydationsprodukten Al-Si-vollberuhigter Stähle zu ersehen ist, wird mit steigendem (Rest)-Al-Gehalt die Reaktion nach [1] zurückgedrängt und die nach [2] tritt in den Vordergrund. Auch bei hoch Si-legierten Stählen (z. B. Nr. 3 und 4, Tabelle 14) wird das Gleichgewicht so weit verschoben, daß eine nennenswerte Reaktion nach Gleichung [1] nicht stattfindet, wie auch aus den MnO-armen Desoxydationsprodukten zu entnehmen ist.

Wesentliche Reduktionen des  $SiO_2$  werden also bei unberuhigten Stählen und einem hohen Mn/Si-Verhältnis ohne Rest — Al-Gehalt zu erwarten sein. In hoch silizierten Stählen und solchen mit einem hohen Rest — Al-Gehalt wird die Reaktion [1] dagegen unterdrückt, in letzterem Falle ist eine Reduktion des  $SiO_2$  durch Al möglich.

### 5.2.2.3. Die Zusammensetzung der Glasuren

Unter der Einwirkung des strömenden und sich daher stets erneuernden Stahlbades verändert sich die Zusammensetzung der an das Stahlbad angrenzenden Steinschicht und zwar in Richtung auf die Desoxydationsprodukte bzw. das metallurgische Gleichgewicht. Dieser Vorgang hält so lange an, bis der Schmelzpunkt des ff-Materials so weit herabgesetzt ist, daß die erweichten Grenzschichten vom Stahl fortgespült werden. Schließlich wird dann stets so viel Reaktionsprodukt neu gebildet wie abgeschwemmt wird.

#### Mn- und Mn-Si-desoxydierte Stähle (unberuhigt und teilberuhigt)

Bei diesen Stählen steht die Reaktion [1] im Vordergrund. Bei der Mn- bzw. MnO-Reaktion mit Schamotte ist der Schmelzpunktverlauf aus Abb. 52 ersichtlich. Im reinen System  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$  fällt der Schmelzpunkt auf der Seite  $Al_2O_3-SiO_2$  von etwa  $1700^\circ$  steil ab, um bei etwa 25 % MnO zwischen  $1150$  und  $1200^\circ$  zu liegen. Bei Schamottematerialien mit ihren Flußmitteln sind die Schmelzpunkte noch um ca.  $100^\circ$  tiefer anzusetzen (87).

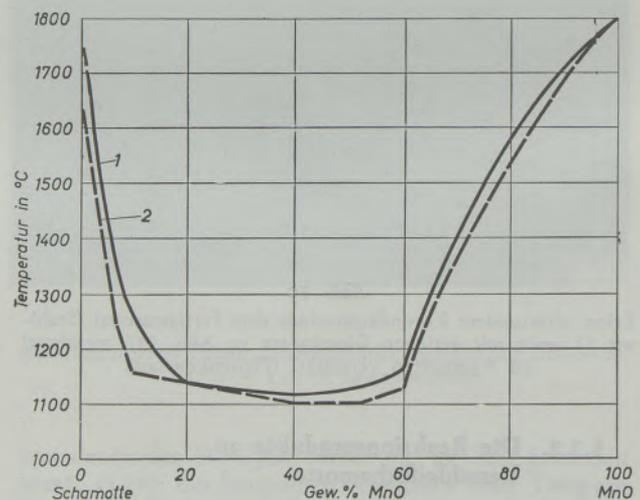


Abb. 52

Der Schmelzpunktverlauf bei der Reaktion Schamotte-MnO nach Rait (87)

Auf Grund dieser Verhältnisse kann ein Schamottestein ( $\sim 25\% Al_2O_3$ ,  $\sim 75\% SiO_2$ ) ca. 25 % MnO aufnehmen, da dann schon der tiefste Schmelzpunkt erreicht ist ( $\sim 1200^\circ$ ). In den meisten Fällen wird die Schmelzhaut aber schon bei geringeren MnO-Werten vom strömenden Stahl fortgespült. Liegt

Tabelle 14

Schmelzdaten und Desoxydationsprodukte verschiedener Stähle

lfd. Nr.	Frischart	Chargengröße t	Vergießungsart	Konvertertemp. Abstich (Abguß)-temperatur	Ofen (Konverter) End-O-Gehalt	Blockgewicht	Anhängezeit Pflanne (min)	Ofenendanalyse Konverterendanalyse				Gießstrahlanalyse Fertiganalyse						Desoxydationszusätze			
								Mn	Si	Al	C	Mn	Si	Al	C	P	S	N	Mn	Si	Al
1	Th	20	fall.	1600 — 1620	0,06 — 0,08	5	~ 3	0,1 — 0,2	0,03	—	0,01 — 0,02	31 — 54	Sp.	—	4 — 6	30 — 62	17 — 26	9 — 14	0,4 K <sup>1)</sup>	0,01 <sup>2)</sup>	0,002 <sup>3)</sup>
2	Th	20	fall.	1550 — 1590	0,05 — 0,07	5	~ 3	0,1 — 0,18	0,03	—	0,01 — 0,02	94 — 124	26 — 33	Sp.	48 — 87	42 — 54	21 — 29	8 — 10	0,5 K, 1,5 — 2 Pl/∞	0,4 Pl/4 <sup>6)</sup>	0,02 A <sup>7)</sup> 1/4 P
3	SM	80	st.	1590 — 1610	0,037 — 0,049	3 (0,7)	> 10	0,20 — 0,30	—	—	0,07 — 0,08	25 — 35	50 — 80	—	≤ 7	< 0,030	< 0,030	—	—	1,0 Pl/∞	0,02 — 0,04 P <sup>1/4</sup> 7 <sup>8)</sup>
4	SM	80	st.	1580 — 1590	—	3 (0,7)	> 10	0,20 — 0,25	—	—	0,06 — 0,07	< 30	180 — 250	—	≤ 7	< 0,030	< 0,030	—	—	3,0 Pl/∞	0,05 — 0,1 P <sup>1/4</sup> 7 <sup>8)</sup>
5	SM	80	st.	1620 — 1630	0,036 — 0,050	3 (0,7)	> 10	0,32 — 0,38	—	—	0,08 — 0,09	30 — 35	5 — 7	Sp.	5 — 7	< 0,020	< 0,030	—	0,2 K	0,075 <sup>6)</sup> Pl/∞	0,15 P <sup>1/4</sup>
Desoxydationsprodukte								Hauptsächliche Kristallisationsprodukte													
(Mn, Fe)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		n <sub>glas</sub>															
1	95	5	5	—	(Mn, Fe)O																
2	35 — 50	5 — 15	40 — 55	1,60 — 1,72	Rhodonit, (MnO·SiO <sub>2</sub> ); Thepheit (2 MnO·SiO <sub>2</sub> )																
3	10	5 — 20	75 — 90	1,48 — 1,50	Cristobalit, (Tridymit) (SiO <sub>2</sub> ); Mullit (3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> )																
4	10	20 — 45	55 — 75	1,50 — 1,55	Mullit (3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> )																
5	5	65 — 90	10 — 25	—	Korund, O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Restglas (n ~ 1,72 — 1,60)																

K = Zugabe im Konverter (Ofen)

A = Zugabe im Abgußstrahl

Pl/x = Zugabe in der Pflanne, 1/x voll

T = Trichter (Kokille bei fallendem Guß)

1) Fe, Mn 75 %, manchmal 1/10 durch Spiegeleisen fest

2) Im FeMn und Spiegeleisen legiert enthalten

3) Wird in die volle Kokille geworfen

4) 0,4 — 0,5 % Mn durch Fe, Mn 75 % und Spiegeleisen fest

5) 1,5 — 2 % Mn durch flüssiges Spiegeleisen in die leere Pflanne

6) Als FeSi 75 %

7) Al im FeSi legiert

8) Als Stangenaluminium

Schamotte mit anderer Zusammensetzung vor, so wird die MnO-Aufnahme nicht weiter als bis zur nächsten Eutektrinne im System  $Al_2O_3$ -MnO-SiO<sub>2</sub> gehen, da dann ebenfalls die niedrigste Schmelztemperatur erreicht ist. Diese theoretische Ansicht wird durch viele Analysen bestätigt (Abb. 53).

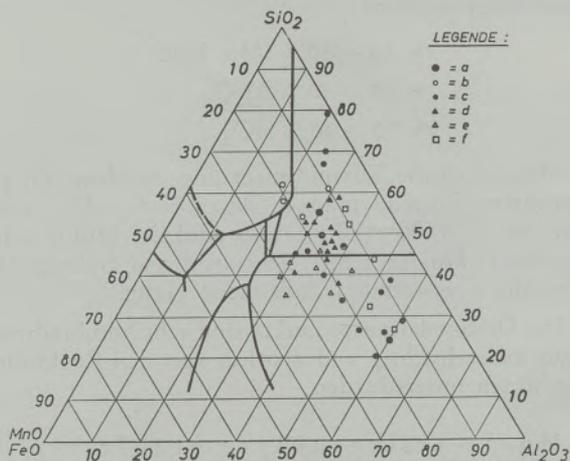


Abb. 53

Die Lage der Glasuren auf Verschleißschamotte nach Analysen aus dem Schrifttum

- a = Al-Si-beruhigt (157)
- b = unberuhigt (157)
- c = meist Al-Si-beruhigt (93)
- d = Mn-Si-desoxydiert (Rait (87), dort weitere Analysen)
- e = unberuhigt und Mn-Si-desoxydiert (Wahlberg und Fredholm (156), dort weitere Analysen)
- f = Glasuren auf Ausguß und Gießzapfen (104), weitere Analysen Wentrup und Linder (88), Konopicky (114) und Sicha (85)

### Mn-Si-Al-desoxydierte Stähle (teilberuhigt)

Bei Al-teilberuhigten Stählen ist neben der MnO-Aufnahme auch eine Erhöhung des  $Al_2O_3$ -Gehaltes festzustellen. Die Glasuren fangen aus der vorbeiströmenden Schmelze — unter Schmelzpunkterhöhung — Korunde ein, wie aus den höheren  $Al_2O_3$ -Gehalten im oberen Teil der Kanalsteine hervorgeht (1) (s. oben). Die Korunde können bis zur Sättigung aufgelöst werden und bei Abkühlung wieder auskristallisieren. Ist die Glasur bereits gesättigt, so werden die Korunde unangegriffen eingelagert (1).

### Mn-Si-Al-desoxydierte Stähle (vollberuhigt)

Haben diese Stähle noch einen Rest Al-Gehalt, so wird von vornherein die MnO-Bildung weitgehend zurückgedrängt, so daß die Glasurbildung gering ist. Der  $Al_2O_3$ -Gehalt der Glasuren erhöht sich auf Grund der Reaktion (2), bis es zusätzlich zu den eingefangenen Desoxydationsprodukten zur Bildung von reinem Korund kommt, so daß die Kanalsteinanlagerungen zumindest in ihren oberen Schichten völlig sandig erscheinen. Durch die Kristallisation bleibt aber immer noch eine Restschmelze mit einer Zusammensetzung an der Phasengrenze des Korundes zurück.

Bei hochsilizierten Stählen  $Mn/Si < 0,3 : 0,7$  (Nr. 3 und 4 Tabelle 14) ist aus den oben (Kap. 6.3.2.2.) geschilderten Gründen die Glasurbildung ebenfalls gering. Die Glasuren liegen in erster Näherung zwischen der Schamotte und der Zusammensetzung der Desoxydationsprodukte mit etwas erhöhten MnO-Gehalten.

Manchmal und nicht nur bei dem letzten Gespann können durch mitgelaufene Pfannenschlacken auch Ca-haltige Reaktionsprodukte entstehen, die nicht ohne weiteres von den Reaktionsprodukten auf der Pfannenwandung unterschieden werden können (s. auch (85)). Dieser Fall tritt aber, wie an vielen Einschluß- und Kanalsteinproben (ca. 100) festgestellt wurde, bei Gespannguß nur äußerst selten auf.

#### 5.2.2.4. Die Struktur der Reaktionszonen

Die Glasuren (1. Zone) stellen jedoch in sich keine homogenen Schichten dar, sondern zeigen einen Zonarbau (vergl. auch Wentrup und Linder (93), der um so ausgeprägter ist, je zäher die Glasur ist.

Diese Verhältnisse seien am Beispiel eines Al-beruhigten Stahles (Nr. 5 Tabelle 14) mit Rest-Al-Gehalt erläutert, bei dem die Desoxydationsprodukte praktisch nur aus Korund bestehen.

Die Reaktionsschicht (1. Zone), die als sehr dünne ( $< 0,5$  mm) glasig sandige Schmelzschicht erscheint, zeigt noch einen differenzierten Aufbau (Abb. 54). Sie zerfällt im allgemeinen in den mehr sandigen Gießknochenbelag und den mehr glasigen Kanalsteinbelag.

Ausgehend von den Schamottegläsern der Sinterzone verändert sich die Zusammensetzung der Glasur

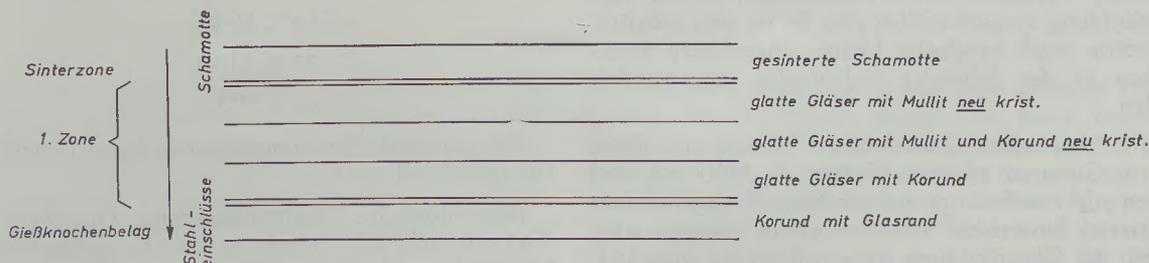


Abb. 54

Schematischer Aufbau der Glasurschichten auf Kanalsteinen bei  $Si : Al = 1 : 2$  vergossenen Schmelzen

unter Aufnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und geringen Mengen  $\text{MnO}$  in der in Abb. 54 eingezeichneten Richtung. Zuerst befindet sich die Zusammensetzung der Glasur noch im Zustandsgebiet des Mullits und es entstehen Gläser mit Mullitneukristallisationen (s. auch (156)). Weiter zum Stahl hin erhöht sich der  $\text{MnO}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (und damit die Brechzahl, Kap. 3.3.2.) immer mehr und es tritt neben der Mullitkristallisation immer mehr eine Korundkristallisation auf. In der Grenzschicht wird auch ein Teil des Korunds aus den Desoxydationsprodukten direkt eingefangen. In den sandigen Belägen auf dem Gießknochen und in dessen Lunkern ist dann nur noch abgerundeter Korund mit evtl. anhängenden sehr geringen Mengen Glas ( $n > 1,60 \sim 40\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \sim 15-20\% \text{MnO} + \sim 40\% \text{SiO}_2$ ) zu finden, der als Desoxydationsprodukt anzusprechen ist. Hier gehen also die Kanalsteinreaktionsprodukte in reine Desoxydationsprodukte über (Tabelle 14).

Bei anderen Stahllarten, die rein glasige Reaktionsprodukte bilden, zeigt sich diese Schichtung nur in einer Brechzahländerung, die auf unterschiedliche Zusammensetzung besonders im  $\text{MnO}$ -Gehalt hinweist. Diese Erscheinungen sind i. a. auch noch in den Einschlüssen im Fertigmateriale, die Schamotte mit Glasurrand enthalten, zu erkennen. Bei gut flüssigen Glasuren können bei turbulenter Strömung und Wirbelbildung die Schichtungen aber teilweise zerstört werden (157).

#### 5.2.2.5. Die mineralogische und chemische Zusammensetzung der Einschlüsse aus Reaktionsprodukten an Verschleißmaterial

Eine allgemeine Voraussage über die tatsächliche Zusammensetzung der Einschlüsse aus Reaktionsprodukten läßt sich nicht geben, da auch hier die Betriebsverhältnisse, z. B. die Desoxydationsart, große Bedeutung haben. Jedoch lassen sich die Stähle in einige Gruppen unterteilen, denen dann eine fragliche Schmelze zugeordnet werden kann.

In vielen Fällen treten die Reaktionsprodukte nicht rein auf, sondern als randliche Zonen von ff-Material. In diesen Fällen ist der Einschluß auf abgeplatzttes ff-Material zurückzuführen, das entweder schon vom Kanalstein einen Glasurrand mitgebracht oder aber in der Schmelze einen Reaktionsrand erhielt oder beides.

Lediglich in den Fällen, in denen reine Reaktionsprodukte ohne Reste ff-Materials vorliegen, kann der chemische Verschleiß des Steinmaterials für die Einschlußbildung verantwortlich sein. Es ist aber möglich, daß schon stark verglaste, kleine, abgeplatzte Steinteilchen in der Schmelze vollständig umgewandelt wurden.

Stark verrundete Quarzkörner können als Reste auch in Glasuren erhalten bleiben (s. Abb. 26), und müssen nicht unbedingt auf mechanisch abgeriebenes ff-Material hinweisen. Schamottegläser dagegen werden bei der Glasurbildung stets vollständig aufgelöst.

Im folgenden seien die Verhältnisse an einigen Stahllarten erläutert und dem Leser Anhaltspunkte

für eigene Untersuchungen gegeben. Die Angaben gelten für Einschlüsse im Fertigmateriale. Veränderungen in der Schmelze sind also schon berücksichtigt.

#### Unberuhigte (Mn-desoxydierte) Stähle (Nr. 1, Tabelle 14)

Chemische Zusammensetzung der Einschlüsse aus Reaktionsprodukten:

$\sim 10-60\% (\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$

$\sim 20-30\% \text{Al}_2\text{O}_3$

$\sim 70-20\% \text{SiO}_2$

Mineralogische Zusammensetzung: farblose, im getemperten Zustand braune Gläser ( $n \sim 1,55-1,68$ ) mit den evtl. Kristallisationsprodukten Mullit, Mn-Cordierit (Mn-Anorthit), Spessartin und Galaxit. Die Einschlüsse erstarren jedoch meist glasig.

Die Desoxydationsprodukte sind sehr hochbrechend, grün-undurchsichtig und deutlich von den Reaktionsprodukten unterschieden.

#### Mn-Si-teilberuhigte Stähle (Nr. 2, Tabelle 14)

Chemische Zusammensetzung der Einschlüsse aus Reaktionsprodukten:

$\sim 10-45\% \text{MnO}$  (geringe Gehalte  $\text{FeO}$ )

$\sim 20-30\% \text{Al}_2\text{O}_3$

$\sim 25-70\% \text{SiO}_2$

Mineralogische Zusammensetzung: farblose-braune Gläser ( $n \sim 1,55-1,64$ ). Evtl. auftretende Kristallisationsprodukte sind Mullit, Mn-Cordierit (Mn-Anorthit), Spessartin, kein Rhodonit. Die Desoxydationsprodukte können evtl. Gläser gleicher Brechzahl bilden, haben aber weniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und neigen daher zur Rhodonitkristallisation.

#### Al-(Si)-vollberuhigter Stahl (Nr. 5, Tabelle 14)

Dieser Stahl hat einen Rest Al-Gehalt, das  $\text{SiO}_2$  wird vorwiegend durch Al reduziert. Dementsprechend kommt es nur zu einer Aufschmelzung der obersten Schicht der Schamottesteine und Anreicherung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zur Ausscheidung von Korund (und evtl. Mullit).

Chemische Zusammensetzung der Einschlüsse aus Reaktionsprodukten:

$< 10\% \text{MnO}$

$> 35\% \text{Al}_2\text{O}_3$

$< 65\% \text{SiO}_2$

Die pauschale Zusammensetzung kann je nach Korundgehalt schwanken.

Mineralogische Zusammensetzung: Glasphase  $n < 1,62$  mit mehr oder minder starker Kristallisation von Korund bzw. Mullit. Zum Teil kann auch abgerundeter Korund aus Desoxydationsprodukten eingelagert sein (2).

Die Desoxydationsprodukte dieser Stahlart bestehen aus  $Al_2O_3$ -Phasen mit höchstens ganz geringen Glassäumen (s. Abb. 48).

Bei anderen Stählen muß auf Grund der oben durchgeführten allgemeinen Erörterungen die Zusammensetzung der Einschlüsse aus Glasuren jeweils selbst ermittelt werden. Dabei geht man von der Zusammensetzung der Kanalsteinglasuren aus, und legt die in der Schmelze noch möglichen Veränderungen fest.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln aus dem Forschungsfonds des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute durchgeführt, für die an dieser Stelle gedankt sei.

Dem technischen Vorstand der Maximilianshütte Sulzbach-Rosenberg, Herrn Dir. Dr. O. Leihener, ist für die Hilfe, die diese Untersuchungen durch ihn selbst und durch alle Stellen des Werkes erfahren

haben, zu danken, insbesondere den Herren Dir. Dr. F. K. Buchholz, Dir. Dr. H. Meinert, Dr. A. Pack, Obering. E. Fischer und Dipl.-Ing. E. Knorr zu herzlichem Dank verpflichtet.

Besonderer Dank gebührt aber dem Leiter der Metallurgischen Abteilung, Herrn Dr. O. Peter für viele Anregungen, Diskussionen und für die Durchsicht der Handschrift, ferner dem Leiter der Chemischen Abteilungen, Herrn Dr. B. Zischka für die Durchführung vieler Analysen und Isolierungen. Dem Vorstand der August Thyssen-Hütte, Herrn Dir. Dr. Brandi und dem Leiter der Versuchsanstalt, Herrn Prof. Dr. Kootz, danken wir für die Möglichkeit der Beendigung dieser Arbeit. Die Arbeiten werden jetzt in einer Zusammenarbeit zwischen Euratom, der Maximilianshütte und der August Thyssen-Hütte mit radioaktiven Methoden fortgesetzt.

Schließlich sei Herrn Dr. A. Porst für die Durchsicht der Handschrift herzlich gedankt.

### Zusammenfassung

Die Herkunft und unter Umständen auch die Entstehungsbedingungen der oxidischen Stahleinschlüsse lassen sich aus der genauen mineralogischen Analyse der Einschlüsse ableiten. Es wurden die Untersuchungs- und Isolierungsmethoden von Einschlüssen auf ihre Brauchbarkeit zur Einschlußherkunftsbestimmung kritisch betrachtet und für die mineralogischen Verfahren besondere, die Einschlußuntersuchung betreffende Unterlagen geliefert. An Hand der entsprechenden Phasendiagramme ließen sich die in Einschlüssen möglichen kristallinen Phasen und deren Reaktionen ableiten. Ferner wurden die Umwandlungen der Einschlüsse in der Schmelze auf ihrem Weg vom Ursprungsort zum Fertigmaterial auf Grund theoretischer Überlegungen und praktischer Ergebnisse festgestellt. Ausgangspunkt für eine Herkunftsbestimmung ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Ursprungsstoffe. Daher wurden die charakteristischen mineralogischen und chemischen Kennzeichen der möglicherweise zu Einschlüssen führenden Stoffe zusammengetragen, an denen diese in den Einschlüssen wieder erkannt werden können. Dabei wurden sowohl die von der Stahlart mehr oder minder unabhängigen Stoffe, wie Feuerfestmaterialien, Schlacken und gewisse Reaktionsprodukte der Feuerfeststoffe als auch die von der Stahlart abhängigen Stoffe wie Desoxydationsprodukte und Kanalsteinglasuren behandelt.

Zur praktischen Anwendung dieser Grundlagen wurde im I. Teil eine Untersuchungsanleitung wiedergegeben. Diese ist so gehalten, daß die charakteristischen Kennzeichen der Einschlüsse einfach und ohne großen Zeitaufwand ermittelt werden können. An Hand von Tabellen und der Unterlagen im Teil I können dann folgende Fragen beantwortet werden:

1. Herkunftsbestimmung von makroskopischen oxidischen Einschlüssen an Fehlstellen aller Art wie z. B. Blechoberflächenfehlern, Blasen, Dopp-lungen, Rissen, Lunkern, Bruchflächen, Statistische Aussagen über die Anteile der einzelnen Materialien an diesen Fehlern.
2. Ursprungsbestimmung aller Einschlüsse in Isolaten von Mikroeinschlüssen. Herkunftsbestimmung bestimmter evtl. besonders störender Mikroeinschlußarten.
3. Entstehungsmechanismus der Einschlüsse (z. B. Unterscheidung, ob Einschlüsse durch mechanisches Abplatzen oder chemischen Verschleiß des ff-Materials entstehen).
4. Ablesen des Schmelz- und Desoxydationsverlaufs aus den Einschlüssen, besonders den Desoxydationsprodukten.

Die Methodik wurde an einigen Beispielen erläutert.

### Summary

The origin and, under certain circumstances, the conditions of formation of oxide inclusions in steel can be derived from a thorough mineralogical analysis of the inclusions. A critical study was made of the methods of examining and insulating the inclusions with a view to establishing their suitability for the determination of the origin of inclusions, and particular data were provided on mineralogical methods of examining the inclusions. Using the re-

spective phase diagrams, it has been possible to determine the crystalline phases and their reactions which are possible in the inclusions. In addition, the transformations of the inclusions in the melt on their way from their formation to the finished product were studied on the basis of theoretical considerations and practical results. A prerequisite for determining the origin is to know the chemical composition of the initial substances. Therefore, characte-

ristic mineralogical and chemical parameters of such substances as might lead to the formation of inclusions were gathered together with a view to allowing them to identify these in the inclusions. In doing so, consideration was given both to substances which are more or less independent of the steel grade, such as refractory materials, slags, and certain reaction products of refractory materials, and to substances which are indeed dependent on the steel grade, such as deoxidation products and glazes on runner bricks.

For the use of these fundamentals, part I offers an instruction for the performance of this examination. It is set up in such a way as to allow the characteristic features of the inclusions to be determined readily and with no great amount of time required. Using the tables and data given in part I, the following questions can then be answered:

1. Determination of the origin of macroscopic oxide inclusions at defective spots, such as sheet metal surface defects, blowholes, laminations, cracks, pipes, and fractured surfaces. Statistical data on the percentage of each material in these defects.
2. Determination of the origin of all inclusions in insulated specimens from micro-inclusions. Determination of the origin of specific, particularly harmful micro-inclusions.
3. Process of formation of inclusions (for instance, differentiation between inclusions caused by mechanical spalling or chemical wear of the refractory material).
4. Using the inclusions and particularly the deoxidation products as a basis for commenting on the process of melting and deoxidation.

The method was demonstrated on a few samples.

### Résumé

L'origine et éventuellement les conditions de formation des inclusions d'oxydes de l'acier peuvent être déterminées au moyen de l'analyse minéralogique précise de ces inclusions. On a effectué une étude critique des méthodes d'examen et d'isolement des inclusions du point de vue de leur application à la détermination de l'origine des inclusions et l'on a donné, sur les méthodes minéralogiques, des indications particulières concernant l'analyse des inclusions. D'après les diagrammes de phases, on a pu déterminer les phases cristallines pouvant exister dans les inclusions, ainsi que leurs réactions. De plus, on a établi, d'après des considérations théoriques et des résultats pratiques, les transformations des inclusions dans le bain, sur leur parcours à partir du lieu de formation jusqu'au produit fini. Le point de départ pour une détermination d'origine, est la connaissance de la composition des matières initiales. On a donc rassemblé les caractéristiques minéralogiques et chimiques des matières susceptibles de former des inclusions et d'après lesquelles ces matières peuvent être reconnues dans les inclusions. On a étudié aussi bien les matières plus ou moins indépendantes de la nature de l'acier, telles que les réfractaires, les scories et certains produits de réaction des réfractaires, ainsi que les matières dépendant de la nature de l'acier, telles que les produits de désoxydation et les dépôts des briques de source.

Pour l'application pratique de ces principes, on a donné dans la 1ère partie une description de la conduite des essais. On procède de telle façon que les caractéristiques des inclusions soient déterminées d'une manière simple et sans grande perte de temps. A partir de tableaux et de données présentées dans la 1ère partie, on a pu répondre aux questions suivantes:

1. Détermination d'origine d'inclusions d'oxydes macroscopiques aux points défectueux de toutes sortes comme par exemple défauts superficiels de tôles, soufflures, dédoubleures, déchirures, retassures, surfaces de fracture. Indications statistiques sur les proportions de différentes matières dans ces défauts.
2. Détermination d'origine de toutes les inclusions sur des micro-inclusions isolées. Détermination d'origine de certaines inclusions souvent particulièrement gênantes.
3. Mécanisme de formation des inclusions (par exemple différenciation de la formation des inclusions par écaillage mécanique ou par corrosion chimique des réfractaires).
4. Détermination de l'évolution de la fusion et de l'oxydation à partir des inclusions, surtout de produits de désoxydation.

Les modes opératoires ont été décrits au moyen de quelques exemples.

### Literaturverzeichnis (1 bis 65, Teil 1)

- |  |   |
|--|---|
| <p>66. Pröbstl, G. H., Anwendung radioaktiver Isotope im Eisenhüttenwerk, München 1960, Schriftenreihe des Bundesministers für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, Serie Radionukleide, H. 2.</p> <p>67. Plöckinger, E. u. M. Wahlster, Stahl und Eisen 80 (1960), 659 — 69.<br/>Wahlster, M. u. E. Plöckinger, Techn. Mitt. Krupp, 18 (1960), 64 — 80.</p> <p>68. Wever, F. u. W. Koch, Untersuchung über den Ablauf der Desoxydation und die Bildung von Einschlüssen in</p> | <p>Strahlen, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Köln Opladen (1953).</p> <p>69. Müller, C. A. u. E. Plöckinger, Radex-Rdsch. (1957), 738.</p> <p>70. Hultgren, A., Jernkont. Ann. 129 (1945), 633 — 71.</p> <p>71. Fischer, W. A. u. M. Wahlster, Arch. Eisenhüttenwesen 28 (1957), 601 — 609.</p> <p>72. Sims, C. E., Trans. metallurg. Soc. AIME 215 (1959), 367 — 93.</p> |
|--|---|

73. Koch, W., H. Wentrup u. O. Reif, Arch. Eisenhüttenwesen 22 (1951), 15 — 30.
74. Samarin, A. M., Physikalisch-chemische Grundlagen der Desoxydation von Stahl, Leipzig 1960.
75. Nowotny, H. u. R. Funk, Radex Rdsch. (1951), 334 — 40.
76. Plöckinger, E. u. A. Randak, Radex Rdsch. (1957), 754 — 68.
77. Wahlster, M. u. W. Feldhaus, Stahl und Eisen 82 (1962), 193 — 206.
78. Pröbstl, G. H., Stahl und Eisen 80 (1960), 863 — 77.
79. Koch, W. u. F. Wever, Stahl und Eisen 74 (1954), 264.
80. Hoff, H. u. H. Lessing, Stahl und Eisen 76 (1956), 1442 — 52.
81. Hoff, H., G. von der Dunk u. H. Lessing, Radex Rdsch. (1957), 832.
82. Samarin, A. M., W. A. Mcediswili u. W. W. Awerin, Neue Hütte 7 (1962), 206 — 12.
83. Becker, E., Über Reaktionen zwischen Stahl und Schlacke beim Abstich und während des Vergießens, Diss. Aachen 1961. Vgl. Techn. Mitt. Krupp 19 (1961), 208 — 18.
84. Rait, J. R. u. H. W. Pinder, J. Iron Steel Inst. 154 (1946), 371 — 98.
85. Šicha, M., Hutn. Listy 8 (1953), 506 — 12 und 567 — 77.
86. Grewe, H. u. R. Rückert, Arch. Eisenhüttenwesen 11 (1937/38), 421 — 29.
87. Rait, J. R., Trans. British Ceramic Society 42 (1943), 57.
88. Wentrup, H. u. F. W. Linder, Stahl und Eisen 63 (1943), 873.
89. Stollenwerk, H., Quantitative Röntgenanalyse der Kieselsäuremodifikationen und ihre Anwendung auf die Quarz-Cristobalit-Umwandlung sowie auf die Untersuchung des Umwandlungsgrades von Silikasteinen. Dissertation Aachen 1955.
90. Plöckinger, E., Stahl und Eisen 76 (1956), 810 — 24.
91. Samarin, A. M. u. E. S. Kalinnikow, Sbornik 34 (1955), 190 — 230 nach Chem., Abstr. 51 (1957), 14513.
92. Kronmarck, S., Neue Hütte 1 (1956), 505.
93. Wentrup, H. u. F. Linder, Techn. Mitt. Krupp 5 (1942), 313 — 38.
94. Speith, K. G., H. vom Ende u. H. J. Seelisch, Stahl und Eisen 76 (1956), 1426 — 41.
95. Engell, H. J. u. F. K. Peters, Arch. Eisenhüttenwesen 28 (1957), 567 — 574.
96. Prammer, F., Zunderausbildung bei der Erwärmung von Vorbrammen im Stoßofen, Dipl. Arbeit Leoben (1961), vergl. Stahl und Eisen 83 (1963), 459 — 62.
97. Chesters, J. H., Steelplant Refractories, Sheffield (1963).
98. von Graff, E., Mikroskopie 2 (1947), 30 — 41.
99. Skuin, K., Technik 13 (1958), 489 — 92.
100. Marguliss, O. M. u. A. G. Karaulow, Ogneupory 21 (1956), 253 — 58.
101. Born, K. u. H. Wittstruck, Stahl und Eisen 78 (1958), 1514 — 25.
102. Hultgren, A., Jernkont. Ann. 124 (1940), 323 — 28.
103. Siebert, G. u. E. Plöckinger, Techn. Mitt. Krupp 18 (1960), 44 — 53.
104. Carney, D. J. u. E. C. Rudolphy, J. Metals 6 (1954), 1391 — 95.
105. Fedock, M. P., J. Metals 6 (1954), 125 — 27.
106. Košelev, V. u. St. Burda, Hutnik 11 (1961), 573 — 77 u. 429 — 36.
107. Halm, L., Silic. ind., 19 (1954), 317 — 25.
108. Elimelach, R. Z., V. A. Mačkovsky u. E. S. Šlachovecky, Stal 20 (1960), 219 — 20.
109. Baare, R. D. u. E. Boeckers, Stahl und Eisen 82 (1962), 1500 — 9.
110. Wentrup, H., Techn. Mitt. Krupp 5 (1937), 131 — 52.
111. Agrell, S. O., J. Iron Steel Inst. Nr. 2, 152 (1945) 19 — 55.
112. Mason, B., Iron Coal Trades Review 149 (1944), 39 — 43.
113. Harders, F. u. S. Kienow, Feuerfestkunde, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1960).
114. Konopicky, K., Feuerfeste Baustoffe, Herstellung und Verwendung, Düsseldorf (1957).
115. Gumz, W., H. Kirsch u. M. T. Machowsky, Schlackenkunde, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1958).
116. Einecke, G., Die Flußspatlagerstätten der Welt, Düsseldorf 1956.
117. Trojer, F., Radex Rdsch. (1948), 27 — 37.
118. Rait, J. R., Basic Refractories, London (1950).
119. Bashforth, Gr. R., Brit. Steelmaker 25 (1959), 121 — 23 und 128 — 29.
120. Eiländer, W. u. J. Schoop, Stahl und Eisen 72 (1952), 1513 — 21.
121. Trojer, F., Radex Rdsch. (1954), 214 — 224.
122. Bose, A. K., Zusammensetzung und Eigenschaften der Schmelzphase in Schamottesteinen. Dissertation Aachen 1956.
123. Bose, A. K., H. Müller-Hesse u. H. E. Schwiete, Arch. Eisenhüttenwesen 27 (1956), 665 — 671.
123. Coslett, V. E., Metallurg. Rev. 5 (1960), 225 — 66.
124. Hugill, W. u. W. J. Rees, Trans. Brit. Ceram. Soc. 29 (1930), 384.
125. Rigby, G. R., P. P. White, H. Booth u. A. T. Green, Trans. Brit. Ceram. Soc. 45 (1945/46), 69 — 109.
126. Fuchs, A. u. J. Niebuhr, Arch. Eisenhüttenwesen 31 (1960) 645 — 49.
127. Samarin, A. M. u. V. A. Mčedlišvili, Izvestija Akad. Nauk, Otn. techn. Nauk, Metallurgija i toplivo (1961), 50 — 52.
128. Koch, W., J. Bruch u. H. Rohde, Arch. Eisenhüttenwesen 31 (1960), 279 — 86.
129. Orzechowska, J., Hutnik 28 (1961), 233 — 36.
130. Leitner, F. u. E. Plöckinger, Die Edeltahlerzeugung, Wien (1950).
131. Ilchner-Gensch, Ch., Techn. Mitt. Krupp 18 (1960), 54 — 63.
132. Limpach, R. u. B. Marincek, Arch. Eisenhüttenwesen 31 (1960), 639 — 43.
133. Plöckinger, E., Stahl und Eisen 76 (1956), 739 — 48.
134. Trömel, G., Arch. Eisenhüttenwesen 24 (1953), 449 — 56.
135. Schiebold, E. u. E. Becker, Gieß. Techn. 6 (1960), 74 — 76.
136. Gertschikow, D. Ss., Metallurg. (1958), 15 — 17. Metallurgist (1958), 19 — 21 (engl. Übers.).
137. Baegertz, M., Nonmetallic Inclusions in Steel, Cleveland Ohio (1947).
138. Plöckinger, E. u. R. Rosegger, Stahl und Eisen 77 (1957), 798 — 804 u. 701 — 714.
139. Koerber, F. u. W. Oelsen, Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforschung 15.
140. Koerber, F. u. W. Oelsen, Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforschung 14 (1932), 181 — 204.
141. Malkiewicz, T. u. J. Foryst, Freiburger Forschungshefte B 26 (1958), 37 — 45.
142. Foryst, J., W. A. Mčedlišvili u. A. M. Samarin, Prace Inst. Minist. Hutn. 9 (1957), 151 — 60.
143. Malkiewicz, T., J. Foryst, K. Orecky u. J. Orzechowska, Hutnik 28 (1961), 213 — 22.
144. Born, K. u. W. Koch, Stahl und Eisen 72 (1952), 1268/77.
145. Danilov, P. M., A. D. Kramarov, S. N. Jeremenko u. L. V. Glazkova, Izv. Vysšich Učebnych Zavedeni černaja Metallurgija (1961), 48 — 55.
146. Šulte, Ju. A. u. M. J. Kurbatov, Isvestija Vysšich Učebnych Zavedeni Černaja Metallurgija (1960), 159 — 64.
147. Mčedlišvili, W. A. u. A. M. Samarin, Isv. Akad. Nauk SSSR, Otd. techn. Nauk (1956), 106 — 11.
148. Koenitzer, J. u. R. Hammer, Stahl und Eisen 83 (1963), 569 — 77.
149. Schürmann, E., M. Hater u. A. Fricke, Stahl und Eisen 81 (1961), 172 — 83.

150. Takao, Z., K. Narita, K. Kanda u. A. Miyamoto, Tetsu to Hagane 47 (1961), 1156—62.
151. Hoffmann, M. F., P. G. Bailey u. R. L. W. Holmes, Proc. Elektr. Furn. Steel Conf., Elektr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div., Amer. Inst. min. metallurg. petrol Ing, 18 (1960), 375—86.
152. Zednik, W., Hutnik 16 (1949), 131—44.
153. van Gijn, G. u. K. Kavij, Silicatind. 19 (1954), 317—25.
154. Post, C. B. u. G. V. Luersen, J. Metals 1 (1949), 15—26 und 840—41.
155. Vlack van, C. H., R. A. Flinn u. G. A. Colligan, Trans. Amer. Foundrym. Soc. 68 (1960), 132—35.
156. Wahlberg, T. u. L. Fredholm, Jernkont. Ann. 137 (1953), 1—26.
157. Kienow, S., K. P. Breitel u. K. Heinemann, Stahl und Eisen 76 (1956), 1416.
158. Göhler, M. u. H. W. Fenzke, Freib. Forschungsh. Reihe B, Nr. 44 (1961), 92—103.
159. Chipmann, J., Basic Open Hearth Steelmaking, New York 1954, S. 671.

DK 669.18 : 669.15-194 : 621.365.444

## Neue metallurgische und technologische Ergebnisse aus einer 10 t Elektro-Schlacke-Umschmelzanlage

Von M. Wahlster, Bochum, H.-J. Klingelhöfer, Bottrop und A. Choudhury, Hattingen

Mitteilung aus der Zentralabteilung Forschung, der Rhein Stahl-Hüttenwerke AG, Hattingen-Ruhr

(Einleitung; Vergleich verschiedener Umschmelzverfahren; die metallurgischen Reaktionen beim ESU-Prozeß; verfahrenstechnische Entwicklungen; Beschreibung einer Betriebsanlage; energetische Betrachtungen und Ergebnisse; metallkundliche Untersuchungen an Blöcken von 8 t und 900 mm Ø; Wirtschaftlichkeit des Verfahrens; zukünftige Entwicklungen.)

(Introduction; comparison of different remelting processes; metallurgical reactions in the ESR process; process developments; description of an operational plant; considerations concerning energy and results; metallographic investigations of 8 ton ingots with a diameter of 900 mm; economy of the process; developments in future.)

(Introduction; comparaison des différents procédés de refusion; réactions métallurgiques du procédé de refusion sous laitier; développement de la technique du procédé; description d'une installation industrielle; considérations sur l'alimentation en énergie électrique et sur les résultats; essais technologiques sur des lingots de 8 t ayant un diamètre de 900 mm; rentabilité du procédé; développements futurs.)

### 1. Einleitung

Im modernen technischen Schrifttum fällt sicherlich jedem interessierten Leser die Flut von Artikeln und Berichten sowie mehr oder weniger ernstzunehmenden Patentanmeldungen über das ESU-Verfahren auf. Man ist fast geneigt, von einer Publikations-Hausse über diesen Umschmelzprozeß zu sprechen (1). Dennoch erscheint hierfür das Wort „Renaissance“ angebrachter, da das Grundprinzip dieses Verfahren bereits Ende der 30er Jahre durch ein amerikanisches Patent (2) von R. K. Hopkins bekannt wurde. Umso erstaunlicher ist es, daß den größten Teil der metallurgischen und verfahrenstechnischen Entwicklungsarbeiten vordringlich in den letzten 5 bis 10 Jahren russische Forscher (3) geleistet haben und der Einbruch des Verfahrens in Europa seinen Weg über die UdSSR genommen hat.

Die mehr als ein Jahrzehnt herrschende Bevorzugung des Vakuum-Lichtbogen-Ofens gegenüber dem ESU-Prozeß scheint in dem elektrotechnischen Raffinement sowie in metallurgischen Vorteilen (Vakuum) begründet zu sein, die auch ohne nähere Überprüfung oder Vergleich dem allzu simplen und überdies an Luft arbeitenden ESU-Verfahren a priori überlegen schienen.

Die jüngere englisch- oder deutschsprachige Literatur verdeutlicht nunmehr ziemlich klar, daß in Europa ein gegenüber der Sowjetunion bestehender fast 10jähriger Nachholbedarf rasch und konsequent durch eigene Entwicklungen ausgeglichen wird. Wie hoch zur Zeit die ESU-Produktion in den europäischen Ländern Großbritannien, Frankreich, Österreich, Belgien und der Bundesrepublik ist, kann nur abgeschätzt werden. Eigene Berechnungen (4) führten zu einer Jahreserzeugung von etwa 20.000 bis 30.000 t, was mit den Angaben in einer englischen Fachzeitschrift gut übereinstimmt (5). Unter Berücksichtigung der auch heute schon beachtlichen hohen Produktion

in der UdSSR läßt sich für das Jahr 1970, wie Abb. 1 darstellt, eine ESU-Stahlmenge in der gesamten Welt von fast einer halben Million Tonnen errechnen.

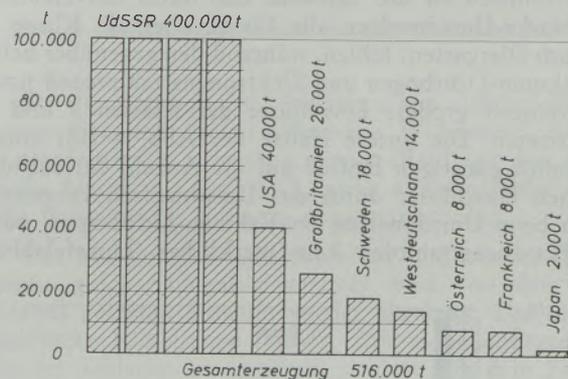


Abb. 1

Zu erwartende ESU-Stahlerzeugung im Jahre 1970 (aus "The Magazine of Metals Producing" 33 (1969), S. 74 - 77)

Bei einer Betrachtung über die progressive Zuwachsrate an Umschmelzstahl wird zugleich die Frage aufgeworfen, welche der bekannten Verfahren am meisten zu dieser Entwicklung beigetragen hat. Hier sprechen viele Anzeichen für eine weitgehende Ablösung des Vakuum-Lichtbogen- oder Elektronenstrahl-Ofens durch den ESU-Prozeß, zumal zahlreiche, auch eigene sorgfältige Untersuchungen (6) bis (9) eine gewisse Überlegenheit des ESU-Stahles hinsichtlich des Reinheitsgrades, der Seigerungszahlen, der Oberflächenqualität und der mechanischen Eigenschaften gegenüber den anderen Umschmelzstählen beweisen. Neben wirtschaftlichen Überlegungen zeigen dies nicht zuletzt auch die Bemühungen der sowjetrussischen und amerikanischen Abnahmebehörden, ESU-Material zukünftig gleichermaßen neben vakuumgeschmolzenen Stählen für die Raum- und Luftfahrtindustrie einzusetzen.

### 2. Vergleich verschiedener Umschmelzverfahren

Die stetig wachsenden Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Werkstoffe sowie die besonderen mechanischen Eigenschaften können wirtschaftlich durch die klassischen Stahlherstellungsverfahren nicht mehr erfüllt werden, was zur Entwicklung neuer Verfahren, namentlich des Vakuum-Lichtbogen-, Elektronenstrahl- und Elektroschlacke-Umschmelzverfahrens, führte.

Das gemeinsame Merkmal dieser Umschmelzverfahren ist, neben einer metallurgischen Reinigung des Metalls, die weitgehend gerichtete Erstarrung vom Blockfuß zum Blockkopf. Die Mikrostruktur ist durch eine außerordentliche hohe Dichte und Homogenität sowie durch das weitgehende Fehlen von Erstarrungshohlräumen gekennzeichnet (10) bis (12). Neuere eigene Vergleichsuntersuchungen an fünf verschiedenen Stahlqualitäten (7) ergaben eine erkennbare Überlegenheit des ESU-Verfahrens im Hinblick auf metallurgische und technologische Eigenschaften. Dies beweisen die nachfolgenden, zusammengefaßten Ergebnisse.

Durch das Umschmelzen erfolgt eine Verschiebung der Größe der oxidischen Einschlüsse in Richtung kleinerer Einschlüsse (Abb. 2 oben). Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß durch das Elektro-Schlacke-Umschmelzen alle Oxide oberhalb Klasse 2 (nach Diergarten) fehlen, während demgegenüber beim Vakuum-Lichtbogen und Elektronenstrahlprozeß noch vereinzelt größere Einschlüsse der Klassen 3 und 4 auftreten. Die untere Hälfte der Abb. 2 läßt einen ähnlich günstigen Einfluß auf die Anzahl der sulfidischen Einschlüsse durch das Umschmelzen erkennen. Da beim Umschmelzen im Vakuum-Lichtbogen- oder Elektronenstrahlöfen kein merklicher Schwefelabbau

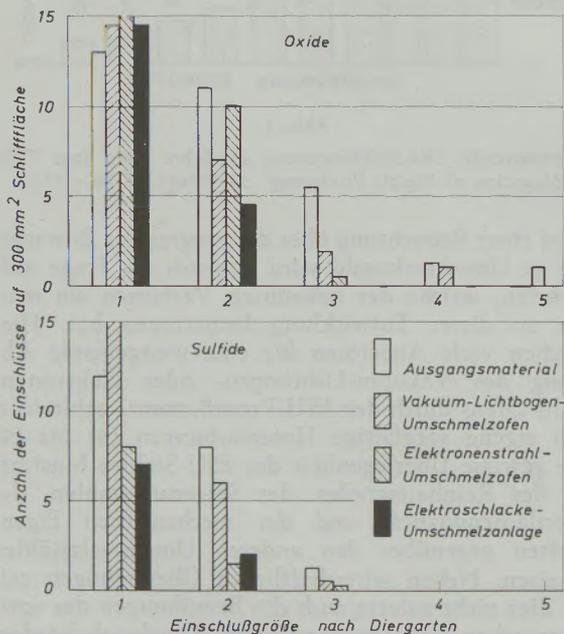


Abb. 2

Einfluß des Umschmelzens nach verschiedenen Verfahren auf die Größe und Anzahl der nichtmetallischen Einschlüsse (Mittelwerte jeweils aus 5 Schmelzen)

möglich ist, kann die geringfügige Verbesserung des sulfidischen Reinheitsgrades als Folge einer homogenen Verteilung der Sulfide angesehen werden. Beim Umschmelzen nach dem Elektro-Schlacke-Verfahren findet dagegen neben einer Vergleichmäßigung zusätzlich noch eine deutliche Entschwefelung des Stahles statt. Auch hier ist also im Gegensatz zum Umschmelzen im Vakuum-Lichtbogen- oder Elektronenstrahlöfen eine Verschiebung der sulfidischen Einschlüsse zu kleineren Werten festzustellen. Über das Verhalten des Schwefels und einiger anderer Elemente wird noch unter Punkt 3 näher eingegangen.

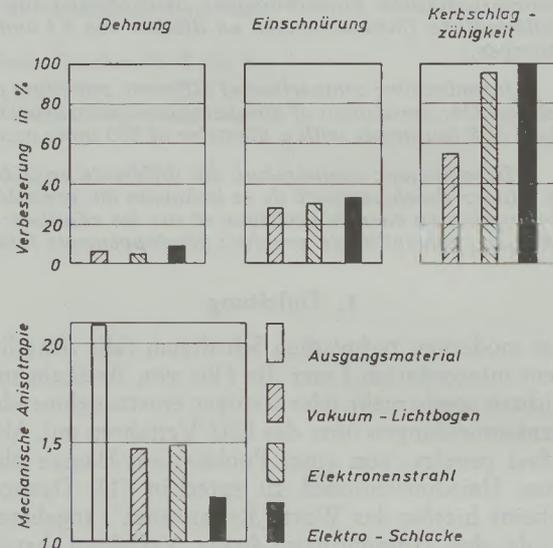


Abb. 3

Einfluß des Umschmelzens auf die Zähigkeitseigenschaften in Querrichtung bei +20 °C (Mittelwerte aus 5 verschiedenen Stahlqualitäten)

In Abb. 3 ist die relative Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften nach dem Umschmelzen dargestellt. Die prozentualen Verbesserungen der Bruchdehnung, der Einschnürung und der Kerbschlagzähigkeit quer zur Verformungsrichtung sind Mittelwerte aus fünf recht unterschiedlichen Stahlqualitäten. In allen Fällen wurde die höchste Verbesserung dieser Werte durch das Elektro-Schlacke-Umschmelzen erreicht. Dies gilt auch für die Richtungsabhängigkeit der Zähigkeitseigenschaften, ausgedrückt durch die mechanische Anisotropie (Abb. 3, unteres Teilbild), die trotz 10facher Verformung bei ESU-Blöcken zu beobachten ist.

Der Grund für diese Verbesserungen beim Elektro-Schlacke-Umschmelzen liegt nicht allein in der gerichteten Kristallisation des Metalles, sondern auch in der verfahrensbedingten intensiven Metall-Schlacke-Reaktion dieses metallurgisch aktiven Prozesses.

### 3. Die metallurgischen Reaktionen beim ESU-Verfahren

In den meisten Publikationen über das ESU-Verfahren werden überwiegend Untersuchungen und Ergebnisse über die Verbesserung der Materialeigen-

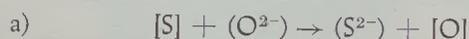
schaften von umgeschmolzenen Stählen wiedergegeben. Dem typischsten Merkmal dieses Verfahrens, nämlich seiner Metallurgie, wurde bisher nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Auch eine Anzahl von Arbeiten (13) bis (16), die über die physikalische Chemie des Verfahrens berichten, beschränken sich auf die Untersuchung bestimmter Schlackentypen und besitzen somit wenig allgemeingültige Aussagekraft. Erwähnt sei hier eine Veröffentlichung von E. Plöckinger und W. Holzgruber (17), in der zum erstenmale Ergebnisse über das Verhalten verschiedener Elemente bei diesem Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der Schlackenzusammensetzung bekanntgegeben werden.

Für die Prozeßsteuerung, insbesondere für die Qualitätsüberwachung, ist jedoch die Kenntnis bestimmter physikalisch-chemischer Vorgänge beim Umschmelzen unentbehrlich. Neben der verfahrenstechnischen Weiterentwicklung des ESU-Prozesses waren somit auch eigene Untersuchungen über die metallurgischen Grundlagen des Verfahrens notwendig geworden.

Ähnlich allen klassischen Stahlherstellungsverfahren gelten auch beim ESU-Verfahren die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, wobei das Ausmaß und die Richtung des metallurgischen Reaktionsablaufes hauptsächlich durch die Schlackenzusammensetzung und die Temperatur des Systems gegeben sind. Darüber hinaus nimmt hier die über dem Schlackenbad befindliche Gasatmosphäre aktiv an den metallurgischen Vorgängen teil (17).

Ein typisches Merkmal des ESU-Verfahrens ist, neben der Entfernung von oxidischen Einschlüssen, die Entschwefelung. Im Gegensatz zu den klassischen Stahlherstellungsverfahren erfolgt die Entschwefelung hierbei in zwei Schritten:

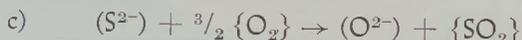
1. Übergang des Schwefels vom Metall in die Schlacke nach der Reaktion:



Der vom flüssigen Stahl aufgenommene Sauerstoff reagiert mit dem im Stahl gelösten Silizium, falls keine anderen sauerstoffaffineren Elemente vorhanden sind, nach der Gleichung



2. Oxydation des in der Schlacke gelösten Schwefels durch Luftsauerstoff:



Das Verteilungsgleichgewicht wird also laufend gestört und führt so zu einer dauernden Entschwefelung.

Der Übergang des Schwefels in die Schlacke setzt demnach eine ausreichende Basizität voraus. Abb. 4 zeigt die prozentuale Schwefelabnahme in Abhängigkeit vom CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis der Schlacke. Erwartungsgemäß nimmt die Schwefelabnahme mit der Basizität zu und erreicht bei einem CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von etwa sieben ihr Maximum. Zunehmende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte in der Schlacke behindern dagegen die Entschwefelung. Dieser unterschiedliche Einfluß der

Tonerde in basischer oder saurer Schlacke resultiert aus dem amphoterem Verhalten dieses Oxides. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermag danach sowohl SiO<sub>2</sub> als auch CaO in fester Form abhängig vom Basengrad der Schlacke abzubinden.

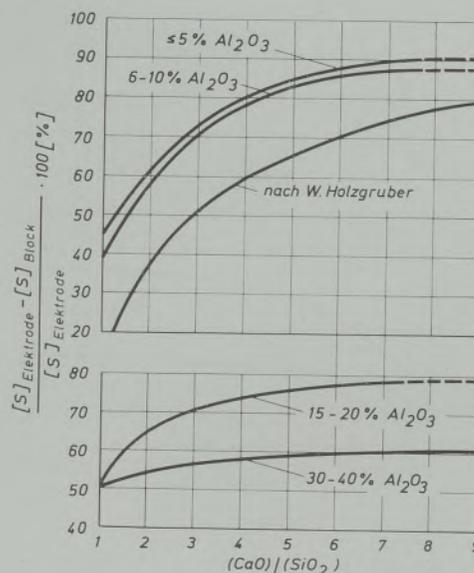
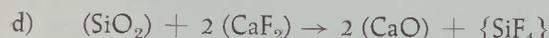


Abb. 4

Einfluß des CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses auf die Entschwefelung

Da die üblichen ESU-Schlacken aus elektrotechnischen Gründen (hoher Ohmscher Widerstand) hohe Tonerdegehalte aufweisen, kann allerdings das einfache Verhältnis CaO/SiO<sub>2</sub> nicht allein als Maß für die Basizität der Schlacke angesetzt werden.

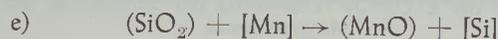
Der während der Entschwefelung und aus der Gasphase aufgenommene Sauerstoff wird von dem im Metall gelösten Silizium wieder abgebaut. Die dabei gebildete Kieselsäure reichert sich nicht unbegrenzt in der Schlacke an, sondern reagiert mit dem Flußspat unter Bildung von gasförmigem SiF<sub>4</sub> nach der Gleichung:



wodurch sich das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis quasi von selbst in der Schlacke einstellt.

Abb. 5 stellt den Siliziumabbrand in Abhängigkeit vom CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis dar. Wie aus dieser Darstellung hervorgeht, nimmt der Siliziumabbrand bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freien Schlacken mit wachsender Basizität stark zu. Schon bei einer Basizität von 2,7 beträgt der Siliziumabbrand etwa 80%. Mit zunehmendem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der Schlacke wird der Abbrand im Metall wesentlich kleiner, was auf eine verringerte CaO-Aktivität durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schließen läßt.

Im Gegensatz zu Silizium reagiert Mangan kaum mit dem Sauerstoff, da in allen beruhigten Stählen wesentlich sauerstoffaffineren Elemente vorhanden sind. In sauren Schlacken kann jedoch die folgende Reaktion ablaufen:



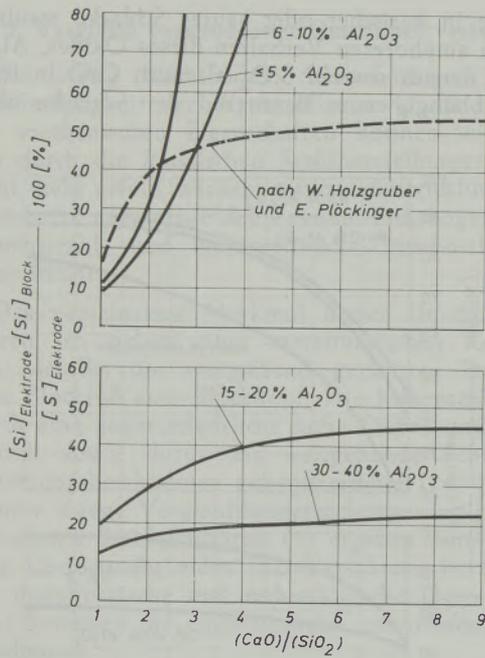


Abb. 5

Einfluß des CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses der Schlacke auf den Siliziumabbrand

Mit zunehmender Basizität bzw. mit abnehmender SiO<sub>2</sub>-Aktivität wird diese Reaktion nach links verschoben. Die in Abb. 6 gezeigten Zusammenhänge zwischen Manganabbrand und Schlackenbasizität lassen dies erkennen. Erst bei Basizitäten unter 2 nimmt der Manganabbrand merklich zu. Bei Basizitäten über 2 ist der Abbrand nahezu konstant. Auch hier ist die Wirkung der Tonerde deutlich.

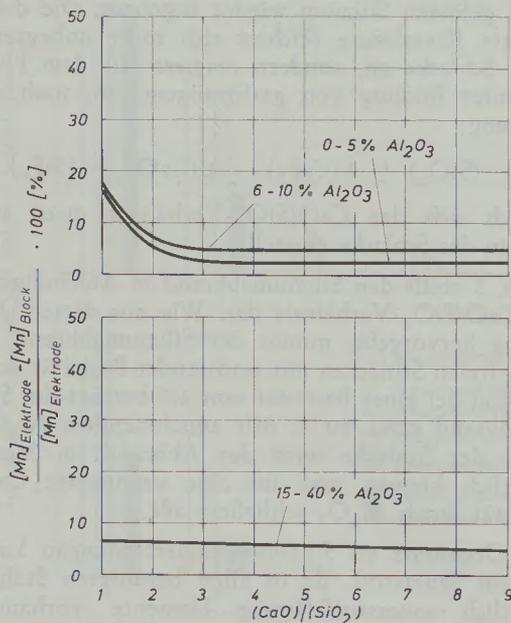


Abb. 6

Einfluß des CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses der Schlacke auf den Manganabbrand

Das Verhalten des Wasserstoffes weist einige, für das ESU-Verfahren typische Besonderheiten auf. Die Kenntnis dieser Merkmale ist wegen des gegenüber anderen Umschmelzverfahren fehlenden Vakuums von großer praktischer Bedeutung. Erfolgt das Umschmelzen im ESU-Prozeß unter Verwendung nicht präpa-

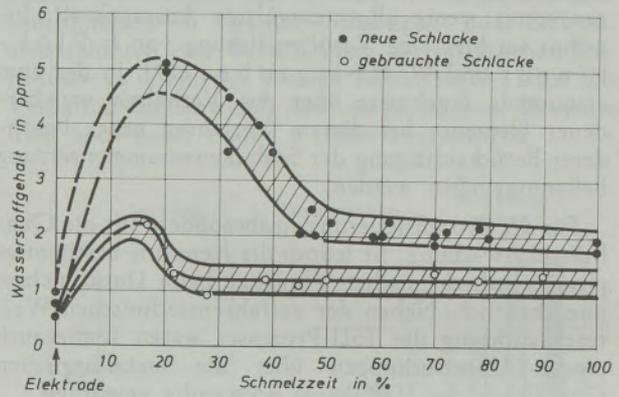


Abb. 7

Verhalten des Wasserstoffes während des Umschmelzens

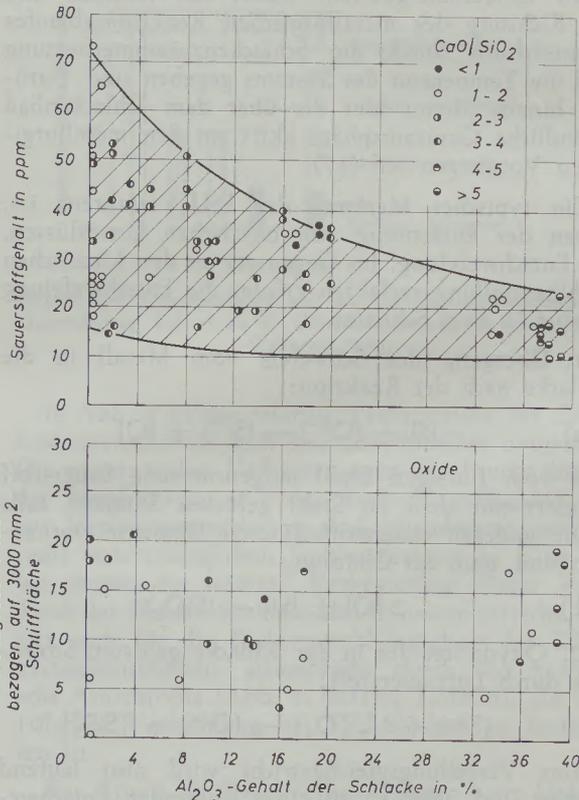


Abb. 8

Sauerstoffgehalt bzw. Reinheitsgrad in Abhängigkeit von der Schlackenzusammensetzung

rierter Schlackenbildner, so nimmt der flüssige Metallsumpf zu Beginn des Umschmelzprozesses beträchtliche Mengen an Wasserstoff aus der Schlacke auf (Abb. 7). Im weiteren Verlauf verringern sich die H-Gehalte des Metalls bis auf Werte von nahezu 2 ppm. Zu gleichmäßig niedrigen H<sub>2</sub>-Werten unter



Abb. 9

Dreiphasiger Elektroschlacke-Umschmelzvorgang

2 ppm führt allerdings erst der Einsatz einer geschmolzenen Schlacke. Während des gesamten Umschmelzens herrscht zwischen Schlacke und Metall ein fast konstanter Wasserstoff-Verteilungs-Koeffizient von etwa 2,5. Die Wasserstoffaufnahme des Stahles über die Luftfeuchtigkeit kann durch den starken thermischen Auftrieb über dem Schlackenspiegel sicherlich vernachlässigt werden.

Neben dem Wasserstoff spielt auch der Sauerstoffgehalt eine entscheidende Rolle auf die Qualität des späteren ESU-Produktes. Der Endsauerstoffgehalt in einem umgeschmolzenen Block wird durch zwei gegenläufige Reaktionsvorgänge während des Umschmelzens wie folgt bestimmt:

1. Abscheidung der im Einsatzmaterial (Elektrode) vorhandenen oxidischen Einschlüsse.
2. Aufnahme von Sauerstoff durch das flüssige Metall während des Umschmelzens nach der schon besprochenen Reaktionsgleichung 1 a.

Zur Abscheidung der oxidischen Einschlüsse aus dem Einsatzmaterial können alle Schlacken verwandt werden, die aus dem System  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  stammen. Ein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Basizität der Schlacke und dem Endsauerstoffgehalt im umgeschmolzenen Material scheint nicht zu bestehen. Dagegen kann durch variable Tonerdegehalte in der Schlacke, besonders bei höheren Anteilen, der Sauerstoffgehalt weitgehend zu niedrigeren Werten verschoben werden (Abb. 8).

Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte (18), (19), werden die mechanischen Eigenschaften eines Stahles nicht vom absoluten Sauerstoffgehalt, sondern von der Anzahl, der Größe und der Verteilung der oxidischen Einschlüsse primär beeinflusst. Des weiteren kann aus Abb. 8 entnommen werden, daß es keinen Zusammenhang zwischen der Einschlußwertzahl (nach Diergarten), der Basizität und dem Tonerdegehalt der Schlacke gibt.

#### 4. Verfahrenstechnische Entwicklungen

Die Beschäftigung mit dem ESU-Verfahren und der Beginn eigener Entwicklungen geht bis auf das Jahr 1965 zurück. So wurden in einer kleinen Versuchsanlage bis heute etwa 400 Blöcke von 100 bis 350 kg Gewicht bei einem Durchmesser von 140 bis 300 mm umgeschmolzen und untersucht. Das zunächst angestrebte Ziel, der Bau einer größeren Anlage, konnte 1968 realisiert werden. Wegen der einfacheren Konstruktion, der gleichmäßigeren elektrischen Netzbelastung und der großen Flexibilität fiel die Entscheidung zu Gunsten einer dreiphasigen Anlage aus. Diese kann jedoch sowohl einphasig mit mehreren Kokillen oder aber dreiphasig auf eine Rund- oder Brammenkokille betrieben werden (Abb. 9). Auf dieser im Werksgelände der Rhein Stahl Hüttenwerke, Werk Henrichshütte, Hattingen, installierten ESU-Einheit werden seit nunmehr über 24 Monaten großtechnisch Blöcke von 390 bis 1300 mm Durchmesser für das laufende Schmiedeprogramm erzeugt. Die erzeugte Monatsproduktion schwankte im zweiseitigen Betrieb zwischen 80 und 130 t.

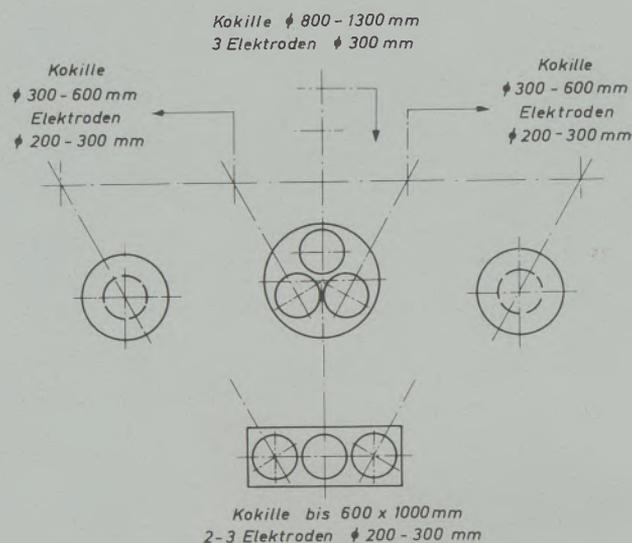


Abb. 10

Schematische Anordnung der ESU-Anlage

#### 5. Beschreibung der Anlage

Drei nebeneinanderstehende Schmelzstände erlauben es, entweder einphasig einzeln oder parallel drei Blöcke bis zu einem Durchmesser von 600 mm oder aber dreiphasig Blöcke bis zu Durchmessern von 1300 mm bei maximalen Gewichten von 10 t zu erschmelzen (Abb. 10). Darüber hinaus können im Zwei- oder Dreiphasenbetrieb Rechteckblöcke unterschiedlichster Abmessungen hergestellt werden. Die für den Betrieb der Anlage notwendigen elektrischen Anschlußdaten sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Als Ausgangsmaterial werden heute geschmiedete oder gegossene Elektroden mit einem Durchmesser bis zu 330 mm und einer Länge bis zu 6000 mm ein-

Tabelle 1

Elektrische Anschlußdaten einer großtechnischen Dreiphasen-Umschmelzanlage

##### Primärseitig:

1 Drehstrom-Öltransformator  
Nennleistung 1600 kVA, sinkend mit Unter-  
spannung  
Primärspannung 5000 V, 50 Hz  
Schaltgruppe Dy 5 mit Umsteller für spannungs-  
loses Umschalten der Sekundärspannungen

##### Sekundärseitig:

Sekundärspannungen in 4 Stufen: 70 V — 56 V —  
43 V — 30 V bei Leerlauf  
sekundärer Nennstrom 9600 A  
Zuführung des Stromes an die Elektroden erfolgt  
über je zwei wassergekühlte Stromseile mit  
einem Querschnitt von 400 mm<sup>2</sup>

gesetzt. Auf die unterschiedlichen Elektrodenkosten wird noch später eingegangen. Durch das Anschweissen von sogenannten Endstücken an die Elektroden mit Hilfe eines UP-Schweiß-Automaten ist eine nahezu hundertprozentige Verwertung der Elektroden möglich.

## 6. Verfahrenstechnische und energetische Ergebnisse

Da in der Vergangenheit zahlreiche Ergebnisse aus einphasigen Umschmelzanlagen bekannt geworden sind, soll hier über den dreiphasigen Betrieb berichtet werden. Das Anfahren des Prozesses erfolgt heute ausschließlich mit fester Schlacke. Die Schlackenmenge von etwa 5 % des Blockgewichtes besteht aus unterschiedlichen Anteilen der reinen Komponenten  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ . Für das Verflüssigen der Schlacke ist ein spezifischer Stromverbrauch von etwa 2,0 bis 3,0 kWh/kg Schlacke bei einer Verflüssigungsleistung von etwa 4,0 bis 6,0 kg/min (Abb. 11) notwendig. Der Prozeßablauf als Zusammenspiel zwischen Zeit und Energie ist aus Darstellung Abb. 12 zu entnehmen. Hiernach kann man das Umschmelzen nach dem ESU-Verfahren in vier Abschnitte unterteilen, die sich wie folgt zusammensetzen:

1. Zünden und Anfahren des Prozesses
2. Verflüssigung der Schlacke
3. Umschmelzen der Elektroden
4. Zufahren des Blockkopfes.

Der Energieverbrauch und Zeitaufwand zum Anfahren des Prozesses liegt unter 5 %. Das Verflüssigen der Schlacke wird im prozentualen Verhältnis Energie/Zeitaufwand von etwa 1 realisiert. Der Anteil des prozentualen Stromaufwands am gesamten elektrischen Energieaufwand ist größer als der hierfür notwendige prozentuale Zeitaufwand; er liegt bei etwa 80 % der Gesamtenergie. Umgekehrt ist jedoch das Verhältnis Strom zu Zeit beim Zufahren des Blockkopfes. Dieses zeitlich aufwendige Hot-topping führt aber zu einem lunkerfreien Block, dessen Kopf ausbringen heute — unter Einhaltung exakter Schmelzbedingungen — 100 % erreichen kann.

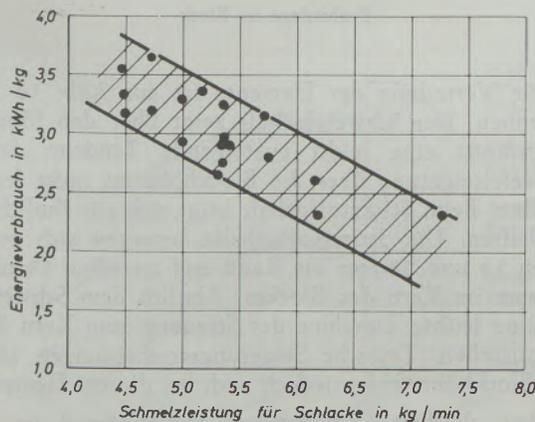


Abb. 11

Energieverbrauch in Abhängigkeit der spezifischen Schmelzleistung während des Verflüssigens der Schlacke

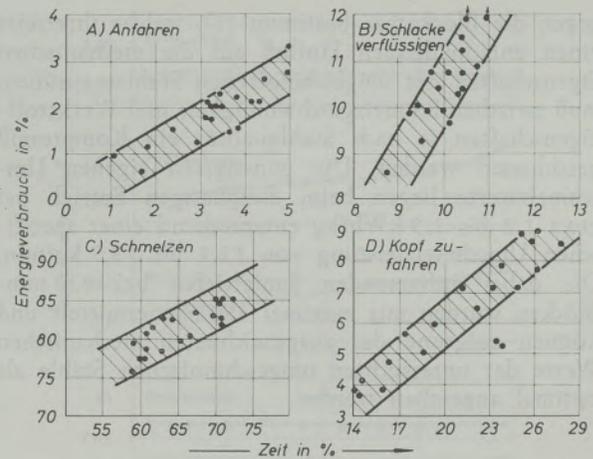


Abb. 12

Zusammenhang zwischen Energie und Zeitaufwand für verschiedene Phasen des ESU-Prozesses

Durch gezielte Maßnahmen und genaue Betriebsanweisungen zur schnellen Verflüssigung der Schlacke und sorgsames Zufahren des Blockkopfes wird heute ein Rohblockausbringen von 94 bis 95 % erreicht.

Aufgrund von rund 200 ausgewerteten Schmelzen zeigt sich eine klare Abhängigkeit zwischen dem spezifischen Stromverbrauch (kWh/kg) und der spezifischen Schmelzleistung (kg/min), (Abb. 13). Hier wurde

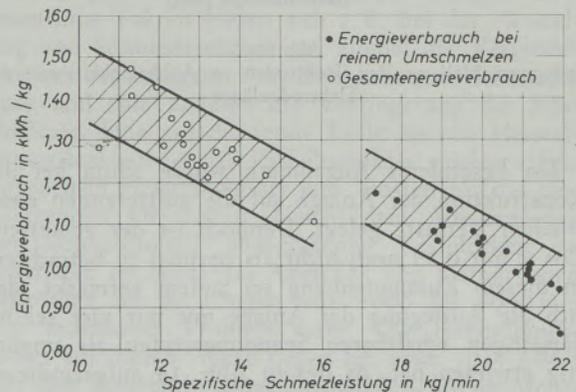


Abb. 13

Zusammenhang zwischen Energieverbrauch und Schmelzleistung beim dreiphasigen Betrieb des ESU-Verfahrens

einmal die Gesamtschmelzzeit, d. h. Anfahren, Schlackenverflüssigung und Hot-topping zugrunde gelegt und zum anderen nur die reine Umschmelzzeit ausgewertet. Schnelle Abschmelzgeschwindigkeiten, d. h. hohe spezifische Schmelzleistungen führen automatisch zu niedrigeren spezifischen Energieverbrauchswerten. Je schneller also eine oder mehrere Elektroden im ESU-Prozeß zeitlich umgesetzt werden, in desto geringerem Maße treten die schwierig zu beherrschenden Wärmeverluste in Erscheinung. Allerdings führt eine höhere Schmelzleistung auch zu einem tieferen Metallsumpf. Da die Sumpftiefe des Metallbades den Neigungswinkel der wachsenden Kristallite

gegen die Blockachse bestimmt (8), welche ihrerseits einen entscheidenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des umgeschmolzenen Stahles ausüben, muß zwischen Schmelzgeschwindigkeit und Werkstoffeigenschaften je nach Stahlqualität ein Kompromiß geschlossen werden. Die günstigsten eigenen Umschmelzwerte liegen beim dreiphasigen Betrieb bei etwa 1,2 bis 1,3 kWh/kg entsprechend einer spezifischen Umschmelzleistung von 12,5 bis 13,5 kg/min. Die dabei auftretenden Sumpftiefen bei 920 mm-Blöcken wurden mit maximal 450 mm ermittelt und können aufgrund der ausgezeichneten mechanischen Werte der untersuchten umgeschmolzenen Stähle als optimal angesehen werden.

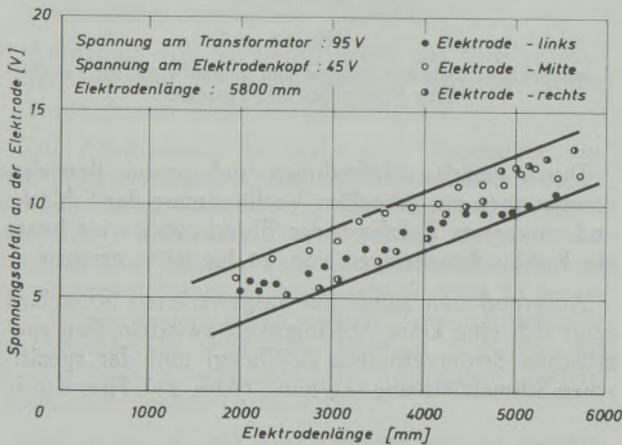


Abb. 14  
Spannungsabfall an den Elektroden in Abhängigkeit von der Elektrodenlänge

Ein besonderes Augenmerk wurde schon bei der Konstruktion der Anlage auf die auftretenden elektrischen Verluste gelegt. Dennoch ist der gemessene  $\cos \varphi$  mit 0,85 noch nicht als optimal zu betrachten. In diesem Zusammenhang sei zudem vermerkt, daß sich die Auslegung der Anlage mit nur vier sekundärseitigen schaltbaren Spannungsstufen als ungünstig erwiesen hat, da der in Abb. 14 aufgezeichnete Spannungsabfall in den immerhin 6000 mm langen Elektroden nicht genügend kompensiert werden kann. Wenn auch der höchste beobachtete Spannungsabfall nur etwa 13 Volt beträgt, so kann dies während des Schmelzverlaufs zu einer sich immer mehr steigernden Energieumsetzung und damit zu einer unterschiedlichen Kristallstruktur vom Blockfuß zum Blockkopf führen.

Der in der Anlage erreichte Gesamtwirkungsgrad

$$\eta = \frac{P_n}{P_a}$$

$P_n$  = die Nutzleistung

$P_a$  = die aufgenommene Wirkleistung

liegt bei etwa 23 %. Die auftretenden Wärmeverluste sind weitgehend unvermeidlich und werden durch die verfahrensbedingte Wasserkühlung der Kokille und

Bodenplatte hervorgerufen. Nur in den Zuleitungen zur Elektrode und zur Bodenplatte können induktiv auftretende Verluste vermieden werden. Ein teilweises Abdecken der Kokillen führt zudem zur Verringerung der Strahlungsverluste. Trotzdem erscheint ein höherer Gesamtwirkungsgrad als 30 bis 35 % beim ESU-Prozeß nicht realisierbar zu sein.

### 7. Metallkundliche Untersuchung der 8 t-Blöcke

Nahezu alle in der Literatur erwähnten Verbesserungen der Werkstoffeigenschaften wurden an kleineren Versuchsblöcken erzielt. Vordringlich erschien daher die Prüfung, ob sich die Vorteile des ESU-Verfahrens auch in dem Bereich größerer Blöcke fortsetzen.

Zu diesem Zweck wurden mehrere 6 bis 8 t-Dreiphasen-Blöcke längsgeteilt und untersucht. Besonderes Augenmerk galt der Verteilung der verschiedenen Elemente über den Blockquerschnitt, dem Reinheitsgrad sowie der Dichte in verschiedenen Ebenen vom Rand bis zum Kern der Blöcke (Abb. 15).

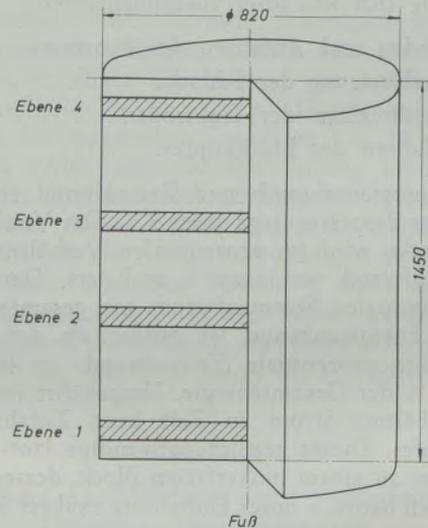


Abb. 15  
Probenlage im Block

Die Verteilung der Elemente ist aus Abb. 16 zu erkennen. Der Schwefelgehalt zeigt über den Blockquerschnitt eine leicht ansteigende Tendenz. Eine Schwefelseigerung über die Blockhöhe ist nicht feststellbar. Beim Stickstoffgehalt zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die Sauerstoffgehalte bewegen sich zwischen 14 und 23 ppm am Rand und zwischen 13 und 30 ppm im Kern des Blockes. Ähnlich dem Schwefel ist eine leichte Zunahme der Streuung zum Kern hin festzustellen. Typische Seigerungserscheinungen über die Blockhöhe fehlen jedoch auch bei diesem Element.

Den gleichen Schnittebenen entsprechend ist in Abb. 17 die Verteilung und Größe der nichtmetallischen Einschlüsse über den Blockquerschnitt aufgetragen. Entsprechend eigenen früheren Ergebnissen (7),

(8) aus Kleinanlagen konnten keine Einschlüsse größer als Klasse 2 im gesamten Block beobachtet werden. Lediglich eine leichte Zunahme der Zahl der Einschlüsse, insbesondere der Sulfide, ist zum Kern hin festzustellen.

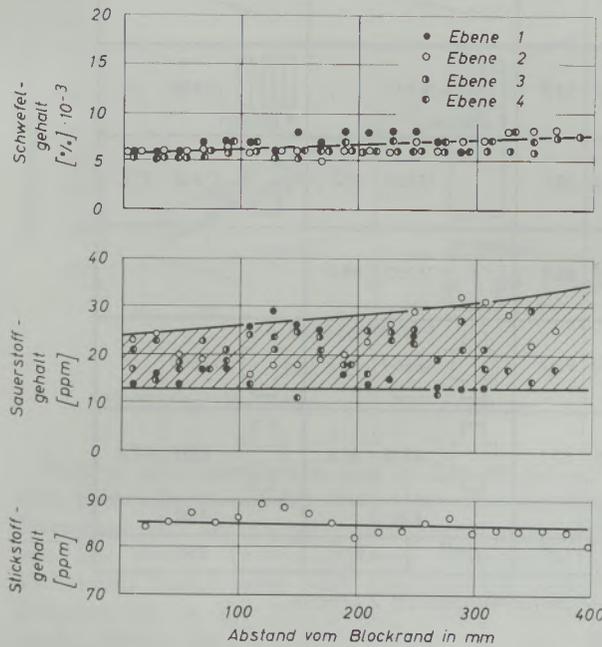


Abb. 16

Verteilung von Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff über den Blockquerschnitt in verschiedenen Blockebenen

Sehr bemerkenswert ist der Verlauf der Dichte über den Blockquerschnitt (Abb. 18). Am Fuß und Kopf des Blockes ist die Dichte mit  $7,822 \text{ g/cm}^3$  vom Rand bis zum Kern nahezu konstant. Im mittleren Teil des Blockes nimmt sogar die Dichte von  $7,821$  am Rand auf  $7,831$  im Kern zu. Im Gegensatz zu konventionellen Blöcken weist der ESU-Block trotz des großen Querschnittes auch im Kern keine Mikroporosität auf.

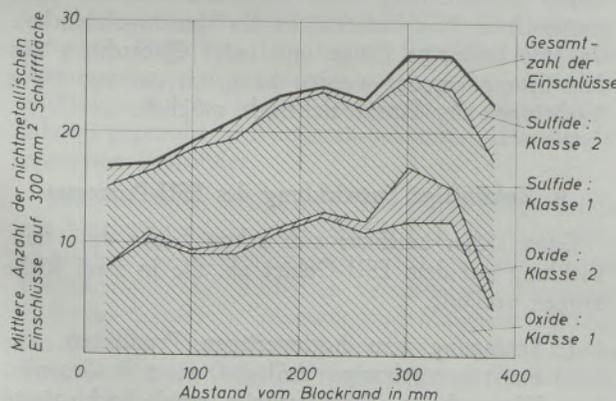


Abb. 17

Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse über den Blockquerschnitt

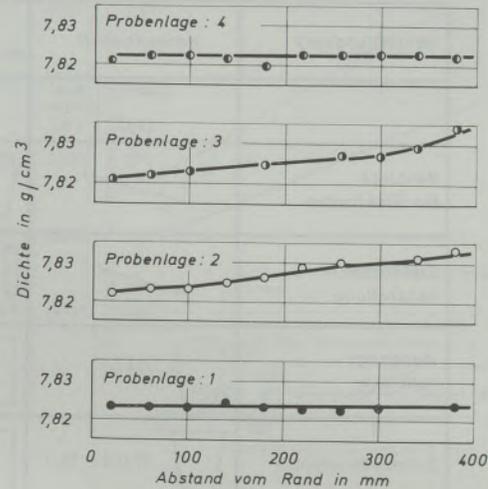


Abb. 18

Dichte eines umgeschmolzenen Blockes über den Querschnitt in verschiedenen Blockhöhen

### 8. Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

Eine allzu oft diskutierte Frage gilt der Wirtschaftlichkeit des ESU-Prozesses. Unverkennbar ist das Umschmelzen, ein nachgeschalteter Veredelungsprozeß, mit lohn- und energieintensiven Aufwendungen. Die spezifischen Veredelungs- bzw. Umschmelzkosten müssen also durch andere Einsparungen im Gesamtstellungsprozeß wieder aufgefangen werden. Zwei wesentliche Fakten bieten sich z. B. bei der Herstellung von Schmiedestücken an: einmal die Vergrößerung des Ausbringens vom Rohblock zum Schmiedeblock und zum anderen die Verringerung der Ausschußrate. Eine entscheidende Rolle für die Herstellungsselbstkosten eines ESU-Produktes spielen erfahrungsgemäß Herstellungsart und -kosten für die einzusetzenden Elektroden. Neben dem Ausschmieden von konventionell abgegossenen Rohblöcken zu Elektroden ist heute das Abgießen von zylindrischen Elektroden bis zu Längen von 5000 bis 6000 mm kein technisches Problem mehr. Die Herstellungskosten auf diesem Wege liegen bei etwa 50.- DM/t über dem konventionellen Blockgießen. Dieser Mehraufwand läßt sich durch die nahezu 100%ige Verwertung einer Flüssigcharge kompensieren.

In Abb. 19 sind die heute üblichen Verfahrenswege zur Herstellung eines ESU-Produktes — in diesem Fall einer Kaltarbeitswalze mit einem Fertiggewicht von 8,615 kg in der Qualität 62 CrMo 63 — der konventionellen Herstellungsart gegenübergestellt.

Konventionell werden bei einem Gesamtausbringen von 49% Herstellungselbstkosten von 3,799 DM/kg erreicht (= 100%). Beim Schmieden von Elektroden aus einem konventionellen Rohblock erhöhen sich die HSK trotz des besseren Gesamtausbringens auf etwa 4,48 DM/kg (= 118%). Vergießt man eine Schmelze direkt zu Elektroden, so liegen die HSK bei einem Gesamtausbringen von 57,8% nunmehr bei 3,842 DM/kg (= 101%), d. h. daß der konventionelle Abguß nahezu genauso teuer ist, wie die Erzeugung über den ESU-Prozeß. Nicht unbeträchtliche

Herstellungsart	Konventionell		ESU geschmiedete Elektrode		ESU gegossene Elektroden		ESU gegossene Elektroden keine Verformung	
	Gewicht [kg]	Aus- bringen [%]	Gewicht [kg]	Aus- bringen [%]	Gewicht [kg]	Aus- bringen [%]	Gewicht [kg]	Aus- bringen [%]
Rohblock für Elektroden		/	 15.100	/		/		/
Elektroden- herstellung		/	 14.900 φ 300mm	98,8	 14.900 φ 300mm	/	 12.900 φ 300mm	/
Ausgangs- rohblock	 17.500	/	 14.550	96,5	 14.550	97,6	 12.550	97,5
Schmiederohblock	 13.100	75,0	 13.100	86,8	 13.100	88,0		/
Vorgeschmiedete Walze	 12.550	71,8	 12.550	83,2	 12.550	84,2	 12.550	/
Fertigwalze	 8.615	48,6	 8.615	57,1	 8.615	57,8	 8.615	66,8
Ausschußrate in %	9,00		5,00		5,00		5,00	
Kosten in %	1,00		1,18 <sup>1)</sup>	1,14 <sup>2)</sup>	1,01 <sup>1)</sup>	0,97 <sup>2)</sup>	0,91	

1) Verformungsgrad 4.2 fache      2) Verformungsgrad 2.1 fache

Abb. 19

Vergleich des Ausbringens und der Herstellungskosten einer Walze (Gewicht: 8615 kg; Stahlqualität: 62 CrMo 63)

Kosteneinsparungen ermöglicht die Verwendung von umgeschmolzenem Material über die Reduzierung der Gesamtverschmiedung. Wie bereits in unserer Produktion verwirklicht, kann die übliche etwa 4 bis 5fache Verschmiedung des Rohblockes auf Werte von 2 ohne Qualitätsrisiko zurückgenommen werden. Die relativen Kosten erreichen unter diesen Bedingungen Werte von 1,14 bzw. 0,97 gegenüber der konventionellen Fertigung. Wird sogar auf den aufwendigen Verformungsprozeß gänzlich verzichtet und die Form der Walze unmittelbar im ESU-Prozeß selbst erzeugt, so fallen bei einem Gesamtausbringen von 66,8 die Herstellungskosten auf 3,450 DM/kg (= 0,91 %). Wie aus dem Bild hervorgeht, wurde die Ausschußrate bei Verwendung von ESU-Material aus Sicherheitsgründen noch immer mit 5 % angegeben. Tatsächlich können bei exakter Prozeßüberwachung Werte unter 1 % erreicht werden. Die spezifischen Umschmelzkosten sind bei den vorgegebenen Rechnungen mit etwa 210 DM/t angesetzt. Dieser Wert kann sicherlich nicht als ein allgemein gültiger Umschmelzpreis angesehen werden, da werksgegebene Kosten wie Energie, Transport, Investition, Abschreibung und Werksverwaltungskosten sowie die Auslastung der Anlage hierauf entscheidenden Einfluß nehmen. Verschiedene interne Berechnungen für Anlagen mittlerer Größe zeigen aber, daß bei einem Anschaffungswert von 800.000.— DM bis 1.000.000.— DM bei vernünftiger Auslastung mit spezifischen Umschmelzkosten von 250.— DM bis 300.— DM/t gerechnet werden kann.

Es sei hier nur noch erwähnt, daß eine wesentliche Verbilligung der Gesamtkosten durch Einsatz von stranggegossenem Material zu erreichen ist. Eigene Versuche haben gezeigt, daß gleichermaßen Rund- wie auch Vierkant- oder Rechteck-Elektroden zu einem Rundblock umgeschmolzen werden können. Somit ist es beispielsweise möglich, aus Stranggußbrammen die entsprechenden Elektrodenabmessungen herauszuschneiden. Die relativ niedrigen Verfestigungskosten von Stranggußmaterial erhöhen sich dann lediglich um die zusätzlichen Schnittkosten in Höhe von etwa 15.— DM/t. Der Vorteil liegt in der genauen Abstimmung von Einsatzmaterial zu dem gewünschten Rohblockgewicht des Umschmelzblockes. Da jede beliebige Länge und jeder Querschnitt aus dem Strang erzeugt werden kann, ist ein 100 %iges Ausbringen der Einsatzelektrode möglich.

### 9. Zukünftige Entwicklung des ESU-Prozesses

Ganz sicher zeichnet sich schon heute eine Entwicklung auf dem ESU-Gebiet ab, die in zwei Richtungen verläuft.

1. Erzeugung von hochwertigen Produkten, zu-  
meist in einphasigen Anlagen, wie z. B. Gesenk-,  
Warmarbeits-, Schnellarbeits- sowie hochlegierte  
Stähle. Hierbei wird vordringlich eine Verbesse-  
rung der Werkstoffeigenschaften bei hohem  
Blockausbringen angestrebt.

2. Herstellung von Schmiedeblocken unter Beseitigung von makroskopischen Innenfehlern (Lunker, Porosität, Fußsand usw.). Hier kann eine gewinnbringende Wirtschaftlichkeit erreicht werden.

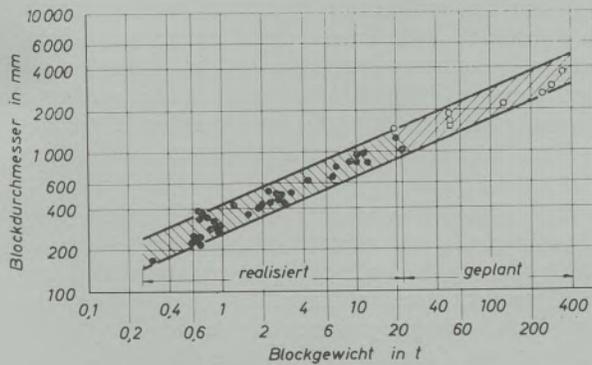


Abb. 20

Zukünftige Entwicklung der ESU-Verfahren

Nahezu alle installierten und in Betrieb befindlichen ESU-Anlagen auf der Welt (Abb. 20) sind ihrer Erzeugung nach der erstgenannten Richtung zuzuordnen. Die weitere Entwicklung und Ausbreitung des Verfahrens findet ihren noch spezifischeren Anwendungsbereich in der Herstellung größer dimensionierter Blöcke bis zu einem Gewicht von 350 t mit maximalen Blockdurchmessern von 3500 mm. Diese nur scheinbar utopischen Größenordnungen resultieren im überwiegenden Umfang aus den kaum noch zu beherrschenden Schwierigkeiten, die heute oder mehr noch in Zukunft verlangten Fertiggewichte von 200 t und mehr für geschmiedete Rotoren, z. B. schnellaufende, einteilige Turbinenläufer, unter technisch vertretbaren und wirtschaftlich tragbaren Bedingungen termingerecht durch konventionelle Blockgießverfahren herzustellen. Welche Vorteile durch die Anwendung der ESU-Umschmelz-Verfahren allein

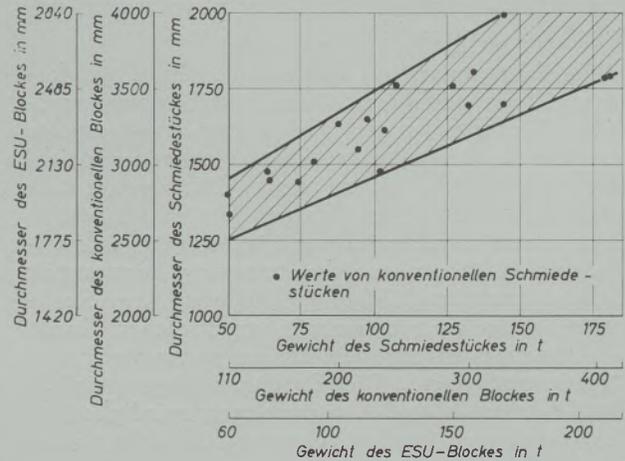


Abb. 21

Zusammenhang zwischen Blockgröße und Größe der Schmiedestücke

aus dem verbesserten Blockausbringen resultieren, versucht die Darstellung der Abb. 21 zu verdeutlichen. Die Grundlage dieser Darstellung bilden Produktions- und Fertigungsmaße von großen Turbinen- und Generatorwellen für die Elektro-Industrie. Besonders hingewiesen sei auf den möglichen verminderten Verschmiedungsgrad bei Verwendung von ESU-Material, d. h. Herstellung von Rohblöcken mit kleinerem Durchmesser gegenüber der konventionellen Fertigung. Daneben fallen bei dieser Betrachtung gleichermaßen die stark verminderten Einsatzgewichte der Rohblöcke auf, wenn diese aus dem ESU-Prozess stammen. Allerdings dürfen bei dieser Betrachtung nicht die noch ungelösten oder vielleicht gar nicht bekannten Schwierigkeiten beim Bau von ESU-Anlagen dieser Größenordnung aus dem Auge gelassen werden. Jedoch sollte auch hier im Zeitalter des rapiden technischen Fortschrittes der Grundsatz siegen: wer nicht wagt, der nicht gewinnt!

### Zusammenfassung

Während der letzten fünf Jahre ist ein sprunghaftes Ansteigen der Elektroschlacke-Umschmelzkapazitäten zu bemerken. Der Grund für diese plötzliche Erscheinung ist neben den intensiven russischen Entwicklungsarbeiten in der Überlegenheit dieses Verfahrens gegenüber den anderen bekannten Umschmelzprozessen begründet.

Wie bei allen klassischen Stahlherstellungsverfahren bestimmen auch beim ESU-Prozess die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten den metallurgischen Prozeßablauf. Das Verhalten verschiedener Elemente, z. B. des Schwefels, Siliziums und Mangans während des Umschmelzens wird von der Basizität der Schlacke weitgehend beeinflusst. Der Tonerdegehalt der Schlacke spielt bei diesem Reaktionsmechanismus eine wichtige Rolle. Die Entschwefelung und der Siliziumabbrand nehmen mit der Basizität der Schlacke zu. Zunehmende  $Al_2O_3$ -Gehalte in der Schlacke bewirken

dagegen eine Verringerung der Entschwefelung und des Siliziumabbrandes. Dies unterschiedliche Verhalten der Tonerde in basischer oder saurer Schlacke resultiert aus dem amphoterem Verhalten dieses Oxides. Das einfache Verhältnis  $CaO/SiO_2$  allein kann daher nicht als Maß für die Basizität beim Elektroschlacke-Umschmelzen gelten, da die üblichen ESU-Schlacken aus elektrotechnischen Gründen hohe Tonerdegehalte aufweisen.

Bei Verwendung nicht präparierter Schlacke nimmt der flüssige Metallsumpf zu Beginn des Umschmelzens beträchtliche Mengen an Wasserstoff aus der Schlacke auf. Die Wasseraufnahme über die Luftfeuchtigkeit scheint dagegen vernachlässigbar gering zu sein.

Alle üblichen Schlacken des Systems  $CaF_2-Al_2O_3-CaO$  erniedrigen mehr oder weniger den Sauerstoffgehalt des umgeschmolzenen Blockes. Mit zunehmenden

dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt in der Schlacke verbessert sich jedoch der Sauerstoffabbau.

Die Erkenntnisse aus der eigenen Grundlagenforschung dieses Verfahrens führten zum Bau einer großtechnischen dreiphasigen Anlage für Blockgewichte bis 10 t. In dieser Anlage können entweder gleichzeitig drei Blöcke bis zu einem Durchmesser von 600 mm oder ein großer Block im Dreiphasen-Betrieb bis zu einem Durchmesser von 1300 mm umgeschmolzen werden. Die monatliche Erzeugung liegt zurzeit bei etwa 120 moto. Neben den metallurgischen Reaktionen ist der Energieumsatz in verschiedenen Phasen des Umschmelzens für die Güte des umgeschmolzenen Blockes maßgebend. Die Zusammenhänge zwischen Energieverbrauch und Umschmelzgeschwindigkeit in der 10 t-Anlage wurden aufgezeigt. Die günstigsten eigenen Energieverbrauchswerte liegen beim dreiphasigen Betrieb bei etwa 1,2 bis 1,3 kWh/kg entsprechend einer spezifischen Schmelzleistung von 12,5 bis 13,5 kg/min.

Untersuchungen an einem 6 t-Block, der im dreiphasigen Betrieb umgeschmolzen wurde, zeigen keine Seigerungserscheinung im Hinblick auf den Schwefel und den Sauerstoff über die Blockhöhe. Eine geringfügige Zunahme des Schwefels bzw. Sauerstoffgehaltes zum Kern des Blockes hin wurde festgestellt, während der Stickstoffgehalt über den Querschnitt nahezu konstant bleibt. Entsprechend der früheren Erfahrung mit kleineren Einphasen-Blöcken konnten auch hier keine nichtmetallischen Einschlüsse größer als Diergarten-Klasse 2 beobachtet werden. Der Block ist frei von Schwindungshohlräumen und Mikroporen.

Zum Abschluß wird gezeigt, daß bei richtiger Umschmelztechnik und einem Elektrodenausbringen von 100 % ein optimales Rohblockausbringen von etwa 95 % erreicht werden kann. Bei Verwendung von Guß- bzw. stranggegossenen Elektroden ist die Herstellung von Schmiedestücken über den ESU-Prozeß wirtschaftlicher als die konventionelle Herstellung.

### Summary

During last five years the world capacity in electroslag remelting has grown up strikingly. The reasons for this phenomenal increase lie not only in substantial development works done in USSR on this process but also in superiority of this process to other known remelting methods.

Like all other steel making processes ESR is also governed by thermodynamical laws. The behaviour of different elements e. g. Sulphur, Silicon and Manganese during remelting is influenced essentially by the basicity of the slag. The alumina contents of slag plays in these reactions an important part. Desulphurization and siliconloss are increased with increasing basicity, whereas increasing alumina contents with constant basicity of slag decreases desulphurization and loss of Silicon. This behaviour of alumina is due to amphoteric character of this oxide. The simple ratio  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  cannot therefore be taken as a yardstick for basicity in this process as all usual slags for electroslag remelting contain for electrotechnical reasons high amounts of alumina.

If a fresh mixture of slag is used, considerable amount of hydrogen is taken up by the metal pool at the beginning of this process. Hydrogen, taken up from air, appears to be negligibly low.

All usual slags of system  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  are more or less capable of reducing oxygen content of remelted material. Increasing alumina content in slag improves however the reduction of oxygen.

The results of own basic research on this process led to erect a technical plant with three-phase power

system for ingot weight up to 10 t. This unit is capable to remelt simultaneously three singlephase ingots up to 600 mm in diameter or one bigger ingot with threephase operation up to 1300 mm in diameter. The average monthly production is now 120 t. Apart from metallurgical reactions during remelting the quality of remelted ingot is influenced by the energy turnover at different phases of remelting. The relationship between energy consumption and melting rate in 10 t-ESR-unit has been discussed. The optimum energy consumption during threephase operation has been found to be 1,2 — 1,3 kWh/kg corresponding a specific melting rate of 12,5 — 13,5 kg/min.

Examination of a 6 t-ingot, produced in threephase operation shows in respect of sulphur and oxygen no segregation along ingot height. There is a little increase in sulphur- and oxygen content towards the centre of ingot, whereas nitrogen content remains constant over the cross-section. Corresponding to previous experience with smaller single phase ingot nonmetallic inclusions greater than class 2 according to Diergarten have not been observed in whole ingot. The ingot is free from shrinkage hole and microporosity.

It has been shown that with proper operational technology an electrode yield of 100 % and an ingot yield of nearly 95 % can be achieved. By using cast or continuously cast electrodes the production of forgings with ESR will be more economical than conventional production.

### Résumé

Au cours des cinq dernières années, on a pu observer un accroissement par bonds de la capacité des installations de refusion sous laitier électroconducteur. La raison de cette brusque augmentation est, en plus des travaux de développement importants

réalisés en URSS, la supériorité de ce procédé par rapport aux autres modes de refusion connus.

Comme dans tous les procédés classiques d'élaboration de l'acier, les lois de la thermodynamique déterminent également l'évolution du processus de

refusion sous laitier électroconducteur. Le comportement des différents éléments, par exemple du soufre, du silicium et du manganèse au cours de la refusion est fortement influencé par la basicité du laitier. La teneur en alumine de celui-ci joue un rôle important dans ce mécanisme de réaction. La désulfuration et la perte de silicium par combustion augmentent avec l'accroissement de la basicité du laitier. Des teneurs croissantes en  $Al_2O_3$  dans le laitier entraînent par contre un abaissement de la désulfuration et de la perte de silicium. Le comportement différent de l'alumine dans les laitiers basiques ou acides provient de la nature amphotère de cet oxyde. Le simple rapport  $CaO/SiO_2$  ne peut par conséquent pas servir à lui seul de mesure de basicité pour la refusion sous laitier électroconducteur, car les laitiers généralement utilisés à cet effet contiennent, pour des raisons électrotechniques, de fortes proportions d'alumine.

Lorsqu'on utilise un laitier non préparé, le cratère de métal liquide absorbe au début de la refusion des quantités notables d'hydrogène à partir du laitier. L'absorption d'hydrogène à partir de l'humidité de l'air semble par contre négligeable.

Tous les laitiers courants du système  $CaF_2-Al_2O_3-CaO$  abaissent plus ou moins la teneur en oxygène du lingot refondu. Avec l'accroissement de la teneur en  $Al_2O_3$  du laitier, la dégradation de l'oxygène se trouve améliorée.

Les données résultant d'une recherche fondamentale sur ce procédé ont abouti à la construction d'une grosse installation industrielle triphasée pour des blocs pesant jusqu'à 10 t. Dans cette installation, on peut refondre simultanément trois lingots ayant

jusqu'à 600 mm de diamètre ou bien, en exploitation triphasée, jusqu'à 1300 mm de diamètre. La production mensuelle est actuellement d'environ 120 t. En plus des réactions métallurgiques, la consommation d'énergie au cours des différentes phases de refusion, détermine la qualité du lingot refondu. On établit les relations entre la consommation d'énergie et la vitesse de refusion dans l'installation de 10 t. Les meilleures valeurs de consommation d'énergie obtenues par les auteurs pour le fonctionnement en triphasé ont été d'environ 1,2 — 1,3 kWh/kg, ce qui correspond à une production spécifique de 12,5 — 13,5 kg/mn.

L'étude d'un lingot de 6 t, refondu en exploitation triphasée, n'a pas indiqué de ségrégation de soufre ni d'oxygène sur la hauteur du lingot. Une faible augmentation des teneurs en soufre ou en oxygène ont été observées vers le cœur du lingot, alors que la teneur en azote reste pratiquement constante sur la section. Conformément aux expériences précédentes avec des lingots plus petits réalisés en monophasé, on n'a pas observé également dans ce cas d'inclusions non métalliques de grosseur supérieure à la classe 2 de Diergarten. Le lingot ne présente ni retassures de retrait, ni de micropores.

On montre pour terminer qu'en appliquant une technique de refusion correcte, on peut obtenir, avec un rendement d'électrode de 100 %, un rendement optimal en lingot brut de 95 %. Lorsqu'on utilise des électrodes moulées ou coulées en continu, la production des pièces de forge par le procédé de refusion sous laitier électroconducteur est plus économique que le procédé classique.

#### Literaturverzeichnis

1. Scope Journal, Mai 1969, K. No. 41.
2. Hopkins, R. K., US-Patent 2191479/80.
3. Jarevskich, I. A. u. Mitarbeiter, Vorteile und Fragen der Vervollkommnung des Elektro-Schlacke-Umschmelzens von Stahl — Stal in Deutsch (1962), S. 643 — 45.
4. Klingelhöfer, H.-J. u. A. Choudhury, Rheinstahl Technik 7 (1969), S. 63 — 70.
5. The Magazine of Metals Producing 33, Juni 1969, S. 73 — 76.
6. Wahlster, M. u. A. Choudhury, Reinstahl Technik 2 (1967), S. 31 — 37.
7. Wahlster, M., A. Choudhury u. K. Forch, Stahl u. Eisen 88 (1968), S. 1193 — 1202.
8. Wahlster, M. u. A. Choudhury, Metal Progres 4 (1969), S. 107 — 116.
9. Buzek, Z. u. J. Hlineny, Reported at VIth International Congress on Electric-Heat 13 — 18 Mai 1968, Brighton.
10. Richling, W., Neue Hütte 6 (1961), S. 565 — 572.
11. Esser, F., G. Scharf u. H. Heidenreich, Freiberg. Forsch.-H., Reihe B, Nr. 122, (1966), S. 67 — 76.
12. Eminger, Zd. u. Z. Kletecka, Freiberg. Forsch.-H., Reihe B, Nr. 122 (1966), S. 111 — 120.
13. Toporisew, G. A. u. Mitarbeiter, Cernaja Metallurgija (1967), No. 6, 21 — 27.
14. Moldawsky u. Mitarbeiter, Metally (1967), No. 2, S. 35 — 42.
15. Kljnev, M. M. u. L. A. Dedusev, Cernaja Metallurgija (1967), No. 5, S. 59 — 63.
16. Kljnev, M. M. u. L. A. Dedusev, Awtomaticeskaja Swarka (1966), S. 49 — 52.
17. Holzgruber, W. u. E. Plöckinger, Stahl u. Eisen 88 (1968), S. 638 — 648.
18. Wahlster, M., A. Choudhury, H. Knahl u. A. Freißmuth, Radex-Rdsch. (1969), Nr. 2, S. 478 — 494.
19. Wahlster, M., A. Choudhury u. L. Rohde, Stahl u. Eisen (demnächst).

DK 666.763 : 666.764 : 669.018.45 : 669.018.95 : 669.14.018.44 : 66.018 : 66.017  
 DEC E 1, E 2/D 45

## Praktische Erfahrungen an Hochtemperaturwerkstoffen und deren theoretische Deutung

Von W. Späth, Speyer a. Rhein

*(Praktische Erfahrungen an Hochtemperaturwerkstoffen werden aus dem internationalen Schrifttum zusammengestellt; wichtige Kennwerte wie Warmfestigkeit, Ausdehnungsverhalten, Temperaturwechselbeständigkeit, Kaltversprödung usw., sowie deren Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren werden theoretisch erörtert und durch ein ordnendes Grundschema in gegenseitige Beziehungen gebracht; Deutung der mannigfaltigen Erscheinungen, die durch praktische Messungen gewonnen wurden.)*

*(Presentation of international bibliography concerning high temperature resistant material; characteristic values, as for instance high temperature strength, thermal expansion, resistance to thermal shock, cold brittleness, etc.; the dependence of these properties on various factors are theoretically discussed and a schematic relation between these factors is established; interpretation of the multiplex results, which were obtained by practical measurements.)*

*(Connaissances pratiques sur les matériaux pour hautes températures réunies d'après la littérature internationale; les caractéristiques importantes, telles que la résistance mécanique aux températures élevées, la résistance aux chocs thermiques, la fragilité à froid, etc., ainsi que leur relation avec différents facteurs, sont soumises à un examen théorique et ordonnées suivant un schéma de base d'après leurs apports réciproques; interprétation des phénomènes divers observés au cours des mesures pratiques.)*

Die Technik stellt heute immer höhere Anforderungen an das Widerstandvermögen der Konstruktionswerkstoffe gegenüber den im praktischen Betrieb auftretenden Einflüssen. Bei immer höheren Temperaturen sollen genügende Festigkeit und Formstabilität, wenigstens eine bestimmte Zeit lang, gewährleistet sein. Aber auch bei immer tieferen Temperaturen sollen die Werkstoffe einen sicheren Betrieb gewährleisten, insbesondere soll ein gewisses Maß an Zähigkeit erhalten bleiben.

Schockartig auftretende Temperatursprünge und auch periodische Temperaturwechsel sollen möglichst lange ohne merkliche Schäden aufgenommen werden.

Über den heutigen Stand der Erfahrungen und Erkenntnisse sind in letzter Zeit mehrere umfassende Werke erschienen. In dem Buch von I. E. Campbell und E. M. Sherwood (1) sind die mechanischen und thermischen Eigenschaften zahlreicher Werkstoffe zusammengetragen. Genannt sei ferner das Buch von R. Kieffer und F. Benesovsky (2), in dem ein besonderer Abschnitt den Hartmetallen als Hochtemperaturwerkstoffen gewidmet ist.

Als Grundlage für die später folgenden Erörterungen seien, im wesentlichen diesen genannten Büchern folgend, die an Hochtemperaturwerkstoffe zu stellenden Anforderungen und bisher gewonnene Erfahrungen vorangestellt.

### 1. Stand der Technik

#### 1.1. Anforderungen an Hochtemperaturwerkstoffe

Der Darstellung in (2) folgend, können die Anforderungen, die an Hochtemperaturwerkstoffe (auf Hartstoffbasis) gestellt werden, je nach Anwendungsgebiet sehr verschieden sein und sind zum Teil noch ungeklärt. Turbinenschaufeln, die wir neben Raketendüsen als typische Beispiele besonders heraus-

stellen wollen, können sowohl durch Zentrifugalkräfte und Wärmespannungen, als auch durch Schwingungskräfte beansprucht werden. Hohe Warmfestigkeit und günstiges Kriechverhalten sind unter den mechanischen Anforderungen besonders wichtig, wobei ein Material mit niedriger Dichte im Hinblick auf die starken Zentrifugalkräfte günstiger ist. Bei anderen Anwendungsfällen, wo keine Zentrifugalbeanspruchungen auftreten, z. B. bei feststehenden Leitschaufeln, spielt die Dichte des Werkstoffs eine untergeordnete Rolle. Bei Raketendüsen wäre eine niedrige Dichte erwünscht.

Sehr häufig werden bei Turbinenschaufeln Ermüdungsbrüche beobachtet, wobei es jedoch sehr schwierig ist, aus der experimentell bestimmten Wechselfestigkeit auf das praktische Betriebsverhalten zu schließen. Anscheinend ist der Fehler auf eine Überlagerung von Wechselfestigkeit und Dauerstandfestigkeit zurückzuführen. Der Einfluß von Schwingungsbeanspruchungen wird in stationären Teilen, wie Leitschaufeln usw. größer sein, so daß die Wechselfestigkeit hier eine größere Rolle spielen wird, als bei rotierenden Teilen.

Eine praktisch besonders wichtige Eigenschaftsgröße ist die Temperaturwechselbeständigkeit. Die meisten Werkstoffe auf Hartstoffbasis haben eine hohe Warmfestigkeit, sie versagen jedoch hinsichtlich ihrer Temperaturwechselbeständigkeit und Schlagfestigkeit. Es gibt bis heute kein genormtes Standardverfahren für die Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit, so daß es schwierig ist, Werte verschiedener Autoren untereinander zu vergleichen. In Amerika ist eine Versuchseinrichtung üblich, die in (2) als Abb. 187 wiedergegeben ist. Die plattenförmige Probe wird in einem Haltering eingespannt, in einem Ofen auf entsprechende Temperatur erhitzt und dann unmittelbar in kalter Preßluft abgeschreckt. Dieser Vorgang wird bis zum Bruch der Platte, mindestens jedoch 25mal wiederholt.

Nach W. G. Lidman und A. R. Borrowsky kann man aus der Beziehung

$$\frac{K \cdot T}{\alpha \cdot E}$$

wobei K die Wärmeleitfähigkeit, T die Zugfestigkeit,  $\alpha$  den Wärmeausdehnungskoeffizient und E den Elastizitätsmodul bedeutet, rechnerische Angaben über die Temperaturwechselbeständigkeit machen. Je größer der Wert ist, umso günstiger soll das praktische Verhalten gegen Temperaturwechselbeanspruchung sein.

Raketendüsen- und Schaufelmaterialien müssen auch einen gewissen Grad von Zähigkeit bei Tief- und Raumtemperatur (Schlagbiegefestigkeit) aufweisen, so daß manche Werkstoffe trotz ihrer guten Hochtemperaturfestigkeit im Hinblick auf ihre Kaltsprödigkeit bei Kaltstarts unverwendbar sind.

Bei Gasturbinen und auch Raketen sind in gewissen Fällen keine hohen Warmfestigkeitswerte erforderlich. Hier ist vielmehr die Dauerstandfestigkeit (Kriechfestigkeit) wichtiger als die Zeitstandfestigkeit (Bruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für bestimmte Belastungszeiten).

Konstruktionsteile für Raketen, wie z. B. Düsen, sind gewöhnlich für eine Lebensdauer von Sekunden bestimmt. Dies bedeutet daß die Kurzzeit-Bruchfestigkeit des Düsenwerkstoffes bei Arbeitstemperatur von größerer Wichtigkeit ist als die Dauerstandfestigkeit und die Zeitstandfestigkeit.

### 1.2. Warmfestigkeit verschiedener Stoffe

An Hartmetallen wurden zahlreiche Untersuchungen über deren Festigkeit in Abhängigkeit der Temperatur und deren Zusammensetzung unternommen. Hierbei wird meistens die Biegebruchfestigkeit bestimmt, da wegen der Sprödigkeit der Stoffe die Zugfestigkeit nur schwer zu bestimmen ist.

Nach (2) zeigt die Warmbiegefestigkeit von WC-Co-Hartmetallen ein deutliches Maximum bei einer Temperatur von 200 °C und ungefähr 20 % Co. Grobkörnigere Legierungen sind hierbei den feinkörnigeren überlegen. Die Druckfestigkeit dieser Hartmetalle nimmt in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt zunächst zu, dann beträchtlich ab.

WC-TiC-Co-Hartmetalle besitzen eine mit steigender Temperatur zunehmende Warmbiegebruchfestigkeit, die bei 800 °C ein Maximum durchläuft und dann wieder abfällt. Die feinkörnigen Sorten sind dabei den grobkörnigen deutlich überlegen. Die Druckfestigkeit nimmt mit steigendem TiC-Gehalt ab.

Während metallische Werkstoffe meistens mit steigender Temperatur eine Abnahme der Festigkeit aufweisen, tritt demnach bei Hartmetallen für kritische Temperaturen und auch für bestimmte Zusammensetzungen ein Extremwert auf.

Ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch bei anderen Stoffen.

Vor allem ist hier der Verlauf der Heißdruckfestigkeit von Schamottesteinen zu nennen; einer Darstellung von F. Harders und S. Kienow (3) sei kurz gefolgt.

Die ersten Heißdruckfestigkeitsprüfungen führte M. Gary an Schamottesteinen durch. Er erkannte, daß ihre Festigkeit bei 1000 °C größer ist als bei Raumtemperatur. Später untersuchte H. Hirsch Schamottesteine mit verschiedenen Tonerdegehalten und stellte mit einer Ausnahme ein scharf ausgeprägtes Festigkeitsmaximum bei 1000 °C fest. Die Maxima waren umso ausgeprägter, je weniger Tonerde der Stein enthielt.

K. Konopicky (4) führte hierzu aus: „Die Erscheinung ist wohl auf den beträchtlichen Glasanteil in Schamottesteinen zurückzuführen, da auch bei Silikaglas ähnliche Maxima der Festigkeit auftreten, und ist vielleicht überhaupt ein Kennzeichen des bildsamen Zustandes. In (3) wird die Verfestigung darauf zurückgeführt, daß sich bei 1000 °C eine anfangs sehr zähflüssige Schmelzphase im Stein bildet, welche die Gefügebestandteile fester miteinander verbindet als die spröde Glasphase bei niedrigeren Temperaturen. Bei einer Steigerung der Temperatur über 1000 °C hinaus sinkt dann die Festigkeit infolge einer Viskositätsverminderung der Schmelzphase ab.“

Ein weiteres, im Schrifttum häufig beschriebenes Beispiel ist der Verlauf der Zugfestigkeit von Graphit. In Abhängigkeit von der Temperatur fanden C. Malmstrom, R. Keen und L. Green (5), daß die Zugfestigkeit der untersuchten Graphitproben bei 2500 °C ein ausgeprägtes Maximum erreicht.

Hingewiesen sei ferner auf die Untersuchungen von R. Söhngen (6), der allerdings zu abweichenden Ergebnissen gelangte: „Während die amerikanischen Graphitsorten einen charakteristisch steigenden Verlauf zeigen, so daß bei 2500 °C die Zugfestigkeit fast doppelt so hoch wie bei Raumtemperatur ist, ergaben die Messungen (an deutschen Proben) einen steil nach unten gehenden Verlauf. Diese Tatsache dürfte doch Anlaß sein, die Ursachen des grundsätzlich verschiedenen Verhaltens der einzelnen Materialien zu ergründen.“

### 1.3. Druck- und Zugfeuerbeständigkeit ff-Stoffe

Von besonderem Interesse sind ferner die in der Feuerfestkunde üblichen Untersuchungen, bei denen ein unter konstanter Last stehendes Probestück erhitzt wird.

Beim Druckfeuerbeständigkeitsversuch wird nach DIN 1064 ein zylindrisches Probestück mit einem Druck von 2 kp/cm<sup>2</sup> belastet; gemessen wird die Höhe des Probekörpers in Abhängigkeit der mit bestimmter Geschwindigkeit erhöhten Temperatur. Bei diesen Versuchen nimmt die Höhe des Probekörpers mit steigender Temperatur zu, erreicht einen Höchstwert, durchschreitet einen größeren oder kleineren Bogen und mündet schließlich in den fast senkrecht abfallenden Ast des haltlosen Fließens ein.

Im Schrifttum wird immer wieder die Diskrepanz zwischen den Aussagen dieses Versuchs und der praktischen Bewährung hervorgehoben. Manche Gegenstände müßten eigentlich auf Grund dieses Druckerweichungsversuchs bei Temperaturen längst versagen, bei denen sie praktisch durchaus noch verwendbar sind.

Solche Versuche führte F. Illgen zum Vergleich auch mit einer gleichbleibenden Zugbelastung durch. Hierbei zeigten die gleichen Stoffe ein völlig abweichendes Verhalten. Die Länge der Zugproben nahm zunächst mit steigender Temperatur ebenfalls zu, dann aber setzt mit weiter steigender Temperatur eine Verkürzung der Zugproben ein. Unter wellenförmigen Schwankungen sinkt die Probenlänge beträchtlich unter den Anfangswert ab. Erst bei wesentlich höheren Temperaturen als beim Druckversuch kehrt sich die Tendenz der Kurven um, worauf das haltlose Fließen in Zugrichtung einsetzt.

Näheres über diese Vergleichsversuche und hieraus zu ziehende Folgerungen in (7).

## 2. Verhalten von Reaktorwerkstoffen

In der Reaktortechnik spielt bekanntlich das Verhalten der zum Einsatz kommenden Werkstoffe eine zentrale und entscheidende Rolle. Zu den vielfältigen mechanischen, thermischen und chemischen Betriebsinflüssen kommen hier noch mannigfaltige Betriebsinflüsse durch Strahlung hinzu.

Über den heutigen Stand der Erkenntnisse unterrichtet das Werk von K. L i n t n e r und E. S c h m i d (8); genannt seien ferner E. G e b h a r d t und H. D. S e g h e z z i (9), sowie W. E p p r e c h t (10).

Einige besonders hervorstechende Änderungen des Werkstoffverhaltens durch Bestrahlung seien hieraus entnommen.

### 2.1. Entstehung von Störbereichen

Der Darstellung in (8) folgend, wird die Entstehung von Störbereichen in bestrahlten Festkörpern so beschrieben:

Eine in einen Festkörper eingeschossene Partikel verliert ihre Energie durch Anregung und Ionisation, sowie durch elastische Zusammenstöße. Wird bei diesen Zusammenstößen eine Energie auf das Gitteratom übertragen, die groß ist gegenüber der Bindungsenergie der Gitteratome, so kann das herausgeschlagene Atom selbst weitere Atome in Zusammenstößen von ihren Gitterplätzen entfernen. Die Spur eines solchen herausgeschlagenen Gitteratoms und die der einfallenden Partikel ist aber nicht nur durch die erzeugten Frenkel-Defekte\* markiert. Sie ist

\*) Wenn ein Atom aus dem Gitter herausgeschlagen wird, so entsteht zunächst eine Leerstelle im Gitter. Ist kein entsprechender Gitterplatz in der Umgebung frei, so wird das herausgeschlagene Atom zum Zwischengitteratom. Durch diesen Vorgang entsteht also ein Paar von Gitterbaufehlern, das aus Leerstelle und Zwischengitteratom besteht, Frenkel-Paar oder auch Frenkel-Defekt genannt.

auch durch lokale Erhitzung gekennzeichnet, die von Zusammenstößen mit Gitteratomen herrührt, bei denen weniger als die Bindungsenergie übertragen wird. Gleiches wie für die herausgeschlagenen Gitteratome gilt natürlich auch für schwere Kernbruchstücke.

Die Abschätzung der lokal entstehenden Temperatur führt auf Werte von einigen Tausend Grad C, die allerdings nur kurzzeitig ( $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  sec) bestehen bleiben. Auf solche lokale Temperaturerhöhungen war schon lange vorher bei Erörterung von Strahlenabsorption in verschiedenen Stoffen, insbesondere in biologischen Geweben, hingewiesen worden.

Bereiche des beschossenen Metalls in der Umgebung der Spur der einfallenden Partikel und der Spuren der weiterhin herausgeschlagenen Atome sind durch eingelagerte Frenkel-Defekte, die durch sie bedingten Spannungen und durch thermische Spannungen, die von der schroffen Abschreckung nach stoßartiger hoher Erhitzung herrühren, gekennzeichnet: Überhitzungsbereiche (thermal spikes).

In Fortsetzung dieser Modellvorstellung wurden weitere Bereiche angenommen, die sich um das Ende der Bahn eines herausgeschlagenen Atoms bilden. Zufolge der Verringerung der freien Weglänge zwischen aufeinanderfolgenden Zusammenstößen erzeugt ein herausgeschlagenes Atom gegen Ende seiner Bahn eine Vielzahl von Leerstellen, was zu einer Hohlraumbildung führt. Dieser Hohlraum ist seinerseits umgeben von einer Zone, die mit besetzten Zwischengitterplätzen gesättigt ist. Unter dem Druck dieser Hülle stürzt diese Konfiguration zusammen, es bildet sich angenähert das ursprüngliche Gitter wieder aus, wobei allerdings die Mehrzahl der Atome von ihren ursprünglichen Gitterplätzen verlagert ist. In diesen Umlagerungsbereichen (displacement spikes) werden die Frenkel-Defekte weitgehend verschwinden sein, wohl aber werden Versetzungen und gegebenenfalls kleine, fehlerorientierte Gebiete vorliegen.

Die durch Korpuskularbeschuß in Festkörpern verursachten Störungen beeinflussen die physikalischen und technologischen Eigenschaften. Bei diesen Störungen handelt es sich um Frenkel-Defekte, um Zwischengitteratome allein, wie sie durch Austauschstöße gebildet werden, und um Störungsbereiche.

Nach (8) „ist man heute noch weit davon entfernt, eine erschöpfende theoretische Bewertung der Störungen für die verschiedenen Eigenschaften zu besitzen. Dies ist keineswegs erstaunlich, fehlen uns doch auch für ungestörte Kristalle die theoretischen Ableitungen vieler Eigenschaften.“

### 2.2. Entbindung gespeicherter Energie

In bestrahlten Werkstoffen wird ein bestimmter Betrag an Energie gespeichert. Diese Speicherung von Energie ist insbesondere bei der Verwendung von Graphit im Reaktor (Wigner-Energie) von Bedeutung. Durch entsprechende Temperaturerhöhung kann diese gespeicherte Energie entbunden werden. Da diese Energie die spezifische Wärme des Graphits um mehr

als drei Größenordnungen übertreffen kann, vermag eine solche Energieentbindung zu außerordentlichen Temperaturanstiegen zu führen. Gemessen wird diese Energieaufnahme entweder mit Hilfe der kalorimetrisch bestimmten Verbrennungswärme oder mit Differential-Thermoanalyse.

Ein Beispiel hierfür wird in (8, Abb. 329) hier als Abb. 1 nach Messungen von W. K. Woods, L. P. Bupp und J. F. Fletcher gezeigt. Diese Ergebnisse wurden auf Grund kalorimetrischer Bestimmung der spezifischen Wärme von Proben erhalten, die bei Raumtemperatur mit steigender Dosis bestrahlt wurden; die Erwärmungsgeschwindigkeit betrug 10 grad/min.

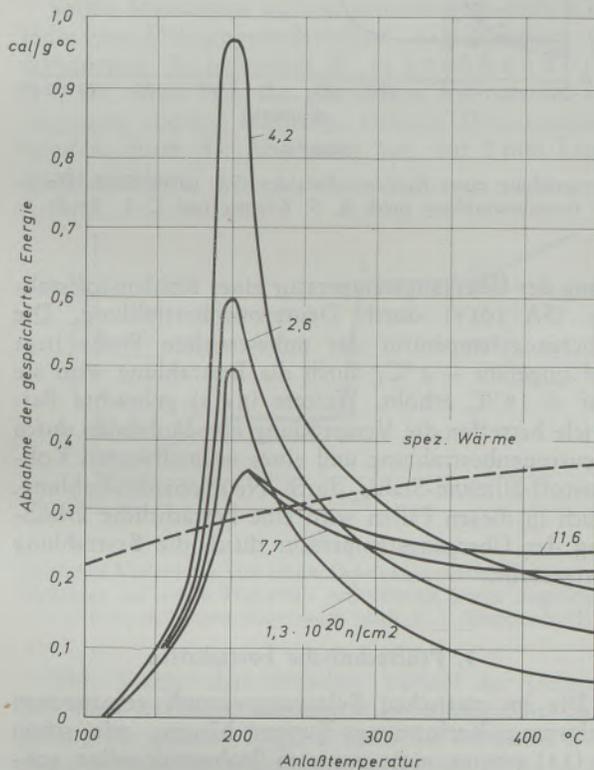


Abb. 1

Entbindung der in reaktorbestrahltem Graphit gespeicherten Energie durch Anlaßbehandlung (nach W. K. Woods, L. P. Bupp und J. F. Fletcher)

Man erkennt hieraus, daß im Temperaturbereich um 200 °C ein ausgeprägtes Maximum der Energieentbindung vorliegt, dessen Höhe zunächst mit zunehmender Dosis ansteigt, bei den höchsten Dosen jedoch wieder abfällt. Eingezeichnet ist ferner die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme unbestrahlten Materials. Die Lage dieser Kurve gegenüber der Schar der übrigen zeigt, daß im Temperaturgebiet zwischen 180° und 280 °C die bestrahlten Proben anscheinend negative spezifische Wärmen besitzen, da in diesem Temperaturbereich die entbundene Energie höher ist als die spezifische Wärme.

Da der Moderator Graphit bei eingeschaltetem Reaktor im allgemeinen nicht auf einheitliche Temperatur erwärmt wird, werden sich durch die Reak-

torbestrahlung verschieden stark gestörte Zonen im Graphit ausbilden. Um diese Störungen soweit wie möglich wieder zu beseitigen, insbesondere um Selbsterhitzung des Graphits durch Energieentbindung auszuschließen, wird dieser von Zeit zu Zeit Erholungs-glühungen unterworfen.

Ähnliche Messungen über gespeicherte Energie nicht infolge Bestrahlung, sondern infolge plastischer Verformungen und der hierdurch erzeugten Eigenspannungen führten B. L. Averbach, M. B. Bever, M. F. Comerford und J. S. Leach (11) durch. Untersucht wurden Feil- und Bohrspäne, sowie kaltgewalzte Bänder aus Gold, Silber, Kupfer, Armco-Eisen und Legierungen daraus mit unterschiedlichem Reinheitsgrad. Die Beobachtungen werden dadurch erschwert, daß mehrere Entspannungsmechanismen auftreten. Die Ergebnisse beweisen jedoch, daß die vom Werkstoff gespeicherte Energie in Form von Eigenspannungen vom Verformungsgrad und der Reinheit abhängig ist und daß schon nach geringen plastischen Verformungen Sättigung auftritt. Der Anteil der gespeicherten Energie von der äußerlich aufgewendeten beträgt maximal 2 %; sie wird zurückgeführt auf die Bildung von Subkorn Grenzen, Verringerung der Atomanordnung, elastische Gitterverzerrungen und Diffusionserscheinungen.

Hingewiesen sei ferner noch auf die Messungen von H. Wenzl (12) an plastisch verformtem Kupfer.

Abb. 2 zeigt den Verlauf der Energiefreigabe zweier gleich stark verformter Proben aus Elektrolytkupfer als Funktion der Temperatur bei zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten. Diese Kurven setzen zunächst nur zögernd ein, steigen dann mit weiter zunehmender Temperatur steil hoch und münden in einem weiten Bogen in einen oberen Grenzwert ein.

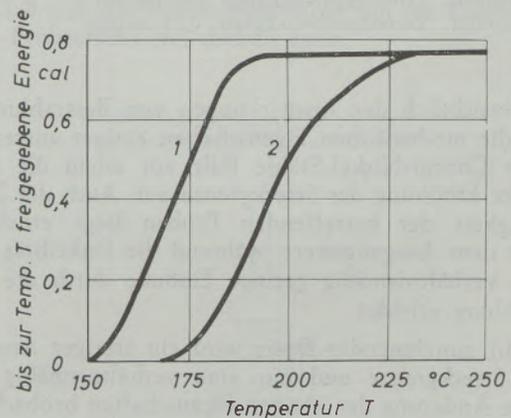


Abb. 2

Verlauf der Energiefreigabe zweier gleich stark verformter Proben Elektrolytkupfer als Funktion der Temperatur. Aufheizgeschwindigkeit  $v = 1$  grad/min,  $v = 3$  grad/min (nach H. Wenzl)

### 2.3. Verhalten von Stahl

Bei der Bestrahlung nichtrostender Stähle im Reaktor tritt nach (9) vornehmlich bei niedriger Temperatur eine Änderung der mechanischen Eigenschaften, sowie eine geringe Änderung des Gefüges und einiger

physikalischer Eigenschaften ein. Besonders interessant ist das Auftreten einer ausgeprägten Streckgrenze nach der Bestrahlung. Demgegenüber wird bei unbestrahlten Proben aus austenitischem Stahl im Spannung-Dehnungs-Diagramm ein stetiger Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich ohne Ausbildung einer Streckgrenze beobachtet. Abb. 3 zeigt diese Beeinflussungen eines nichtrostenden Cr-Ni-Stahles Typ 347.

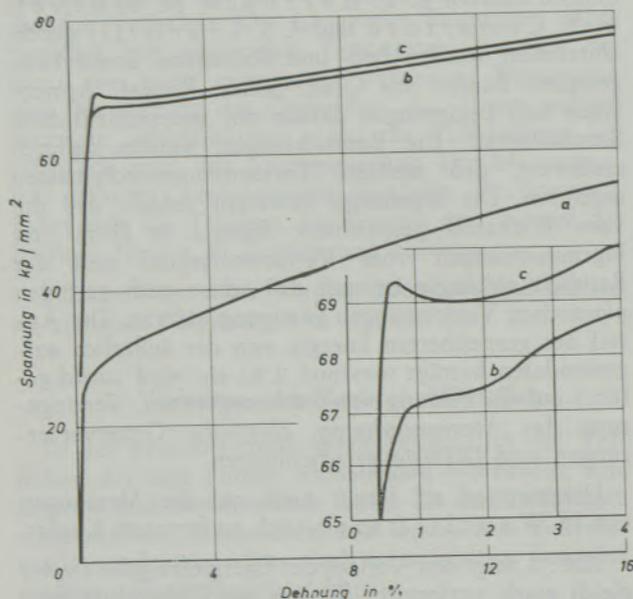


Abb. 3

Spannung-Dehnungs-Schaubild von nichtrostendem Cr-Ni-Stahl, Typ 347 (nach D. E. Thomas)

- a) unbestrahlt, Zerreißgeschwindigkeit 0,03 und 0,13 cm/min
- b) bestrahlt, Zerreißgeschwindigkeit 0,03 cm/min
- c) bestrahlt, Zerreißgeschwindigkeit 0,13 cm/min

Hinsichtlich der Auswirkungen von Bestrahlungen auf die mechanischen Eigenschaften einiger austenitischer Chrom-Nickel-Stähle fällt vor allem die sehr starke Erhöhung der Streckgrenze auf. Auch die Zugfestigkeit der betreffenden Proben liegt erheblich über dem Ausgangswert, während die Duktilität nur eine verhältnismäßig geringe Einbuße durch die Bestrahlung erleidet.

Mit zunehmender Dosis wird ein stetiger Anstieg der Streckgrenze und nur eine verhältnismäßig geringe Änderung der übrigen Eigenschaften beobachtet.

Anschließend wird in (9) festgestellt, daß die austenitischen Chrom-Nickel-Stähle durch Reaktorbestrahlung zwar Änderungen ihrer Eigenschaftswerte erfahren, daß diese aber in den meisten Fällen die Verwendung dieser Legierungen praktisch nicht beeinträchtigen. Insbesondere treten keine Versprödungserscheinungen und keine Dimensionsänderungen auf. Ob bei sehr hohen Bestrahlungsdosen ein Sättigungseffekt auftritt, scheint bisher noch ungeklärt zu sein.

Andere Stähle dagegen zeigen eine ausgeprägte Versprödung, die durch eine beträchtliche Ver-

schiebung der Übergangstemperatur vom zähen zum spröden Bruch angezeigt wird. In (8) finden sich hierfür mehrere Beispiele. Abb. 4 zeigt diese Verschie-

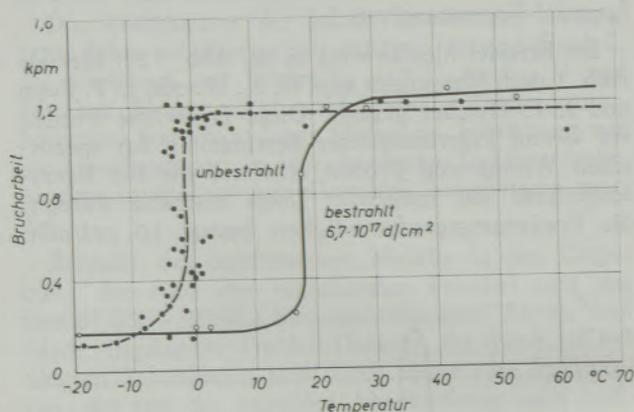


Abb. 4

Versprödung eines Kohlenstoffstahles (SA 1019) durch Deuteronenbestrahlung (nach R. S. Kemper und C. L. Boyd)

bung der Übergangstemperatur eines Kohlenstoffstahles (SA 1019) durch Deuteronenbestrahlung. Die Übergangstemperatur der unbestrahlten Probe liegt bei ungefähr  $-2^{\circ}\text{C}$ ; durch die Bestrahlung wird sie auf  $+18^{\circ}\text{C}$  erhöht. Weitere in (8) gebrachte Beispiele betreffen die Versprödung von Molybdän durch Neutronenbestrahlung und eines normalisierten Kohlenstoff-Silizium-Stahls durch Neutronenbestrahlung. Auch in diesen Fällen wird eine beträchtliche Erhöhung der Übergangstemperatur durch die Bestrahlung festgestellt.

### 3. Prüftechnische Fortschritte

Die im statischen Belastungsversuch gewonnenen Belastungs-Verformungs-Kurven hängen, wie schon in (13) gezeigt, nicht nur vom Probestück selbst, sondern auch vom statischen und dynamischen Verhalten der Prüfeinrichtung und der hierbei verwendeten Anzeigergeräte ab. Je nach der Größe der elastischen Nachgiebigkeit der elastischen Glieder der Prüfeinrichtung wirken diese weich (Nachwirkung), oder aber hart (Relaxation).

Heute wird in Neukonstruktionen von Prüfeinrichtungen diesem Einfluß Rechnung getragen, so insbesondere durch praktisch weglose Indikatoren zur Kraftmessung (Piezokristalle, sehr starre Federelemente mit Messung durch Dehnungsmeßstreifen etc.). Die vielfach noch verwendeten Pendelwaagen, Pendelmanometer und ähnliche Einrichtungen genügen zwar den Anforderungen der Prüfpraxis bei Routine-messungen, höheren Ansprüchen sind sie jedoch nicht gewachsen. Aber auch übliche elektrische Zeigergeräte können schnellen Schwankungen nicht amplituden- und phasengerecht folgen.

Auf zwei Fragenkomplexe sei hier näher eingegangen.

### 3.1. Einfluß der abgesteckten Meßlänge

Die Abmessungen der Probestücke sind meistens genormt, da nur gleichbleibende Abmessungen vergleichbare Meßergebnisse verbürgen. Üblicherweise wird die ganze der Messung zugängliche Probenlänge erfaßt.

Erhebliches Interesse kommt jedoch der Frage zu, welches Verhalten zu erwarten ist, wenn man wesentlich kleinere Abschnitte auf der Meßlänge herausgreift. Von vornherein sollte man erwarten, daß sich die relativen Längenänderungen dieser Abschnitte in Abhängigkeit der aufgebrachten Last in gleicher Weise wie diejenigen der ganzen Meßstrecke verhalten.

Solche Messungen wurden neuerdings mehrfach mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen an Stahlproben unternommen. So befestigte A. v. Stubbendorff (14) auf einem Stab von gewalztem Thomasstahl von insgesamt 100 mm Meßlänge mehrere Dehnungsmeßstreifen, durch die Abschnitte von nur 5 mm Länge erfaßt wurden.

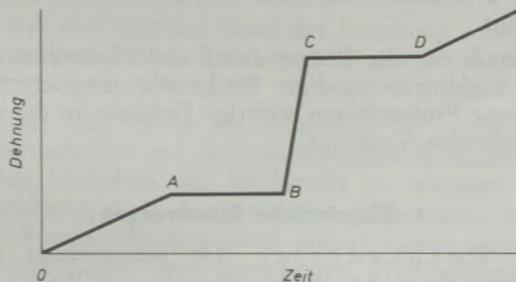


Abb. 5

Zeitlicher Verlauf der von einem Dehnungsmeßstreifen von 5 mm Meßlänge auf einem Probestab von 100 mm Länge angezeigten Dehnung bei einem Zugversuch (nach A. v. Stubbendorff)

Abb. 5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Dehnungen eines mittleren Abschnitts bei allmählicher Steigerung der äußeren Zuglast. Zunächst steigt die Dehnung des mittleren Streifens linear von O bis A an. Hieran schließt sich eine gleichbleibende Dehnung von A bis B trotz weiterlaufender Maschine. Dieses Verhalten zeigt an, daß außerhalb des erfaßten Abschnitts überelastische Verformungen eingesetzt haben, wobei die elastische Anspannung konstant bleibt. Erreichen die überelastischen Verformungen bei ihrer Wanderung durch den Probestab den mittleren Abschnitt, so schnell die zugehörige Verformung von B bis C hoch. Im Punkt C haben die überelastischen Verformungen im mittleren Abschnitt ihre maximale Ausbildung erreicht.

Werden weitere außerhalb des betrachteten Abschnitts liegende Teile des Probestabes erreicht, so bleibt die Dehnung im mittleren Abschnitt erneut konstant, Abschnitt CD. Ist die ganze Probestablänge von überelastischen Verformungen (Lüderslinien) erfaßt, so setzt im Punkt D erneut elastische Dehnung ein.

Ähnliche Versuche führten A. Krisch und R. Lakschmann (15) durch. Ferner sei auf die

Versuche von J. Burbach (16) hingewiesen, bei denen die Härte der Versuchsdurchführung durch zwei symmetrisch zum Probestab angebrachte steife Stahlbolzen erheblich gesteigert wird.

Könnte man die Meßlänge immer mehr verringern, bis schließlich nur eine einzige Gleitzzone erfaßt wird, so müßte man offensichtlich einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 5 erhalten. Nach Überschreiten einer kritischen Scherspannung setzt ein elementarer Gleitprozeß plötzlich ein. Ebenso plötzlich kommt aber dieser Gleitprozeß wieder zum Stillstand.

Offensichtlich weichen diese Ergebnisse von der Auffassung vom Fließen beim plastischen Verformen erheblich ab. Auf hieraus zu ziehende Folgerungen wird in (17) eingegangen.

### 3.2. Ein neues Prüfverfahren

Bei heute üblichen Prüfverfahren wird auf den Probekörper eine Last aufgebracht und die in Lastrichtung auftretende Verformung in Abhängigkeit der Größe der Last, der Temperatur, der Zeit der Einwirkung verfolgt. In den so gewonnenen Verformungskurven sind häufig mehrere Bereiche zu unterscheiden, um deren Deutung die Theorie sich bemüht; erinnert sei etwa an die verschiedenen Stadien der Verfestigungskurven von Einkristallen, oder auch an die verschiedenen Bereiche von Kriechkurven.

Ein neues Prüfverfahren (DBP) ermöglicht eine wesentlich schärfere Differenzierung der Vorgänge (18). Abb. 6 zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer Prüfeinrichtung. Mit 1 ist das Probestück bezeichnet, das auf Zug, angedeutet durch das Gewicht 2, belastet wird. Zwischen dem unteren Spannkopf und der Belastungsvorrichtung ist ein torsionsweiches Zwischenglied 3 und/oder ein Wälzlager eingeschaltet, so daß sich der untere Spannkopf um die Längsachse des Probestücks frei drehen kann.

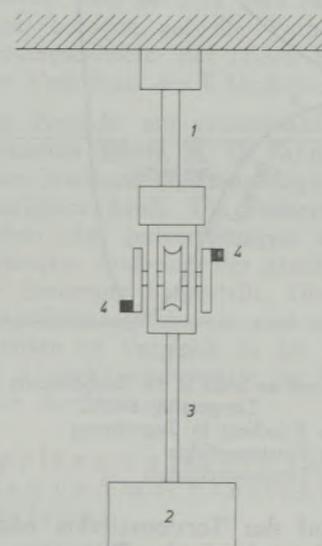


Abb. 6

Schematischer Aufbau einer Versuchseinrichtung zur Erfassung des Torsionseffekts

Ferner sind zwei Scheiben mit Unwuchten 4 vorgesehen, die in Drehung versetzt, leichte Wechsel-drehmomente erzeugen. Hierdurch wird eine schnelle Einstellung des jeweiligen Gleichgewichts gewonnen; zudem kann aus den Schwingungsausschlägen auf die Größe der elastischen Rückstellkraft des Probestücks geschlossen werden.

Wenn unter steigender Last bei konstanter Temperatur, oder unter konstanter Last und steigender Temperatur überelastische Gleitungen im Probestück einsetzen, die also zu einer Verlängerung in der Last-richtung führen, so tritt gleichzeitig eine Drehung des Probestücks um die eigene Achse auf. Dieser „Torsionseffekt“ und dessen Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren ermöglicht eine scharfe Unterscheidung verschiedener Gleiterscheinungen. Zunächst spricht der Torsionseffekt unabhängig von elastischen Dehnungen, Dehnungen infolge Temperaturänderungen, oder auch infolge Ausgleichs innerer Spannungen erst an, wenn die E-Grenze überschritten wird. Es werden also die Vorteile einer Nullmethode gewonnen. Außerdem kann sich die Richtung des Torsionseffekts mehrmals während eines Versuchs umkehren.

Die Ergebnisse eines Zeitstandversuchs seien als Beispiel in Abb. 7 wiedergegeben. Ein Probestab aus Stahl St 37 wurde auf 592 °C erhitzt und nach Erreichens eines Temperaturgleichgewichtes mit 4,7 kp/mm<sup>2</sup> auf Zug belastet. Den Verlauf der Kriecherscheinungen in Zugrichtung zeigt Kurve I mit den drei verschiedenen Stadien.

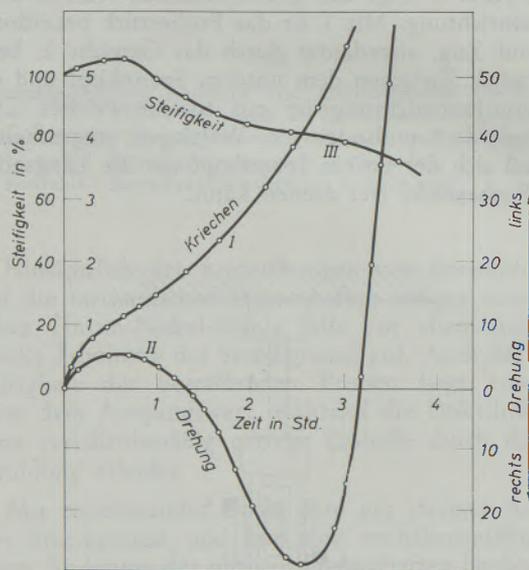


Abb. 7

Zeitstandversuch an Stahl St 37. Zugbelastung 4,7 kp/mm<sup>2</sup>;  
Temperatur 592 °C

- I) Verlauf des Kriechens in Zugrichtung
- II) Verlauf des Torsionseffekts
- III) Verlauf der Torsionssteifigkeit

Der Verlauf des Torsionseffekts nach Kurve II zeigt an, daß im Laufe der Zeit ganz verschiedene Gleitprozesse wirksam werden. Nach Aufbringen der Last dreht sich der Probestab nach links. Diese Linksdrehung erreicht bald einen Höchstwert, worauf der

Stab sich nach rückwärts dreht. Nunmehr setzt also ein anderer Gleitprozeß ein, der zu einer Rechtsdrehung führt. Diese Rechtsdrehung hält während des „stationären“ Kriechens an. Beim Einsetzen des dritten Stadiums dreht sich der Stab erneut nach links; diese Drehung nimmt sehr steil bis zum Bruch zu.

Während eines solchen Zeitstandversuchs treten gleichzeitig mannigfaltige Änderungen der Torsionssteifigkeit des Stabes auf, Kurve III. Zunächst setzt sofort nach Aufbringen der Last eine merkliche Erhöhung der Steifigkeit ein. Mit Beginn des stationären Kriechens nimmt die Steifigkeit wieder ab, unterschreitet bald den Anfangswert. Im weiteren Verlauf verlangsamt sich dieser Abfall, worauf nach Einsetzen des beschleunigten Kriechens ein steiler Abfall einsetzt.

Erwähnt sei ferner, daß man mit dem Prüfverfahren die mechanische E-Grenze scharf mit dem Einsatz dieser Drehungen festlegen kann. Darüber hinaus kann man aber auch eine „thermische E-Grenze“ bestimmen, bei der ein unter konstanter Vorlast stehender Probestab beim Aufheizen nach Überschreiten einer kritischen Temperatur sich plötzlich zu drehen beginnt.

Gerade für die Untersuchung und Weiterentwicklung hochhitzebeständiger Werkstoffe verspricht dieses neue Prüfverfahren wichtige Einblicke in die sich abspielenden Vorgänge.

#### 4. Theoretische Erörterungen

A. Kochendörfer (19) kennzeichnet den heutigen Stand der Werkstoffkunde und Werkstoffphysik so: „Die Werkstoffkunde, deren Untersuchungsgegenstand in Zusammensetzung und Behandlung vielfältige technische Werkstoffe sind, hat ihren heutigen hohen Stand mit Hilfe qualitativer, oft unzulänglicher, aber erfolgreicher Vorstellungen erreicht. Dagegen beschäftigt sich die heute noch junge Wissenschaft der Werkstoffphysik mit dem möglichst einfachen Werkstoff, nämlich dem Einkristall eines reinen Stoffes, denn sie ist bestrebt, auf Grund theoretischer Ansätze über das atomare Geschehen quantitative Ergebnisse zu gewinnen. Zwischen diesen Disziplinen bestehen demnach Unterschiede in der Denkweise, in den Untersuchungsverfahren und in der Art des Untersuchungsgegenstandes. Es werden sozusagen auf beiden Seiten verschiedene Sprachen gesprochen. Ein Versuch, die heutigen Ergebnisse der Werkstoffphysik für die Werkstoffkunde nutzbar zu machen, erfordert daher Vokabeln, die beiderseits brauchbar und verständlich sind.“

Noch schärfer formuliert W. O e l s e n (20) diesen unbefriedigenden Stand der Dinge wie folgt: „Was wir brauchen, sind neue eigenartige, ja sogar ‚verrückte‘ Ergebnisse, die Ansatzpunkte bieten, die herausfordern, sich mit ihnen auseinanderzusetzen, die die Dinge in Bewegung bringen. In diesem Bereich auf Gleichmaß und Sicherheit zu gehen, wäre nicht sinnvoll.“

Manche Vorstellungen und hieraus abgeleitete Begriffsbildungen wurden schon vor 100 Jahren zu Be-

ginn der Beschäftigung mit Festigkeitsfragen geprägt. Hierzu zählt vor allem der Begriff des Fließens zum Beschreiben überelastischer Vorgänge. Diese Grundvorstellung vom Fließen wurde unmittelbar von der Werkstoffphysik übernommen.

Diese unmittelbare Übernahme „unzulänglicher, aber erfolgreicher“ Vorstellungen und Begriffe zum Beschreiben der phänomenologischen Vorgänge in die Betrachtungen der Werkstoffphysik wird, wie auch in dieser Zeitschrift (21) erörtert, als wesentliche Ursache der Schwierigkeiten einer einheitlichen „Sprachregelung“ angesehen.

#### 4.1. Die Rolle von Eigenspannungen

Eine merkwürdige, zwiespältige Rolle spielt heute noch im Vokabularium der Werkstoffkunde und der Werkstoffphysik der Begriff der Eigenspannungen. Einerseits wird die Rolle dieser Eigenspannungen durch systematische Untersuchungen geklärt, andererseits aber wird bei der Auswertung routinemäßiger Untersuchungen die Auswirkung solcher Eigenspannungen nicht genügend berücksichtigt.

Über den heutigen Stand der Forschung unterrichtet das Buch von A. Peiter (22), genannt sei ferner K. Heindhofer (23).

Nach (22) führte die Forderung der technischen Wissenschaften und der verarbeitenden Industrie, das wahre Verhalten der Werkstoffe zu erkennen und vorauszusagen, in den letzten 50 Jahren dazu, neben den Beanspruchungen durch äußere Lasten auch die Verspannungen durch benachbarte Werkstoffteilchen mit in die Überlegungen einzubeziehen. Diese Last- und Eigenspannungen wirken immer zusammen und bestimmen gemeinsam die wahre örtliche Werkstoffbeanspruchung.

Heute unterscheidet man Eigenspannungen verschiedener Arten. Unter Eigenspannungen I. Art versteht man makroskopische, gegenseitige Werkstoffverspannungen, die über Millimeterbereiche hinweg als konstant angesehen werden können. Als Erweiterung hierzu werden die Verspannungen zwischen einzelnen Kristallen, in Kristallbereichen und zwischen den einzelnen Atomen einer elementaren Versetzung häufig als Eigenspannungen II. bis IV. Art bezeichnet.

Auf eine besondere Art von Eigenspannungen, die gerade auch für das Verhalten von Hochtemperaturwerkstoffen von größter Bedeutung sind, wurde von W. Späth (24) in dieser Zeitschrift bereits hingewiesen. Diese Eigenspannungen sind durch die abweichenden Ausdehnungsbeiwerte benachbarter Gefügebestandteile bedingt. Im Gegensatz zu anderen Eigenspannungen können sie durch Wärmebehandlungen, insbesondere durch rekristallisierendes Glühen nicht beseitigt werden. Diese „Struktureigenspannungen“ können jeweils nur für eine bestimmte Temperatur durch Rekristallisation aufgehoben werden. Bei anschließendem Abkühlen oder auch Erhitzen bilden sie sich immer wieder neu und wachsen mit zunehmender Temperaturdifferenz gegenüber der Rekristallisationstemperatur an.

In einer kürzlich erschienen Arbeit weist W. Epprecht (25) darauf, daß durch diese Art von Eigenspannungen bei zyklischen Temperaturänderungen zunehmende Verformungen mit steigender Zyklenzahl entstehen können, wodurch starke Texturen deutlich gerichtete Formänderungen bewirken.

An Hand von Modellbetrachtungen unter sehr vereinfachten Voraussetzungen wurde die Beeinflussung verschiedener thermischer und mechanischer Eigenschaften durch diese Struktureigenspannungen zu deuten versucht (26). In Ergänzung hierzu seien einige weitere Auswirkungen diskutiert.

#### 4.2. Messung des Ausdehnungsbeiwertes

Eine bedeutsame Rolle bei Hochtemperaturanwendungen spielt das Ausdehnungsverhalten der Werkstoffe. Zur Feststellung des Ausdehnungsbeiwertes eines festen Stoffes wird die gemessene Längenänderung des Versuchskörpers auf dessen Längeneinheit und auf eine Temperaturänderung von 1 °C bezogen.

Mit jeder Änderung der Temperatur ist aber zwangsläufig eine Änderung der gegenseitigen Verspannung der Gefügebestandteile verknüpft. Hierdurch werden zusätzliche Formänderungen ausgelöst. Der eigentlichen Wärmeausdehnung ist daher eine zweite Formänderung überlagert, die ihrerseits von den mit einer Temperaturänderung sich ändernden Eigenspannungen abhängig ist.

An Hand des in (24) beschriebenen Modells lassen sich die hierdurch ausgelösten Erscheinungen wenigstens dem grundsätzlichen Verlaufe nach überblicken. In diesem Fall besteht das Modell etwa aus dem Korn und einer dieses Korn umgebenden Bindephase; einige zugehörige Berechnungen sind in (26) durchgeführt.

Bei systematischer Änderung des Anteils von Korn und Bindephase verläuft die Kurve des „scheinbaren“ Ausdehnungsbeiwertes in Abhängigkeit der Konzentration entweder nach höheren oder tieferen Werten durchgebogen, bezogen auf die Verbindungsgerade der Ausdehnungsbeiwerte der reinen Komponenten, je nach dem Verhältnis der E-Modulwerte.

Praktische Versuche mit systematischer Änderung der Konzentration führte W. D. Kingerly (27) an den beiden Systemen Wolfram-Magnesia und Aluminium-Kieselsäure durch. Die Probestücke wurden durch Mischen der pulverförmigen Komponenten unter schrittweiser Änderung der Mischung, mit anschließender Sinterung hergestellt. Die hierbei gewonnenen Ausdehnungsbeiwerte sind entweder nach oben oder unten im Vergleich zu der Verbindungsgeraden der Ausdehnungsbeiwerte der beiden reinen Komponenten durchgebogen.

#### 4.3. Kopplung zwischen thermischen und mechanischen Eigenschaften

Aus diesen Modellbetrachtungen ergibt sich eine enge Kopplung zwischen thermischen und mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe. Als „Kopplungsfaktor“ wirken hierbei die gegenseitigen Verspannungen

gen der Gefügebestandteile infolge verschiedener Ausdehnungsbeiwerte. Diese gegenseitige Kopplung spielt eine beherrschende Rolle bei allen Betrachtungen des Verhaltens von Festkörpern unter verschiedenen Temperaturen.

Insbesondere gilt dies für spröde Stoffe, die sehr stark auf Änderungen der Eigenspannungen bei Temperaturänderungen reagieren. Zähle Stoffe können unter Umständen diese Art von Eigenspannungen abbauen. Dies gilt insbesondere in hohen Temperaturbereichen.

Nimmt man beispielsweise an, daß nach Erreichen einer kritischen Temperatur eine der beiden Komponenten plastisch nachgibt, während die andere sich noch elastisch verhält, so sind mehrere Fälle zu unterscheiden. Wird etwa angenommen, daß das Korn, im Modell durch den inneren Zylinder dargestellt, durch die Verspannung auf Druck beansprucht wird und daß die Bindephase, dargestellt durch den äußeren Mantel, nach Überschreiten einer kritischen Temperatur plastisch nachgibt, so fällt die Druckvorbelastung weg, so daß sich das Modell zusätzlich merklich dehnt. Erweicht jedoch das Korn zuerst, so zieht sich das Modell zusammen.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse, wenn das Korn infolge eines gegenüber der Bindung größeren Ausdehnungsbeiwertes unter Zugvorbelastung steht. Beim plastischen Nachgeben der Bindung zieht sich nunmehr das Modell zusammen; erweicht jedoch das Material der Bindung zuerst, so dehnt sich das Modell aus.

#### 4.4. Einfluß der Belastungsrichtung

Auf den verschiedenen Werkstoffgebieten werden unterschiedliche Prüfmethode bevorzugt. Die Einfachheit der Probenherstellung und auch eine schnelle und sichere Prüfung spielen eine wichtige Rolle.

Metalle werden vorwiegend im Zugversuch geprüft; auf anderen Gebieten ist die Durchführung von Druckversuchen üblich. Sehr spröde Stoffe werden bevorzugt im Biegeversuch untersucht.

Den Ergebnissen solcher Untersuchungen unter Beschränkung auf eine bestimmte Belastungsrichtung mißt man heute eine allgemeine Bedeutung zur Kennzeichnung des Widerstandsvermögens auch hinsichtlich anderer Belastungsrichtungen zu. Solche Versuchsreihen genügen jedoch nicht zu einer wirklichkeitsnahen Klärung, ja sie können zu Fehlbeurteilungen führen.

Dies sei an einem bekannten, im Schrifttum vielfach beschriebenen Beispiel aus dem Metallgebiet erörtert. An einem metallischen Probestück werde von einem ersten Prüfer im Zugversuch etwa die Streckgrenze bestimmt. Dieses vorverformte Probestück werde einem zweiten Prüfer, der aber von der Vorgeschichte nichts weiß, zur Untersuchung übergeben. Auch dieser zweite Prüfer sei gewohnt im Zugversuch zu prüfen. Erfahrungsgemäß wird bei einer solchen Prüfung eine höhere Streckgrenze infolge der im ersten Prüfablauf eingetretenen „Verfestigung“ ermittelt.

Würde aber der zweite Prüfer gewohnt sein, nicht im Zugversuch, sondern im Druckversuch zu prüfen, so würde er als Auswirkung des bekannten Bauschinger-Effekts eine wesentlich geringere Streckgrenze ermitteln; er würde also zu einem entgegengesetzten Urteil gelangen. Anstelle einer „Verfestigung“ würde er eine „Entfestigung“ beobachten.

Vergleichbare Erscheinungen, jedoch in weit stärkerem Ausmaße, sind auch bei Hochtemperaturwerkstoffen zu erwarten, wie später gezeigt wird.

#### 4.5. Einfluß der Zusammensetzung

Bereits in (28) wurden an Hand von Modellbetrachtungen einige Folgerungen für den Verlauf der Spannkraft und auch der spezifischen Beanspruchungen in den beiden Komponenten eines Stoffes in Abhängigkeit der Zusammensetzung abgeleitet. Die Verspannung zwischen den beiden Komponenten erreicht hiernach für eine bestimmte Konzentration einen Höchstwert, dessen Lage vom Verhältnis der E-Modulwerte beider Komponenten abhängt.

Die spezifische Beanspruchung dagegen fällt von einem Höchstwert ab und erreicht schließlich Null, wenn die betreffende Komponente allein vorhanden ist.

Je nach der Zusammensetzung wirkt somit die äußere Last mit ganz verschiedenen Eigenspannungen zusammen. Da die äußere Last auf den gleichbleibenden Querschnitt eines Probestücks bezogen wird, so muß für eine kritische Zusammensetzung eines Stoffes ein Extremwert der Festigkeit erwartet werden. Auch diese Folgerung wird vielfach durch praktische Erfahrungen bestätigt, wenn auch solche Untersuchungen meistens nur für eine einzige Belastungsrichtung durchgeführt werden. Von Interesse wären aber Parallelversuche mit umgekehrter Lastrichtung.

Einige Beispiele aus verschiedenen Werkstoffgebieten seien kurz erwähnt. Die Heißdruckfestigkeit von Schamottesteinen erreicht für einen Tonerdegehalt von rund 24 % ein sehr ausgeprägtes Maximum. Auch die Druckfestigkeit von gebrannten Dolomitzkörpern erreicht für einen bestimmten Teergehalt einen ausgeprägten Höchstwert, dessen Lage zudem von der Korngröße des Dolomits abhängig ist.

Wie in (2) festgestellt wird, erreicht die Biegefestigkeit von Hartmetallen für einen Kobaltgehalt von 20 % einen Höchstwert und sinkt wieder ab. Bei Druckversuchen dagegen fällt die Festigkeit mit steigendem Kobaltgehalt ab.

#### 4.6. Digital-analoge Umsetzung und Statistik

Wenn man die Reaktion eines Festkörpers auf irgend eine äußere Beeinflussung verfolgt, so faßt man die hierbei gewonnenen Kurven als unmittelbares Abbild innerer Vorgänge auf. Wird beispielsweise die Längenänderung eines Probekörpers in der Belastungsrichtung in Abhängigkeit der Größe der Last, der Temperatur, der Dauer der Einwirkung usw. gemessen, so glaubt man hierdurch ein unmittelbares Abbild innerer Fließ- und Kriecherscheinungen ge-

wonnen zu haben. Zudem setzt man einen stetigen und überall differenzierbaren Verlauf der so gewonnenen Kurven voraus. Modellmäßig versucht man den stetigen Verlauf dieser Kurven durch verschiedene Kombinationen von elastischen Feder- und Reibungsgliedern nachzuahmen.

Diese Grundvorstellung beherrscht auch die Lehre von den Versetzungen, in der die Fließkurven auf das Vorhandensein und die Beweglichkeit von Versetzungen zurückgeführt wird. Hierbei geht man, vergleiche P. H a a s e n (29), von der Beziehung:

$$\varepsilon = Nbv$$

für die Abgleitgeschwindigkeit  $\varepsilon$  aus; N bedeutet die Flächendichte der Versetzungen, b den Versetzungsschritt und v die Versetzungsgeschwindigkeit. Diese Formel legt nach (29) das Arbeitsschema der mikro-mechanischen Theorie nahe, woraus das gesamte Spektrum der Verformungserscheinungen abzuleiten sei. Der jeweilige Verlauf der „Verfestigungskurve“ eines Einkristalls wird durch den Verfestigungskoeffizienten angegeben, der die Fließspannungsänderung, bezogen auf eine infinitesimale Änderung der Abgleitung darstellt.

Ein Blick auf die Oberfläche eines plastisch verformten Probekörpers zeigt, daß diese Grundauffassung ergänzungsbedürftig ist. Würde das Fließen stetig und überall differenzierbar ablaufen, so müßte entsprechend auch die Querkontraktion stetig und differenzierbar ablaufen. Erfahrungsgemäß wird aber ein polierter Probekörper durch plastisches Verformen in der mannigfaltigsten Weise aufgeraut.

Für die spanende und spanlose Bearbeitung wurde nach DIN 4760 ein Ordnungsschema geschaffen, das unmittelbar auch auf vorliegendes Problem übertragbar ist. Nach diesem Schema werden die Gestaltabweichungen einer Istoberfläche von der geometrisch-idealen Oberfläche nach insgesamt sechs Ordnungen unterschieden, die sich auch auf der Oberfläche plastisch verformter Probestücke wiederfinden.

Die Gestaltabweichungen erster Ordnung (Formabweichungen) können mit groben Einschnürungen verglichen werden. Die Welligkeit als zweite Ordnung findet sich vielfach selbst bei plastisch verformten Einkristallen. Gestaltabweichungen dritter bis fünfter Ordnung sind regelmäßig oder unregelmäßig wiederkehrende Abweichungen, deren gegenseitige Abstände nur ein geringes Vielfaches ihrer Tiefe betragen. Diese „Rauheit“ in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}$  wird in der Oberflächentechnik durch die bekannten Profilschreiber erfaßt. Die sechste und letzte Ordnung entspricht den auf der Oberfläche eines Kristalls entstehenden Gleitspuren, die in der Kristallphysik vielfach beschrieben werden.

Bei der Untersuchung der Oberfläche eines plastisch verformten Probekörpers stehen die mannigfaltigsten Geräte mit schrittweise gesteigertem Auflösungsvermögen, — Schieblehre, Profilschreiber, Mikroskop, Elektronenmikroskop — zur Verfügung. Demgegenüber ist das Auflösungsvermögen üblicher Verformungsmessungen außerordentlich gering, schon des-

halb, weil die Elementarvorgänge in die Pufferwirkung der elastischen Federungen des Probestücks selbst und auch der ganzen Prüfeinrichtung eingebettet sind. Zudem ist es selbstverständlich aussichtslos diesen Feinheiten mit Pendelmanometern und Zeigergeräten mit ihrer hohen Trägheit nachgehen zu wollen.

Die genannten Oberflächenerscheinungen zeigen, daß die Zustände eines Werkstücks unter einer äußeren Belastung nicht stetig ineinander übergehen, sondern mannigfaltige Unstetigkeiten „verschiedener Ordnungen“ auftreten.

Nach einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung von H. P. S t ü w e und H. O. A s b e c k (30) sind beim Prüfen einer metallischen Probe im Zug- oder Verdrehversuch drei Fälle zu unterscheiden. Makroskopisch gesehen, kann hierbei eine Gleichmaßdehnung auftreten, es können sich aber auch instabile Bereiche (Einschnürungen) ausbilden. Schließlich kann sich eine örtliche Ausbreitung von Verformungs-zonen zeigen. Diese Instabilitäten sind in Gestaltabweichungen erster Ordnung einzureihen.

In diesem Zusammenhang ist auch der Portevin-Le Chatelier-Effekt zu nennen, kenntlich an dem Auftreten zahlreicher Unstetigkeiten in einer Verformungskurve. Bei der Formgebung von Blechen macht sich dieser Effekt störend bemerkbar, da die auftretenden Gleitstufen deutlich sichtbar werden, so beim nachfolgenden Polieren oder Vernickeln. Die Entstehung dieser Unstetigkeiten wird in (31) diskutiert.

Die beim plastischen Verformen kristalliner Stoffe entstehenden Stufen infolge elementarer Gleiterscheinungen stellen sinngemäß das letzte Glied als sechste Ordnung des genannten Schemas dar.

Grundsätzlich sind demnach die Unstetigkeiten verschiedener Ordnungen abzählbar. Eine solche Abzählbarkeit ist aber das Kennzeichen eines digitalen Vorganges. Verformungskurven stellen daher nicht unmittelbar ein Abbild innerer Vorgänge dar, vielmehr sind sie — in moderner Ausdrucksweise — als „digital-analoge Umsetzungen“ unter Aufsummierung inkrementaler Einzelbeiträge aufzufassen.

Zwangsläufig folgt hieraus die Einschaltung statistischer Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit des Ansprechens des Kollektivs von Elementarbereichen in Abhängigkeit irgend eines Einflusses als Merkmal, worüber auch in dieser Zeitschrift (32) berichtet wurde.

#### 4.7. Lokale Erhitzungen beim plastischen Verformen

Beim Auftreten örtlicher Verformungs-zonen konzentriert sich die aufgenommene Energie auf diese Instabilitätsbereiche, wodurch lokale Erhitzungen entstehen. Zu deren Nachweis wird das Probestück bei den in (30) beschriebenen Versuchen mit Schmieröl bestrichen, das örtlich längs der fortschreitenden Verformungsfront verdampft.

Nicht nur längs solchen makroskopischen Instabilitätsbereichen, sondern auch längs den einzelnen Gleit-zonen sind kurzfristige, sehr hohe Erhitzungen an-

zunehmen, worauf schon in (33) hingewiesen wurde. Anschließend wird nach dieser Ansicht die Gleitzzone sofort wieder „zusammengeschweißt“, ein Vorgang der mit der technischen Kaltpreßschweißung verglichen werden kann.

Ein weiterer Beweis für das Auftreten hoher Erhitzungen längs der Gleitzonen beim plastischen Verformen liefert das oben erwähnte Erhitzen lokaler Bereiche beim Herausschlagen von Atomen aus dem Gitter durch Bestrahlung. Auch beim plastischen Verformen werden Atome aus dem Gitter „herausgeschlagen“, wodurch zwangsläufig ebenfalls hohe örtliche Erhitzungen verknüpft sein müssen.

## 5. Praktische Nutzenwendungen

Einige praktische Nutzenwendungen seien nunmehr aus diesen Erörterungen gezogen. Vorangestellt sei eine allgemeine Beurteilung des heutigen Standes der Technik aus (1; Seite 329):

„Zahlreiche Zug-Druck-Biegeversuche (und auch Zeitstandversuche) wurden an Hartmetallen durchgeführt; die hierbei gewonnenen numerischen Werte sind jedoch von sehr beschränktem Nutzen. In Übereinstimmung mit vielen anderen Hochtemperaturwerkstoffen sind auch an Hartmetallen Auswertung und Vergleich der meisten mechanischen Eigenschaften wegen der extremen Sprödigkeit bei üblichen Temperaturen sehr schwierig. Viele Ergebnisse zeigen häufig nicht nur eine breite Streuung der gewonnenen Festigkeitswerte, diese können sogar in Abhängigkeit der Temperatur einen gegenläufigen Verlauf zeigen. Solche Versuche mögen zwar zur Untersuchung des Trends hinsichtlich des Einflusses der Zusammensetzung dienen, sie können jedoch weder zur Klärung des wahren Festigkeitsverhaltens der Hartmetalle, noch zum Vergleich der relativen Festigkeiten von verschiedenen Hartmetallen und auch nicht zum Vergleich der Ergebnisse verschiedener Forscher, oder gar als Grundlage zur Berechnung von Konstruktionsteilen herangezogen werden“.

Auf Grund der vorangehenden Erörterungen seien nunmehr diese mannigfaltigen Schwierigkeiten zu deuten versucht.

### 5.1. Festigkeit und Belastungsrichtung

Wie am Beispiel des Bauschinger-Effekts der Metalle gezeigt wurde, kann man je nach der zufälligen Wahl der Belastungsrichtung zu ganz verschiedenen Beurteilungen der Festigkeit gelangen. Ähnliche Erscheinungen in noch größerem Ausmaß sind auch an Hochtemperaturwerkstoffen der verschiedenen Art zu erwarten.

Dies möge eine überschlägige Rechnung an üblichen Hartmetallen zeigen. Reines Wolframkarbid besitzt einen E-Modul von  $72.000 \text{ kp/mm}^2$ , Kobalt dagegen von  $21.000 \text{ kp/mm}^2$ . Andererseits ist der Ausdehnungsbeiwert von Kobalt ungefähr dreimal so groß wie der von Wolframkarbid.

Nach dem Sintern und Abkühlen treten daher in der Kobaltbindung beträchtliche Zugspannungen auf, denen in der Matrix entsprechende Druckspannungen gegenüberstehen. Man kann ein Karbidkorn etwa als Scherben auffassen, das mit einer Glasur aus Kobalt überzogen ist. Entsprechend der Erfahrung der Glasurtechnik sind durch die entstehenden Verspannungen sogar örtliche Trennungen ohne Einwirkung einer äußeren Last möglich.

Zum Prüfen der Festigkeit seien zunächst Zugversuche durchgeführt. In diesem Fall wirkt die äußere Zuglast in gleicher Richtung wie die Zugvorspannung in der Kobaltbindung. Im Korn dagegen muß zunächst die Druckvorbelastung durch die äußere Zuglast ausgeglichen werden, ehe die äußere Zuglast überwiegt. Es ist daher zu erwarten, daß die Kobaltbindung schon unter verhältnismäßig kleinen äußeren Zuglasten versagt und damit das Probestück bricht.

Umgekehrt liegt der Fall bei äußerer Druckbelastung. Jetzt wird die auf Zug vorbeanspruchte Kobaltbindung zunächst entlastet. Dagegen muß das Korn, zusätzlich zur Druckvorbeanspruchung sofort die volle äußere Drucklast aufnehmen. Nunmehr wird also das Korn eher versagen.

Selbstverständlich können durch solche überschlägigen Modellbetrachtungen die verwickelten Vorgänge nicht in allen Einzeleinheiten nachgeahmt werden. Eine bedeutsame Folgerung dürfte aber hieraus klar hervorgehen:

Ein mechanischer Belastungsversuch mit vorgegebener Belastungsrichtung kann kein erschöpfendes Bild über das Festigkeitsverhalten eines mit Struktureigenspannungen behafteten Körpers liefern. Andere Belastungsversuche mit entgegengesetzter Belastungsrichtung können völlig abweichende Ergebnisse liefern. Der Trend der Festigkeit in Abhängigkeit von anderen Faktoren, die die jeweilige Größe der Eigenspannungen beeinflussen, also insbesondere die Temperatur, kann für verschiedene Belastungsrichtungen ganz verschieden verlaufen.

Hieraus ergibt sich die praktische Folgerung, daß zur systematischen Erhellung grundsätzlich Parallelversuche mit entgegengesetzter Belastungsrichtung durchgeführt werden müssen. Allerdings dürfte die Durchführung von Zug- und Druckversuchen, vor allem bei Raumtemperatur, in manchen Fällen recht schwierig sein.

### 5.2. Festigkeit und Temperatur

Eine große Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen ist dem Einfluß der Temperatur bei der Durchführung verschiedener Belastungsversuche zuzuschreiben. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Struktureigenspannungen ab, so daß trotz gleicher äußerer Last ein völlig anderer Spannungszustand im Inneren herrscht. Dies kann sich günstig oder ungünstig auswirken, je nach der äußeren Lastichtung.

Wird durch Steigerung der Temperatur die in Lastichtung wirkende Vorspannung der gefährdetsten Komponenten verringert, so kann diese eine höhere

äußere Last bis zum Versagen aufnehmen, wenigstens so lange die „wahre“ Festigkeit der reinen Komponenten bei Temperatursteigerung nicht stärker abnimmt. Die „scheinbare“ Festigkeit nimmt in diesem Fall demnach mit steigender Temperatur zu und erreicht schließlich einen Höchstwert. Dies gilt beispielsweise für die eingangs erwähnten Vorgänge an Hartmetallen, Graphit, feuerfesten Stoffen. Aber auch an Klebverbindungen wird eine solche Erhöhung der äußeren zulässigen Last mit steigender Temperatur beobachtet, bedingt durch den Abbau der Eigenspannungen in der Klebfuge.

Diese Erhöhung der äußeren zulässigen Last ist praktisch auswertbar, aber nur hinsichtlich der gleichen Lastrichtung unter Betriebsbedingungen. Auch sollte man besser nicht von einer hohen Warmfestigkeit, sondern umgekehrt von einer niedrigen Kaltfestigkeit sprechen, bedingt durch hohe Eigenspannungen. Mit steigender Temperatur wird dieser ungünstige Einfluß der Eigenspannungen allmählich abgebaut.

In anderen Fällen kann aber auch ein umgekehrter Effekt erwartet werden, so daß mit steigender Temperatur die äußere zulässige Last nicht zu-, sondern abnimmt. So kann bei Umkehr der äußeren Lastrichtung eine günstige Vorspannung der anfälligsten Komponenten mit steigender Temperatur abgebaut werden, wodurch schon bei niedriger äußerer Last Versagen erfolgt.

In diesem Zusammenhang sei ferner auf die Bedeutung der äquikohäsiven Temperatur hingewiesen, die als Schnittpunkt zweier Kurven für interkristallines und transkristallines Versagen definiert wird. Nach (1) „ist diese kritische Temperatur keine Grundeigenschaft, vielmehr hängt sie von Art und Geschwindigkeit der aufgetragenen Verformung ab. Immerhin gibt sie manchmal wertvolle Hinweise zur Erörterung der auftretenden Hochtemperaturverformungen. Auch bei kristallinen keramischen Stoffen und auch bei Glas-Kristall-Stoffen wurden solche kritischen Temperaturen beobachtet.“

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt zwanglos, daß die Lage dieser kritischen Temperatur von einer Vielzahl von Faktoren abhängen muß. Zunächst sind Unterschiede je nach Art des Belastungsversuches zu erwarten. Weitere Einflüsse sind von den Ausdehnungsbeiwerten der reinen Komponenten, deren E-Modulwerte, der Konzentration der Mischungen, der Korngröße zu erwarten.

### 5.3. Ausdehnungsbeiwert und Temperaturwechselbeständigkeit

Wie eingangs erwähnt, wird die Temperaturwechselbeständigkeit eines Stoffes umso höher eingeschätzt, je kleiner der Ausdehnungsbeiwert ist. Auch in dieser Hinsicht ist eine schärfere Differenzierung erforderlich.

Wenn man in der üblichen Weise den Ausdehnungsbeiwert bestimmt, so werden hierbei, wie gezeigt wurde, zwei Effekte erfaßt. Außer der eigentlichen thermischen Ausdehnung setzt mit steigender Tem-

peratur eine Formänderung infolge Ausgleichs innerer Spannungen ein. Hierdurch kann eine zusätzliche Verlängerung, in anderen Fällen eine Verkürzung der Probestücklänge entstehen, so daß also der „scheinbare“ Ausdehnungsbeiwert größer oder aber kleiner wird.

Ein kleiner Wert wird erhalten, wenn der Ausgleich der inneren Spannungen eine Verkürzung bewirkt. Treten bei schnellen Temperaturänderungen erhebliche Temperaturgradienten in den einzelnen Zonen eines Probestücks auf, so bleiben infolge des kleinen scheinbaren Ausdehnungsbeiwertes die hierdurch bedingten Makroverspannungen des ganzen Probekörpers verhältnismäßig klein. Die Makrotemperaturwechselbeständigkeit kann also durchaus befriedigen.

Dagegen ist bei häufig wiederholten Temperaturwechseln mit hohen Änderungen der Verspannungen der einzelnen Gefügebestandteile zu rechnen. Das Gefüge steht daher unter hohen Wechselkräften, wodurch eine Zerrüttung des ganzen Gefüges einsetzt. Die Mikrotemperaturwechselbeständigkeit ist daher unbefriedigend.

Infolge der hohen Struktureigenspannungen wird in solchen Fällen eine hohe Warmfestigkeit als Folge des Ausgleichs dieser Eigenspannungen beobachtet. In Übereinstimmung mit den eingangs erwähnten praktischen Beobachtungen kann daher trotz hoher Warmfestigkeit bald ein Versagen durch Zerrütten einsetzen. Eine hohe Warmfestigkeit ist in diesen Fällen ein Hinweis auf hohe Struktureigenspannungen und damit auf eine geringe Mikrotemperaturwechselbeständigkeit.

Wenn man heute von Temperaturwechselbeständigkeit spricht, so versteht man hierbei das Verhalten bei periodisch von Raumtemperatur ansteigenden und absinkenden Temperaturen. Wie schon in (24) erwähnt, muß aber auch bei periodischen Abkühlungen unterhalb der Raumtemperatur infolge der hierbei auftretenden mechanischen Wechselbeanspruchungen schließlich eine Schädigung des Gefüges auftreten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die unter Temperaturwechseln entstehenden Schädigungen vorteilhaft durch zerstörungsfreie Prüfmethode zu verfolgen sind. H. E. Schwiete (34) mißt zu diesem Zweck den Abfall der Eigenfrequenz eines zu Eigenschwingungen angeregten Probekörpers. Ferner seien die Untersuchungen von H. W. Hennicke und H. Sturhahn (35) genannt.

### 5.4. Ausdehnung unter konstanter Vorlast

Besonders aufschlußreich ist die Bestimmung der Verformung eines unter konstanter Vorlast stehenden Probestücks in Abhängigkeit der Temperatur. Mit steigender Temperatur treten hierbei drei verschiedene Verformungsarten auf, die sich gegenseitig überlagern.

Zunächst dehnt sich der Probekörper mit steigender Temperatur aus. Dazu tritt eine weitere Verformung infolge Ausgleichs der Struktureigenspannun-

gen. Je nach den besonderen Verhältnissen kann durch diesen inneren Ausgleich eine zusätzliche Dehnung, oder aber Verkürzung des Probekörpers entstehen. Mit steigender Temperatur treten die plastischen Verformungen infolge der statischen Vorlast hinzu. Je nach der Belastungsrichtung wird hierdurch eine Dehnung oder aber Kompression bewirkt. Insgesamt ist hieraus eine Fülle von Variationen des Ganges der Gesamtverformung zu erwarten.

Vor allem zeigt sich, daß derartige Versuche bei nur einer Belastungsrichtung keine maßgebende Beurteilung liefern können, ja sogar zu falschen Schlüssen führen. Dies gilt beispielsweise für den oben erwähnten, in der Feuerfestkunde vielfach durchgeführten Druckfeuerbeständigkeitsversuch. Bei Schamottesteinen wird durch den Ausgleich der inneren Verspannungen eine Verkürzung des unter Druck stehenden Probekörpers erzeugt, wodurch ein frühzeitiges Nachgeben vorgetäuscht wird. Wie Parallelversuche auf Zug mit aller wünschenswerten Deutlichkeit zeigen, kann die Länge eines Probekörpers, trotz thermischer Ausdehnung und trotz mechanischer Dehnung unter der Zugvorbelastung sogar mit steigender Temperatur die anfängliche Länge unterschreiten. Im übrigen wird auf (7) verwiesen, insbesondere auch auf die statistische Deutung des Kurvenverlaufes.

Leider stehen ähnliche Versuche an Hochtemperaturwerkstoffen nicht zur Verfügung. Zweifellos würden aber wichtige Einblicke in deren Verhalten durch systematische Versuchsreihen mit konstanter mechanischer Vorbelastung, unter Variation der Lastrichtung, gewonnen werden.

#### 5.5. Zähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

In (2) wird erwähnt, daß Raketendüsen- und Schaufelmateriale einen gewissen Grad von Zähigkeit bei Tief- und Raumtemperatur aufweisen müssen und daß manche Werkstoffe trotz ihrer guten Hochtemperaturfestigkeit im Hinblick auf ihre Kaltsprödigkeit bei Kaltstarts unverwendbar sind. Auch diese praktische Erfahrung läßt sich zwanglos in die bisherigen Überlegungen einordnen.

Wie in (24) dargelegt, ist die Versprödung in der Kälte auf die Wirkung von Gefügeeigenverspannungen zurückzuführen. Mit abnehmender Temperatur nehmen diese Mikrospannungen immer mehr zu. Die Elementarbereiche verlieren daher schließlich ihre Verformbarkeit unter äußeren Beanspruchungen. Je gleichmäßiger der Aufbau ist, desto übereinstimmender wird das Verhalten sein; meistens ist aber mit einer größeren oder kleineren Streuung zu rechnen. Der Abfall von der oberen zur unteren Grenzlage erfolgt daher nach einer statistischen Summenlinie, wobei dieser Abfall umso steiler ist, je gleichmäßiger der Vorgang in den einzelnen Elementarbereichen abläuft.

Wie mehrfach erwähnt, muß eine gute Hochtemperaturfestigkeit dem Ausgleich innerer Verspannungen in manchen Fällen zugeschrieben werden. Trotz, oder gerade wegen dieser guten Hochtemperatur-

festigkeit ist mit einer starken Versprödung solcher Werkstoffe in der Kälte zu rechnen, da die Eigenverspannungen in der Kälte sehr hoch ansteigen, so daß unter der Wirkung äußerer Beanspruchungen schließlich ein sprödes Zerspringen immer wahrscheinlicher wird.

Hier lassen sich auch die Beobachtungen über die Versprödung durch Bestrahlung einreihen. Durch die Bestrahlung treten zusätzliche Verspannungen innerhalb kleiner Elementarbereiche auf, wodurch das Verformungsvermögen zusätzlich eingeschränkt und die Übergangstemperatur entsprechend erhöht wird.

Das Versagen des Kollektivs anfälliger Elementarbereiche mit abfallender Temperatur als Merkmalwert einer statistischen Erhebung wird durch neueste Untersuchungen von V. K a r e l (36) bestätigt. Durch elektronenoptische Prüfung der Bruchflächen konnte festgestellt werden, daß unterhalb der Übergangstemperatur in den Elementarbereichen spröde, transkristalline Brucherscheinungen auftreten. Oberhalb der Übergangstemperatur dagegen verlaufen die Elementarbrüche zäh und ebenfalls transkristallin. Im ganzen Übergangsbereich werden, zufällig verteilt, zähe transkristalline und interkristalline Brüche beobachtet. Die makroskopisch meßbare Schlagarbeit nimmt daher gemäß einer statistischen Summenlinie ab, die umso steiler verläuft, je gleichmäßiger die Elementarbereiche sich verhalten.

Auch in diesem Fall wird demnach eine digital-analoge Umsetzung unter ständiger Aufsummierung inkrementaler Einzelbeiträge gewonnen.

#### 5.6. Kaltversprödung und Energiefreigabe

Ausgegangen sei von dem in Abb. 4 gezeigten Beispiel für den Abfall der Zähigkeit von einer oberen zur unteren Grenzlage. Diese Kurven stellen also die digital-analoge Umsetzung innerer Vorgänge dar. Mit abnehmender Temperatur versagen zunächst einige wenige, besonders anfällige Elementarbereiche durch spröden Bruch, wodurch deren Anteil an der Schlagarbeit wegfällt. Mit weiter abnehmender Temperatur versagen immer mehr Elementarbereiche durch spröden Bruch, so daß die Kurve steil abfällt. Schließlich werden auch die letzten Elementarbereiche erfaßt, so daß die Kurven in einen unteren Grenzwert einmünden. Insgesamt zeigt sich demnach der charakteristische Verlauf einer statistischen Summenlinie.

Vergleichend seien die Kurven nach Abb. 2 für die Freigabe der aufgespeicherten Energie gegenübergestellt. Auch diese Kurven stellen die digital-analoge Umsetzung der Elementarvorgänge dar. Mit steigender Temperatur geben zunächst nur wenige, besonders anfällige Bereiche ihre Energie ab. Entsprechend setzen die Kurven zunächst nur zögernd ein. Mit weiter steigender Temperatur wird aber bald der größte Teil des Kollektivs erfaßt, wodurch die Kurven steil ansteigen. Um auch die letzten Elementarbereiche zum Ansprechen zu bringen, muß die Temperatur immer weiter erhöht werden. Hat das ganze Kollektiv reagiert, dann münden die Kurven in einen oberen Grenzwert ein. Insgesamt zeigt sich demnach

auch für diesen Vorgang eine inkrementale Aufsummierung mit dem charakteristischen Verlauf einer statistischen Summenlinie. Die in Abb. 1 dargestellten Kurven stellen die Häufigkeitsverteilungskurven der Energiefreigabe dar mit ihrem charakteristischen glockenförmigen Verlauf.

Der Abfall der Zähigkeit mit fallender Temperatur und die Zunahme der freigesetzten Energie mit zunehmender Temperatur können demnach als Auswirkungen eines und desselben Phänomens gedeutet werden, bedingt durch Struktureigenspannungen.

Damit eröffnen sich zusätzliche meßtechnische Möglichkeiten zur Beurteilung verschiedener Eigenschaften von Hochtemperaturwerkstoffen. Durch kalorimetrische Messungen der Energiefreigabe wird ein Einblick über Art und Größe der in einem Werkstoff wirksamen Eigenspannungen gewonnen. Hierdurch

ist zunächst ein Rückschluß auf das Verhalten in der Kälte möglich. Je größer die Energiefreigabe ist und bei desto niedrigerer Erwärmungen diese einsetzt, mit einer desto größeren Sprödbuchanfälligkeit in der Kälte muß gerechnet werden. Zwar bedürfen solche kalorimetrische Messungen besonderer Sorgfalt, immerhin versprechen sie im Vergleich zu den Schlagzähigkeitsversuchen eine Einsparung an Versuchsaufwand.

Aber auch weitere Rückschlüsse sind möglich. Insbesondere läßt sich die Mikrotemperaturwechselbeständigkeit beurteilen, deren Größe ebenfalls durch die Größe der Struktureigenschaften bedingt ist.

Die systematische Durchführung kalorimetrischer Untersuchungen läßt demnach eine Klärung technisch bedeutsamer Eigenschaften von Hochtemperaturwerkstoffen auf verhältnismäßig einfache Weise erhoffen.

### Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse der Erörterungen zur Deutung des Verhaltens von Hochtemperaturwerkstoffen (Oxide, Graphit, Carbide, ff-Steine, Cermets, Hartmetalle, warmfeste Stähle usw.) seien wie folgt zusammengefaßt:

- a) Das mechanisch-thermische Verhalten von Hochtemperaturwerkstoffen wird entscheidend durch Gefügeeigenspannungen, bedingt durch verschiedene Ausdehnungswerte der Komponenten, beherrscht. Mechanische und thermische Eigenschaften werden durch diese Gefügeeigenspannungen eng miteinander gekoppelt.
- b) Übliche Festigkeitswerte können zu falschen Schlüssen führen. Eine erschöpfende Aussage ist nur durch Parallelversuche mit entgegengesetzter Belastungsrichtung zu gewinnen.
- c) Bei Verformungsmessungen eines mechanisch vorbelasteten Körpers treten mit steigender Temperatur drei verschiedene Anteile auf, die sich in verschiedener Weise überlagern können.

- d) Steigende Festigkeit mit steigender Temperatur und kleine Ausdehnungswerte sind meistens Anzeichen einer geringen Temperaturwechselbeständigkeit und einer Sprödbuchanfälligkeit in der Kälte.
- e) Kalorimetrische Messungen der mit steigender Temperatur freigesetzten Energie liefern wichtige Hinweise zur Beurteilung des mechanisch-thermischen Verhaltens.
- f) Phänomenologisch erfaßte Fließ- und Kriechkurven, Kurven der freigesetzten Energie, der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur und andere Kurven liefern kein unmittelbares Abbild der inneren Vorgänge; sie stellen vielmehr digital-analoge Umsetzungen unter Aufsummierung inkrementaler Elementarbeiträge dar. Diese Kurven sind als Summenlinien der Wahrscheinlichkeit des Ansprechens des Kollektivs von Elementarbereichen auf die Beeinflussung als Merkmalwert zu deuten.

### Summary

The most important results of the study concerning the behaviour of high temperature resistant material can be summarized as follows:

- a) The mechanical and thermal behaviour of high temperature resistant material is seriously influenced by stresses in the material structure which are a function of the different expansion characteristic of the single components. Mechanical and thermal properties are closely connected by these stresses in the texture.
- b) Conventional strength values may lead to wrong conclusions. Full information can only be obtained by parallel tests, applying reverse loads.
- c) Measurements of the deformation of pre-stressed samples show at increasing temperature

3 different components which are overlapping in different ways.

- d) Increased strength at increasing temperatures and low expansion indicate poor resistance to thermal shock and cold brittleness.
- e) Calorimetric measurements at increasing temperature are giving important indications for the evaluation of the mechanical-thermal behaviour.
- f) Diagrams showing the creep characteristics, the released energy, the impact toughness in dependence of temperature do not give a real picture of the mechanism. They represent digital analogical transformations, integrating incremental elementary parts.

## Résumé

Les résultats les plus importants de l'examen du comportement des matériaux pour hautes températures peuvent être résumés comme suit:

- a) Le comportement thermo-mécanique des matériaux pour hautes températures est dominé par les contraintes intrinsèques de structure résultant des différences de dilatation de constituants. Les caractéristiques mécaniques et thermiques sont étroitement liées entre elles par ces contraintes intrinsèques de structure.
- b) Les valeurs de résistance mécanique obtenues par les méthodes usuelles peuvent conduire à des conclusions erronées. On ne peut obtenir des données définitives qu'au moyen d'essais parallèles effectués avec des charges alternées.
- c) Au cours des mesures de déformation d'un corps soumis à une précontrainte mécanique, on observe, avec l'élévation de température, trois domaines différents qui peuvent se superposer de diverses manières.
- d) L'augmentation de résistance à température croissante et une faible dilatation sont généralement les signes d'une faible résistance aux chocs thermiques et d'une sensibilité à la fragilité à froid.
- e) Des mesures calorimétriques de l'énergie libérée avec l'élévation de température, donnent des indications importantes pour l'évaluation du comportement thermomécanique.
- f) Les courbes phénoménologiques de fluage, d'énergie libre, de résilience en fonction de la température et d'autres courbes ne donnent pas une image directe des processus intérieurs; elles représentent plutôt des transpositions digitales-analogiques avec addition des incréments élémentaires. Ces courbes doivent être considérées comme lignes des sommes de la probabilité de réponse de la collectivité de domaines élémentaires à une influence en tant que valeur caractéristique.

## Literaturverzeichnis

1. Campbell, I. E. u. E. M. Sherwood, High-Temperature Materials and Technology. John Wiley & Sons. New-York/London/Sydney 1967.
2. Kieffer, R. u. F. Benesovsky, Hartmetalle. Springer-Verlag Wien/New-York 1965.
3. Harders, F. u. S. Kienow, Feuerfestkunde. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959.
4. Konopicky, K., Feuerfeste Baustoffe. Düsseldorf 1957.
5. Malmstrom, C., R. Keen u. L. Green, J. Appl. Phys. 22 (1951), S. 593.
6. Söhngen, R., Festigkeitsuntersuchungen von Graphit als Grundlage für die Berechnung von Druckapparaten. Chemie-Ingenieur-Technik. (1952), S. 485/92.
7. Späth, W., Zum mechanisch-thermischen Verhalten feuerfester Stoffe. Ber. D. Keram. Ges. 38 (1961), S. 351/56 und S. 451/57.
8. Lintner, K. u. E. Schmid, Werkstoffe des Reaktorbaues. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962.
9. Gebhardt, E. u. H. D. Seghezzi, Reaktorwerkstoffe. Teil I. Metallische Werkstoffe. B. G. Teubner Stuttgart 1964.
10. Epprecht, W., Werkstoffkunde der Kerntechnik. Birkhäuser-Verlag Basel.
11. Averbach, B. L., M. B. Bever, M. F. Comerford u. J. S. Leach, X-Ray and calorimetric investigations of cold-working and annealing of a gold-silver alloy. Acta Metallurg. 4 (1955), S. 477/84.
12. Wenzl, H., Die gespeicherte Energie in plastisch verformtem Kupfer. Z. Ang. Phys. 15 (1963). Siehe auch, VDI-Z. 105 (1963), S. 567/68.
13. Späth, W., Physik der mechanischen Werkstoffprüfung. Springer-Verlag Berlin 1938.
14. Stubbendorff, A. v., Beobachtung der Lüdersschen Linien mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen. Meßtechn. Briefe d. Hottinger-Baldwin Meßtechnik (1967), S. 12/15.
15. Krisch, A. u. R. Lakshmanan, Das Spannung-Dehnung-Schaubild an der Streckgrenze von weichem Stahl. Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967), S. 443/46.
16. Burbach, J., Eine Zerreißmaschine mit besonders großer Federkonstante. Techn. Mitt. Krupp 24 (1966), S. 1/10.
17. Späth, W., Der statische Belastungsversuch in der Umformtechnik. Bänder Bleche Rohre 9 (1968), S. 201/11.
18. Späth, W., Ein Beitrag zum mechanisch-thermischen Werkstoffverhalten. Mater. Prüfung 6 (1964), S. 272/78.
19. Kochendörfer, A., Physikalische Grundlagen der Formänderungsfestigkeit der Metalle. Verlag Stahleisen Düsseldorf.
20. Oelsen, W., Zur Frage einer rationellen metallurgischen Forschung. Stahl u. Eisen 83 (1963), S. 1287/94.
21. Späth, W., Elementarprozesse in belasteten Werkstoffen und deren phänomenologischen Auswirkungen. Radex-Rundschau (1965), S. 710/21.
22. Peiter, A., Eigenspannungen I. Art. Michael Tritsch Verlag Düsseldorf 1966.
23. Heindlhofer, K., Evaluation of residual Stress. McGraw-Hill Book Co. New-York/Toronto/London 1948.
24. Späth, W., Zur Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Stoffe. Radex-Rundschau (1962), S. 673/87.
25. Epprecht, W., Das Verhalten von mehrkomponentigen Legierungen bei thermischer Wechselbeanspruchung. Z. Metallkde. 59 (1968), S. 1/12.
26. Späth, W., Mechanische Verformung und thermische Ausdehnung. Metall 16 (1962), S. 115/22.
27. Kingerly, W. D., Note on thermal expansion and microstress in two-phase compositions. J. Amer. Ceramic Soc. 40 (1957), S. 351/52.
28. Späth, W., Zur Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Stoffe. Radex-Rundschau (1961), S. 673/88.
29. Haasen, P., Grundlagen der Plastizität von Metallen. Beitrag in „Metallphysik“. Verlag Stahleisen Düsseldorf 1967.
30. Stüwe, H. P. u. H. O. Asbeck, Instabilitäten im Zug- und Verdrehversuch. Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 125/30.
31. Späth, W., Die Rolle des Portevin-Le Chatelier-Effekts in der Umformtechnik. Bänder Bleche Rohre 10 (1969), S. 23-24.
32. Späth, W., Statistik innerer Vorgänge in festen Stoffen. Radex-Rundschau (1963), S. 462/71.
33. Späth, W., Fließen und Kriechen der Metalle. Metall-Verlag Berlin 1955.
34. Schwiete, H. E., Die Beurteilung der Temperaturwechselbeständigkeit mit Hilfe der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung. Ber. D. Keram. Ges. 43 (1966), S. 452/56.
35. Hennicke, H. W. u. H. Sturhahn, Messung und Berechnung der Temperaturwechselbeständigkeit von Spaltplatten. Ber. D. Keram. Ges. 45 (1968), S. 167/73.
36. Karel, V., Quantitative Analyse der Heterogenität des Bruchvorganges von kohlenstoffarmem Stahl bei Kerbschlagbiegeversuchen. Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 147/51.

DK 620.187 (086.3) : 537.533.35 : 535.826 : 539.23  
DEC D 549

## Metallschrägbeschtattung für mittlere und hohe Auflösung in der Elektronenmikroskopie

Von K. H a y e k, Innsbruck

*(Kontrast und Auflösungsvermögen von Beschattungsfilmen; Wahl des Beschattungsmaterials für mittlere und hohe Auflösung; Verdampfungsmethoden; Dicke der Beschattungsfilme; Auswertung der Aufnahmen; hochauflösende Beschattung: Struktur dünner Metallfilme; Keimbildungs- und Dekorationseffekte; Mischschichten; Beschattung mit hochschmelzenden Metallen; Präparatbelastung.)*

*(Image contrast and resolution of shadow cast specimens; choice of shadowing material; vacuum evaporation techniques; thickness of films; interpretation of micrographs; high resolution shadow casting: structure of thin metal films, effects of nucleation and decoration; cermet films; shadow casting using refractory metals; specimen damage.)*

*(Contraste et pouvoir de résolution des films d'ombrage; choix du matériau d'ombrage pour une résolution moyenne et élevée; méthodes de vaporisation; épaisseur des films d'ombrage; interprétation des photographies; ombrage à haute résolution: structure de films métalliques minces; effets de germination et de décoration; couches mixtes; ombrage avec des métaux à point de fusion élevé; endommagement de l'échantillon.)*

### 1. Einleitung

Die Methode der Schrägbeschtattung wird seit langem zur besseren Sichtbarmachung von Präparaten im Elektronenmikroskop angewendet. Durch sie sollen drei wesentliche, nicht scharf zu trennende Ziele erreicht werden: eine Steigerung des elektronenmikroskopischen Bildkontrastes, die Erzeugung eines räumlichen Eindrucks vom Präparat und die Bestimmung von Höhe und Gestalt der abgebildeten Objekteinzelheiten.

Das Objekt wird im Hochvakuum mit einem Material bedampft, welches ein hohes Streuvermögen für Elektronen besitzt. Die Präparatoberfläche schließt dabei mit dem vom Verdampfer her auftreffenden Atom- oder Molekülstrahl einen spitzen Winkel, den Beschattungswinkel, ein. Auf jene Teile der Oberfläche, die durch Rauigkeit, anhaftende Partikel usw. abgeschirmt sind, kann kein Beschattungsmaterial hingelangen. Dort bleibt das Präparat daher weiterhin für Elektronen gut durchstrahlbar. Flächen, auf die der Atomstrahl senkrecht auftrifft, werden dagegen am stärksten bedampft. Es entsteht somit eine Beschattungsschicht, deren Dicke in Abhängigkeit vom Objekt variiert. Das Auge vermag aus dem elektronenmikroskopischen Bild dieser Schicht, vor allem durch die Schattenbildung, einen räumlichen Eindruck vom Präparat zu gewinnen.

Der Effekt der Kontraststeigerung durch Metallaufdampfschichten war bereits seit der Entwicklung der Aufdampfdrucke bzw. Druckmatritzen aus bestimmten Metallen bekannt (vgl. z. B. M a h l (1), K ö n i g (2)). Ursprünglich wurde das Präparat senkrecht bedampft und im Elektronenmikroskop zur Kontrastverbesserung gekippt. Erst später wurde das Präparat senkrecht durchstrahlt, dafür der Beschattungsfilm schräg aufgebracht.

Das „Bestäuben“ mit Silber im Hochvakuum zur Bestimmung von Objekthöhen wurde erstmals von M ü l l e r (3) 1942 beschrieben. Die Methode der

Metallschrägbeschtattung fand in den folgenden Jahren rasche Verbreitung, besonders seit die von B r a d l e y (4) beschriebene Technik es gestattete, Kohleabdruckfilme durch Aufdampfen im Hochvakuum herzustellen. Der geringe Kontrast solcher Abdrücke kann durch Nachbeschtattung oder durch Vorbeschtattung des Präparates verstärkt werden.

Im folgenden sollen hauptsächlich Metalle und Metallegierungen als Beschattungsmaterialien behandelt werden. Selbstverständlich eignen sich auch andere Stoffe, vor allem Metallverbindungen, wie Oxide, dazu, sofern sie ausreichenden Kontrast ergeben.

### 2. Kontrast und Auflösungsvermögen von Beschattungsfilmen

Den elektronenmikroskopischen Bildkontrast  $K$  kann man definieren als

$$K = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

( $I_0$  = Strahlstromdichte in der Bildebene ohne Objekt)  
( $I$  = Strahlstromdichte in der Bildebene mit Objekt)

Wenn Elektronen mit einer Energie über 10 KeV, wie sie in der Elektronenmikroskopie verwendet werden, dünne Metallschichten durchsetzen, so sind die Energieverluste durch Absorption vernachlässigbar klein. Der Kontrast, also die Variation der Bildintensität, wird fast ausschließlich durch Streuung („Streuabsorption“) der Elektronen hervorgerufen. Nur diejenigen Elektronen tragen zur Bildentstehung bei, für die der Streuwinkel kleiner ist als die Objektivapertur des Gerätes. Der Bildkontrast wird also durch die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen bestimmt. Nach den Theorien zur Kontrastentstehung (vgl. (5), (6)) ist der Kontrast für amorphe Schichten in erster Näherung der Massendicke, d. h. dem Produkt aus der Dichte  $\sigma$  und der Schichtdicke  $d$  proportional:

$$K = c \sigma d$$

Diese Beziehung gilt für relativ geringe Schichtdicken und Strahlspannungen bis ca. 100 kV. Die Konstante  $c$  ist dann eine Gerätekonstante und drückt im wesentlichen die Abhängigkeit von der Strahlspannung und der Apertur aus. Sie wird aber bei höherer Strahlspannung eine Funktion der Kernladungszahl des Beschattungsmaterials. Bei dickeren Schichten wird der Kontrast auch durch Mehrfachstreuung der Elektronen beeinflusst.

Die gesamte Streuintensität setzt sich aus einem elastischen und einem unelastischen Beitrag zusammen. Geht man von amorphen zu kristallinen, sehr feinkörnigen Schichten über, so hat man im Durchschnitt mit einer Verringerung des elastischen Beitrages durch Interferenz zu rechnen. Beugungserscheinungen an polykristallinen, feinkörnigen Schichten, von denen im folgenden hauptsächlich die Rede sein wird, können mit der kinematischen Theorie hinreichend gut beschrieben werden. Danach ergeben sich für den elastischen Beitrag nur um 10 bis 20 % niedrigere Werte als an amorphen Schichten. Das heißt, man kann ohne große Fehler die Kontrasttheorie für amorphe Schichten auch für unsere Betrachtungen heranziehen (vgl. 5). Für Schichten, die aus größeren Kristalliten bestehen, besonders für orientiert aufgewachsene einkristalline Schichten, gilt dies allerdings nicht. Hier muß die dynamische Beugungstheorie herangezogen werden, die die Mehrfachstreuung berücksichtigt.

Das Auflösungsvermögen einer Beschattungsschicht kann man auf verschiedene Weise definieren. Hier soll es folgendermaßen formuliert werden:

1. Welche Stufenhöhen (Objekteinzelheiten) können noch wiedergegeben werden? (Stufenaufklärungsvermögen).

2. Welchen Mindestabstand müssen zwei Stufen haben, damit sie noch getrennt wahrgenommen werden können? (Laterales Auflösungsvermögen).

Wie leicht einzusehen ist, hängt das Auflösungsvermögen hauptsächlich von der Eigenstruktur und der Dicke der Beschattungsschicht ab. Es wird umso besser sein, je dünner die Schicht ist. Eine untere Grenze für die Schichtdicke ist jedoch durch den mindest erforderlichen Bildkontrast gegeben. Unter der Eigenstruktur versteht man hier im allgemeinen den Aufbau der Schicht aus Inseln oder Kristallen verschiedener Größe und Orientierung. Eine Beschattungsschicht ist umso besser, je geringer diese Eigenstruktur ist. Stoffe, die zur Bildung von amorphen, strukturlosen Schichten neigen, wie Kohle, Germanium, Antimon und einige Oxide, haben i. a. den Nachteil geringer Dichte, so daß man für hinreichenden Kontrast wiederum eine größere Schichtdicke aufdampfen muß. Ein guter Beschattungsfilm soll also geringe Eigenstruktur und hohe Dichte vereinen.

Die Auflösung kann bereits durch das vorgegebene Objekt begrenzt sein. Man unterscheidet folgende Verfahren:

a) Kontrastbeschattung fertiggestellter Präparate (z. B. auf Trägerfolien aufgebracht Partikel):

Die erzielbare Auflösung hängt von der Natur des Präparates ab (allfällige artefaktive Veränderungen, Dicke usw.), und nach ihr richtet man sich bei der Wahl des Beschattungsmaterials.

b) Nachträgliche Beschattung von Oberflächenabdrücken:

Die Auflösung ist durch das Abdruckverfahren vorgegeben (7). Filmabdrücke oder Matrizen aus organischen Polymeren (molecular replicas) liefern grundsätzlich schlechtere Auflösung als Aufdampf-abdrücke, die durch Kondensation von Einzelmolekülen am Präparat entstehen (atomic replicas). Zu den letzteren zählen die Metallmatrizen und die vielverwendeten SiO- und Kohleabdrücke. Auch hier richtet man sich bei der Wahl des Beschattungsmaterials nach der Qualität des Abdruckes.

c) Vorbeschattete Aufdampf-abdrücke:

Bei solchen Abdrücken ist die Beschattungsschicht der Träger der gesamten Information. Objekteinzelheiten werden nur durch sie wiedergegeben. Wiedergabetreue und Auflösungsvermögen sind daher nur von der Struktur des Beschattungsfilmes abhängig.

Im folgenden sollen Beschattungsverfahren für hohe und mittlere Auflösung besprochen werden. Für mittlere Auflösung spielt das Korn der Beschattungs-

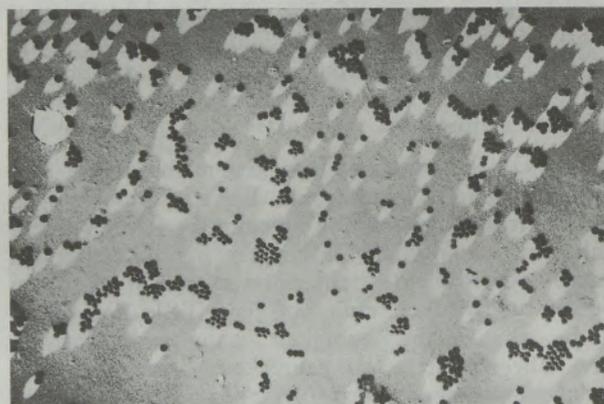


Abb. 1 a

Latexkugeln auf Glas, Kohleabdruck, Pt/C beschattet, Beschattungswinkel  $18^\circ$ , Vergrößerung 20.000 : 1



Abb. 1 b

Kochsalzspaltfläche, Kohleabdruck, Ta-W beschattet, Beschattungswinkel  $18^\circ$ , Vergrößerung 20.000 : 1

schicht noch keine Rolle. Es wird angenommen, daß die Schicht in erster Näherung homogen ist und ein geometrisches Abbild der Oberfläche liefert. Als Beispiel für die rein geometrische Abbildung zeigt Abb. 1 a Latex-Teilchen auf Glas, mit Platin/Kohle unter einem Winkel von  $18^\circ$  beschattet, Abb. 1 b den Kohleabdruck einer mit Tantal beschatteten Kochsalzoberfläche bei mittlerer Vergrößerung. In beiden Fällen lassen sich Gestalt und Höhe des Objektes (Latex-Kugeln, größere Stufen) gut rekonstruieren.

Bei hoher Auflösung muß man dagegen berücksichtigen, daß die Schicht aus einzelnen Aggregaten besteht. Man kann daher nur mehr von einer mittleren Schichtdicke sprechen. Keimbildungs- und Dekorationseffekte usw. bewirken, daß kein rein geometrisches Abbild der Oberfläche entsteht.

### 3. Methoden zur Vakuumbedampfung

Bei Drucken zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  Torr ist die mittlere Weglänge verdampfter Teilchen bereits so groß, daß sie, ohne Zusammenstöße mit dem Restgas zu erleiden, auf dem Träger auftreffen. Da jedoch beim Verdampfen meist ein Druckanstieg in der Apparatur erfolgt, der von kleineren Pumpsystemen nicht sofort abgebaut wird, werden Beschattungen von elektronenmikroskopischen Präparaten im allgemeinen bei Drucken im  $10^{-5}$ -Torr-Bereich durchgeführt. Will man besonders reine, gegen Restgas empfindliche Schichten herstellen, so benötigt man Drucke unter  $10^{-5}$  Torr. Für Abdrücke von atomar reinen Oberflächen muß man sich der Ultrahochvakuumtechnik bedienen, auf die in diesem Rahmen nicht näher eingegangen werden kann.

Zur Erzielung meßbarer Verdampfungsraten muß das Verdampfungsgut auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der sein Dampfdruck etwa  $10^{-2}$  Torr beträgt. Zur Verdampfung eignen sich besonders Stoffe, die diesen Dampfdruck bereits unterhalb des Schmelzpunktes erreichen.

In der folgenden Tabelle sind einige in Frage kommende Metalle mit Schmelzpunkt und Sublimationspunkt bei  $10^{-2}$  Torr aufgeführt (8).

Außer den reinen Metallen verwendet man häufig Legierungen wie Pt/Pd, Pt/Ir, Au/Pd, Ni/Cr, deren Verdampfungstemperatur von der Zusammensetzung abhängt.

#### 3.1. Widerstandsheizung

Die Widerstandsheizung ist nach wie vor die einfachste und meist angewendete Methode. Die Verdampfung erfolgt am Schiffchen, von Wendeln, Körbchen oder Spiralen und dergleichen aus Wolfram, Molybdän oder Tantal, die durch Stromdurchgang aufgeheizt werden. Im allgemeinen arbeitet man bei niedrigen Spannungen (8 bis 20 Volt) und Stromstärken von einigen Ampere, je nach der Dimension der Anordnung.

Zur Erzielung scharfer Schatten ist die geometrische Anordnung von Bedampfungsquelle und Präpa-

rat von großer Bedeutung. Die Quelle soll möglichst punktförmig sein. Dies kann man durch geeignete Form des Heizdrahtes (z. B. Haarnadel) oder durch Anbringen einer Lochblende hinter der Quelle, die zugleich auch die Präparatbelastung durch Strahlungswärme herabsetzt, erreichen. Auch durch größeren Präparatabstand (mindestens 10 cm) werden schärfere Schatten erzielt, allerdings auf Kosten längerer Aufdampfzeiten und erhöhten Materialverbrauchs. Dem letzteren kann man manchmal dadurch begegnen, daß man, z. B. bei Schiffchen, die Verdampfung bevorzugt in Richtung auf das Präparat lenkt.

Tabelle 1

Metall	Schmelzpunkt (1 at) °C	Sublimationspunkt ( $10^{-2}$ Torr) °C
Cr	1900	1364
Cu	1083	1273
Au	1063	1465
Pd	1555	1566
Pt	1774	2090
Mo	2622	2533
Ir	2454	2556
Ta	2996	3080
W	3382	3209
C	3700	2681

Werden Heizdraht oder Schiffchen durch das schmelzende Verdampfungsgut gut benetzt, so verteilt sich dieses über eine größere Oberfläche, und die Verdampfung erfolgt nicht mehr punktförmig. Außerdem kann es zur Legierungsbildung kommen, so daß der Heizdraht vorzeitig durchschmilzt, z. B. bei Platin und Wolfram. Man hilft sich in solchen Fällen durch indirekte Heizung oder dadurch, daß man mehr Material aufgibt und jeweils bis zum Durchschmelzen verdampft.

Für Verdampfungstemperaturen über etwa 2000 °C ist die Methode der Widerstandsheizung wegen zu hoher Wärmeentwicklung, verbunden mit Präparatverschmutzung und Druckanstieg in der Apparatur und wegen der hohen thermischen Belastung des Präparates durch lange Aufdampfzeiten nicht mehr anwendbar.

#### 3.2. Verdampfung durch Bogenentladung im Hochvakuum

Zur Verbesserung der Verdampfung hochschmelzender Metalle durch Widerstandsheizung sind mehrere Methoden beschrieben worden. Ein kleinstmöglicher Querschnitt am Verdampfungspunkt wird durch Aneinanderpressen zweier Elektrodenstäbe (9) oder durch Anfeilen des Drahtes erzeugt. Eine weitere Methode zur Verdampfung dieser Metalle besteht in der Erzeugung einer Bogenentladung zwischen zwei Elektroden aus dem entsprechenden Metall bei Span-

nungen von 10 bis 50 Volt, welche durch periodisches Trennen und Kontaktieren der Elektroden aufrecht erhalten wird (10). Damit lassen sich für Tantal, Wolfram und Molybdän hohe Aufdampfraten erzielen. Ein Nachteil dieser Methode besteht im Verspritzen von größeren Aggregaten bei der Verdampfung.

### 3.3. Verdampfung durch Elektronenstoßheizung

Die bei der Widerstandsheizung auftretenden Schwierigkeiten (Legierungsbildung, lange Aufdampfzeiten, Wärmeentwicklung u. a.) können in den meisten Fällen bei Verdampfung durch Elektronenbeschuss vermieden werden (11), (12). Die Methode ist allerdings aufwendiger und ihre Anwendung nur zur Erzielung besonders hochauflösender Beschichtungsschichten oder bei Beschattung im Ultrahochvakuum angebracht.

Ein kleiner Elektronenstrahlverdampfer nach Bachmann (12) ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Das Aufdampfgut wird als 1 bis 2 mm starker Draht als Anode (A) in einen wassergekühlten Halter (HA) eingespannt. Die Spitze ist von einer ringförmigen Glühkathode (K) aus Wolframband umgeben. Die ebenfalls wassergekühlten Blenden  $S_1$  und  $S_2$  liegen auf Kathodenpotential.  $S_1$  fokussiert die von der Kathode ausgehenden Elektronen auf die Spitze der Anode.  $S_2$  dient der Abschirmung der Wärmestrahlung von der Glühkathode. Durch Beschuss mit Elektronen höher Energie (1 bis 3 keV) schmilzt die Spitze des Drahtes zu einem Tropfen. Zwischen Spitze und gekühltem Anodenhalter bildet sich ein steiler Temperaturgradient aus. Dadurch kann die Oberfläche des Tropfens relativ weit über den Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne daß der Draht zurückschmilzt, und es lassen sich mit dieser Anordnung hohe Aufdampfraten erzielen. Abb. 3 zeigt ein später entwickeltes Modell dieses Verdampfers (28) als Teil einer Gefrierätzapparatur.

Solche Verdampfer neigen zu Kurzschlüssen, da der Innenwiderstand der Aufdampfdiode mit zunehmender Aufdampfgeschwindigkeit sinkt. Es ist daher wünschenswert, den Anodenstrom (etwa 100 mA) durch eine elektronische Regelung zu begrenzen. Eine solche Regelung kann z. B. durch eine Pentode erfolgen,

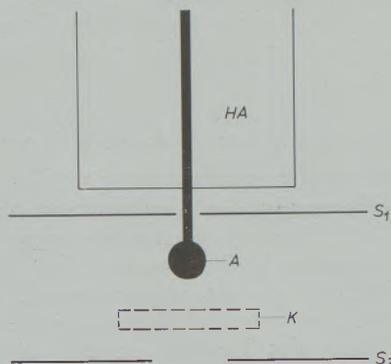


Abb. 2

Elektronenstrahlverdampfer nach Bachmann, schematisch

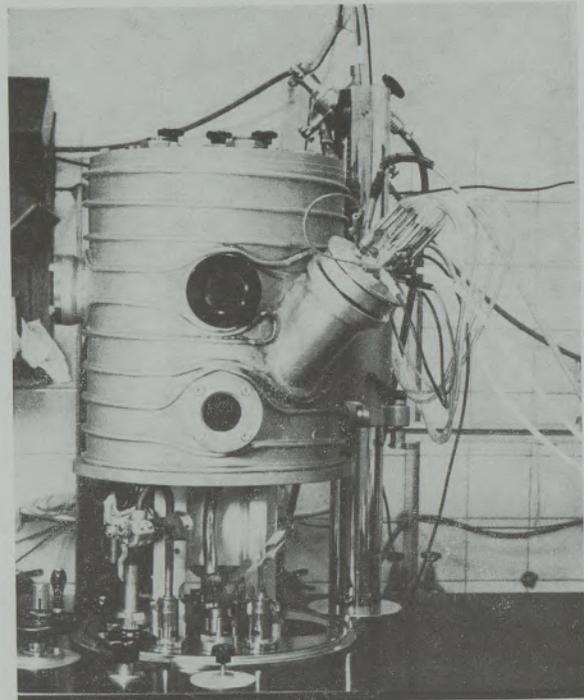


Abb. 3

Elektronenstrahlverdampfer, eingebaut in eine Gefrierätzanlage

gen, deren Anodenstrom nicht von der Anodenspannung abhängt, sondern nur durch vorgegebene Spannungen an zwei der Gitter bestimmt wird. Die Pentode wird in Serie mit dem Verdampfer geschaltet. Bei hoher Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt ihr Innenwiderstand zu und verhindert einen Kurzschluß (13).

Bei dieser Art der Verdampfung ist die thermische Belastung des Präparates relativ gering, da der Schmelztropfen nur einen Durchmesser von 1 bis 2 mm besitzt. Aus demselben Grund lassen sich auch ohne Blende sehr scharfe Schatten erzielen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit darf allerdings nicht zu groß gewählt werden, da man dann unter Umständen aus einer Gasentladung verdampft und sich Streueffekte im Metaldampfstrahl bemerkbar machen.

## 4. Beschattung für mittlere und niedrige Auflösung

### 4.1. Wahl des Beschattungsmaterials

Für geringere Ansprüche an das Auflösungsvermögen kommen alle Beschattungsmaterialien in Frage, die sich leicht durch Widerstandsheizung verdampfen lassen. Davon sind jene auszuschließen, die zu grobkörnige Schichten bilden, und jene, die sich unter Elektronenbestrahlung im Mikroskop verändern. Dies sind fast alle Metalle mit einem Schmelzpunkt unter etwa 1300 °C (vergleiche Tabelle 1).

Ferner ist bei der Auswahl des Beschattungsmaterials auf die Legierungsbildung mit dem Heizdraht Bedacht zu nehmen. Diese tritt z. B. bei Verwendung von Platin oder Uran auf, nicht aber bei Palladium oder Gold-Palladium (60 : 40), die daher oft verwendet werden, obwohl sie größere Kristallite bilden.

Weiters ist die Möglichkeit einer Reaktion zwischen Aufdampfschicht und Substrat bei der Kondensation in Betracht zu ziehen. Auch da kann nämlich Legierungsbildung erfolgen, z. B. bei der Beschattung von Metalloberflächen mit Platin. Sie kann allerdings meist nur dort eintreten, wo die Oberfläche rein und nicht von einer Oxidhaut überzogen ist. Daraus ergibt sich eine Möglichkeit, den Reinheitsgrad einer Metalloberfläche und die Verteilung der Reaktionszentren durch eine Platinbeschattung zu bestimmen (14). Im allgemeinen sucht man solche Effekte aber zu vermeiden, und verlangt von einer Beschattungsschicht, daß sie am Abdruckfilm besser haftet als an der Oberfläche des Objektes, damit sie leicht abpräpariert werden kann.

Eine weitere Anforderung an eine Beschattungsschicht ist Stabilität gegen die bei der Präparation verwendeten organischen Lösungsmitteln sowie gegen Wasser und verdünnte Säuren, in denen der Film abflottiert bzw. das Präparat weggelöst werden soll. Wenn nasse Präparationsschnitte nötig sind, muß man Edelmetalle zur Beschattung verwenden.

Man wird aber, wenn möglich, von nassen Präparationsmethoden absehen und den Abdruck trocken abziehen. Artefaktbildung läßt sich auf diese Weise zwar nicht völlig verhindern, stört aber für mittlere Auflösung nicht mehr.

Für die Wahl des Beschattungsmaterials spielt die Frage nach dem optimalen Kontrast eine große Rolle. Wie sich zeigen läßt, ist der Kontrast dann ein Maximum, wenn die Dicke des Beschattungsfilms gleich der Höhe der abzubildenden Stufe ist. Da er der Massendicke proportional ist, lassen sich umso kleinere Stufen kontrastreich abbilden, je höher die Dichte des Beschattungsmaterials ist. Bei Beschattungsmaterialien hoher Dichte kommt man also mit geringen Schichtdicken aus. Durch geringe Schichtdicken wird außerdem der Selbstabschattungseffekt herabgesetzt. Dieser kommt dadurch zustande, daß im Verlauf einer Bedampfung später auftretende Atome nicht mehr das Objekt selbst beschatten, sondern das bereits vorbedampfte und daher in seiner Gestalt veränderte Objekt. Er beeinträchtigt somit die Wiedergabetreue des Abdruckes, besonders bei kleinem Beschattungswinkel. Aus den erwähnten Gründen wird man die Dicke des Films meist sogar kleiner wählen als die abzubildenden Stufenhöhen.

#### 4.2. Auswertung der Aufnahmen

Aus Beschattungen für mittlere Auflösung kann durch Messung der Schattenlängen Aufschluß über Objekthöhen gewonnen werden. Die Methode liefert aber selten genaue Ergebnisse, weil meist nicht alle Voraussetzungen — ebene Präparatoberfläche, geringe Selbstabschattung und keine Veränderung durch den Präparationsvorgang — erfüllt sind. Als Testobjekt kann man Partikel oder Stufen bekannter Höhe oder Gestalt verwenden, wie z. B. Latexkugeln (vergleiche Abb. 1, Seite 128).

Beschattungen desselben Präparates unter verschiedenen Winkeln liefern bessere Werte. Durch Schatten-

aufhellung, die man etwa durch Kegel- oder Portraitbeschattung erreichen kann, erhält man auch Aufschluß über Strukturen in den Schattengebieten. Quantitative Kontrastmessungen (5) können ebenfalls Informationen über Objekthöhen liefern.

### 5. Beschattung für hohe Auflösung

#### 5.1. Auflösungsbegrenzende Faktoren

Bei Beschattung für hohe Auflösung liegen die interessierenden Objekteinheiten in derselben Größenordnung wie die Kristallite der Beschattungsschicht. Die Korngröße der Schicht wird in erster Linie durch heterogene Keimbildung bei der Kondensation des Metalles auf der Oberfläche bestimmt, die in verschiedenen Kondensations- und Schichtbildungstheorien diskutiert wird (vergl. (15) bis (20)). Eine möglichst große Zahl von Keimen in möglichst gleichmäßiger Verteilung auf der Oberfläche ist Voraussetzung für eine feinkörnige Beschattungsschicht. Wieviele Keime sich pro Flächeneinheit bilden bzw. erhalten bleiben, hängt einerseits von der Übersättigung, andererseits von der Wiederverdampfung und vor allem von der Oberflächendiffusion des Kondensates auf der Oberfläche ab.

Das Übersättigungsverhältnis

$$\left( \frac{\text{Dampfdruck}}{\text{Sättigungsdampfdruck}} \right)$$

ist durch die Aufdampfrate gegeben. Oberflächendiffusion und Wiederverdampfung sind in erster Linie von der Art des Metalles und des Substrates abhängig. Sie werden darüber hinaus aber von einer Reihe von Parametern beeinflusst, wie Rauigkeit, Fehlstellen, Korngrenzen, also Unstetigkeiten an der Oberfläche, weiters von Verunreinigungen (besonders Wassergehalt) und von der Temperatur. Da die Oberflächenbeweglichkeit mit der Temperatur stark abnimmt, wird die Keimdichte durch Präparatkühlung erhöht. Zur Vermeidung von Kontamination darf das Präparat jedoch nur dann gekühlt werden, wenn die umgebenden Wände sich auf noch tieferer Temperatur befinden. Der Einfluß von Verunreinigungen wird besonders durch die bekannten Unterschiede in der Schichtbildung im Hochvakuum und im Ultrahochvakuum verdeutlicht.

Von den Eigenschaften des Metalles hängt die Keimbildung in besonderem Maße ab. In erster Näherung ist eine Beschattungsschicht umso feinkörniger, je weiter die Temperatur der Oberfläche vom Schmelzpunkt des Metalles entfernt ist. Die Affinität zwischen Metall und Substrat spielt gleichfalls eine große Rolle. Die Kristallitgröße von Edelmetallschichten ist z. B. besonders substratabhängig.

Das Stufenauflösungsvermögen von Abdrücken wird besonders durch die Dicke des Beschattungsfilmes begrenzt. Beschattungsmaterialien hoher Dichte liefern bereits bei geringer Schichtdicke guten Kontrast. Die optimale mittlere Schichtdicke, bei der sehr kleine Objekteinheiten am besten wiedergegeben wer-

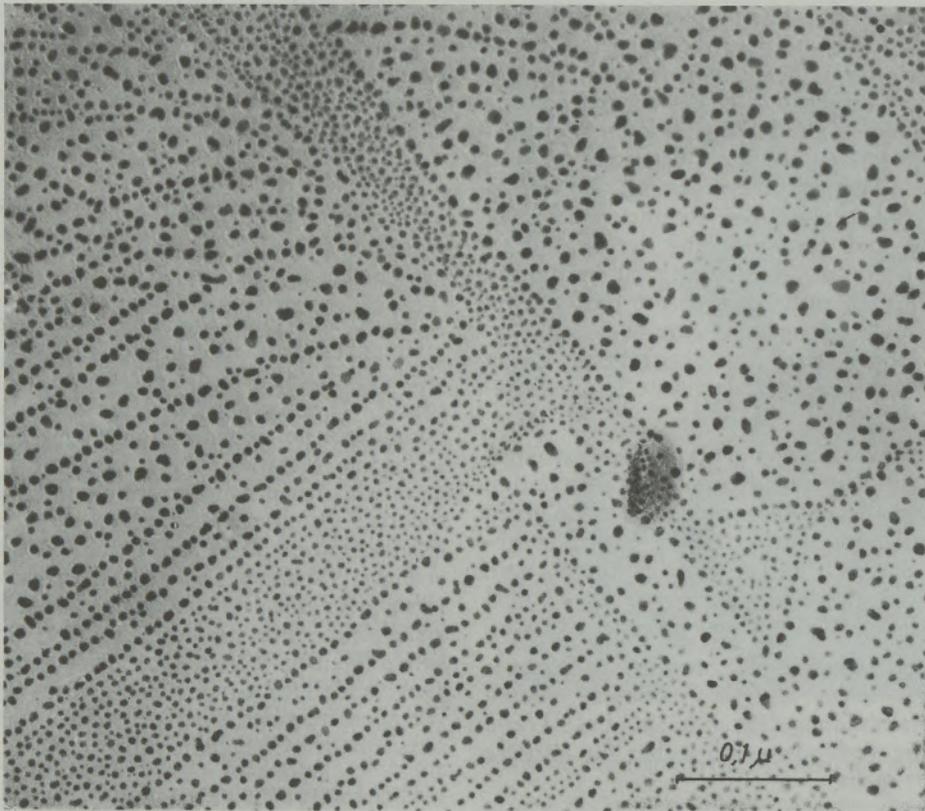


Abb. 4 a  
Golddekoration einer Kochsalzspaltfläche, Kohleabdruck



Abb. 4 b  
Platindekoration einer Kochsalzaufdampfschicht, Kohleabdruck  
Vergrößerung 200.000 : 1

den, liegt für Platin bei 6 bis 9 Å (21) und kann für andere Beschattungsmaterialien durch das Verhältnis der Massendicken bestimmt werden.

Die Auflösung wird auch durch Dekorationseffekte beeinflusst. Darunter versteht man die bevorzugte Kristallitbildung entlang von Stufen oder Kanten, die auch dann zur Sichtbarmachung dieser Objekteinzelheiten führt, wenn senkrecht auf die Oberfläche aufgedampft wird. Durch solche Effekte kann das Stufen-Auflösungsvermögen im Prinzip bis in atomare Dimensionen gesteigert werden, während das laterale Auflösungsvermögen auch hier von der Kristallitgröße abhängt. Dekorationseffekte wurden zuerst an Goldschichten auf Kochsalz beschrieben (22), (23), und später auch an Schichten höher schmelzender Metalle beobachtet, wie Platin, Tantal oder Wolfram (24). Zum Vergleich der Korngrößen zeigt Abb. 4 den Kohleabdruck einer Kochsalzspaltfläche, die a) mit Gold und b) mit Platin gleicher mittlerer Schichtdicke dekoriert wurde.

Da die Dekorationseffekte nicht regelmäßig an allen Stufen auftreten, wird durch sie kein vollständiges Abbild der Oberfläche erhalten. Sie können daher auch die Wiedergabetreue eines Abdruckes beeinträchtigen, der ja ein geometrisches Abbild der Oberfläche darstellen soll.

Schließlich wird die Auflösung durch Effekte beim Belüften, wie Sintern und Umkristallisieren der Beschattungsschicht, begrenzt. Zum Beispiel wurde gefunden, daß im Ultrahochvakuum aufgedampfte Schichten von Gold und Silber auf einer SiO-Unterlage beim Belüften des Rezipienten unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit kristallisieren und dabei ihre Struktur stark ändern (25). So wurde z. B. die Silberschicht in Abb. 5 a sofort nach dem Aufdampfen mit einer dünnen Deckschicht aus SiO versehen und dann belüftet, während Schicht 5 b ohne Deckschicht belüftet wurde. Schicht 5 a verändert nach dem Belüften ihre Struktur nicht mehr.

Solche Effekte treten in geringerem Ausmaß auch im Hochvakuum auf und auch an anderen Metallen. Es empfiehlt sich daher, jede Beschattungsschicht sofort nach dem Aufdampfen, ohne inzwischen zu belüften, mit dem Abdruckmaterial zu bedampfen, um das Sintern zu vermeiden.

## 5.2. Auflösungs-tests

Zur experimentellen Bestimmung des Auflösungsvermögens einer Beschattungsschicht benötigt man ein Testpräparat mit kleinen Stufen oder Teilchen definierter Höhe. Die Stufen sollen außerdem verschiedene, möglichst geringe Abstände voneinander haben. So lassen sich z. B. verdampfungsgeätzte Kochsalzspaltflächen nicht zur Auflösungsbestimmung heranziehen, weil man die genaue Stufenhöhe nicht kennt. Dagegen lassen sich durch Schrägbeschattungen kleinerer Partikel mit amorphen Filmen, z. B. aus Germanium, Stufen bekannter Höhe herstellen. Verschiebt man dann den Verdampfer ein wenig und dampft man eine zweite Schicht gleicher Höhe auf, so erhält man zwei in einem sehr kleinen Winkel zueinander verlaufende Stufen. Durch den gerade noch

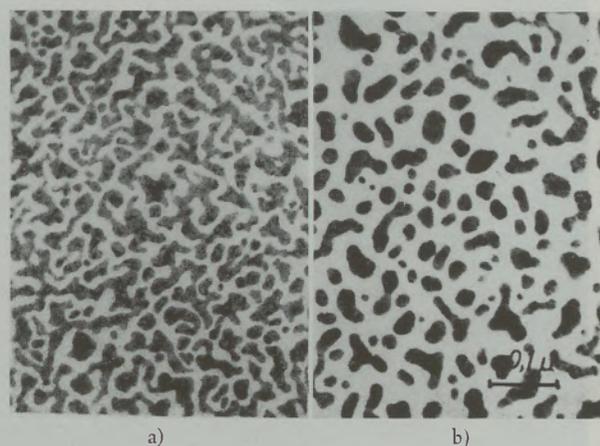


Abb. 5

Silberschicht, 50 Å dick, auf SiO im UHV aufgedampft und  
a) mit SiO-Deckschicht versehen  
b) ohne Deckschicht  
Vergrößerung 100.000 : 1

auflösbaren Stufenabstand läßt sich das laterale Auflösungsvermögen der Abdruckmethode bestimmen.

Diese Methode wurde von Reimer und Schulte (7) entwickelt und auf verschiedene Abdruckverfahren angewendet. Sie fanden, daß z. B. ein durch Platin vorbeschatteter Kohleabdruck noch Stufenhöhen von 16 Å leicht auflöst, daß die laterale Auflösung, also der kleinste, auflösbare Stufenabstand, aber 120 bis 150 Å beträgt. Das laterale Auflösungsvermögen eines mit Platin-Kohle beschatteten Kohleabdruckes beträgt danach 90 bis 120 Å. Auch einige organische Matrizen weisen ein gutes, laterales Auflösungsvermögen von unter 200 Å auf.

Die Zuverlässigkeit solcher Testmethoden hängt allerdings weitgehend vom Auflösungspräparat selbst, also von der Reproduzierbarkeit der Stufe und von deren Schärfe ab.

## 5.3. Eigenschaften einiger Schwermetallbeschattungsfilme

### 5.3.1. Iridium

Iridiumschichten sind feinkörnig und chemisch sehr stabil. Die Korngröße ist jedoch, wie auch bei Gold und Platin, stark von der Unterlage abhängig. Abbildung 6 zeigt zum Vergleich der Korngrößen eine Platinbeschattung und eine Iridiumbeschattung einer verdampfungsgeätzten Kochsalzspaltfläche.

Die Verdampfung von Iridium durch Elektronenbeschuss ((12), (26)) wird dadurch erschwert, daß Iridium beim Schmelzpunkt einen relativ geringen Dampfdruck besitzt. Für hohe Aufdampfraten muß das Metall weit über denselben erhitzt werden und die Anode schmilzt trotz Kühlung zurück. Da Iridium außerdem eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt und infolgedessen ständig Wärme an den gekühlten Anodenhalter abgeführt wird, wird eine höhere Leistung vom Verdampfer gefordert. Man kann diese Schwierigkeit überwinden, indem man das Iridium als Schmelzperle von einem etwa 1 mm dicken Stab aus

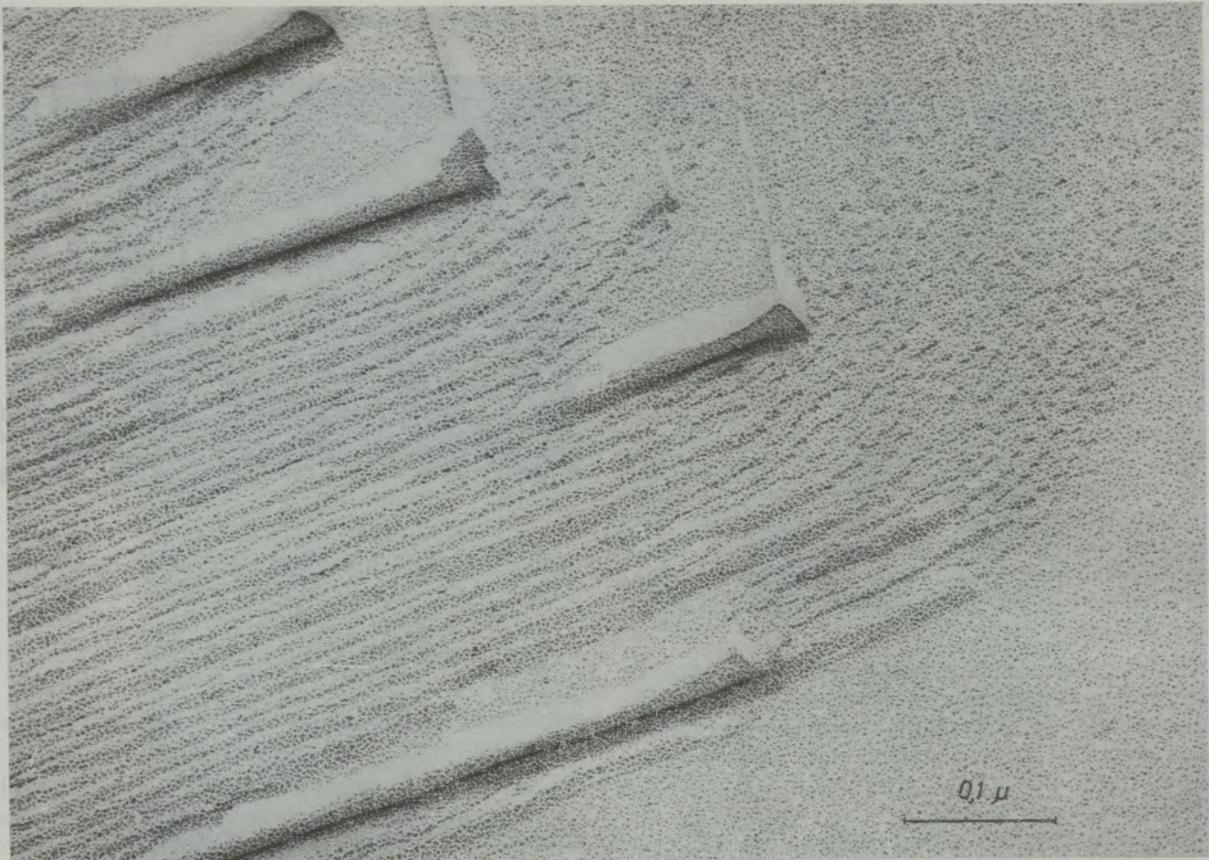


Abb. 6 a  
Iridiumbeschattung einer verdampfungsgeätzten Kochsalzspaltfläche

Vergrößerung 200.000 : 1

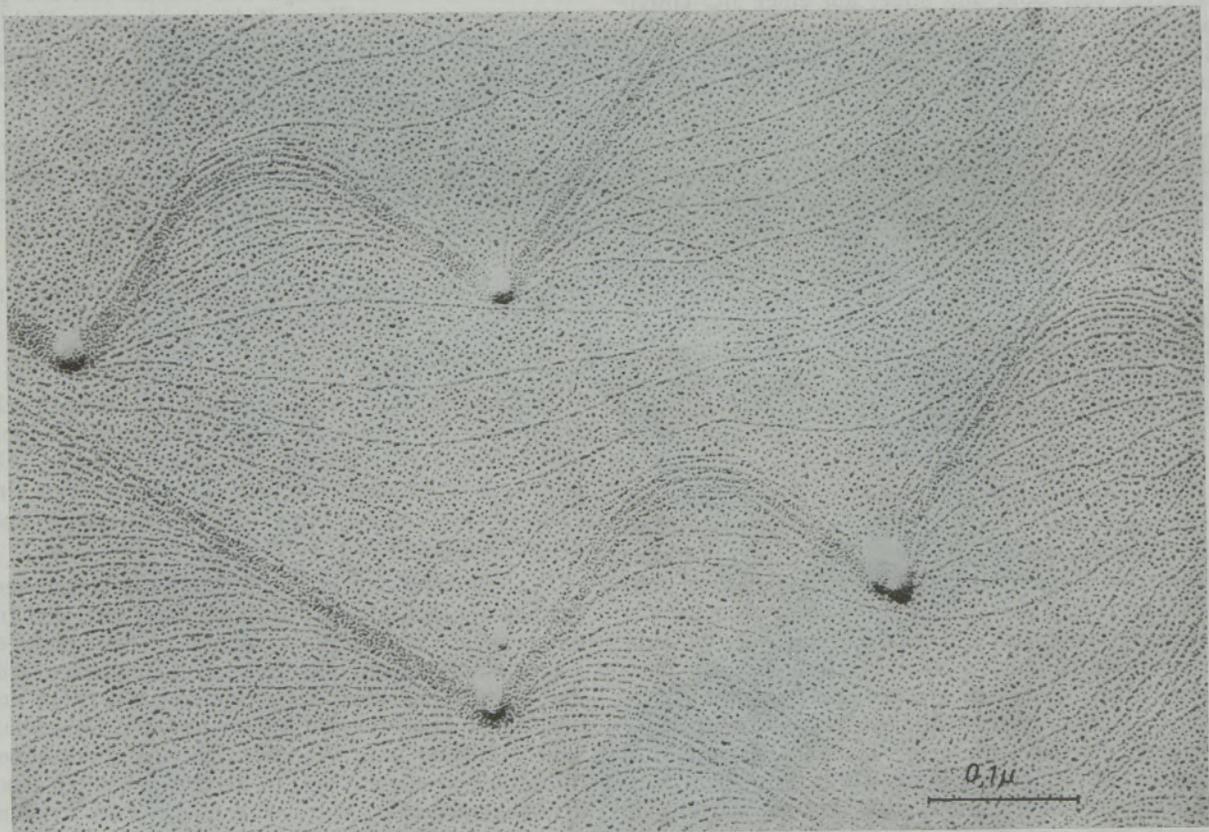


Abb. 6 b  
Platinbeschattung

Vergrößerung 200.000 : 1

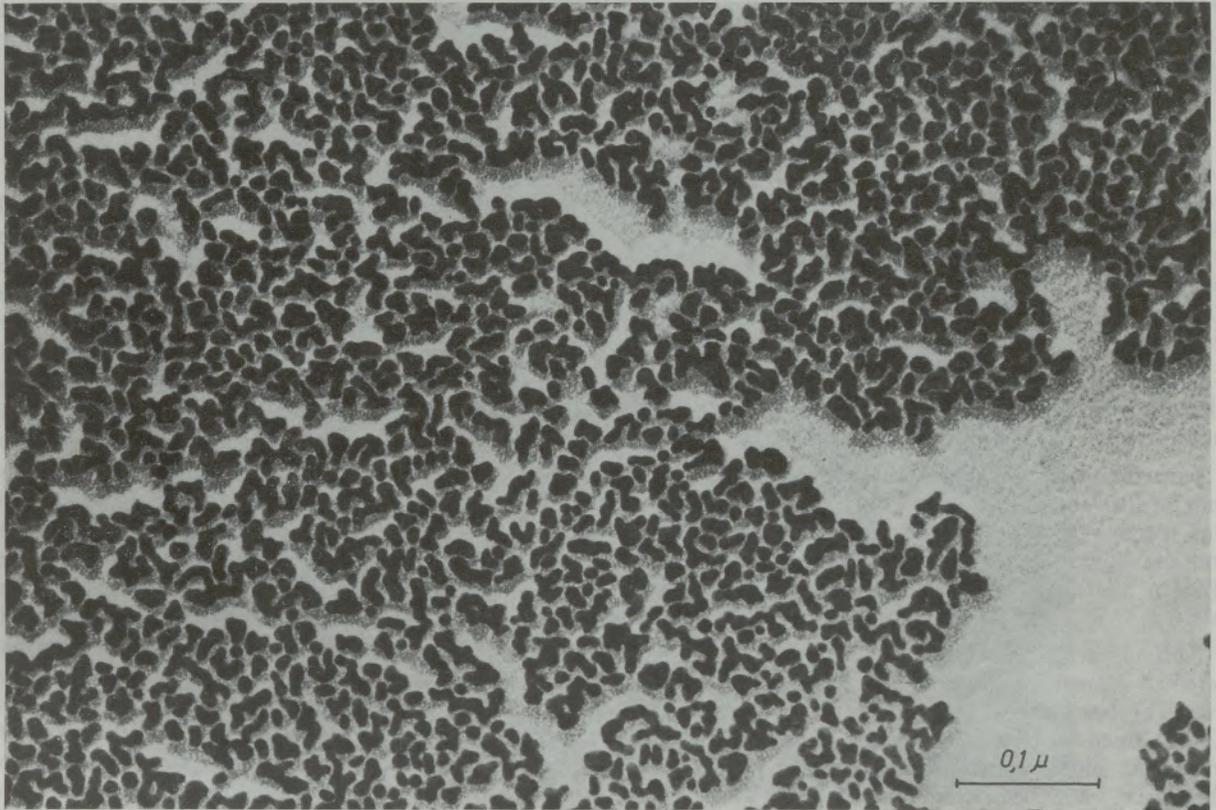


Abb. 7 a  
Tantalbeschtung von Goldpartikeln auf Kochsalz

Vergrößerung 200.000 : 1

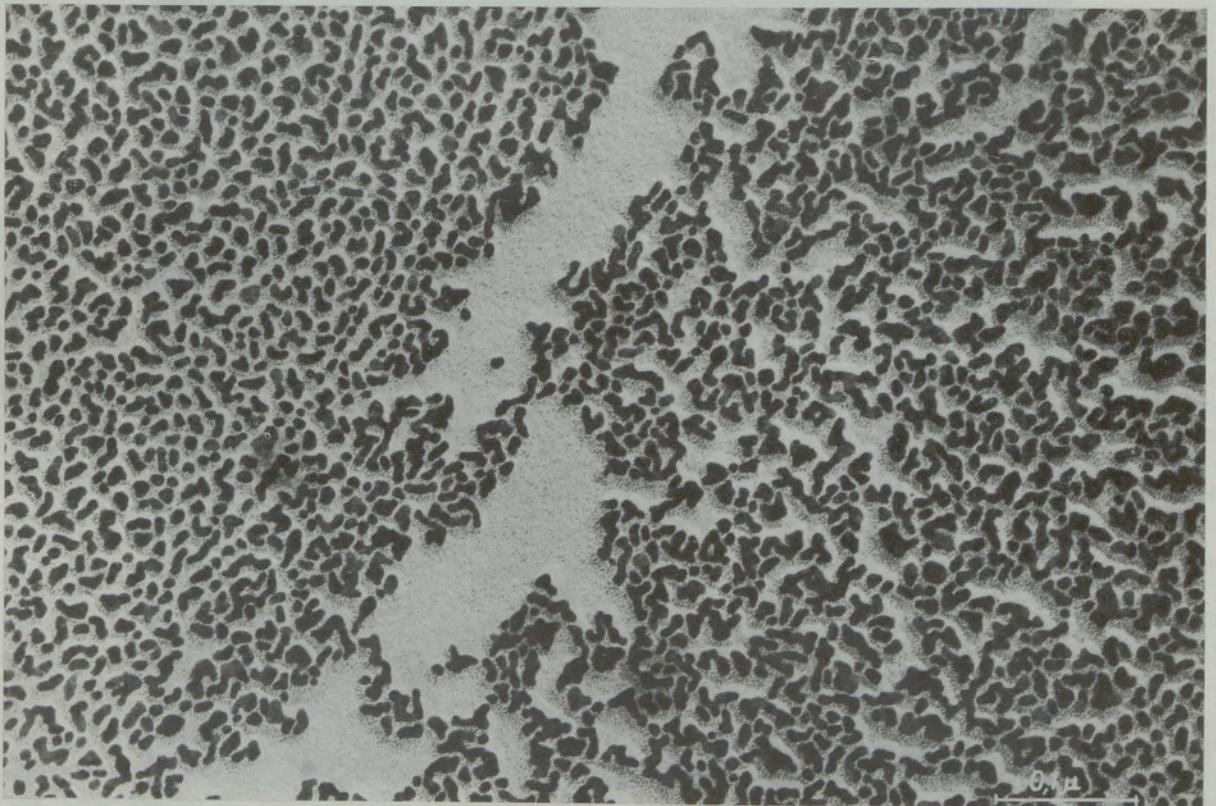


Abb. 7 b  
Wolframbeschtung

Vergrößerung 200.000 : 1

Wolfram weg verdampft, welches einen höheren Schmelzpunkt und schlechtere Wärmeleitfähigkeit besitzt (27).

### 5.3.2. Tantal, Molybdän, Wolfram (26)

Von diesen drei Metallen ist Tantal chemisch am stabilsten, während Wolfram den höchsten Schmelzpunkt besitzt. Dementsprechend liefert Wolfram die feinkörnigsten Schichten. Es hat beim Schmelzpunkt bereits einen relativ hohen Dampfdruck, ist daher gut verdampfbar. Wolframschichten sind aber wasserempfindlich und müssen trocken präpariert werden.

Dagegen eignen sie sich vorzüglich zum Nachbeschatten von Präparaten, z. B. von Kohleabdrücken, die nach dem Gefrierätzverfahren gewonnen werden.

Tantalschichten sind ebenfalls sehr feinkörnig, verändern sich aber nicht beim Abflottieren in Wasser. Der relativ geringe Dampfdruck beim Schmelzpunkt und die höhere Wärmeleitfähigkeit von Tantal verhindern allerdings wie bei Iridium hohe Aufdampfraten.

Abb. 7 zeigt auf Glimmer aufgedampfte Goldpartikel, einmal mit Tantal (a) und einmal mit Wolfram (b) beschattet (vorbeschatteter Kohleabdruck), Abb. 8 einen im Ultrahochvakuum hergestellten Kohleabdruck einer teilweise oxydierten Magnesiumoberfläche. Die Oberflächenrauigkeit wird durch Nachbeschattung mit Wolfram gut sichtbar gemacht.

Auch Molybdän liefert sehr feinkörnige Aufdampfschichten, die jedoch gegen Wasser empfindlich sind und zur Artefaktbildung neigen.

### 5.3.3. Tantal-Wolfram-Mischschichten

Versucht man, Tantal ebenso wie Iridium als Schmelzperle von einem Wolframstab durch Elektronenbeschuss zu verdampfen, so verdampft infolge der ähnlichen Dampfdrucke der beiden Metalle nicht reines Tantal, sondern eine Legierung Ta-W (3 : 1) (Abermann und Bachmann (27), (28)). Die entstehenden Schichten sind sehr feinkörnig und weisen außerdem ähnliche chemische Stabilität wie reine Tantalschichten auf, besitzen also gegenüber den Schichten aus den reinen Metallen große Vorteile. Sie überstehen z. B. eine 15-stündige Behandlung mit Schwefelsäure ohne elektronenmikroskopisch sichtbare Veränderungen. Dieselben Autoren (28) untersuchten auch das Auflösungsvermögen solcher Beschattungsschichten, indem sie analog zu der Methode von Reimer und Schulte (7) Doppelstufen aus Kohle beschatteten. Die Versuche ergaben ein laterales Auflösungsvermögen von besser als 40 Å und ein Stufenauflösungsvermögen von etwa 10 Å, wesentlich besser also als z. B. das von Platin-Kohle-Schichten. Die Methode ist damit auch für die elektronenmikroskopische Abbildung von Makromolekülen ge-

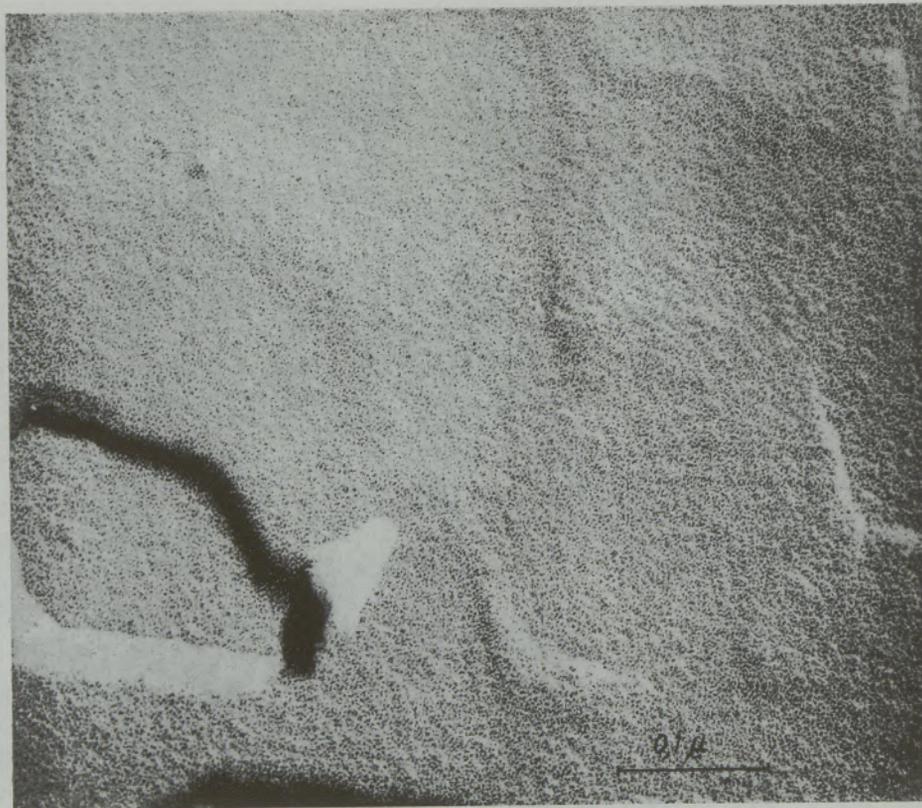


Abb. 8

W-Nachbeschattung einer teilweise oxydierten Mg-Oberfläche  
Vergrößerung 200.000 : 1

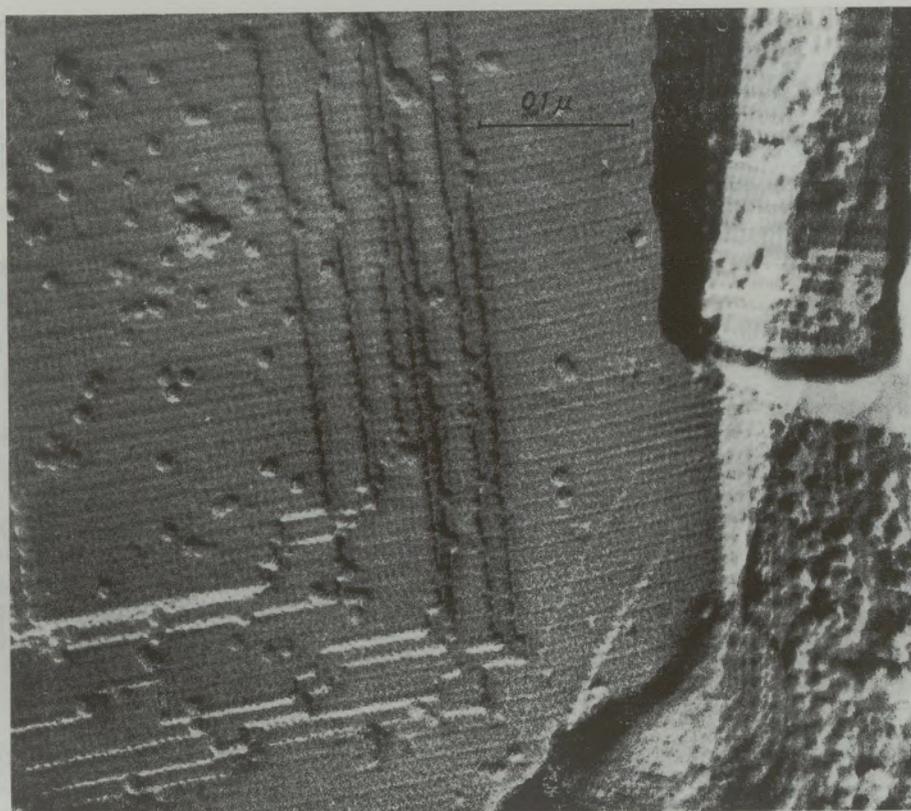


Abb. 9

Katalasekristall, gefriergeätzt und Ta-W beschattet, Kohleabdruck, Vergrößerung 200.000 : 1

eignet, wie Abb. 9 am Beispiel eines Katalasekristalles zeigt, der nach dem Gefrierätzverfahren präpariert und mit Ta-W beschattet wurde.

#### 5.4. Mischschichten mit Kohle

Um das Kristallisieren von Aufdampfschichten bei der Kondensation zu verhindern, kann man versuchen, das Schwermetall in eine amorphe Matrix einzubauen. Ein derartiges Verfahren, welches von Bradley (29) angegeben wurde, besteht darin, daß Platin von einem Kohlehalter weg verdampft wird, wobei als sehr feinkörniger Niederschlag eine Platin-Kohle-Schicht relativ hoher Dichte entsteht. Die Methode ist an sich sehr leistungsfähig, birgt jedoch den Nachteil, daß das Verhältnis von Platin zu Kohle nicht konstant bleibt und je nach den örtlichen Temperaturverhältnissen mehr oder weniger Kohle in die Schicht eingebaut wird. Man kann mit den besprochenen Metallen Ir, W, Ta oder Ta-W ebenso verfahren (27), indem man in den Anodenhalter des Elektronenstrahlverdampfers einen 1 bis 2 mm dünnen Kohlestab als Anode einspannt, auf den ein Stückchen des Verdampfungsgutes aufgeschmolzen wird. Auch Stäbe aus Tantal- oder Wolframkarbid können als Anode verwendet werden. Auf diese Weise entstehen Beschattungsschichten hoher Dichte, die auch bei hoher Vergrößerung noch strukturlos erscheinen. Auch hier bereitet es Schwierigkeiten, das Verhältnis Metall : Kohle konstant zu halten.

#### 5.5. Präparatbelastung

Thermische Belastung eines Präparates während des Aufdampfens kann durch zwei Einwirkungen entstehen, nämlich einerseits durch die Wärmeentwicklung bei der Kondensation des Metalles, begünstigt durch hohe Sublimationsenthalpie und durch hohe Aufdampfraten und andererseits durch die Hitzeabstrahlung vom Verdampfer.

Man kann in erster Näherung annehmen, daß die Wärme bei dünnen und gut isolierten Präparaten von der Oberfläche hauptsächlich durch Strahlung abgeführt wird, bei dicken Präparaten dagegen durch Wärmeleitung. Auf 1 cm<sup>2</sup> Oberfläche wird pro Å Schichtdicke eine Kondensationswärme von etwa  $2,10^{-4}$  cal entwickelt (Wolfram). Das ergibt bei der extrem hohen Aufdampfrate von 1000 Å/sec eine Wärmeentwicklung von  $0,2 \text{ cal sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

Berücksichtigt man nur den Wärmeverlust durch Wärmeleitung (dickes Substrat), so findet man, daß die Wärmeleitung aller festen Körper ausreicht, diese Wärmemenge so schnell abzuführen, daß die Temperatur der Präparatoberfläche nicht um mehr als 17° ansteigen kann (Gafner (30)).

Der Wärmeverlust durch Strahlung ist proportional  $T^4$ . Nimmt man an, daß die Wärmekapazität von dünnen Substraten klein ist, so kann man zu einem Ausdruck für die Änderung der Temperatur mit der Aufdampfzeit kommen. Gafner berechnete z. B. bei

einer Substratdicke von 1 mm für den ungünstigen Fall von 2 % Emissionsvermögen bei 1000 Å/sec eine Temperatursteigerung um etwa 100° nach 30 sec. Bei 10 bis 100 Å/sec und 20 % Emission ist der Temperaturanstieg noch unbedeutender, selbst wenn man berücksichtigt, daß die Aufdampfschicht Inselstruktur besitzt. Bei der Herstellung von Aufdampfdruckmassiver Präparate tritt daher im allgemeinen bei gebräuchlichen Aufdampfraten keine Präparatbelastung auf.

Will man jedoch sehr dünne Substrate beschatten, wie Filme oder Kohleabdrucke, deren Schichtdicke zwischen 100 und 1000 Å liegt, so muß mit erheblichen Temperaturanstiegen gerechnet werden. So erwärmt sich ein Präparat von 300 Å Schichtdicke bei 20 % Emission und einer Aufdampfrate von 10 Å/sec bereits in weniger als einer halben Sekunde um 100°. Die bei der Verdampfung durch Elektronenbeschuss gebräuchlichen Aufdampfraten um 1 Å/sec ergeben eine etwas geringere Belastung.

Die Belastung des Präparates durch Wärmestrahlung von der Quelle her kann unter Umständen stärker als die durch Kondensationswärme sein. Sie kann durch Blenden stark herabgesetzt werden.

Nimmt man die Verdampfungstemperatur von Wolfram mit 3600 °K an, so beträgt die pro Sekunde von 1 cm<sup>2</sup> Oberfläche des Schmelztropfens abgestrahlte Energie rund 10<sup>10</sup> erg. Beträgt der Durchmesser des Tropfens 2 mm und das Emissionsvermögen des Metalles nur 10 %, so wird ein Präparat in 10 cm Entfernung mit  $2,5 \cdot 10^{-3}$  cal cm<sup>-2</sup>sec<sup>-1</sup> belastet, also gleich stark wie durch Kondensationswärme allein bei der (sehr hohen) Aufdampfrate von 100 Å/sec.

Vergrößert man den Präparatabstand auf das Doppelte, so sinkt die Strahlungsbelastung auf ein Viertel, wird aber durch die vierfache Aufdampfzeit kompensiert. Um die gleiche Aufdampfzeit beizubehalten,

kann man andererseits die Verdampfungsgeschwindigkeit vervierfachen: dazu ist eine Steigerung der Temperatur von 3600° auf etwa 3800 °K nötig. Die damit verbundene Erhöhung der Wärmestrahlung beträgt aber nur rund 25 %. Bei wärmeempfindlichen Präparaten ist es somit günstiger, große Präparatabstände zu wählen und dafür, wenn möglich, bei höheren Temperaturen zu verdampfen.

Eine weitere Möglichkeit der Präparatbelastung entsteht bei Elektronenbeschuss durch Ionisierung des Metaldampfstrahles. Selbst wenn der Atomstrahl nur zu einem kleinen Bruchteil aus Ionen besteht, kann die Präparatoberfläche infolge deren hoher Energie verändert werden. Messungen haben ergeben, daß etwa 1 % der Metallatome tatsächlich ionisiert ist und daß dadurch vor allem biologische Präparate angegriffen werden können. Werden die entstehenden Ionen durch ein elektrisches Feld weggefangen, so bleibt die Präparatoberfläche unverändert (28). Auf diese Weise ist die Vorbeschattung mit hochschmelzenden Metallen durch Elektronenbeschuss auch in der aufkommenden Gefrierätztechnik (31) uneingeschränkt anwendbar (Abb. 9).

Ein großer Teil der hier zusammengefaßten Untersuchungen wurde am Institut für Physikalische Chemie an der Universität Innsbruck ausgeführt. Den Herren Dr. L. Bachmann, Dr. R. Abermann und Dr. H. Hilbrand danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für Diskussionen und das Bereitstellen von Bildmaterial. Der Österreichische Forschungsförderungsfonds hat die Untersuchungen durch eine Beihilfe zum Ankauf eines Elektronenmikroskops möglich gemacht.

Frau Prof. Dr. Dr. h. c. E. Cremer bin ich für stets erwiesene Unterstützung und Förderung zu großem Dank verpflichtet.

### Zusammenfassung

Die Metallschrägbeschtattung zählt zu den wichtigsten Präparationsmethoden in der Elektronenmikroskopie anorganischer und biologischer Proben. In der vorliegenden Arbeit werden der erzielbare Bildkontrast und die Grenzen des Auflösungsvermögens von Beschattungsfilmen diskutiert und Methoden der Vakuumbedampfung, besonders für die hochauflösende Beschattung, besprochen. Durch Elektronenstoßver-

dampfung können feinkörnige Beschattungsfilme aus hochschmelzenden Metallen und deren Legierungen relativ leicht und ohne erhebliche Präparatbelastung hergestellt werden. Die Eigenschaften, Vor- und Nachteile einzelner Filme werden behandelt. Die beschriebenen neuen Beschattungsverfahren versprechen besonders für die Gefrierätztechnik wertvoll zu werden.

### Summary

Metal shadow casting is among the most useful techniques for electron microscopy of inorganic and biological specimens. In this work image contrast and resolving power of several shadowing films are discussed and some vacuum evaporation techniques are described. Special attention is given to high resolution shadow casting. Shadowing films of refractory metals and their alloys exhibit very small grain size.

They can be obtained by electron bombardment fairly easily and without much damage to the specimen. Properties, advantages and disadvantages of several films are discussed. Among else, the new shadowing techniques described above promise to be very helpful in improving the resolving power of the upcoming freeze etching method.

## Résumé

La technique d'ombrage oblique est l'une des méthodes les plus importantes de préparation des échantillons non organiques et biologiques pour la microscopie électronique. On discute dans ce travail le contraste d'images pouvant être obtenu et les limites de résolution des films d'ombrage et on décrit les méthodes d'évaporation sous vide, surtout pour l'ombrage à haute résolution. On peut obtenir d'une manière relativement facile et sans endommagement

notable de l'échantillon, des films d'ombrage à grain fin en métaux à haut point de fusion en appliquant la vaporisation par bombardement électronique. On discute les propriétés, les avantages et les inconvénients des différents films. Le nouveau procédé d'ombrage doit être particulièrement intéressant pour le développement futur de la technique d'attaque par figeage.

## Literaturverzeichnis

1. Mahl, H., *Naturwiss.* **30** (1942), 207 und *Erg. exakt. Naturwiss.* **21** (1945), 262.
2. König, H., *Erg. exakt. Naturwiss.* **27** (1953), 188.
3. Müller, H. O., *Kolloid Ztschr.* **99** (1942), 6.
4. Bradley, D. E., *Brit. Journ. Appl. Phys.* **5** (1954), 65.
5. Reimer, L., *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, Springer-Verlag, Berlin 1967.
6. Kay, D. H., *Techniques for Electron Microscopy*, Oxford 1965.
7. Reimer, L., u. Chr. Schulte, *Naturwiss.* **53** (1966), 48.
8. Holland, L., *Vacuum Deposition of Thin Films*, London 1956.
9. Nemesmayanow, A. N., *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam 1963.  
Nicholson, J. L., *Rev. Sci. Inst.* **34** (1963), 118
10. Nagakura, S., et al., *Vacuum Arc Evaporation and its Applications Electron Microscopy*, Tokyo 1966.
11. Westmeyer, H. u. E. Lorenz, *Optik* **17** (1960), 244.
12. Bachmann, L., *Naturwiss.* **49** (1962) 34.
13. Bitterlich, W. u. L. Bachmann, *Vakuumtechnik* **15** (1967), 90.
14. Bachmann, L., W. H. Orr, T. N. Rhodin u. B. M. Siegel, *J. Appl. Phys.* **31** (1960), 8.
15. Mayer, H., *Physik dünner Schichten*, Stuttgart 1950 und 1955.
16. Hirth, J. P. u. G. M. Pound, *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, London 1963.
17. Rhodin, T. N. u. D. Walton, *Single Crystal Films*, Pergamon Press, New York 1964 p. 31.
18. Walton, D., *J. Chem. Phys.* **37** (1962), 2182.
19. Chakraverty, B. K., *Grundprobleme der Physik dünner Schichten*, Göttingen 1966 p. 43.
20. Zinsmeister, G., ebenda, p. 33.
21. Bachmann, L. u. K. Hayek, *Naturwiss.* **49** (1962), 34.
22. Bassett, G. A., *Phil. Mag.* **3** (1958), 1042.
23. Sella, C., P. Conjeaud u. J. J. Trillat, 4. Int. Kongreß f. El. Mikr., Berlin 1958, p. 508.
24. Bachmann, L. u. K. Hayek, *Naturwiss.* **49** (1962), 154.
25. Bachmann, L. u. H. Hilbrand, *Grundprobleme der Physik dünner Schichten*, Göttingen, 1966, p. 77.
26. Bachmann, L. u. K. Hayek, *Naturwiss.* **49** (1962), 153.
27. Abermann, R., *Dissertation*, Innsbruck 1967.
28. Abermann, R. u. L. Bachmann, *Naturwiss.* **56** (1969), 324.
29. Bradley, D. E., *Brit. J. Appl. Phys.* **10** (1959) 198.
30. Gafner, G., *Phil. Mag.* **5** (1960), 1041.
31. Moor, H. u. K. Mühlethaler, *J. Cell. Biol.* **17** (1963), 609.

DK 620.193.93 : 539.434 : 666.763.4  
DEC E 14/D 762

## Verschlackungsprüfung mittels modifizierter DIN-1069-Methode und erweiterter Spallingtest

Von A. Starzacher, Radenthein

*(Aufzählung und Diskussion verschiedener gebräuchlicher Verschlackungsmethoden; Erweiterung des DIN-1069-Verfahrens durch Prüfung großer Tiegel im Temperaturgefälle und durch erhöhtes Schlackenangebot; Vergleich der Ergebnisse erzielt mit normaler bzw. modifizierter DIN-Methode; durch zusätzliche Temperaturwechselbeanspruchung verschlackter Tiegel ist weitere Annäherung an die Verhältnisse in der Praxis erzielbar; Berücksichtigung von Altererscheinungen im praktischen Ofenbetrieb durch Mehrfachbrand im Tunnelofen; durch Modifizierung des DIN-Verfahrens wird Kompromiß zwischen Praxisnähe und leichter Durchführbarkeit erreicht.)*

*(A description and discussion of different slagging tests is given which involves an extension of the DIN method 1069 by testing with larger crucibles, applying a temperature gradient and increasing the amount of slag used in the crucibles; the results by the DIN method are compared to those by the modified method; in applying an additional thermal shock to the slagged crucibles, a closer approach to the conditions occurring during service is achieved; consideration of the phenomena concerning the conditions during service life, in reburning the crucibles repeatedly was made; in modifying the DIN method a compromise between proximity to practice and easy testing procedures was made.)*

*(Énumération et discussion des méthodes courantes de scorification; extension de la méthode DIN-1069, à l'essai de gros creusets avec gradient de température et avec un plus grand apport de scorie; comparaison des résultats obtenus avec la méthode DIN normale et la méthode modifiée; l'application d'une sollicitation supplémentaire de choc thermique au creuset scorifié est un moyen de se rapprocher davantage des conditions réelles; les phénomènes de vieillissement rencontrés dans l'exploitation réelle des fours sont simulés par plusieurs cuissons au four tunnel; en modifiant la méthode DIN on trouve un compromis entre la ressemblance avec la pratique et la facilité d'exécution.)*

### 1. Einleitung

Zur Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen ff. Steinen und diversen Schlacken bei hohen Temperaturen wird meist die Verschlackungsprüfung herangezogen. Es gibt eine Unzahl von Verfahren, die meist speziellen Gegebenheiten angepaßt sind. Bezeichnenderweise existiert nur ein einziges DIN-Verfahren, welches bereits seit 1931 unverändert zur Anwendung gelangt. Es handelt sich um das sogenannte Tiegelverfahren nach DIN 1069. Der Grund, warum diesbezüglich wenig neue Impulse vorliegen, ist darin zu suchen, daß die Materie so komplex ist, daß mit einem einzigen Verfahren keineswegs das Auslangen gefunden werden kann. Hersteller ff. Erzeugnisse sind bei der Prüfung der Steine auf Verschlackungsbeständigkeit manchen Abnehmerwerken gegenüber in einer ungünstigen Lage, da in deren Laboratorien oft speziell adaptierte Ofenaggregate existieren, in denen die Verhältnisse ziemlich genau den lokalen Betriebsbedingungen angepaßt sind. Die Prüfabteilungen der ff. Industrie hingegen sind nicht in der Lage, für jeden existierenden Ofentyp ein entsprechendes Laboraggregat aufzubauen. Man kann sich nur auf ganz spezielle Fälle konzentrieren und versuchen, die übrigen Sparten durch eine möglichst vielseitig verwendbare Versuchsanordnung zu betreuen.

### 2. Verschiedene Prüfverfahren

Auf einige Prüfmethoden wird im folgenden kurz eingegangen, wobei die Aufstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Es wird auch der Versuch unternommen, die Nachteile der einzelnen Verfahren zu diskutieren, wobei die Beurteilung vom Standpunkt eines Steinherstellers erfolgt und daher subjektiv

ist. Eine gute Eignung jedes einzelnen Verfahrens für einen bestimmten Zweck ist daher nicht auszuschließen. (Mit der Beschreibung verschiedener Verfahren befassen sich die Arbeiten 1 — 4).

1. Bei der Tiegelmethode nach DIN-1069 werden Steinproben von 80 x 80 x 65 mm verwendet, in die mittels eines Diamanthohlbohrers eine Ausnehmung mit 44 mm Durchmesser und 32 mm Tiefe gebohrt wird. Diese zylinderförmige Ausnehmung wird mit Schlacke gefüllt. Die Tiegel werden auf die gewünschte Temperatur erhitzt, nach dem Brand diagonal durchgeschnitten und an Hand der Schnittfläche bezüglich ihres Tränkungs- und Lösungsverfahrens beurteilt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, in kurzer Zeit verhältnismäßig viele Steinqualitäten ohne großen Zeit- und Kostenaufwand prüfen zu können, wobei nur wenig Schlacke benötigt wird. Für orientierende Versuche ist dieses Verfahren durchaus brauchbar.

Als Hauptargumente gegen die Methode sind die folgenden zu betrachten: a) Die Relation Schlackestein widerspiegelt fast nie die Verhältnisse in der Praxis, denn meistens kommt es zu einer solchen Wechselwirkung, bei der die Schlacke ansteift und dadurch ihre Aggressivität verliert, was im Widerspruch zur Praxis steht, wo immer wieder reaktionsfreudige Schlacke an den Stein herangebracht wird. b) Bei dieser Art der Verschlackungsprüfung wird der Tiegel vollkommen homogen erhitzt, was ebenfalls im Gegensatz zu den Verhältnissen in der Praxis steht, wo fast ausschließlich im Temperaturgefälle befindliche Steine beansprucht werden. c) Im Falle sehr stark infiltrierender Schlacke kommt es häufig zu einem Austreten derselben am Tiegelboden bzw. an den Tiegelseiten, wodurch eine Auswertung der Versuche praktisch nicht mehr möglich ist.

2. Der sogenannte OSM-Test (oxygen-steelmaking-test). Ein solches Prüfaggregat ist u. a. auch im Radentheiner Laboratorium in Betrieb. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um einen kleinen LD-Tiegel, in dem 20 — 50 kg Chargen erschmolzen werden, weshalb sich dieses Verfahren naturgemäß nur für Untersuchungen verschiedener LD-Prozesse eignet, ist dann aber sehr praxisnahe (5 — 7).

3. In einem Schlackenbad werden rotierende Stäbe aus dem zu untersuchenden Steinmaterial eingebracht, die sich dabei ergebenden Infiltrationen und Korrosionserscheinungen beobachtet und die Substanzverluste der Stäbe bestimmt. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt u. a. darin, daß man relativ viel Schlacke benötigt und diese nicht nur mit den Probestäben sondern auch mit dem Auskleidungsmaterial der Tiegel in Wechselwirkung tritt (8 — 13). Es werden damit hauptsächlich Korrosions- bzw. Lösungserscheinungen bestimmt.

4. Schlackenkegelmethode. Das Schmelz- und Erhitzungsverhalten von Gemischen aus ff. Stoffen und Schlacke wird beobachtet und ausgewertet. Das Verfahren ist als nicht sehr praxisnahe anzusehen.

5. Pastillenmethode. Auf Zylindern aus dem zu untersuchenden Steinmaterial werden Schlackenpastillen aufgelegt. Nach dem Brand werden die sich ergebenden Wechselwirkungen zwischen Schlacke und Stein untersucht. Bringt bezüglich der Tiegelmethode keine Vorteile.

6. Schlackeneinblasmethode. Hierbei wird mit dem Brennstoff gleichzeitig Schlacke eingeblasen und die Wechselwirkung zwischen den Steinen und der Schlacke beobachtet (2 — 4).

7. Schlackenbelastungstest. Ein Tiegel wird mit Schlackenpulver gefüllt, auf die gewünschte Temperatur erhitzt und danach in einem DFB-Ofen auf Druck beansprucht und die sich dabei ergebenden Verformungen bestimmt (14). Die Aussagemöglichkeiten beschränken sich auf das Erweichungsverhalten.

8. Aus einem Steinquader wird eine dünne Scheibe heruntergeschnitten und in der Mitte mit einer kleinen Ausnehmung für die Schlacke versehen. Die dünne Scheibe dient als Deckel für einen Tiegel, der die sich durch den Deckel durchfressende Schlacke aufnimmt (15). Dadurch werden hauptsächlich Lösungserscheinungen bestimmt, was für eine praxisgerechte Prüfung nicht ausreichend erscheint.

9. Verwendung von Tiegeln, die mit Metall und Schlacke gefüllt und mittels eines Induktionsofens aufgeheizt werden. Das Verfahren ist nur bei elektrisch leitenden Schlacken anwendbar und stellt eine Modifizierung des Tiegelverfahrens dar.

10. Verwendung eines Lichtbogenofens zur Erhitzung von kleinen Chargen und Beobachtung des Angriffes der Schlacke auf die aus verschiedenen Steinqualitäten bestehende ringförmige Auskleidung. Die Prüfung ist sehr praxisnahe, benötigt aber verhältnismäßig große Schlackenmengen, die nicht immer einfach zu beschaffen sind. Die Prüfung ist nur unter reduzierenden Bedingungen durchführbar und relativ aufwendig.

11. In den Vereinigten Staaten ist seit kurzem eine weitere interessante Methode in Anwendung (16). Bei der Anordnung handelt es sich im wesentlichen um einen röhrenförmigen Ofen, in dem sechs Steine eingebaut werden können, wobei in der Mitte eine hexagonale Öffnung ausgespart bleibt. Der Ofen ist etwas geneigt. Die Erhitzung erfolgt von der unteren Seite mit Hilfe eines Gasbrenners. Am oberen Ofenende wird die Schlacke in granulierter Form aufgegeben, schmilzt dabei in der Gasflamme und fließt dann unter Lösung der Steinkomponenten ab. Zur gleichmäßigen Erfassung aller Steine rotiert der Ofen während des Versuches. Die bei dem Versuch gelöste Steinmenge wird registriert und ausgewertet. Das Hauptaugenmerk bei diesem an sich guten und einfachen Verfahren wird auf die Lösungserscheinungen der Steinkomponenten gerichtet. Den Erfahrungen der Erzeuger von Magnesitsteinen zufolge ist aber in der Praxis der Verschleiß durch reines Auflösen der Steinkomponenten durch die Schlacke selten und hauptsächlich auf den Bereich der Schlackenlinien der diversen Ofenaggregate beschränkt. Die Folgen einer etwaigen Infiltration werden nicht, ähnlich wie in der Praxis wirksam, da der gesamte Temperaturabfall auf die nur ca. 60 mm dicken Versuchssteine zusammengedrängt wird und dadurch keine der Praxis entsprechenden Infiltrationszonen auftreten können.

Versuche mit Magnesitsteinen durchgeführt in den USA in einem Trommelofen oben beschriebener Bauart zeigten auch tatsächlich, daß bei 4-stündiger Versuchsdauer und Verwendung einer konventionellen SM-Schlacke unter Zugabe von 7 % Flußspat nur ein Steinverbrauch von wenigen Millimetern resultierte, die Tendenz zu Lösungserscheinungen bei Magnesitsteinen demnach auch im Versuch gering war. Eine ähnliche Apparatur mit einem rotierenden Ofen mit quadratischem Querschnitt der Ausmauerung und einem Temperaturgefälle in der Ausmauerung, das wesentlich praxisnäher erscheint als das in der (16) beschriebenen Apparatur, ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit näher erläutert (17), bzw. wurde auf dem XII. Aachener Colloquium vorgetragen (18).

12. Eine weitere Gruppe versucht die Verschlackungsprobleme indirekt durch Erfassung der für den Schlackenangriff als wesentlich anzusehenden Faktoren zu erforschen. Die meisten Verfasser sind sich darüber einig, daß die folgenden Eigenschaften der Schlacke für den Verschleiß der Steine verantwortlich sind: a) Die Viskosität der Schlacke und die damit zusammenhängende Diffusionsgeschwindigkeit der Schlacke in die Steine. b) Die chemische Aggressivität. c) Das Benetzungsverhalten zwischen Schlacke und Stein. Aus experimentell bestimmten Konstanten wird dann teilweise der Versuch unternommen, Formeln zu entwickeln, die den Grad der zu erwartenden Verschlackung vorherzusagen gestatten (19 — 23). In diese Art von Versuchen werden auch mineralogische Untersuchungen bzw. Arbeiten mit dem Erhitzungsmikroskop einbezogen (24).

In der letzten Zeit ist eine Arbeit von O b s t et. al. erschienen, in der ebenfalls verschiedene Verfahren beschrieben sind (25). Darin ist die interessante Aufgliederung der verschiedenen Verschlackungsmetho-

den in Gleichmäßigkeitsprüfungen, Funktionsprüfungen und Grundlagenprüfungen vorgenommen, wobei die Verfasser den Grundlagenprüfungen, die im wesentlichen im Punkt 12 erfaßt worden sind, die größeren Zukunftsaussichten einräumen.

### 3. Modifiziertes Tiegelverfahren

Das folgend beschriebene Verfahren, welches in Radenthein seit einigen Jahren zur Anwendung gelangt und sich in der Praxis bewährt hat, vermeidet unter Beibehaltung des Prinzips der DIN 1069-Prüfung einige wesentliche Nachteile. Die Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 angedeutet. Aus einem

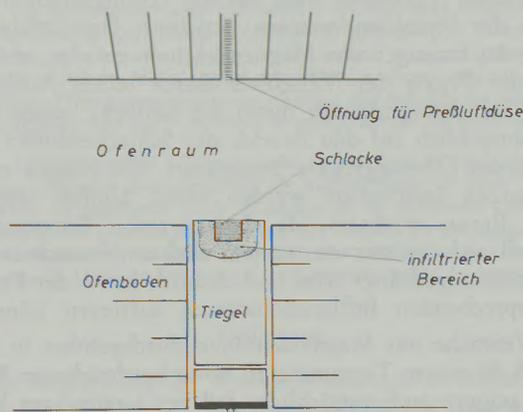


Abb. 1  
Versuchsanordnung, schematisch

Stein mit einem quadratischen Querschnitt und einer Seitenlänge von 120 mm bei einer Höhe von 220 mm wird ebenso wie im Tiegelverfahren mittels eines Diamantbohrers ein Kern herausgebohrt, so daß eine kreisförmige Ausnehmung von 44 mm Durchmesser und 35 mm Tiefe entsteht. Diese Tiegelsteine werden in einem ölbeheizten Ofen so eingebaut, daß nur der oberste ca. 10 mm dicke Teil des Steines über den Ofenboden herausragt. Der Stein wird dann auf die gewünschte Temperatur erhitzt und in die Tiegelföffnung durch eine Beschickungstüre im Versuchsofen Schlacke eingefüllt und diese, falls sie vom Stein aufgesaugt wird, mehrmals nachgefüllt, so daß bis zum Versuchsende das Tiegelloch mit Schlacke gefüllt bleibt. Der Tiegelstein selbst weist ein Temperaturgefälle auf, da an seiner Unterseite nur ca. 100 bis 200 °C herrschen. Dadurch erzielt man eine wesentlich bessere Annäherung an die in der Praxis herrschenden Verhältnisse als dies beim normalen Tiegelverfahren der Fall ist. Der Ofen, in dem diese Versuche durchgeführt werden, erlaubt eine zusätzliche Anpassung an die Verhältnisse in der Praxis bzw. eine Erschwernis der Versuchsbedingungen. Es besteht nämlich die Möglichkeit, die Tiegel während des Verschlackungsversuches auch noch mittels kalter Preßluft abzukühlen und die infiltrierten Steine somit zusätzlich auf Temperaturwechsel zu beanspruchen. Dieses Verfahren stellt demnach einen annehmbaren Kompromiß zwischen Praxisnähe und leichter bzw.

rascher Durchführbarkeit dar. Diese Methode wird sicher nicht allen Anforderungen gerecht, jedoch ist es bei der überaus großen Vielschichtigkeit der Verschlackungsprobleme kaum zu erwarten, daß es in absehbarer Zeit zur Entwicklung einer allen Erfordernissen völlig gerecht werdenden Methode kommen wird.

### 4. Praktische Beispiele

#### 4.1. SM - Ofenschlacke

Anhand einiger praktischer Beispiele soll diese Art der Verschlackungsprüfung näher erläutert werden. Als erstes wurde ein gebrannter Simultansinterstein (A), ein normal gebrannter Chrommagnetstein (B) und ein reiner Magnesitstein (C) in der beschriebenen Weise unter Verwendung einer normalen SM-Ofenschlacke auf Verschlackungsbeständigkeit geprüft (Abb. 2). Dabei ergab sich ein gut unterscheidbares Verhalten der drei Steinqualitäten. Die geringste Infiltration zeigte die Qualität A, die größte Qualität C. Zusätzlich erkennt man beim reinen Magnesitstein sehr starke Ribbildung. Der Infiltrationsbereich hat sich daher durch einen größeren Rib vom unbeanspruchten Steinteil abgelöst. Zum Vergleich sind drei Tiegelhälften nach der Prüfung entsprechend DIN 1069 gezeigt. Die Bestimmung der Infiltrationsgrenze war hierbei recht schwierig, eine Tatsache, der man beim normalen Tiegelverfahren immer wieder begegnet. Die Infiltrationsgrenzen sind auf der Abbildung aus Gründen der besseren Sichtbarkeit mit einem Farbstift nachgezogen worden. Es konnten durch Planimetrieren daraus folgende Tränkungszahlen errechnet werden.

Qualität	Tränkungszahl in Vol.-%
A	4,0
B	6,5
C	10,3

Die Tendenz ist dieselbe, wie an den großen Tiegeln ersichtlich, jedoch sind die Unterschiede an den kleinen Tiegeln wesentlich schwieriger zu erkennen.

Durch eine Zugabe von 10 % Flußspat zur Schlacke wurde diese wesentlich dünnflüssiger, woraus große Eindringtiefen resultierten. Diagonal geschnittene große und kleine Tiegel lassen dies deutlich erkennen (Abb. 3). Bei den großen Tiegeln ist wiederum ein sehr deutlicher Unterschied zwischen den drei Qualitäten zu erkennen. Beim reinen Magnesitstein ist neben der größeren Infiltration eine starke Ribbildung aufgetreten. Der Hauptrib trennt auch hier den Infiltrations- vom unbeanspruchten Steinbereich. Bei der Bestimmung der Tränkungszahlen an den kleinen Tiegeln ist zwischen den Qualitäten A und B kein Unterschied zu erkennen. Im Falle C ist die Schlacke bereits teilweise aus dem Tiegel ausgetreten, wodurch eine Angabe einer Tränkungszahl nicht mehr sinnvoll ist.

Qualität	Tränkungszahl in Vol.-%
A	12,8
B	11,3
C	Schlacke ausgetreten

16053



Abb. 2

Vergleichsversuch; große Tiegel im Temperaturgefälle und Tiegelversuch nach DIN 1069, normale SM-Ofenschlacke  
Brennbedingungen: 3 Stunden 1650 °C

In diesem Fall ist die Differenzierung mit Hilfe des modifizierten Tiegelverfahrens im Gegensatz zum normalen Tiegelverfahren noch möglich.

#### 4.2. Elektroofenschlacke

Anhand eines weiteren Beispiels soll gezeigt werden, daß sich bestimmte Probleme mit dem normalen Tiegelverfahren praktisch nicht untersuchen lassen bzw. ein völlig falsches Bild über das in der Praxis zu erwartende Verhalten ergeben. Es handelt sich

hiebei um die Frage, wie sich teergebundene Magnesitsteine als Zustellungsmaterial für die Schlackenzone eines bestimmten Elektroofens, wo große Haltbarkeitsschwierigkeiten existieren, eignen.

Als besonders aggressiv erwies sich hiebei die Oxidationsschlacke. Der Grund hiefür war zweifellos der hohe Flußspatgehalt von 13 %, da die Schlacke im übrigen hochbasisch war, ein Umstand, der für die Anwendung von magnesitischen Materialien günstig ist (23 %  $\text{SiO}_2$ , 42 %  $\text{CaO}$ , 8 %  $\text{FeO}$ ).

16054

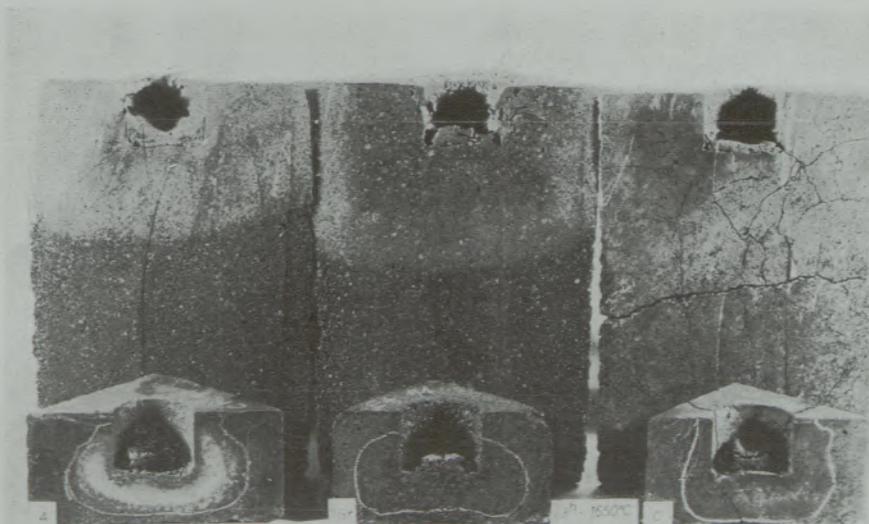


Abb. 3

Wie Abb. 1, jedoch SM-Ofenschlacke mit 10 % Flußspat

## Tiegelversuche nach DIN 1069

Zwei verschiedene Teermagnesitsteintypen (D und E), verschlackt mit Oxydationsschlacke bei 1700 °C zeigt die Abb. 4 (oben), nach dem Brand. Der dünnflüssige Anteil der Schlacke ist in die Tiegel gleichmäßig infiltriert und es zeigen sich in beiden Fällen nur mäßige Wechselwirkungen zwischen dem Tiegel und der Schlacke, so daß diesen Versuchen zufolge eine annehmbare Bewährung dieser Qualitäten im E-Ofen zu erwarten war. Ein ganz anderes Bild ergibt der Verschlackungsversuch im Temperaturgefälle, wobei nach dem Absaugen und mehrfachem Nachfüllen von Schlacke die Tiegel massive Zerstörungerscheinungen erkennen lassen. Es kam zu einem starken Treiben der Feuerseite. Das Aussehen der verschlackten Tiegel ist in Abb. 5 a gezeigt. Ein Durchschneiden der Tiegel war praktisch nicht möglich, ohne daß diese zerfielen.

16055

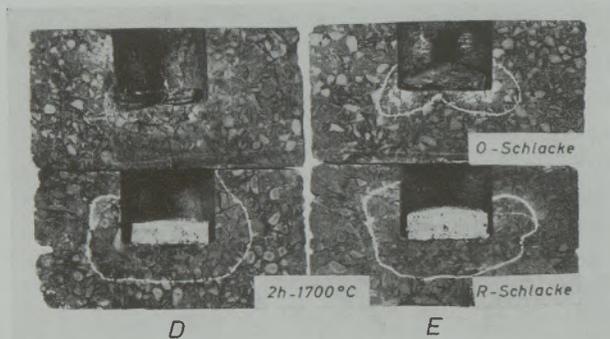


Abb. 4

Tiegelversuch nach DIN 1069 mit Oxydationsschlacke und Reduktionsschlacke aus Elektro-Ofen  
Brennbedingungen: 2 Stunden 1700 °C

Die Reduktionsschlacke hat gegenüber der Oxydationsschlacke einen erhöhten Kalkgehalt, bei vermindertem Flußspatzusatz ( $\text{SiO}_2$  23 %,  $\text{CaO}$  51 %,  $\text{FeO}$  2 %,  $\text{CaF}_2$  5 %). Die nach DIN 1069 mit Reduktionsschlacke verschlackten Tiegel sind in der Abb. 4 (unten) gezeigt. Aus der modifizierten Art der Prüfung resultiert das in der Abb. 5 b gezeigte Aussehen. Die DIN-Methode ergab außer einer teilweisen Infiltration der Schlacke in die beiden Tiegel keine Wechselwirkungen. Die in der Tiegelbohrung verbliebene Schlacke ist zu feinem Pulver zerfallen, die Tiegel selbst zeigten jedoch keinerlei Zerfallserscheinungen. Die großen Tiegel hingegen zeigen nach dem Versuch in der Umgebung der Tiegelbohrung und über die ganze Oberfläche intensive Zerrieselungerscheinungen.

Aufgrund des modifizierten Tiegelverfahrens war demnach ein starkes Treiben der Steine im E-Ofen zu erwarten und außerdem beim Abkühlen der Zustellung unter 600 °C die Gefahr von Zerrieselungerscheinungen aufgrund einer  $\alpha' \rightarrow \beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ -Umwandlung gegeben. Diese Vermutung wurde durch die Erfahrung in der Praxis sehr gut bestätigt, da tatsächlich beide Verschleißerscheinungen beobachtet werden konnten.

12959

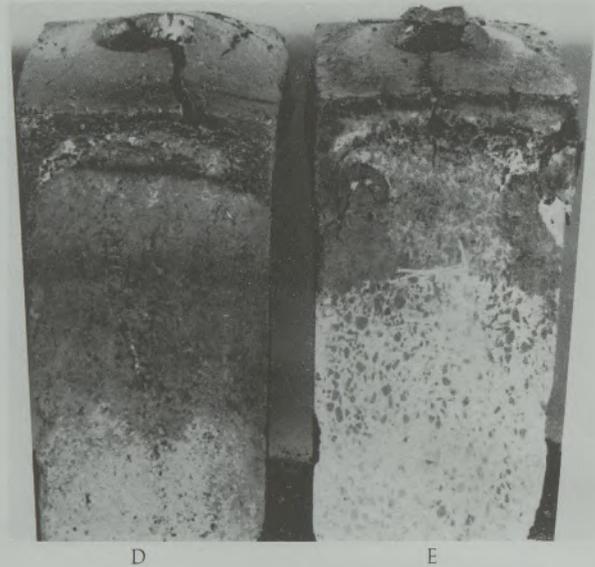


Abb. 5 a

Verschlackungsversuch an großen Teermagnesitsteintiegeln mit Oxydationsschlacke  
Brennbedingungen: 2 Stunden 1700 °C

12958

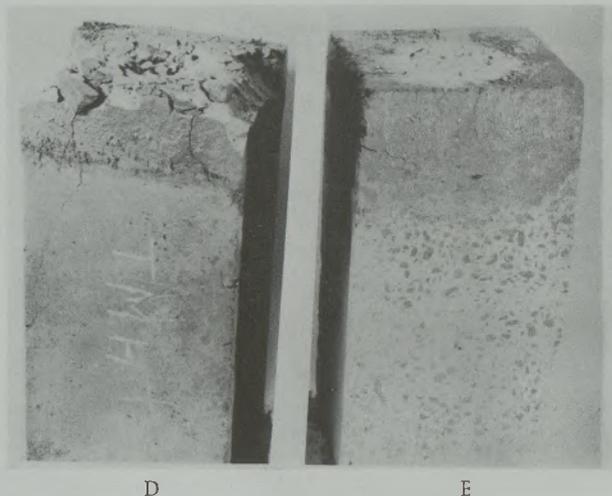


Abb. 5 b

Wie Abb. 4, jedoch Reduktionsschlacke

Das eben geschilderte Beispiel stellt einen klaren Fall einer Fehlbeurteilung aufgrund von Tiegelversuchen nach DIN 1069 dar. Die Voraussetzungen für eine nicht praxisgerechte Prüfung sind hier in einem besonderen Ausmaß gegeben. Durch die homogene Erhitzung der Tiegel werden diese gebrannt, wodurch die Qualität mit der ursprünglichen teergebundenen wenig gemeinsam hat. Ein Teil der dünnflüssigen Schlacke konnte durch den Tiegelboden abfließen und verfälscht damit zusätzlich das Bild. Die in die Tiegel gefüllte Schlacke reicht bei weitem nicht aus, um deutliche Zerstörungen hervorzurufen.

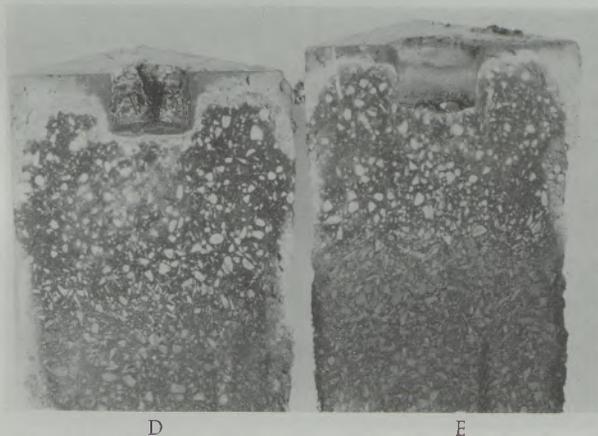
Die Versuche mit den großen Tiegeln wurden unter oxydierenden Bedingungen durchgeführt, was nicht der Praxis entspricht. An den Tiegelhälften

konnte aber beobachtet werden, daß nur die äußere, ca. 7 bis 10 mm starke Zone, entkohlt war. Im Tiegelinneren war noch Graphit vorhanden, so daß die oxydierenden Verhältnisse nur oberflächlich vorherrschten und am Kontakt Schlacke-Stein im Tiegelinneren reduzierende Bedingungen geherrscht haben müssen.

#### 4.3. Schlacke aus einem OLP-Konverter

Im Zusammenhang mit der Prüfung teergebundener Steine soll noch ein weiteres Beispiel mit zwei verschiedenen teergebundenen Steinqualitäten gebracht werden, wobei deren Verhalten gegenüber zwei Schlacken aus einem OLP-Konverter aufgezeigt wird. Bei den Schlacken handelt es sich um eine phosphorreiche Erstschlacke (20 %  $P_2O_5$ , 10 % FeO; Schlacke I) und eine FeO-reiche Zweitschlacke (10 %  $P_2O_5$ , 31 % FeO, Schlacke II). Das Aussehen der Tiegel nach einem 3-stündigen Brand bei 1700 °C zeigen die Abb. 6 und 7. Die Schlacke I wurde von der Qualität D vollkommen abgesaugt, von der Qualität E hingegen nicht. Die Schlacke II wurde von beiden Steinen vollkommen aufgenommen. Das Aussehen der Reaktionszone der Tiegel entspricht im allgemeinen sehr gut dem Bild, welches gebrannte TM-Qualitäten nach dem Ausbau aus einem Konverter bieten. Unmittelbar am Kontakt Schlacke-Stein ist daher eine starke Verdichtung des Steingefüges, verbunden mit einer Kornauslöschung, vorhanden. Der Übergang vom verschlackten Stein zur unbeanspruchten Steinzone ist sehr abrupt. Dazwischen liegt eine ca. 1 bis 2 mm starke entkohlte Zone (siehe heller Bereich in der Umgebung der Tiegelausnehmung). Nur an den seitlichen Rändern der Steine ist, bedingt durch die schwach oxydierenden Bedingungen die während des Brandes herrschten, eine ca. 10 mm breite entkohlte Zone zu erkennen. Im Tiegelinneren sind jedoch in einer Tiefe von ca. 110 mm die ursprünglich braunen Magnesitgrobkörnchen wegen der reduzierenden Wirkung des Graphites hellgrau verfärbt. Nach

13247



D E

Abb 6

Verschlackungsversuche mit Schlacke aus einem OLP-Konverter.  
Große Teermagnesittiegel, phosphorreiche Erstschlacke.  
Brennbedingungen: 3 Stunden 1700 °C

13247



D

E

Abb. 7

Wie Abb. 6, jedoch FeO-reiche Zweitschlacke

einem stetigen Übergang zeigt die Magnesitkörnchen bis zum kalten Ende wiederum die ursprüngliche braune Farbe. Dieses Beispiel soll zeigen, daß mit Hilfe des modifizierten Tiegelverfahrens Verschlackungsprobleme an Sauerstoffkonvertern auch mit geringen Schlackenmengen studiert werden können. An den im Temperaturgefälle eingebauten Qualitäten kann durch mehrfaches Nachfüllen der Schlacke in die Tiegelöffnung ein quasistationärer Zustand erzielt werden, der zumindest annähernd die Verhältnisse in der Praxis zu studieren erlaubt. Das Verfahren ist jedoch nicht geeignet, die Prüfung von Steinen in kleinen Versuchskonvertern zu ersetzen, sondern stellt, wie bereits erwähnt, eine Ergänzung für den Fall geringer zur Verfügung stehender Schlackenmengen dar.

#### 4.4. Versuche mit Schlacke aus einem Kupferflammmofen

Ein weiteres Beispiel soll zeigen, daß Verschlackungsversuche an großen Tiegeln im Temperaturgefälle nicht in allen Fällen eine gegenüber dem normalen Tiegelverfahren nach DIN 1069 erweiterte Aussage erlauben. Dies ist meist dann der Fall, wenn die Schlacke von den Tiegeln nicht vollkommen abgesaugt wird. Solche Fälle betreffen häufig die Metallindustrie. Tiegel, gefüllt mit Schlacke aus einem Kupferflammmofen, verschlackt bei 1450 °C, durch sechs Stunden, zeigt die Abb. 8. Die Wechselwirkungen zwischen dem Stein und der Schlacke sind örtlich beschränkt. Außer einer geringfügigen Infiltration mit einer Verdichtung des Steingefüges sind kaum weitere Veränderungen zu erkennen. Bei beiden untersuchten Qualitäten verblieb ein Schlackenrest im Tiegelloch. Die Qualität L zeigt außerdem durch die Aggressivität der Schlacke bedingte schwache ringförmige Lösungserscheinungen unmittelbar über den Rand der Restschlacke, die aber nur bei sehr aufmerksamer Beobachtung zu erkennen sind. Verschlackungsversuche an großen Tiegeln geben dem gegenüber keine weiteren zusätzlichen Aussagemöglichkeiten (Abb. 9). Bedingt durch das Nachfüllen bleiben die Tiegelausnehmungen vollkommen mit Schlacke gefüllt. Auch

16056

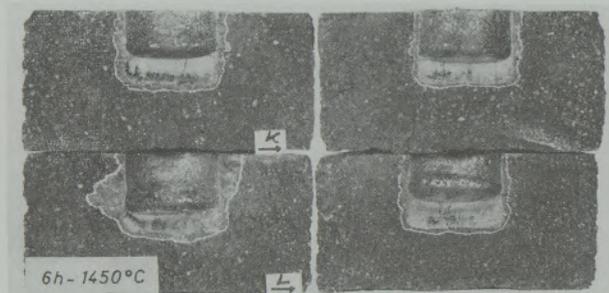


Abb. 8

Verschlackungsversuch nach DIN 1069, Kupferflammpfen  
Brennbedingungen: 6 Stunden 1450 °C

hier ist die Infiltrationszone auf die unmittelbare Tiegellochumgebung beschränkt. Auf den Abb. 8 und 9 sind ebenso wie auf einigen vorhergehenden Abbildungen die Bereiche der Infiltration zur besseren Sichtbarmachung mit einem Farbstift nachgezeichnet worden. Lösungserscheinungen am Übergang Schlacke-Tiegellochseiten konnten an den großen im Temperaturgefälle gebrannten Tiegeln nicht beobachtet werden, da diese immer bis obenauf mit Schlacke gefüllt sind. Die größeren Tiegel lassen Risse, ausgehend vom Tiegellochboden, erkennen. Die Tiegellochränder stellen zweifelsohne Unstetigkeiten im Prüfkörper dar, von wo aus Risse bevorzugt ihren Ausgang nehmen können. Dies macht sich anscheinend bei den inhomogen erhitzten großen Tiegeln früher bemerkbar als bei den kleinen Prüfkörpern. Ein wannen- oder halbkugelförmiger Tiegellochboden würde homogenere Bedingungen schaffen.

16057

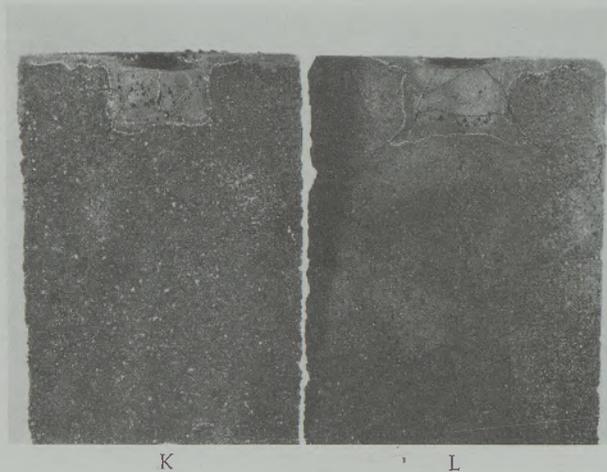


Abb. 9

Wie Abb. 8, jedoch Verwendung von großen Tiegeln

Beim Vergleich von Verschlackungsprüfungen nach DIN 1069 mit der modifizierten Art der Versuchsdurchführung ist zu beachten, daß bei gleichen Prüftemperaturen die Wechselwirkungen bei der DIN-Methode etwas größer als bei der modifizierten Art sein können. Dies hängt vermutlich mit der inhomogenen dafür aber praxisnahen Erhitzung der großen

Tiegel zusammen, bei denen die Schlacke im Temperaturgefälle eher ansteift als bei den homogenen erhitzten kleinen Tiegeln. Die an den kleinen Tiegeln beobachtbare verstärkte Wechselwirkung ist demnach eine scheinbare und durch das Fehlen eines Temperaturgradienten bedingt. Dies gilt nur für schwache Wechselwirkungen, da in den meisten anderen Fällen dieser Effekt durch das erhöhte Schlackenangebot durch das Nachfüllen überkompensiert wird.

## 5. Kombinierte Verschlackungs- und Temperaturwechselbeständigkeitsprüfung

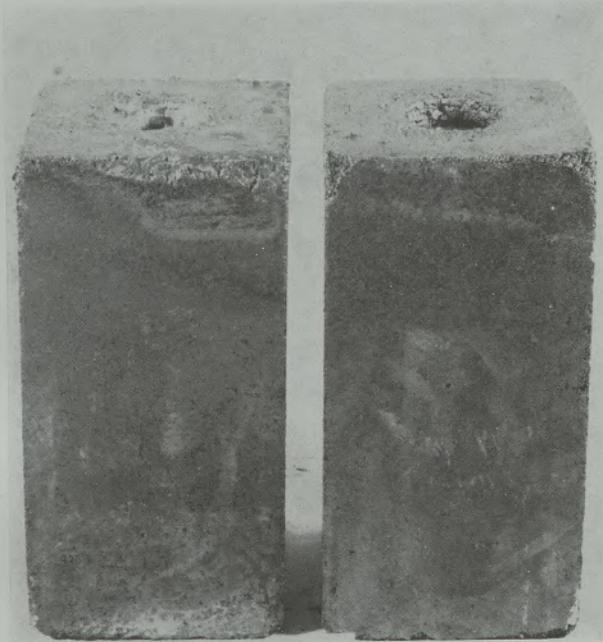
### 5.1. Einleitung

Die Erfahrungen in der Praxis lehren immer wieder, daß am Verschleiß von Magnesitsteinen die Ribbildung ganz wesentlich beteiligt ist. Es gibt häufig gebrauchte Steine, entnommen aus verschiedenen Öfen, die in verschiedenen Tiefen einen oder mehrere Risse aufweisen (siehe Abb. 24 und 25). Risse in relativ geringer Tiefe leiten oft sogenannte Abschälungen ein, wobei unter diesen feuerseitige Ablösungen in einer Stärke bis zu etwa 40 mm verstanden werden. Falls sich dickere Steinfragmente abzulösen beginnen, spricht man von Abplatzungen. Die Ursachen für Abschälungen bzw. Abplatzungen können verschiedener Natur sein. Immer werden sie jedoch durch Risse eingeleitet. Es ist aber nicht so, daß die Risse in den Steinen nur eine Folge einer vorangegangenen Temperaturwechselbeanspruchung sein müssen, jedoch wird relativ häufig ein Temperaturwechsel zumindest daran beteiligt sein. Schon aus diesem Grund erscheint es wertvoll, einerseits temperaturwechselbedingte Risse in den verschlackten Steinen zu erzeugen und andererseits deren Entstehungsbedingungen, deren Aussehen und Verlauf, näher zu studieren. Der Ofen, in dem Verschlackungsversuche durchgeführt werden, erlaubt die schon erwähnte Erweiterung der Verschlackungsprüfung durch Anwendung eines Temperaturwechsels, was als besonders vorteilhaft anzusehen ist, da die verschlackten Steine dabei einen Temperaturgradienten aufweisen, nur feuerseitig abgeschreckt werden und dadurch eine weitgehende Annäherung an die Verhältnisse in der Praxis erreicht wird. Um relativ rasch zu Ergebnissen zu kommen, ist es allerdings notwendig, die Abkühlungsbedingungen ziemlich streng zu gestalten, strenger als dies in der Praxis normalerweise der Fall ist. Es ist dabei anzunehmen, daß zumindest der charakteristische Verlauf der Risse dabei unverändert bleibt. Mit den folgenden Versuchen ist es außerdem möglich, temperaturwechselbedingte Risse von solchen anderen Entstehungsursachen zu unterscheiden, was manchmal dem Verstehen von Verschleißursachen dienlich sein kann.

### 5.2. Chrom-Magnesitsteine

Die Auswirkungen einer zusätzlichen TWB-Bearbeitung auf die verschlackten Chrom-Magnesit-Tiegel geht aus den folgenden Abb. hervor (Abb. 10 bis 14). Die Qualitäten A und B wurden hierbei nach der Verschlackungsprüfung bei 1650 °C mittels kalter Preßluft aus 70 mm Entfernung bei einer Abblaszeit

16058

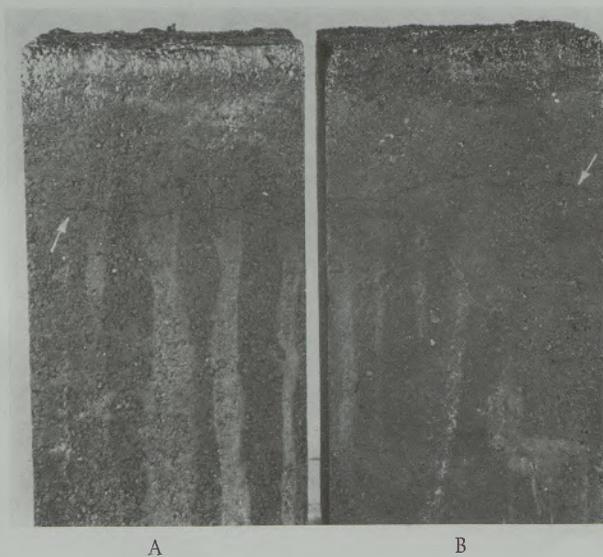


A Schlacke I B  
Abb. 10

Mit SM-Ofenschlacke verschlackte Tiegel vor dem  
Abschreckversuch  
Brennbedingungen: 3 Stunden 1650 °C

von 5 Minuten auf ca. 1000 °C abgekühlt, danach wiederum auf die ursprüngliche Temperatur erhitzt und dieses Verfahren fünfmal wiederholt. Über Einzelheiten der TWB-Prüfung an unverschlackten Steinen wurde in der Arbeit (26) berichtet. Wegen der schon an unabgeschreckten Tiegeln erkennbaren Risse hat sich die Prüfung bei der Qualität C erübrigt. In zwei Abbildungen werden die Tiegel A und B vor und nach der Abschreckung gezeigt (Abb. 10 und 11).

16059

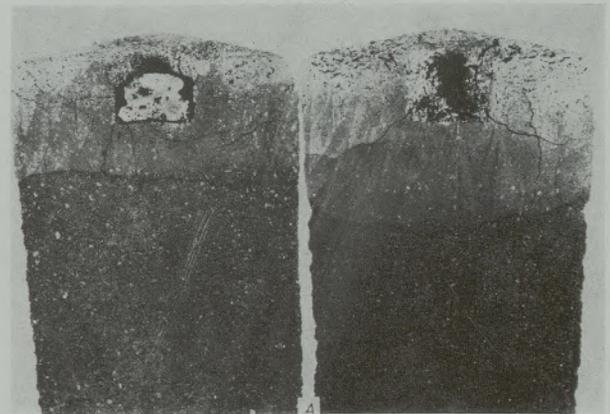


A B  
Abb. 11

Tiegel aus Abb. 10 nach fünfmaligem Abschrecken mittels kalter  
Preßluft von 1650 °C auf 1000 °C

Man erkennt in Abb. 11 sehr deutlich Querrisse, die den verschlackten vom unverschlackten Steinbereich trennen. Unverschlackte Tiegel der Qualitäten A und B wurden gleichermaßen, wie schon oben beschrieben, beansprucht. Trotz der für eine TWB-Beanspruchung ungünstigen Form ergaben sich dabei keine wesentlichen Risse an beiden Qualitäten. Die beobachteten Risse in den verschlackten Tiegeln stehen damit im ursächlichen Zusammenhang mit den durch die Verschlackung bedingten verschlechterten TWB-Eigenschaften. Die verschlackten und auf Spalling beanspruchten Tiegel sind in den Abb. 12 und 13 in diagonal durchschnittenem Zustand gezeigt. Man er-

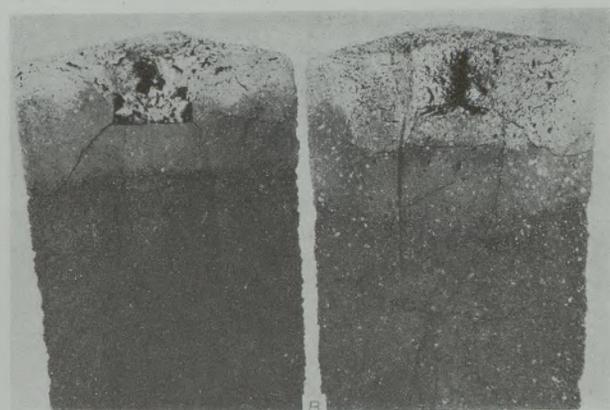
16051



Schlacke I Schlacke II  
Abb. 12

Qualität A verschlackt, fünfmal von 1650 °C auf 1000 °C mittels  
kalter Preßluft abgeschreckt  
Schlacke I: SM-Ofenschlacke normal  
Schlacke II: SM-Ofenschlacke mit 10% Flußspat

16052



Schlacke I Schlacke II  
Abb. 13

Wie Abb. 12, jedoch Qualität B

kennt bei der Qualität A, daß der verschlackte, vom unbeanspruchten Bereich durch einen deutlich erkennbaren Riß getrennt ist. Vom Tiegel der Qualität A wurde oberhalb des Risses und ebenso unterhalb davon eine Probe herausgeschnitten und diese analysiert. Das Ergebnis ist in nachstehender Tabelle angeführt.

Chemische Analyse:		
	Ober dem Riß (feuerseitig)	Unter dem Riß
SiO <sub>2</sub>	5,6	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	8,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	5,6
CaO	4,0	1,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,0	22,0
MgO	54,8	57,2

Man entnimmt dieser Tabelle, daß der Riß genau die Grenze zwischen verschlacktem und unverschlacktem Bereich darstellt, da oberhalb des Risses deutlich erhöhte SiO<sub>2</sub>- und CaO-Gehalte gefunden werden. Die Probe unterhalb des Risses entspricht in ihrer Analyse derjenigen eines unveränderten Sintersintersteines. Man könnte diesen Befund durch eine mineralogische Untersuchung der den Riß benachbarten Bereiche ergänzen, doch erscheint es in diesem Fall überflüssig, da die Aussage der chemischen Analyse bereits eindeutig ist. Es sind auch noch weitere Risse vorhanden. Die von den Tiegelbodenseiten ausgehenden Risse hängen offensichtlich mit dem Herausbohren des Tiegelkernes zusammen, da Ecken und Kanten immer kritische Bereiche darstellen.

Im Gegensatz zur Qualität A ist bei der Qualität B wohl bei der Schlacke I, nicht aber bei der dünnflüssigen Schlacke II, die Tendenz zur Ablösung des unbeanspruchten vom verschlackten Bereich in Form eines Trennungsrisses vorhanden.

Diese Art der Prüfung konnte noch dadurch verbessert werden, daß in die Tiegel nicht mehr eine zylindrisch geformte Ausnehmung gebohrt, sondern mit Hilfe einer Diamanttrennscheibe geringen Durchmessers eine Ausnehmung in Form einer Kugelkalotte herausgearbeitet wurde. Dadurch werden Risse, die von den Tiegelbodenrändern ihren Ausgang nehmen und die das Ergebnis verfälschen könnten, eliminiert. Bei den in Abb. 14 abgebildeten Tiegeln handelt es

sich wieder um solche der Qualität A und B, verschlackt mit Siemens-Martin-Ofenschlacke unter Zugabe von Flußspat. Bei der Qualität H handelt es sich um einen konventionellen Magnesitchromstein. Die Beanspruchung erfolgte wiederum in der bereits beschriebenen Weise. Die Qualität A zeigt genau am Übergang vom verschlackten zum unverschlackten Bereich einen deutlichen Riß. Bei der Qualität B hingegen ist in ca. 20 mm Tiefe eine Ansammlung von Rissen zu erkennen, die eine Abschälung einleiten dürften. Im Übergangsbereich, in ca. 70 mm Tiefe, ist die Rißbildung nicht sehr ausgeprägt. Die Qualität H schließlich zeigt sowohl Risse, die eine Abschälung einleiten, als auch einen deutlichen Riß, der den beanspruchten vom unbeanspruchten Steinbereich trennt.

### 5.3. Verschlackungs-Spallingverhalten eines reinen Fe-armen Magnesitsteines

Steine aus natürlichen Fe-armen Sintermagnesit mit einem bei zwei liegenden C/S-Verhältnis bewähren sich bekanntlich speziell in höchst beanspruchten Konvertern, insbesondere solchen, die nach dem Kaldoverfahren arbeiten. Mit ein Grund für die ausgezeichnete Bewährung in der Praxis sind sicher auch die hervorragenden Heißeigenschaften dieser Steine, die sich in den sehr guten Prüfwerten in der Heißbiegefestigkeit, Heißdruckfestigkeit, Heißtorsionsfestigkeit etc. ausdrücken. Neben den physikalischen Prüfwerten interessiert auch das Verschlackungs-Spallingverhalten solcher Steine. Als Verschlackungsmedium wurde wiederum SM-Ofenschlacke mit Flußspatzusatz gewählt, um Vergleichsmöglichkeiten mit bereits durchgeführten Versuchen zur Verfügung zu haben. Außerdem sind die analytischen Unterschiede zu einer Konverterschlacke nicht allzu groß. Hinzu kommt noch, daß sowohl SM-Ofen- als auch Konverterschlacke bezüglich ihrer Zusammensetzung in einem relativ weiten Ausmaß variieren können.

16050

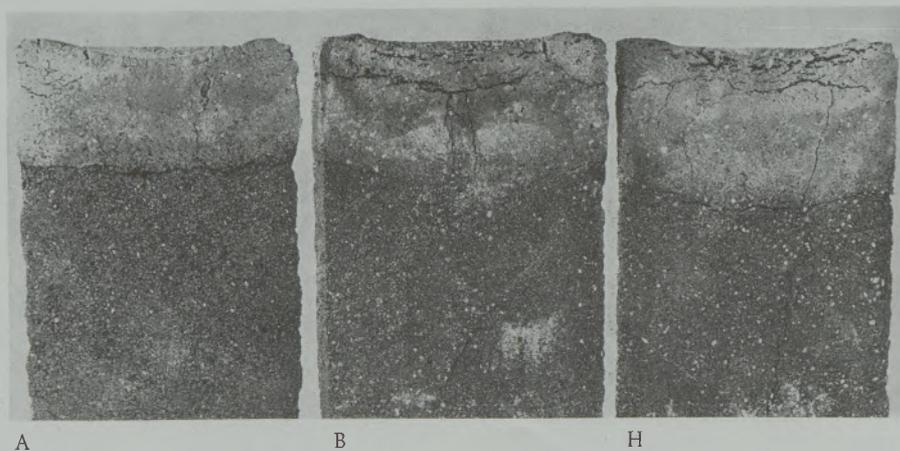


Abb. 14

Großer Tiegel mit flacher Ausnehmung, verschlackt mit normaler SM-Ofenschlacke, Brennbedingungen: 3 Stunden 1650 °C. Fünfmal von 1650 °C auf 1000 °C mittels kalter Preßluft abgeschreckt

Die nachstehend beschriebenen Prüfungen sind geeignet, die in (7) beschriebenen Versuche in einem kleinen Versuchskonverter zu ergänzen, keineswegs jedoch zu ersetzen, da die Betonung bei den derzeitigen Versuchen mehr auf dem Fragenkomplex Temperaturwechselbeständigkeit verschlackter Steine liegt und weniger auf dem chemischen Verschleiß selbst.

Verwendet man Konvertersteine und verschlackt sie mit der dünnflüssigen SM-Ofenschlacke bei 1650 °C, so resultiert daraus ein etwa 70 mm tiefes Eindringen der Schlacke. Ein dreimaliges Abschrecken in der Dauer von einer Minute mittels kalter Preßluft bedingt an der Übergangszone verschlackt — unverschlackt einen Riß, wie dies auch schon für andere Steintypen beschrieben wurde (Abb. 15). Durch die dunkelbraune Verfärbung des infiltrierten Bereiches ist die Eindringtiefe in diesem Fall besonders gut abzulesen. Die absolute Eindringtiefe in diesem Stein unterscheidet sich nicht wesentlich von der in einem Chrom-Magnesit-Spezial-Stein etwa der Type A. Verwendet man jedoch teergetränkte Steine, so ergibt sich ein grundsätzlich anderes Bild, welches ebenfalls schon mehrfach beschrieben wurde (siehe etwa 27). Die infiltrierte Zone beschränkt sich nur mehr auf einen ca. 3 — 4 mm tiefen Bereich. Schreckt man solche Steine noch zusätzlich durch Abblasen mit kalter Preßluft ab, resultiert wiederum eine Rißbildung, die diesmal vom verschlackten Bereich unabhängig ist. Sie liegt in einer ähnlichen Tiefe wie wir es bereits am ungetränkten Stein beobachtet haben (Abb. 16).

16734



Abb. 15

Großer Tiegel (ohne Teertränkung) aus Fe-armen Natursinter mit flacher Ausnehmung, verschlackt mit SM-Ofenschlacke mit 10 % Flußspatzusatz. Brennbedingungen: 3 Stunden 1650 °C. Mittels kalter Preßluft abgeschreckt

16735



Abb. 16

Wie Abb. 15, jedoch im Gegensatz zu diesem teergetränkt

Während bei den bisher untersuchten Steintypen ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Übergangsbereich verschlackt — unverschlackt und Rißbildung erkannt wurde, kann dies im speziellen Fall der teergetränkten Steine nicht behauptet werden, weil auch beim kaum verschlackten Tiegel Risse in ca. 80 mm Tiefe vorhanden sind.

Bedingt durch die länger einwirkende oxydierende Atmosphäre kam es beim Tiegel der Abb. 17a zu einem stärkeren Ausbrennen des Graphits, so daß nur mehr ein graphitischer Kern verblieb. Dieser Kern läßt aber andererseits sehr schön die an sich bekannte günstige Wirkung der Teertränkung auf die Infiltration erkennen. In der Abb. 17a ist der infiltrierte Bereich mit einem Farbstift nachgezogen, wobei das Minimum der Infiltration in der Mitte zu beobachten ist. Da die Tränkungsgebiete aus der Abb. 17a nicht deutlich hervorgehen, ist in Abb. 17b der Verlauf deutlich hervorgehen, ist in Abb. 17b der Verlauf der bisherigen Versuche konnte hingegen nie beobachtet werden, daß sich bei teergetränkten Steinen nur der schmale infiltrierte Bereich in einer Stärke von wenigen Millimetern durch einen Riß vom übrigen Steingefüge in Form einer Abschälung ablöst. In diesem Bereich erscheint demnach der chemische Angriff als die alleinige Verschleißursache.

#### 5.4. Formatabhängigkeit des Verschlackungs-Spallingverhaltens

Die Versuchsanordnung bietet auch die Möglichkeit, die Frage der Formatabhängigkeit des Spallingverhaltens zu überprüfen. Bedingt durch das schlechtere

16736

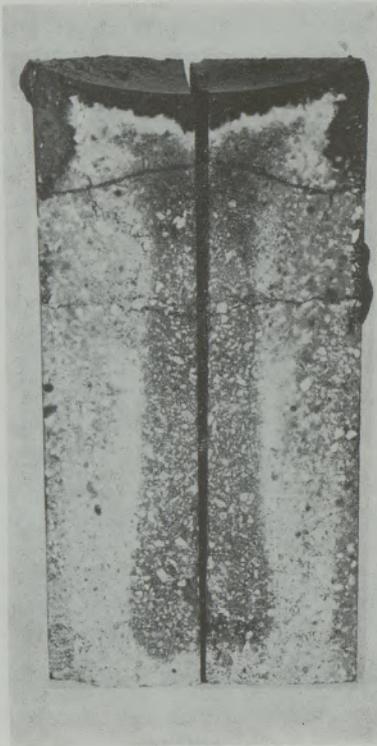


Abb. 17 a  
Wie Abb. 16

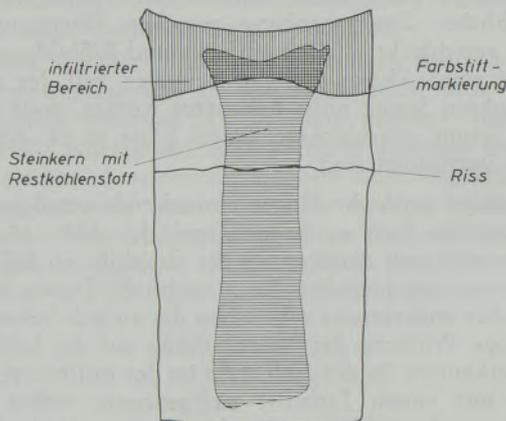


Abb. 17 b  
Schematische Darstellung von Abb. 17 a

Spallingverhalten von großformatigen Steinen ist man teilweise bestrebt, in den diversen Ofenaggregaten kleinformatische Steine einzubauen, um dadurch das TWB-Verhalten einzelner Ofenteile zu verbessern. Die Verwendung von Innenblechen in chemisch gebundenen Steinen dient teilweise ebenfalls diesem Zweck, obwohl dies nicht der ausschließliche Grund für die Verwendung von Innenblechen ist, da z. B. die Innenarmierung auch als geeignet angesehen wird, die niedrige Zwischenzonenfestigkeit der Steine zu überbrücken.

Die gewählte Versuchsanordnung erlaubt die TWB-Beanspruchung verschlackter Steine in Abhängigkeit vom Format in folgender Art zu prüfen: Je zwei

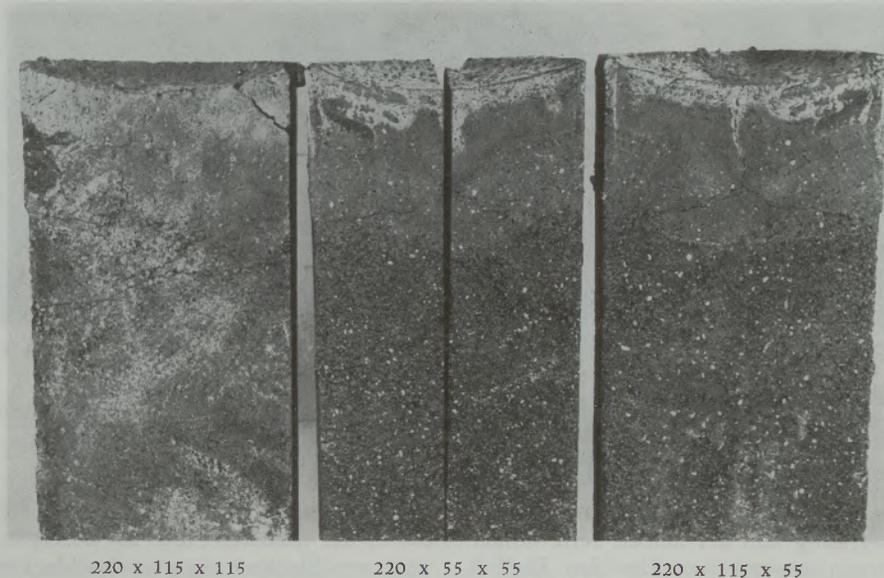
Tiegelsteine mit wannenförmigen Ausnehmungen für die Schlacke wurden zuerst in der üblichen Weise mit SM-Ofenschlacke und Flußspatzusatz verschlackt, daraufhin einer der beiden Tiegel einmal in die Hälfte geschnitten sowie die eine Hälfte davon nochmals halbiert, wodurch ein ungefähr einem Normalstein entsprechender Tiegelteil entsteht und zwei weitere rümpchenförmige halbierte Normalsteine. Damit werden drei verschiedene Formate, die zuerst identischen Verschlagungsbedingungen ausgesetzt waren, geprüft, und zwar die Formate 230 x 110 x 110, 230 x 110 x 55 und 230 x 55 x 55 mm. Da das Herausschneiden der entsprechenden Formate immer mittels einer Diamantsäge, also unter größtmöglicher Vermeidung mechanischer Spannungen erfolgte, ist eine Störung des verschlackten Steingefüges durch das Schneiden auszuschließen und die zu beobachtenden Effekte auf die Versuchsbedingungen selbst zurückzuführen. Die drei Steinteile werden zur TWB-Prüfung in der ursprünglichen Anordnung zusammengestellt, mittels eines Drahtes fixiert, erneut in den Ofen eingeschoben und danach der Luftabschrecktest durchgeführt. Die Bedingungen sind dabei insofern etwas gemildert, als die Abblasdauer anstelle von fünf Minuten nur mehr eine Minute betrug, wodurch sich die Steine stirnseitig von 1650 °C auf etwa 1400 °C abkühlten. Der ebenfalls verschlackte ganze Tiegelstein wurde in vollkommen identischer Weise beansprucht, so daß sich bei ansonsten übereinstimmenden Bedingungen die Steine nur im Format unterschieden. Dabei stellte sich in den meisten Fällen heraus, daß die Ribbildung am Übergang verschlackt — unverschlackt formatunabhängig ist. Die in den beiden folgenden Abbildungen gezeigten Proben stellen eine Auswahl aus zahlreichen Versuchen dar und gelten als typisch für die beobachteten Erscheinungen (Abb. 18 u. 19.) Links ist jeweils der erst nach dem TWB-Versuch geschnittene Tiegel gezeigt, rechts die verschlackte normalsteinformatige Tiegelhälfte. In der Mitte sind die beiden kleinen Steinformate gezeigt. Immer ist eine ähnliche Ribbildung sowohl am großen Tiegel als auch an den kleinen Tiegeln zu beobachten und zwar jeweils am Ende der Infiltrationszone.

Bei den vor dem Spallingversuch auseinander geschnittenen Proben konnte man sich jeweils vor dem Abschrecken vergewissern, daß am Übergang verschlackt — unverschlackt keine Risse vorhanden sind, bei dem großen Tiegelstein hingegen konnte man dies nur aufgrund des äußeren Aussehens und des Fehlens von Rissen, die bis an die Oberfläche dringen, vermuten.

Daß großformatige Tiegelsteine nach dem Abschrecken im Übergang deutliche Risse zeigen, die kleinformatischen Steine nicht, ist hingegen nur selten zu beobachten.

Diese Versuche lassen demnach den Schluß zu, daß die Tendenz, im Übergangsbereich verschlackt — unverschlackt, Risse zu bilden, von den untersuchten Formaten praktisch unabhängig ist. Dieser Übergangsbereich stellt eine so starke Schwächung bzw. Inhomogenität dar, daß dadurch Risse unabhängig von den hier gewählten Formaten ausgelöst werden.

16732



220 x 115 x 115

220 x 55 x 55

220 x 115 x 55

Abb. 18

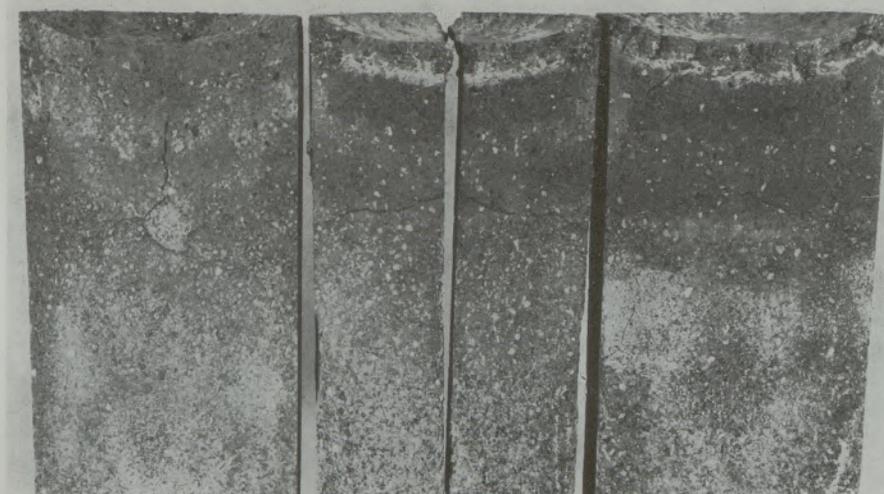
Spallingverhalten von verschlackten Tiegeln verschiedenen Formats

Anknüpfend an Versuche, vorgetragen auf dem Kongreß der Amer. Ceram. Soc. im Jahre 1967 (28), die die Wichtigkeit des Breiten-Höhenverhältnisses der Steine unterstreichen, wurden ähnliche Versuche an unverschlackten Steinen durchgeführt, jedoch nicht veröffentlicht, wobei sich erneut herausstellte, daß nicht so sehr die absolute Größe der Stirnfläche das Spallingverhalten beeinflußt, sondern vor allem das Verhältnis von Höhe zu Breite der verwendeten Probe. Die geringste Rißanfälligkeit ist bei quadratischen Stirnflächen gegeben. Dies stellt eine weitere Komplikation bei der Deutung von Rissen dar.

#### 5.5. Verschlackungs-Spallingverhalten an mehrfach vorgebrannten Probetiegeln

Die Verschlackungsbeanspruchung an Steinen in der Praxis erfolgt immer nach einer mehr oder weniger langen Aufenthaltsdauer im Ofen. Die Schlacke greift nur unmittelbar nach der Ofenbetriebnahme den Stein im ursprünglichen Brennzustand an. Später, im Laufe der Ofenkampagne, ist neben der Verschlackungsbeanspruchung mit Fortdauer des Ofenbetriebes ein Nachbrennen der Steine bei der im Ofen herrschenden Temperatur gegeben. Da im Stein meist ein

16731



220 x 115 x 115

220 x 55 x 55

220 x 115 x 55

Abb. 19

Wie Abb. 18

17793

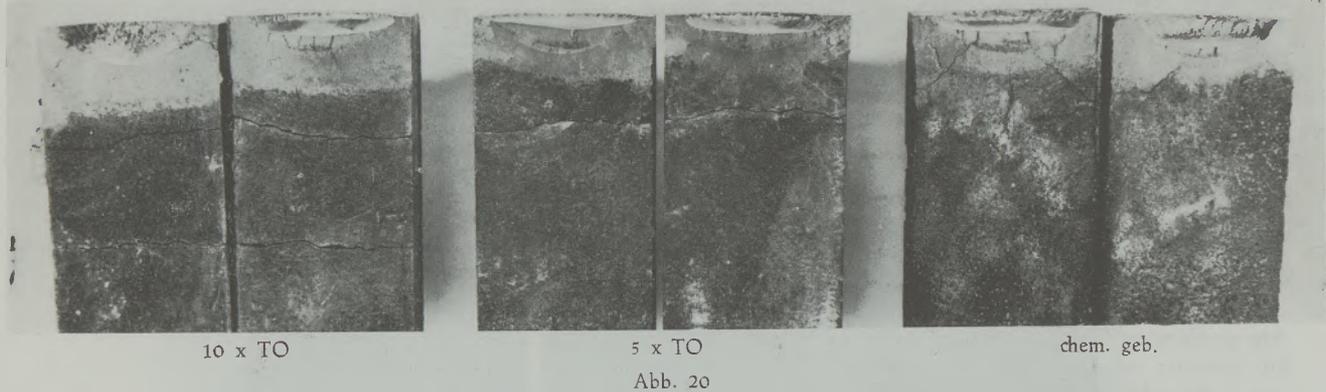


Abb. 20

Verschlackungsversuche an mehrfach vorgebrannten Magnesitchromsteinen relativ geringer Temperaturwechselbeständigkeit mit SM-Ofenschlacke bei 1650 °C

Temperaturgefälle vorhanden ist, ergeben sich mit zunehmender Entfernung von der heißen Seite immer niedrigere Nachbrenntemperaturen. Um den Einfluß des Nachbrennens sowohl auf das Verschlackungs- als auch auf das Spallingverhalten kennenzulernen, wurden die Probetiegel vor der Verschlackung noch mehrmals im Tunnelofen (TO) gebrannt und danach, wie bereits beschrieben, verschlackt und auf Spalling beansprucht. Durch die Prüfung von mehrfach gebrannten Steinen ist ein weiterer Schritt in Richtung Praxisnähe getan. Das Verhalten solcher Proben wird anhand von einigen Beispielen demonstriert.

Als erstes wird eine chemisch gebundene Chrom-Magnesitqualität beschrieben, die wohl eine sehr gute Verschlackungs- bzw. Korrosionsbeständigkeit zeigt, deren TWB im gebrannten Zustand aber relativ gering ist. Die Tiegel wurden zuerst 5 bzw. 10 mal durch den TO geschickt, nachher im Verschlackungsversuch mit SM-Ofenschlacke verschlackt und schließlich das Aussehen der so erhaltenen Tiegel mit dem von nicht vorgebrannten, verschlackten Tiegeln ver-

glichen. Nach dem Schneiden der Tiegel ergibt sich das in der nächsten Abb. 20 Gezeigte. Der Übergang vom verschlackten zum unverschlackten Bereich wird immer ausgeprägter, je öfter der Tiegel vorgebrannt wurde. Die chemisch gebundenen Tiegel hingegen zeigen einen kaum erkennbaren Übergang zwischen infiltrierte und nichtinfiltrierte Bereich. Eine weitere Beobachtung ist in diesem Zusammenhang von Interesse. Durch das Mehrfachvorbrennen wird die an sich nicht besonders gute TWB der Steine so weit erniedrigt, daß bereits der durch den Ein- und Ausbau bedingte Temperaturwechsel zu Rissen führt. In solchen Fällen ist kein Zusammenhang zwischen dem Übergangsbereich und den Rissen zu erkennen. Diese Beobachtung konnte mehrfach bestätigt werden. Bei Steinen mit mäßiger TWB ist anscheinend der ganze Steinbereich so empfindlich, daß es nicht einer verschlackten Zone zu Auslösungen von Rissen bedarf. Der verschlackte nur chemisch gebundene Stein, der zufolge des Temperaturgefälles, das während des Versuches im Stein vorhanden gewesen ist, nur im oberen

17794

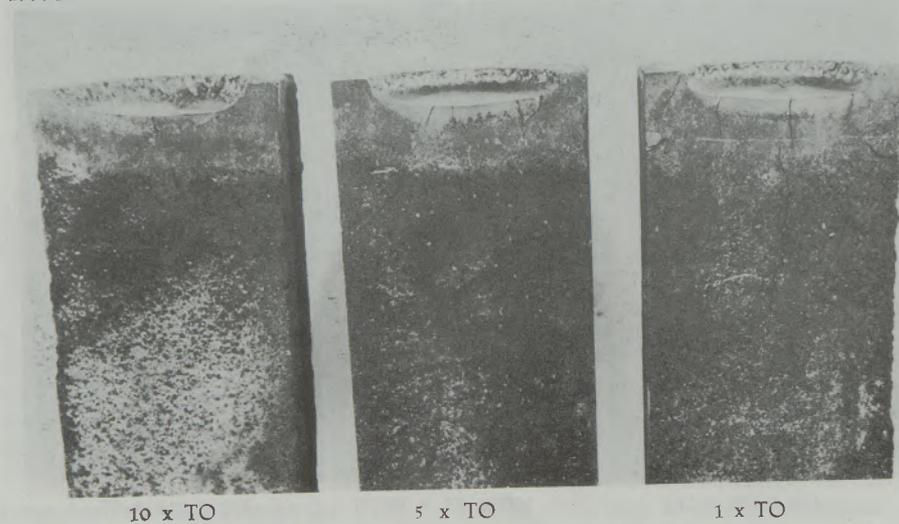
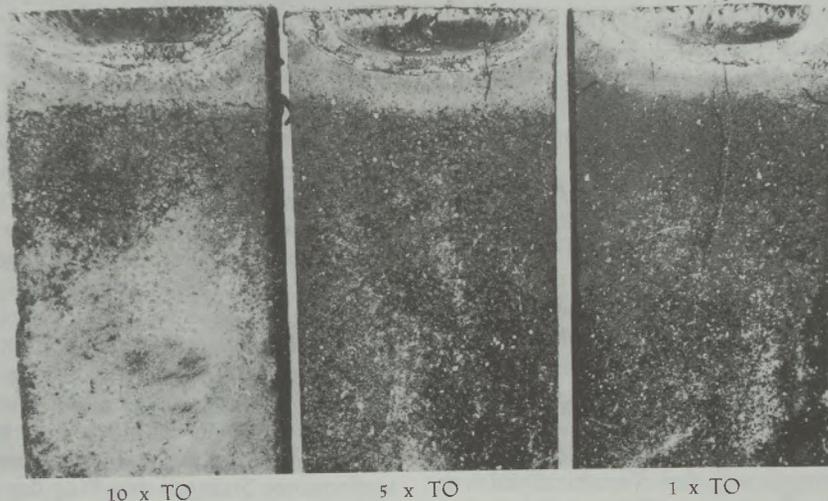


Abb. 21

Verschlackungsversuche an mehrfach vorgebrannten Magnesitchromsteinen mittlerer TWB mit SM-Ofenschlacke bei 1650 °C

17795



10 x TO

5 x TO

1 x TO

Abb. 22

Wie Abb. 21 jedoch fünfmal mittels kalter Preßluft abgeschreckt

Teil einer höheren Temperatur ausgesetzt war, zeigte keine Ribbildung. Diese Qualität zeigt demnach wohl im chemisch gebundenen Zustand eine noch angängige TWB, verliert diese aber nach Mehrfachbrand im TO weitgehend.

Entsprechend der nächsten Abbildung wird der Übergang verschlackt — unverschlackt auch in einem gebrannten Chrom-Magnesitstein immer deutlicher, je öfter der Tiegel vor den Versuchen im TO vorgebrannt wurde (Abb. 21). Die Eindringtiefe der Schlacke nimmt mit steigender Anzahl an TO-Vorbränden etwas ab. Durch Verwendung eines Spezialsimultansinterkornes ist die TWB in dieser Qualität hinreichend und führt fast zu keinen Gefügestörungen, wenn man von kleinen Ribchen absieht, die sich an einem Tiegel ausbildeten. Auch nach fünfmaligem

Abschrecken der Tiegel von 1650 °C auf 1000 °C mittels kalter Preßluft ergeben sich keine Ribneubildungen. Demnach bleibt das ursprüngliche TWB-Verhalten annähernd auch nach dem Mehrfachbrand erhalten (Abb. 22). Da die mehrfach vorgebrannten verschlackten und anschließend auf Spalling beanspruchten Steine ein befriedigendes Verhalten zeigen, ist, sofern die im Versuch erhaltenen Ergebnisse in die Praxis übertragbar sind, die Schlußfolgerung erlaubt, daß durch das Verschlacken und Tempern der Steine im praktischen Betrieb wohl eine Verschlechterung der TWB-Eigenschaften gegeben ist, jedoch wird sich diese Verschlechterung bei Steinen mit guter Ausgangs-TWB in relativ engem Rahmen halten. Das Charakteristikum eines Steines, temperaturwechselbeständig zu sein, dürfte demnach im normalen

17796



Abb. 23

Tiegel aus Abb. 21 nach Spallingversuch im auseinandergeschnittenen Zustand

Ofenbetrieb zumindest teilweise erhalten bleiben, auch wenn dieser verschlackt und längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Das letzte Beispiel betrifft einen ungebrauchten eisenarmen Stein, verschlackt mit SM-Schlacke und Flußspatzusatz. Man erkennt dabei, daß durch das Mehrfachbrennen der Stein dichter und damit weniger infiltrationsfreudig wird und die Schlacke dabei kaum mehr in den Stein eindringt (Abb. 23). Andererseits wird die TWB durch das Mehrfachbrennen soweit verschlechtert, daß bereits der Ein- und Ausbau in dem Versuchsofen eine Ribbildung bewirkt. Es sind dabei sowohl vertikale als auch horizontale Risse zu beobachten.

#### 6. Gebrauchter Stein aus der Praxis

Dem Aussehen verschlackter und auf Spalling beanspruchter Labortiegel soll das Verschleißbild von zwei Steinen aus der Praxis gegenübergestellt werden, weil es in Verbindung mit den bei der Verschlackung aufgeworfenen Problemen von Interesse ist. Bei dem in Abb. 24 gezeigten Stein handelt es sich um einen solchen der Qualität A, der in der Decke eines SM-Ofens eingebaut war und nach einer für diesen Ofen eher unterdurchschnittlichen Haltbarkeit von 400 Chargen entnommen wurde. Das Verschleißbild ist durch eine ziemlich starke und tiefreichende Infiltration gekennzeichnet. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit soll aber nicht auf die mineralogischen Fragen, die sich bei der Untersuchung dieses Steines ergaben, eingegangen werden, sondern nur auf die mit der Ribbildung zusammenhängenden. Abweichend von den Versuchstiegeln ist hier keine Ablösung des infiltrierten, deutlich erkennbaren Bereiches vom ursprünglichen Stein zu erkennen, aber es gibt zwei

15759



Abb. 24

Chem. geb. Simultansinterstein aus SM-Ofendecke nach 400 Chargen

sehr auffällige Ribsysteme in ca. 50 und 100 mm Tiefe. Die beiden vertikalen Fugen an der Feuerseite sind die Folge der ehemaligen Innenbleche, welche vom Stein vollkommen aufgenommen wurden, weshalb diese Fugen nicht als Risse anzusprechen sind.

Die Frage nach der Entstehungsursache der Risse erscheint für die Klärung der Verschleißfrage in diesem praktischen Fall von außerordentlicher Bedeutung. Ihrer Ausbildung nach handelt es sich hier nicht um Risse, die nur eine Folge eines vorangegangenen Temperaturwechsels darstellen, sondern es dürfte auch Erweichung im Spiel gewesen sein, wobei sich der stärker plastisch deformierbare Teil des Steines vom übrigen Stein vermutlich unter Einwirkung von seitlichen Druckkräften löste. Häufig sind, wie auf der Abb. 25 sichtbar, solche Risse gekrümmt, wobei ihre konvexe Seite in Richtung Feuerseite weist. Diese Art der Verformung erscheint verständlich, wenn der verformbare Steinteil den Weg des geringeren Widerstandes, also in Richtung Feuerseite, ausweicht. Die Risse sind als Vorstufe von Abdrückungen anzusehen, die ihrerseits der dominierende Verschleißfaktor gewesen sein dürften.

15550



Abb. 25

Chem. geb. Simultansinterstein aus SM-Ofendecke nach 420 Chargen

Diese Fälle sind demnach keine Anwendungsbeispiele für solche Verschlackungsprüfungen, deren Aussagen sich hauptsächlich auf das Lösungsverhalten der Steinkomponenten in der Schlacke oder im Flugstaub stützen, denn es besteht hier die Möglichkeit, daß Steine, die bei einem Korrosionstest das günstigere Verhalten zeigen, dennoch in der Praxis wegen starker Infiltrationsneigung versagen, weil die starke Infiltration meist die Bildung von Rissen nach sich zieht, woraus spätere Abplatzungen resultieren können. Bei der Untersuchung von Verschlackungsvorgängen muß demnach die zu beobachtende Ribbildung als wesentliche Verschleißursache mit ins Kalkül gezogen werden. Für die Beurteilung von Ribbildungen ist es außerordentlich wichtig, deren Entstehung richtig zu deuten. Die TWB-Beanspruchung verschlackter Tiegel ist als geeignetes Hilfsmittel hierfür anzusehen.

### 7. Schlußbemerkung

Zum Studium allgemeiner Verschlackungsprobleme ist eine einzige Versuchsart nicht immer hinreichend. Erst die Kombination eines statistischen Verschlackungs-Spalling-Verfahrens, wie es beschrieben wurde, mit einer dynamischen Methode bei der Lösungsvorgänge im Vordergrund stehen und eine richtige Interpretation aller beobachtbaren Verschleißvorgänge kann Aussagen liefern, die in die Praxis voll übertragbar sind.

Die kombinierte Verschlackungs-Spallingprüfung allein wirft aber bereits eine Fülle von Fragen theoretischer Natur auf. Warum ein verschlackter Stein eine geringe TWB aufweist und sich deshalb der verschlackte Bereich vom unbeanspruchten Stein in Form eines Risses zu lösen beginnt, glaubt man unmittelbar einsehen zu können, ohne sich jedoch darüber Rechenschaft abzulegen, welche Eigenschaften es tatsächlich sind, die dieses Verhalten hervorrufen. Dies war der Anstoß, sich mit der Frage der theoretischen Voraussetzungen für eine gute oder schlechte TWB näher auseinanderzusetzen. Dabei wurden über zehn voneinander unabhängige Parameter gefunden, die die TWB-Eigenschaften vom Stein beeinflussen können. Die theoretischen Voraussetzungen sind infolge ihres

Umfanges in einer eigenen Arbeit näher behandelt worden (29). Für den Fall basischer Steine sind die Schwierigkeiten zur Berechnung von TWB-Zahlen aus Parametern überaus groß. Die Hauptschwierigkeit liegt u. a. darin, daß zur Berechnung meist solche Prüfwerte von basischen Steinen bei hohen Temperaturen notwendig sind, die normalerweise nicht zur Verfügung stehen. Die „Thermal stress resistance parameters“ sind unter solchen Voraussetzungen berechnet, die in der Praxis meist nicht erfüllt sind, wodurch die Anwendung der von den einzelnen Autoren aufgestellten Formeln etwas problematisch ist.

Solange man sich mit Temperaturen unter 1000 °C zufrieden gibt, sind, wie S. K i e n o w anlässlich des XII. FF. Kolloquiums in Aachen zeigen konnte, Voraussagen bezüglich des Auftretens von Rissen in Spezialfällen, etwa beim Aufheizen von Konvertersteinen, möglich (30). Im Bereich höherer Temperaturen bleiben die Vorhersagemöglichkeiten aber nach wie vor beschränkt.

Die Frage der kombinierten Verschlackungs-Spallingprüfung umfaßt ein so weites Gebiet und erfordert so zahlreiche Versuche, daß die bisher durchgeführten Untersuchungen nur einen Hinweis für die im Verfahren steckenden Möglichkeiten darstellen.

### Zusammenfassung

Ausgehend von Schwierigkeiten, denen die Erzeuger von ff. Produkten bei der Durchführung praxisnaher Verschlackungsprüfungen gegenüberstehen, wurden verschiedene, praktisch ausgeübte Verschlackungsverfahren aufgezählt und deren Nachteile vom Standpunkt einer Herstellerfirma basischer Steine, die Zustellungen für die verschiedensten Ofentypen durchführt, kritisch diskutiert. Gegen das Verfahren nach DIN 1069, welches schon seit dem Jahre 1931 unverändert besteht, spricht u. a. die homogene Erhitzung der Probetiegel. Die Relation Schlacke-Stein entspricht ebenfalls nicht den praktischen Gegebenheiten. Ein modifiziertes Tiegelverfahren, welches den für eine praxisgerechtere Prüfung notwendigen Erfordernissen besser entspricht, ohne die einfache und rasche Durchführbarkeit wesentlich zu beeinträchtigen, wird beschrieben.

Anhand von Beispielen wird der praktische Wert der Prüfung demonstriert. Im ersten Fall ist eine gegenüber dem DIN-Verfahren bessere Differenzierbarkeit gegeben, im zweiten Beispiel wird gezeigt, daß es in Sonderfällen, wie etwa bei der Prüfung von teergebundenen Steinen durch die Anwendung des DIN-Verfahrens, zu einer vollkommenen Fehlbeurteilung kommen kann. Im dritten Beispiel wird dieses Verschlackungsverhalten mit einer OLP-Schlacke ge-

zeigt. Das letzte Beispiel dient dazu, festzustellen, daß in manchen Fällen, die hauptsächlich die Metallindustrie betreffen, die Aussagemöglichkeit des modifizierten Tiegelverfahrens nicht über diejenige der DIN-Methode hinausgehen muß.

Mit Hilfe dieser Anordnung ist auch eine kombinierte Verschlackungs-TWB-Prüfung möglich, wodurch eine weitere Anpassung an die praktischen Verhältnisse gegeben ist. Der Übergang vom verschlackten zum unverschlackten Bereich stellt im Stein eine Schwachstelle dar, an der bevorzugt Risse auftreten. Durch Versuche an mehrfach vorgebrannten Tiegeln konnten einige sich dabei ergebende Änderungen im Verschlackungs- und Spallingverhalten aufgezeigt werden.

Den bisherigen Erfahrungen zufolge stellt das modifizierte DIN-Verfahren gegenüber der normalen DIN-Prüfung zweifellos eine deutliche Verbesserung dar, reichte aber naturgemäß nicht aus, allen Anforderungen gerecht zu werden und ist als Kompromiß zwischen praxisnaher Prüfung und leichter Durchführbarkeit anzusehen. Der besondere Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß durch die Kombination Verschlackung — TWB die beiden wesentlichsten Verschleißfaktoren der Praxis berücksichtigt werden können.

### Summary

Producers of Refractories are confronted with many difficulties in carrying out slagging tests, which should come close to practice. Different slagging tests are mentioned, and the disadvantages are dis-

cussed from the point of view of producers of basic bricks, which have to make linings for diverse furnace constructions. Against the DIN method which has existed since 1931, many objections can be made.

The crucibles are heated homogeneously during the test and the relations between slag and brick don't correspond quantitatively to those in practice. A modified crucible method is described, which better meets the requirements of practice without impairing the ease of testing.

The advantage of the method is demonstrated by the help of examples. The first one demonstrates a better ability to differentiate the slagged samples. In the second one it is shown that, in the case of tar-bonded bricks, misleading results can be obtained, when applying the DIN method. In another example the slagging behavior is shown when an OLP (BOF) converter slag is used. Finally, it is demonstrated that in those cases, which mainly concern the metal industry, the modified method gives no additional information in comparison to the normal DIN 1069

method. By means of this arrangement a combined slagging, spalling test is also possible and a closer approach to the conditions during service life is obtained. In the transition zone between slagged and non-slagged areas; cracks often occur, as this place is an area of diminished strength. The spalling-slagging behavior, when tests are carried out on samples which are reburned several times, is demonstrated.

As a result of the experiments which were made until now, the modified method is shown to be an improvement; but is not sufficiently improved to meet to all requirements, and is a compromise between proximity to practice and easy testing procedures. The advantage of this method lies in the ability to combine slagging and spalling, which are the dominating wear mechanisms.

### Résumé

Etant données les difficultés rencontrées par les fabricants de produits réfractaires pour la réalisation d'un essai de scorification se rapprochant de la pratique, on a énuméré les différentes méthodes de scorification couramment appliquées et on les a soumises à une discussion critique en se plaçant au point de vue d'un fabricant de produits basiques pour le revêtement de divers types de briques. Le procédé de la norme DIN 1069 qui n'a pas été modifié depuis 1931, présente entre autres l'inconvénient d'un chauffage homogène du creuset d'essai. La relation scorie-brique ne correspond pas non plus aux conditions pratiques. On décrit un procédé avec creuset modifié, correspondant mieux à un essai proche de la pratique sans modifier sensiblement une exécution rapide et simple.

On démontre la valeur pratique de l'essai au moyen de quelques exemples. Dans le premier cas, on note une meilleure différenciation par rapport à la méthode DIN et dans le second exemple on montre que dans des cas particuliers, comme pour l'essai de briques à liant goudronné au moyen de la méthode DIN, on peut arriver à des résultats tout-à-fait erronés. Dans le troisième exemple, on décrit ce comportement de scorification sur une scorie OLP. Ce dernier exemple

sert à démontrer que dans certains cas, qui concernent principalement l'industrie métallurgique, la valeur significative du procédé avec creuset modifié ne doit pas dépasser celle de la méthode DIN. On peut réaliser aussi, à l'aide du même dispositif, un essai combiné de scorification et de résistance aux chocs thermiques, ce qui offre une possibilité supplémentaire d'adaptation aux conditions pratiques. La transition de la zone scorifiée à la zone non scorifiée présente un point faible dans la brique, qui est sujet à une fissuration préférentielle. A l'aide d'essais sur des creusets ayant subi plusieurs cuissons préalables, on a pu préciser certaines modifications qui se produisent alors dans la scorification et l'écaillage.

D'après la pratique acquise jusqu'à présent, le procédé DIN modifié représente sans aucun doute une amélioration par rapport à l'essai DIN normal, mais naturellement il ne suffit pas pour satisfaire à toutes les exigences et il doit être considéré comme un compromis entre l'essai proche de la pratique et l'essai facilement réalisable. Son avantage particulier est que, par combinaison de l'essai de scorification et de résistance aux chocs thermiques, on peut tenir compte des deux principaux facteurs d'usure observés dans la pratique.

### Literaturverzeichnis

- Richardson, M. H., Slags and Refractories, *Refract. J.* 38, 1962, S. 458.
- Brunner, M., Prüfmethode des Schlackenangriffes auf ff. Materialien, *Trans. Brit. Cer. Soc.* 62, 1963, S. 813—822.
- Visseriat, Ph., Korrosion und Erosion ff. Steine, *Versuchsmethoden im Labor, Silic. Ind.* 20, 1955, S. 200—204.
- Schaefer, J., Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von ff. Materialien gegen Schlackenwirkung, *Tonind.-Ztg.* 54, 1930, S. 1223—1225.
- Hubble, D. H., W. H. Powers u. J. A. Lamont, "Development of Test for Refractories Used in Basic Oxygen-Steelmaking Furnaces", *Ceram. Bull.* 44, 1965, Nr. 3, S. 226—231.
- Hubble, D. H. u. K. K. Kappmeyer, "Slag Erosion Resistance of Various Types of BOF-Bricks", *Ceram. Bull.* 45, 1966, S. 646—649.
- Zoglmeir, G., Heißmodell des LD-Verfahrens zur betriebsnahen Prüfung von Feuerfestmaterialien für Sauerstoffaufblaskonverter, *Radex-Rundschau* 1968, S. 305—315.
- Lakotas, Simingsköld, B., Untersuchungsmethode zur Korrosionsprüfung von ff. Baustoffen in Glasschmelzen mit rotierenden Probestäben, *Glastechn. Ber.* 37, 1964, S. 506—511.
- Förster, E. u. O. Knacke, Zur Auflösung ff. Stoffe in Schlacken, *Arch. Eisenhüttenwesen* 33, 1962, S. 141—143.
- Schmid, O. u. C. Gliemeroth, Verschlackungsversuche an Kammergittersteinen bei verschiedenen Temperaturen in einem Karussellofen, *Tonind.-Ztg.* 86, 1962, S. 497.
- Schmid, O. u. C. Gliemeroth, Einwirkung einer kiesel-säurereichen Schlacke auf Kammergittersteine bei hohen Temperaturen, *Tonind.-Ztg.* 85, 1961, S. 430—436.

12. Savioli, F. u. A. Reccki, Der chemische Widerstand ff. Stoffe, *Silic. Ind.* 19, 1954, S. 233 — 236.
13. Angenot, P. u. E. De Geyndt, Korrosionsprüfung ff. Steine mit Hilfe von Stäben von glasbildenden Gemischbestandteilen, *Verres et Refractaires* 15, 1961, S. 251 — 258.
14. Ohba, H. u. K. Sugita, Untersuchung über den Widerstand gegen Schlackenbildung basischer ff. Stoffe durch die Schlackenbelastungsprobe, *J. Ceram. Assoc., Japan*, 71, 1963, S. 63 — 68.
15. Hyslop, J. F., Methode zur Bestimmung des Schlackenangriffes ff. Steine, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 60, 1961, S. 212 — 213.
16. Cash, P., Measuring Refractory Resistance to Hot Slags, *Ceramic Age* 1966, S. 20 — 24.
17. Kosmider, H., H. J. Langhammer u. H. G. Geck, Untersuchung der Schlackenbeständigkeit von ff. Steinen, *Stahl u. Eisen* 89, 1969, Nr. 13, S. 724 — 735.
18. Obst, K. H., W. Münchberg, H. P. Haastert, S. Regneri u. G. König, Verschlackungsprüfung von basischen Feuerfeststoffen im Trommelofen, XII. FF. Colloquium Aachen, 1969.
19. Savioli, F. u. G. Aliprandt, Bestimmung der Verschlackungsbeständigkeit ff. Erzeugnisse, *Ber. DKG*, 43, 1966, S. 88 — 90.
20. Förster, E. u. O. Knacke, Zur Auflösung ff. Stoffe in Schlacken, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 33, 1962, S. 141 — 143.
21. Oel, H. J., Die Benetzung von Glas und Metallschmelzen an festen keramischen Hochtemperaturwerkstoffen, *Ber. DKG*, 38, 1961, S. 258 — 267.
22. Gijn, G. van, Einige physikalisch-chemische Gesichtspunkte bei der Korrosion ff. Erzeugnisse, *Silicates Industrials* 23, 1958, S. 63 — 66, S. 137 — 139.
23. Kienow, S., Zur Kinetik von Verschlackungsvorgängen an Magnesitsteinen, Vortrag DKG-Tagung 1963, Wiesbaden.
24. Reich, H. F. u. Jajnya, D. Panda, Beitrag zum Problem der Untersuchung der Verschlackungsbeständigkeit ff. Baustoffe, *Tonind.-Ztg.* 85, 1961, S. 223.
25. Obst, K. H., J. Stradtman u. W. Münchberg, Verfahren zur Verschlackungsprüfung im Labor- und halbertechnischen Maßstab, *Tonind.-Ztg.* 93, 1969, S. 380 — 385.
26. Starzacher, A., Die Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit basischer Steine mittels Luftabschreckung bei verschiedenen Temperaturen, *Radex-Rundschau*, 1966, S. 109 — 128.
27. Barthel, H. u. I. Pascal, Über den Verschleißmechanismus von gebrannten Magnesitsteinen im LD-Tiegel, *Ber. DKG*, 40, 1963, S. 373 — 384.
28. Davis, J. L. u. J. P. Perry, A Basic Brick Panel Spall Test, *Am. Cer. Soc. Meeting* 1967.
29. Starzacher, A., Einige theoretische Aspekte im Zusammenhang mit der Beanspruchung basisch feuerfester Steine auf Temperaturwechsel, *Radex-Rundschau* 1968, H. 4/5, S. 276 — 284.
30. Kienow, S., Ribbildungen in gebrannten Konvertersteinen, Vortrag XII. FF. Colloquium in Aachen 1969.

---

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 3

RADENTHEIN, IM JULI 1970

### INHALT

	Seite
Vorwort	
<i>Von R. Mitsche, Leoben . . . . .</i>	161
Der seigerungsarme und gesteuert kristallisierte Stahlblock — Das ESU-Verfahren, ein Weg hiezu	
<i>Von W. Holzgruber, G. Kühnelt und E. Plöckinger, Kapfenberg . . . . .</i>	163
Anomales Verhalten von Eisen- und Stahlschmelzen in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur der Reduktion von Kieselsäure durch im Metall gelösten Kohlenstoff — metallurgische und metallkundliche Auswirkungen	
<i>Von W. Weis und K. Orths, Düsseldorf . . . . .</i>	171
Die direkte Sauerstoffbestimmung mit Feststoffketten aus dem Stahlbad gemessen	
<i>Von E. Förster und H. Richter, Oberhausen . . . . .</i>	174
Verbesserung einiger technologischer Werte untereutektoider Stähle durch Erdalkalien	
<i>Von E. Kudielka, Duisburg, R. Mitsche, Leoben     und R. Rosegger, Breitenfeld . . . . .</i>	176
Spontananalyse in der Metallurgie durch Ausnützung der prompten (n, Gamma) Prozesse	
<i>Von M. J. Higatsberger, Wien . . . . .</i>	182

# INHALT

Seite

Nitrid- und Karbonitridsysteme bei hohem Stickstoffdruck

Von P. Ettmayer und R. Kieffer, Wien . . . . . 191

Über die Stabilität von  $M_6C$ -Karbiden in Kobalt- bzw.  
Kobalt-Eisenlegierungen

Von O. Knotek und H. Seifahrt, Lausanne . . . . . 199

Metallkundliche Besonderheiten des bei der zweistufigen Oberflächen-  
härtung entstehenden metastabilen Austenits

Von D. Schmidl-Swoboda, Wien und K. Swoboda, Kapfenberg . . . 204

Metallkundliche Probleme bei Leichtmetall

Von E. Nachtigall, Linz-Ranshofen . . . . . 213

Die Messung der Gleitverteilung — ein neuer Weg zur Beurteilung von  
Ermüdungsverhalten, Spannungskorrosionsempfindlichkeit und  
Tiefentemperatursprödigkeit?

Von H.-P. Klein, Bochum . . . . . 218

Zur Entstehung der Rekrystallisationstexturen

Von K. Lücke, Aachen . . . . . 222

Stapelfehler in Mischkristallen — Deutung durch Ausscheidungs-  
vorgänge

Von E. M. Hörl, Seibersdorf . . . . . 224

Das Photo-Emissionselektronenmikroskop (Photo-EEM) und das  
Raster-Elektronenmikroskop (REM) als Metallmikroskope —  
ein Vergleich

Von K. Schur und G. Pfefferkorn, Münster/W. . . . . 227

Die Ionensonde

Von F. P. Viehböck, Wien . . . . . 235

Gedanken zur Schrifttumsexplosion in der Metallkunde

Von O. Schaaber, Bremen . . . . . 241

# Vorwort zum 15. Arlberg Metallkunde Kolloquium in St. Christoph am Arlberg

vom 14. bis 17. April 1969

Der Grundgedanke der Arlbergkolloquien war die Erkenntnis gewesen, daß die Zusammenkünfte von Fachleuten, gleich welcher speziellen Richtung, durch die ständig wachsende Teilnehmerzahl immer mehr von ihrem echten Wert verloren, da die Möglichkeiten fachlicher Diskussionen und die Aufnahme und Pflege persönlicher Kontakte in der Gigantomanie der Veranstaltungen gar nicht so langsam, aber mit völliger Sicherheit immer geringer wurden. Der zwingende Schluß aus dieser Erkenntnis konnte nur sein, Fachgespräche in kleinem Rahmen zu veranstalten und die Tagungsplätze so zu wählen, daß nicht durch eine Vielzahl andersartiger „happenings“ ein Zerreißen der Kontakte eintritt. Die Tatsache, daß die metallkundlichen Arlbergkolloquien sich nun schon über eineinhalb Jahrzehnte als Stätte fruchtbringender, fachlicher Diskussionen und guter menschlicher Kontakte bewährt haben, darf als Beweis der Richtigkeit des Grundgedankens angesehen werden.

Die Ausstrahlungen der Arlbergkolloquien zu den Fachkollegen wirken durch das außerordentliche Entgegenkommen der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG. mit der Herausgabe von Sonderheften über die ganze Welt.

R. Mitsche

DK 669.18 : 669.15-194 : 621.365.444

## Der seigerungsarme und gesteuert kristallisierte Stahlblock — Das ESU-Verfahren, ein Weg hiezu

Von W. Holzgruber, G. Kühnelt und E. Plöckinger, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft

*(Qualitätsanforderungen an Edelstähle für hochbeanspruchte Bauteile und Werkzeuge; Herstellung seigerungsarmer Stahlblöcke durch Umschmelzprozesse; metallurgische Grundlagen des ESU-Verfahrens; Kristallseigerung, Warmverformbarkeit und Zähigkeitseigenschaften von unter Schlacke umgeschmolzenen Stählen; Folgerungen.)*

*(Quality requirements placed on high grade steels for highly stressed components and tools; manufacture of steel ingots with low degree of segregation by means of remelting processes; metallurgical principles of the Electro-Slag-Remelting Process; minor segregation, hot forming properties and ductility of electroslag remelted steels; conclusions.)*

*(Exigences de qualité pour les aciers spéciaux destinés aux constructions et outils soumis à de fortes contraintes; production de lingots d'acier présentant peu de ségrégation, au moyen de procédés de refusion; principes métallurgiques, du procédé de refusion sous laitier électroconducteur; ségrégation dendritique, aptitude à la déformation à chaud et caractéristiques de résilience des aciers refondus sous laitier; conclusions.)*

Die Verwendung von Stählen für höchstbeanspruchte Bauteile und Werkzeuge bringt naturgemäß besonders hohe Anforderungen an die Reinheit und Fehlerfreiheit der Erzeugnisse. Neben außerordentlich niedrigen Gehalten an unerwünschten Stahlbegleitelementen wie Phosphor, Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff und an niedrigschmelzenden Spurenelementen wird vor allem eine möglichst gleichmäßige Verteilung der unvermeidlichen Restgehalte an Verunreinigungen sowie eine weitgehende Seigerungsfreiheit in Makro- und Mikrobereichen gefordert.

Niedrige Gehalte an störenden Begleitelementen können durch sorgfältige Rohstoffauswahl, geeignete Schmelztechniken und durch die Anwendung der Vakuummetallurgie beim Schmelzen und Gießen bis zu einem gewissen Grad mit konventionellen Mitteln erreicht werden. Die spezifische Art der Erstarrung von Stahlblöcken, sei es beim Kokillenguß, beim Formguß oder beim Strangguß, führt jedoch in allen Fällen zu einer mit steigendem Blockquerschnitt zunehmenden Blockseigerung, die auch im Verlauf der weiteren Verarbeitung nicht mehr beseitigt werden kann. Auch Hilfsmaßnahmen beim konventionellen Blockguß, wie die Anwendung wassergekühlter Bodenplatten, die Verwendung exothermer Haubenauskleidungen und die bekannten Arten der Blockschofheizung, bringen in dieser Hinsicht nur geringe Erfolge und können die gestellten Anforderungen nur unzureichend erfüllen.

Als geeignetes Mittel zur Erzeugung weitgehend seigerungsfreier Stahlblöcke erweisen sich hingegen die Umschmelzprozesse mit selbstverzehrenden Elektroden, bei denen das von der Elektrode abschmelzende Metall in einer wassergekühlten Kokille gesammelt wird und einen Block aufbaut. Bei richtiger Einstellung der Bedingungen schmilzt an der Elektrode das Metall in dem Maße ab, wie es in der Kokille erstarrt und es entsteht ein Block mit einem annähernd in der Längsachse ausgerichteten Erstarrungsgefüge.

Für derartige Umschmelzprozesse stehen heute drei Verfahren zur Verfügung, und zwar das Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen, im Elektronenstrahl-ofen und das Elektroschlacke-Umschmelzen. Während im Vakuumlichtbogenofen und im Elektronenstrahl-ofen unter Vakuum gearbeitet wird, kann das Elektroschlacke-Umschmelzen an Luft oder unter Schutzgas durchgeführt werden.

### Technologische und metallurgische Grundlagen des ESU-Verfahrens

Das Prinzip einer Elektroschlacke-Umschmelzanlage, kurz ESU-Anlage genannt, zeigt Abb. 1 (1), (2).

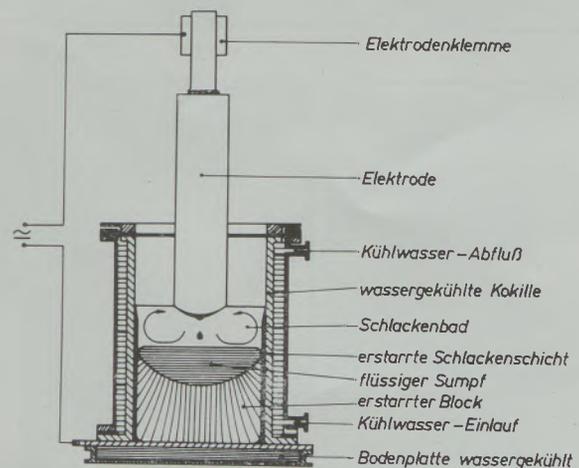


Abb. 1

Das Prinzip des Elektroschlacke-Umschmelzverfahrens

Durch Abschmelzen einer selbstverzehrenden Elektrode in einem heißen Schlackenbad wird in einer wassergekühlten Kokille der Block aufgebaut. Die zum Abschmelzen der Elektrode erforderliche Wärme

wird beim Durchgang des elektrischen Stromes durch die als Ohm'scher Widerstand wirkende flüssige Schlacke erzeugt.

Grundsätzlich können ESU-Anlagen mit Wechselstrom oder mit Gleichstrom betrieben werden, doch wird heute üblicherweise den Wechselstromanlagen der Vorzug gegeben. Durch die Wahl geeigneter Schmelzbedingungen kann die Ausbildung des flüssigen Sumpfes und damit die Primärkristallisation des Blockes so gesteuert werden, daß weitgehend blockseigerungsfreie und homogene Stahlblöcke entstehen. Der an der Elektrodenspitze abschmelzende Stahl tropft durch die heiße reaktionsfähige Schlacke, wobei beste Voraussetzungen für den Ablauf metallurgischer Reaktionen, beispielsweise für den Abbau des Schwefel- und Sauerstoffgehaltes im Stahl, gegeben sind.

Die grundsätzliche Forderung nach einer optimalen Blockstruktur läßt der Form und Tiefe des flüssigen

Sumpfes beim ESU-Verfahren besondere Bedeutung zukommen. In allen Fällen wird ein möglichst flacher Schmelzsumpf angestrebt, da die Erstarrung annähernd senkrecht zur Phasengrenze fest-flüssig fortschreitet. Bei flachem Sumpf entsteht somit das gewünschte Primärgefüge mit Ausrichtung in der Blocklängsachse, wogegen ein tiefer Sumpf eine annähernd radiale Erstarrung, ähnlich wie beim konventionellen Blockguß, mit allen von dort bekannten Seigerungserscheinungen zur Folge hat.

Die Ausbildung des flüssigen Sumpfes wird vom Wärmehaushalt des Prozesses und somit von den elektrischen und geometrischen Bedingungen während des Umschmelzens beeinflusst. Je größer der Abstand zwischen Abschmelzelektrode und Block ist, desto gleichmäßiger wird die Wärmeverteilung im Schlackenbad, desto mehr Wärme wird dem Schlackenbad über die Kokillenwand entzogen und desto flacher

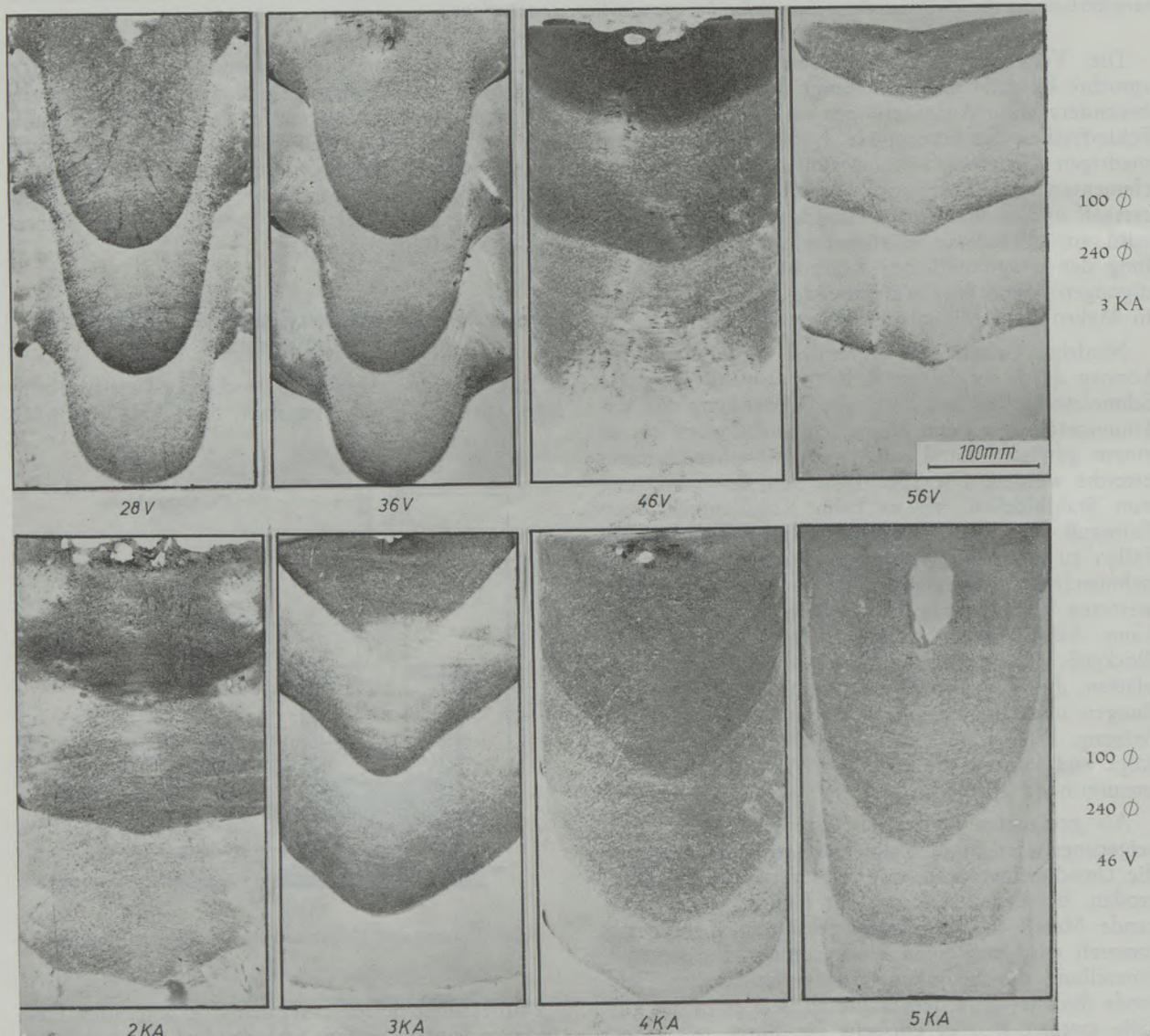


Abb. 2

Sumpfform und Sumpftiefe bei 240 Ø-ESU-Blöcken in Abhängigkeit von Spannung und Stromstärke

wird der flüssige Sumpf. Der Elektrodenabstand  $L$  wird durch das Ohm'sche Gesetz in der Form

$$L = \frac{U}{I} \cdot \frac{F}{\rho}$$

bestimmt. Danach erhöhen steigende Umschmelzspannungen  $U$  und zunehmende Elektrodenquerschnitte  $F$  den Elektrodenabstand  $L$ , wogegen er durch steigende Stromstärken  $I$  und einen zunehmenden spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$  des Schlackenbades verringert wird. Bei gegebenem Elektrodenquerschnitt und gegebenem spezifischen Widerstand der Arbeitsschlacke bestimmen somit Stromstärke und Spannung beim Umschmelzen die Form und Tiefe des flüssigen Sumpfes und in weiterer Folge die Primärkristallisation des umgeschmolzenen Blockes.

Die diesbezüglichen Zusammenhänge sind aus Abb. 2 zu entnehmen, das die Abhängigkeit der Sumpfausbildung von den elektrischen Bedingungen bei einem 240 mm ESU-Rundblock zeigt. Bei konstanter Stromstärke von 3 kA zeigt die obere Bildreihe den Einfluß

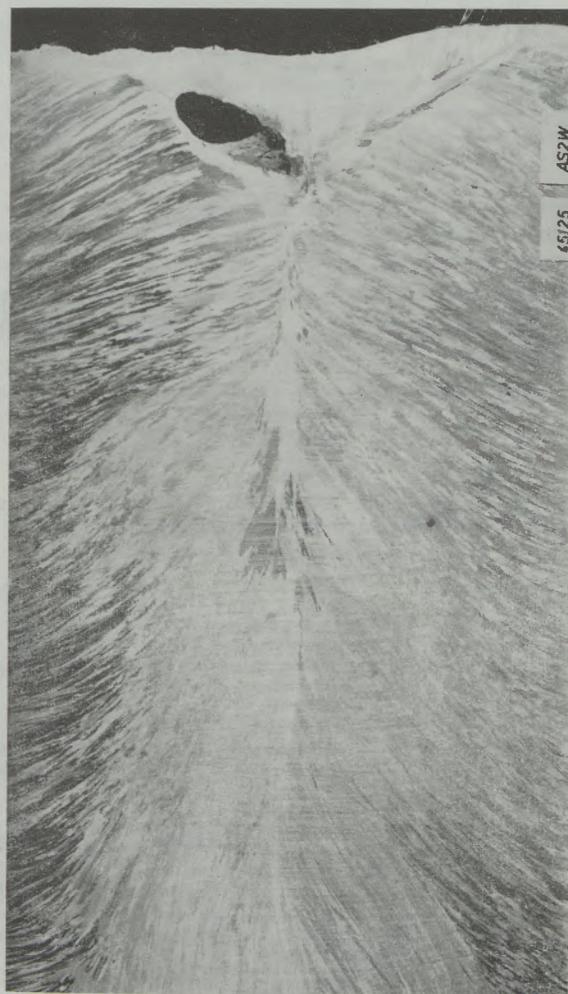
steigender Spannung. Während bei Umschmelzspannungen von 28 bzw. 36 V ein verhältnismäßig tiefer Sumpf vorliegt, wird bei 46 bzw. 56 V und dementsprechend größeren Elektrodenabständen die erwünschte flache Sumpfausbildung erreicht. In der unteren Reihe ist der Einfluß steigender Stromstärken bei konstanter Arbeitsspannung von 46 V dargestellt.

Die bei 2 kA günstige Sumpfausbildung wird bei 3, 4 bzw. 5 kA mit kleiner werdenden Elektrodenabständen in Richtung einer zunehmenden Sumpftiefe verändert. Die Kennzeichnung der Kristallisationsfronten in den hier dargestellten Blöcken erfolgte durch mehrmalige Schwefelzugabe während des Umschmelzens.

In Abb. 3 sind die beim Umschmelzen mit flachem bzw. tiefem Sumpf entstehenden Kristallisationsformen am Beispiel zweier Blöcke des Stahles X 5 CrNi 18 9 gegenübergestellt. Der links abgebildete Block wurde unter günstigen Arbeitsbedingungen mit flachem Sumpf erschmolzen, der rechte hingegen mit tiefem Sumpf.



48 V/2000 A



42 V/5000 A

Abb. 3

Heißätzscheiben von 240  $\phi$ -ESU-Blöcken des Stahles X 5 CrNi 18 9

### Werkstoffeigenschaften der unter Schlacke umgeschmolzenen Stähle

Eine auf die jeweilige Stahlorte abgestimmte Arbeitstechnik ergibt beim Elektro-Schlacke-Umschmelzen praktisch innenfehlerfreie Blöcke mit außerordentlich gleichmäßigem Gefügeaufbau. Die umgeschmolzenen Blöcke sind nahezu frei von Mikroporen und weisen praktisch keine Blockseigerungen auf, soweit bisher betriebliche Ergebnisse an Blöcken bis zu 1000 mm Durchmesser vorliegen.

Neben der Vermeidung der Blockseigerung tritt in ESU-Blöcken auch eine deutliche Verminderung der Kristallseigerung, also der Entmischung in Mikroebenen, gegenüber konventionellen Gußblöcken auf. Wie von R. D. Doherty und D. A. Melford (3) sowie bei eigenen Untersuchungen (4) mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde nachgewiesen wurde, nimmt das Ausmaß der Kristallseigerung in konven-

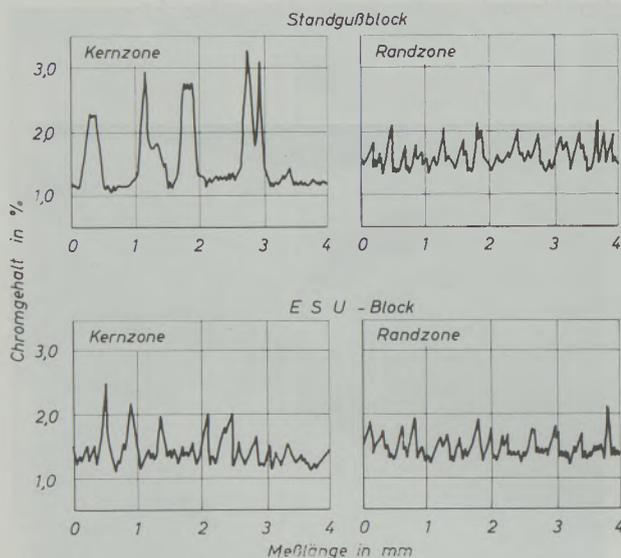


Abb. 4

100 Cr 6 Standgußblock, ESU-Block. Vergleich der Cr-Mikro-seigerung in der Kern- und Randzone

tionellen Blöcken beim Übergang von der transkristallitisch erstarrten Randzone zur globular erstarrten Kernzone sprunghaft zu. Da bei ESU-Blöcken die transkristallitische Erstarrung bis in den Blockkern reicht, bleibt auch die Kristallseigerung bis in die Kernzone gering. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 4, in dem die Cr-Kristallseigerungen in der Kern- und in der Randzone eines Standgußblockes und eines ESU-Blockes des Kugellagerstahles 100 Cr 6 einander gegenübergestellt sind.

In den Randzonen beider Blöcke ist ein etwa gleiches Ausmaß der Kristallseigerung des Chroms festzustellen, wogegen der ESU-Block in der Kernzone eine wesentlich geringere Kristallseigerung aufweist als der Standgußblock. Im Kern des ESU-Blockes ist nicht nur der Seigerungsgrad, also das Verhältnis der Konzentrationsmaxima zwischen den Dendriten zu den Konzentrationsminima innerhalb der Dendriten, geringer als beim Standgußblock, sondern auch der Abstand zwischen den einzelnen Dendriten.

Ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der Kristallseigerung zeigen sich auch beim Vergleich eines 300 mm-Quadrat-Standgußblockes mit einem 300 mm-Rund-ESU-Block des Stahles X 40 CrMoV 5 1 (Tabelle 1).

Im Kern des ESU-Blockes sind deutlich geringere Seigerungsgrade der Legierungselemente Chrom, Molybdän und Vanadin, aber auch viel geringere Dendritenabstände festzustellen als im Kern des Standgußblockes. Die Dendritenabstände betragen im Kern des Gußblockes 800 bis 1100  $\mu$ , im Kern des ESU-Blockes nur 200 bis 250  $\mu$ , es liegt hier also ein gleichmäßig feines Erstarrungsgefüge vor.

Wegen dieses günstigen, durch die besondere Art der Kristallisation bedingten makroskopischen und mikroskopischen Gefügeaufbaues sind bei geeigneter Schmelzföhrung auch die im ESU-Block verbleibenden Oxid- und Sulfideinschlüsse sehr klein und äußerst gleichmäßig im Block verteilt.

Alle diese Faktoren wirken sich sehr günstig auf die Plastizitätseigenschaften umgeschmolzener Stähle sowohl bei Warmformgebungstemperaturen als auch bei Raumtemperatur aus.

Tabelle 1

Vergleich des Seigerungsverhaltens bei einem Gußblock 300  $\square$  und einem ESU-Block 300  $\phi$  des Stahles X 40 CrMoV 5 1

Probe		Seigerungsabstände in $\mu$ m	Seigerungsgrade (Mittelwerte)		
			Cr <sub>max</sub> /Cr <sub>min</sub>	Mo <sub>max</sub> /Mo <sub>min</sub>	V <sub>max</sub> /V <sub>min</sub>
Rand	Gußblock	150 — 250	—	—	—
	ESU-Block	150 — 200	1,14	1,50	1,35
halber Radius	Gußblock	450 — 600	1,49	2,25	1,95
	ESU-Block	150 — 250	—	—	—
Zentrum	Gußblock	800 — 1100	1,55	3,00	2,50
	ESU-Block	200 — 250	1,22	1,70	1,47

Die wesentlich bessere Warmplastizität von umgeschmolzenen Werkstoffen gegenüber konventionellen Stählen ist vor allem im Gußzustand sehr ausgeprägt und kann mit Hilfe der beim Warmtorsionsversuch erreichten Verdrehzahlen gut nachgewiesen werden. In Abb. 5 sind für den an sich bei der Warmverformung keine Schwierigkeiten bereitenden Stahl 100 Cr 6 die im Torsionsversuch bei 1000 °C ermittelten Verdrehzahlen über den Querschnitt eines Standgußblockes und eines ESU-Blockes gegenübergestellt.

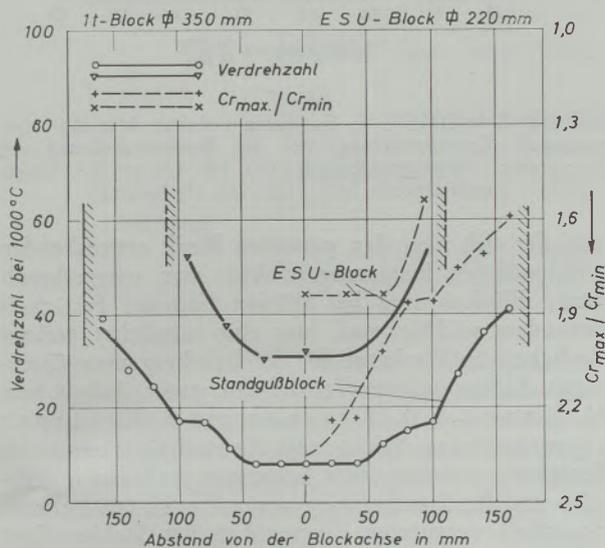


Abb. 5  
100 Cr 6. Standgußblock, ESU-Block. Vergleich der Verdrehzahlen bei 1000 °C und der Cr-Mikroseigerung

Im Vergleich zum Standgußblock sind beim ESU-Block die Unterschiede der Warmverformbarkeit zwischen Rand- und Kernzone deutlich geringer, wobei die Verdrehzahlen über einen gewissen Bereich im Blockinneren konstant bleiben und erst am Blockrand merklich ansteigen. In der Kernzone werden beim ESU-Block wesentlich günstigere Werte festgestellt als beim konventionellen Block, in der Randzone sind die Unterschiede geringer. Das im Diagramm als gestrichelte Linie eingetragene Ausmaß der Cr-Kristallseigerung (Verhältnis  $C_{r_{max}} : C_{r_{min}}$ ) nimmt bei beiden Blöcken vom Kern zum Rand in gleicher Weise ab wie die Verdrehzahlen ansteigen, wobei jeweils eine auffällige Ähnlichkeit im Verlauf der Verdrehzahlkurve und der Kristallseigerungskurve gegeben ist.

Wie eng der Zusammenhang zwischen Kristallseigerung und Warmplastizität des Stahles 100 Cr 6 ist, zeigt eine Darstellung aller bei 1000 °C am Standgußblock, am ESU-Block sowie an einem Stranggußknüppel ermittelten Verdrehzahlen in Abhängigkeit vom Ausmaß der Cr-Kristallseigerung (Abb. 6).

Läßt man die mit Ungängen behafteten Proben außer Betracht, so ergibt sich eine strenge Beziehung zwischen abnehmender Kristallseigerung und zunehmender Warmplastizität. Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhanges ist es leicht erklärlich, daß um-

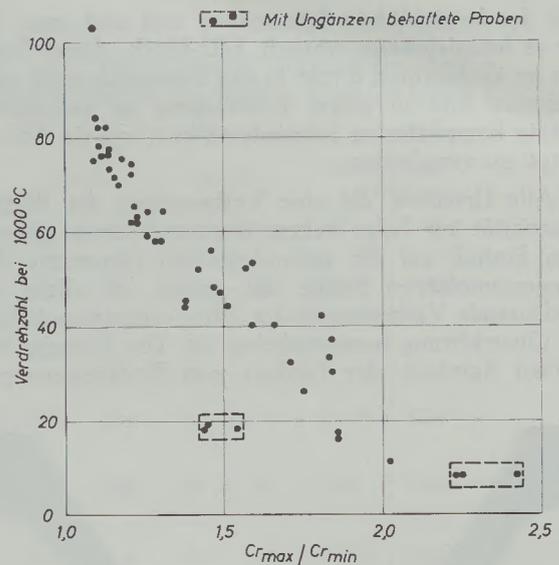


Abb. 6  
100 Cr 6. Verdrehzahlen bei 1000 °C in Abhängigkeit von der Cr-Mikroseigerung

geschmolzene Stähle mit geringer Kristallseigerung besser warmverformbar sind als konventionelle Werkstoffe.

Als weiteres Beispiel sind in Abb. 7 die im Warmtorsionsversuch ermittelten Verdrehzahlen des hochlegierten Stahles X 8 CrNiMo 27 5 über der Temperatur aufgetragen.

Man erkennt daraus, daß der umgeschmolzene Stahl wesentlich höhere Verdrehzahlen, d. h. eine deutlich bessere Warmplastizität aufweist als der konventionell gegossene Stahl. Dieses Ergebnis bestätigt sich

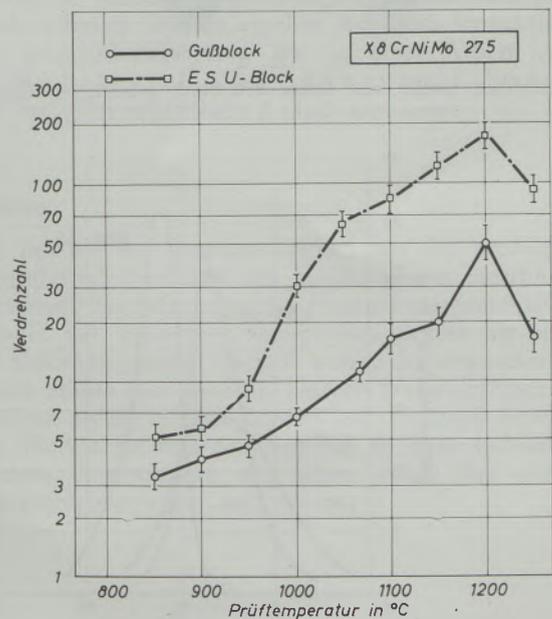


Abb. 7  
Gegenüberstellung der Warmverformbarkeit eines Gußblocks und eines ESU-Blocks bei dem Stahl X 8 Cr Ni Mo 27 5 (Warmtorsionsversuch)

bei der betrieblichen Schmiedung voll und ganz. So ist es beispielsweise möglich, ESU-Blöcke dieses Stahles im Gußzustand direkt in der Gesenkschmiede einzusetzen und in einem Arbeitsgang zu verhältnismäßig komplizierten Schmiedestücken, wie sie Abb. 8 zeigt, zu verarbeiten.

Alle Ursachen, die eine Verbesserung der Warmplastizität zur Folge haben, üben auch einen günstigen Einfluß auf die technologischen Güterwerte der umgeschmolzenen Stähle aus, wobei vor allem die bedeutende Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften in Querrichtung hervorzuheben ist. Die Vorteile der hohen Reinheit, der Freiheit von Blockseigerungen

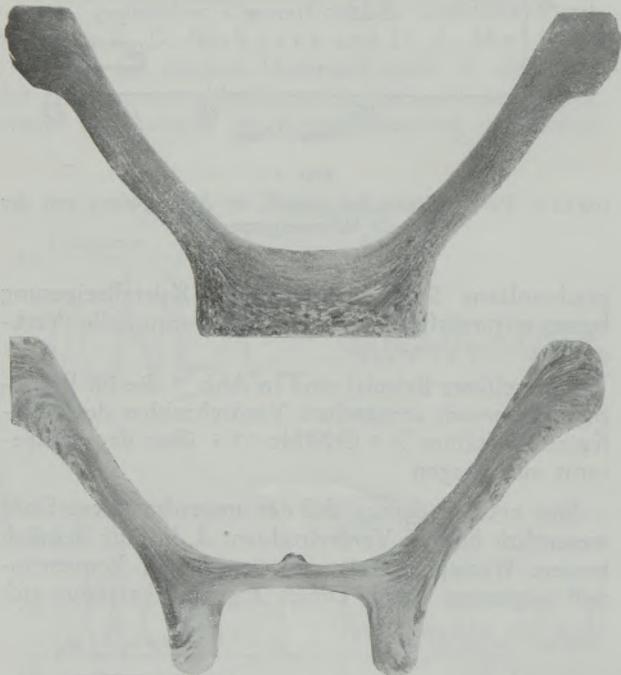


Abb. 8

Ätzscheiben zweier aus einem ESU-Block gefertigten Zentrifugenkörper (Stahl X 8 CrNi Mo 27 5)

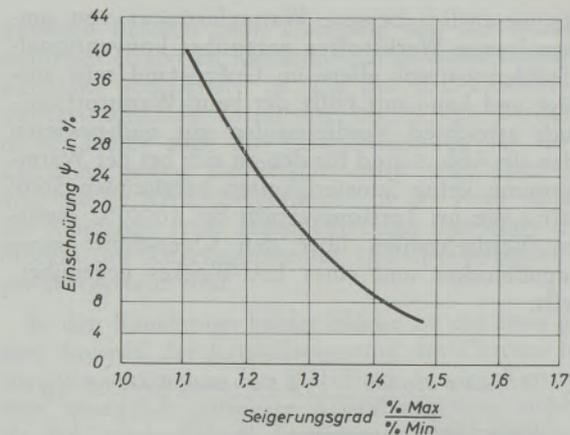
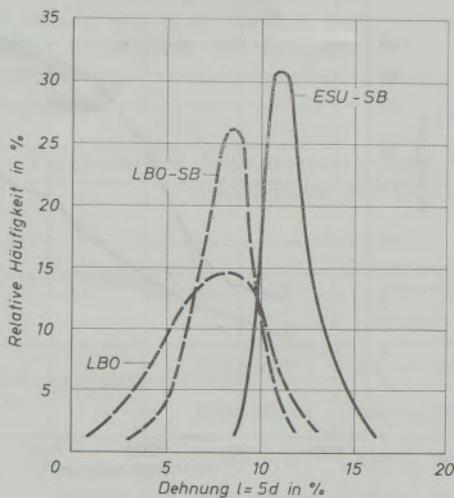


Abb. 9

Stabstahl X 40 CrMoV 5 1: Beziehung zwischen dem Mo-Seigerungsgrad (Kristallseigerung) und der Bruchseinschnürung von Querproben. Abmessungsbereich 150 bis 470 mm  $\phi$ ; Vergütungsfestigkeit:  $\sigma_B = 155$  bis  $170$  kp/mm<sup>2</sup>

und der sich über den gesamten Block erstreckenden gleichmäßigen Erstarrungsstruktur von umgeschmolzenen Blöcken sind bei Stählen höchster Festigkeit besonders wichtig, weil hier eine möglichst geringe Zeiligkeit im Werkstoff für die Erzielung guter Quereigenschaften notwendig ist. Die einer Arbeit von M. Kroneis, E. Krainer und F. Kreitner (5) entnommene Abb. 9 zeigt die statistisch ermittelte Beziehung zwischen dem Seigerungsgrad des Molybdäns und der Einschnürung von auf etwa  $160$  kp/mm<sup>2</sup> Festigkeit vergüteten Querproben des Stahles X 40 CrMoV 5 1. Es ergibt sich hier eine sehr ähnliche Beziehung wie sie früher für den Zusammenhang zwischen der Warmplastizität und der Cr-Kristallseigerung beim Stahl 100 Cr 6 gezeigt wurde.

In Abb. 10, die derselben Arbeit (5) entstammt, ist die statistische Verteilung der Dehnungs- und Einschnürungswerte von Querproben des Stahles X 40 CrMoV 5 1 aus der laufenden Fertigung wiedergegeben.

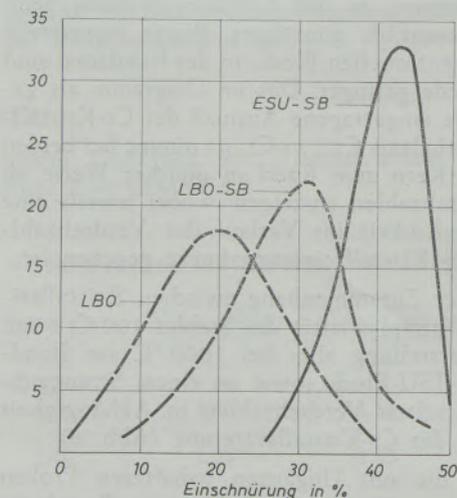


Abb. 10

Stabstahl: X 40 CrMoV 5 1: Statistische Verteilung der Bruchdehnung und Einschnürung von vergüteten Querproben in Abhängigkeit von der Erschmelzungsart und Vorbehandlung. Abmessungsbereich etwa 150 bis 470 mm  $\phi$ ; Probenlage = halber Radius; Vergütungsfestigkeit  $\sigma_B = 155$  bis  $170$  kp/mm<sup>2</sup>

Tabelle 2

Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften von aus normalen Gußblöcken bzw. ESU-Blöcken gefertigten und vergüteten 300  $\phi$ -Schmiedestählen des Stahles X 40 CrMoV 5 1

X 40CrMoV5 1		$\sigma_s$ [kp/mm <sup>2</sup> ]		$\sigma_B$ [kp/mm <sup>2</sup> ]		$\delta$ [%]		$\Psi$ [%]		Quer/Längs- verhältnis	
		längs	quer	längs	quer	längs	quer	längs	quer	$\delta$	$\Psi$
Rand	Normal-block	145,5	140,5	158,0	153,0	14,8	6,9	48	12	0,465	0,250
	ESU-Block	164,9	—	172,3	—	12,0	—	47	—	—	—
1/2 Radius	Normal-block	144,0	141,0	161,0	155,0	12,9	2,0	34	5	0,155	0,147
	ESU-Block	156,9	157,1	167,2	169,0	10,5	10,5	40	38	1,00	0,95
Zentrum	Normal-block	145,5	142,0	157,5	153,0	12,5	2,0	36	6	0,160	0,167
	ESU-Block	156,9	156,5	167,2	165,2	8,5	9,0	30	32	1,06	1,07

Vergleicht man die bei normaler Lichtbogenofenerschmelzung bzw. nach dem Elektroschlack-Umschmelzen erzielten Ergebnisse — beide mit einer Sonderbehandlung SB, die einen zusätzlichen Seigerungsabbau bei der Verarbeitung bewirkt — so erkennt man sowohl eine Verbesserung der Mittelwerte von Dehnung und Einschnürung als auch eine Verkleinerung der Streubreite beim umgeschmolzenen Werkstoff, vor allem gegen die tiefen Werte hin.

In Tabelle 2 sind schließlich die mechanischen Eigenschaften des auf etwa 160 kp/mm<sup>2</sup> Festigkeit vergüteten Stahles X 40 CrMoV 5 1 in einer Tabelle zusammengestellt.

Aus Schmiedestäben mit 300 mm Durchmesser, welche aus Standgußblöcken bzw. aus ESU-Blöcken

gefertigt waren, wurden Reißproben zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften in Längs- und Querrichtung vom Rand, vom halben Radius und vom Zentrum entnommen. Auffallend sind wieder die hervorragenden Zähigkeitseigenschaften des ESU-Stahles in Querrichtung, welche jenen in der Längsrichtung gleichkommen. Während das Quer-/Längsverhältnis von Einschnürung und Dehnung beim normalen Gußblock vor allem im halben Radius und im Zentrum schlecht ist und unter 0,20 liegt, werden beim ESU-Block Werte von 0,95 bis 1,07 erreicht.

Ähnlich günstige Quer-/Längsverhältnisse bei umgeschmolzenen Stählen ergeben sich auch hinsichtlich der Kerbschlagzähigkeit, wie in einer Arbeit von M. W a h l s t e r, A. C h o u d h u r y und K. F o r c h (6) nachgewiesen wurde.

### Zusammenfassung

Unter Einhaltung geeigneter geometrischer und elektrischer Bedingungen beim Elektroschlack-Umschmelzen gelingt es, gesteuert kristallisierte Stahlblöcke mit in der Längsachse ausgerichtetem Erstarrungsgefüge zu erzeugen. Die beim konventionellen Blockguß praktisch unvermeidlichen Blockseigerungen unterbleiben bei ESU-Blöcken, deren bis in den Kern reichende transkristallitische Erstarrung auch ein besonders geringes Ausmaß der Kristallseigerungen mit sich bringt. Dieses über den gesamten Block gleichmäßige Erstarrungsgefüge mit geringen Inhomogenitäten

bedingt im Zusammenwirken mit den niedrigen Einschlußgehalten und der gleichmäßigen Einschlußverteilung besonders günstige Plastizitätseigenschaften sowohl bei Warmverformungstemperaturen als auch bei Raumtemperatur. Deshalb weisen die umgeschmolzenen Stähle eine deutlich bessere Warmverformbarkeit auf als die entsprechenden konventionell erzeugten Werkstoffe und zeichnen sich in ihren technologischen Eigenschaften vor allem durch ihre guten Querzähigkeitswerte aus.

### Summary

By maintaining suitable geometrical and electrical conditions during electroslag remelting, it is possible to produce steel ingots with a controlled primary

structure, arranged parallel to the axis of the ingot. Major segregation which cannot be avoided at the conventional ingot teeming practice is absent in ESR-

ingots, the transcrystalline solidification, taking place also in the centre, results in a very small minor segregation. The homogeneous structure, extending over the entire ingot, in conjunction with the absence of micropores and the reduced and more uniformly distributed amount of inclusions, result in an especially good ductility of the steel, both at hot for-

ming and room temperature. It is for the above reason, that electroslag remelted steels exhibit considerably better hot forming properties as conventional steels and in regard to their technological properties excel especially in their good notched bar impact toughness.

### Résumé

En respectant des conditions géométriques et électriques convenables au cours de la refusion sous laitier électroconducteur, on peut obtenir des lingots d'acier à solidification dirigée, dont la structure est orientée dans le sens de l'axe longitudinal. Les ségrégations des lingots qui sont pratiquement inévitables dans la coulée en lingotière normale, n'interviennent pas dans les lingots de refusion électrique sous laitier, dont la solidification transcrystalline arrivant jusqu'au coeur ne comporte aussi qu'une proportion particulièrement faible de ségrégation dendritique. Cette structure de solidification présentant peu d'inhom-

généités et qui est régulière dans l'ensemble du lingot a pour effet, avec l'action favorable de faibles teneurs en inclusions et leur répartition uniforme, des caractéristiques de plasticité particulièrement intéressantes, aussi bien aux températures de déformation à chaud qu'à la température ambiante. Pour cette raison, les aciers refondus présentent une aptitude à la déformation à chaud nettement meilleure que les métaux obtenus par les méthodes courantes et ils se distinguent, du point de vue de leurs caractéristiques technologiques, principalement par leur bonne résilience en travers.

### Literaturverzeichnis

1. Holzgruber, W. u. E. Plöckinger, Stahl u. Eisen **88** (1968), S. 638 — 48.
2. Holzgruber, W. u. E. Plöckinger, Berg- u. Hüttenm. Mh. **113** (1968), S. 83 — 90.
3. Doherty, R. D. u. D. A. Melford, J. Iron Steel Inst. **204** (1966), S. 1131 — 43.
4. Kühnelt, G., Berg- u. Hüttenm. Mh. **113** (1968), S. 114 — 23.
5. Kroneis, M., E. Krainer u. F. Kreitner, Berg- u. Hüttenm. Mh. **113** (1968), S. 416 — 25.
6. Wahlster, M., A. Choudhury u. K. Forch, Stahl u. Eisen **88** (1968), S. 1193 — 1202.

DK 669.1.001.5 : 621.745.55 : 669.1.017

# Anomales Verhalten von Eisen- und Stahlschmelzen in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur der Reduktion von Kieselsäure durch im Metall gelösten Kohlenstoff — metallurgische und metallkundliche Auswirkungen

Von W. Weis und K. Orths, Düsseldorf

Mitteilung aus dem Institut für Gießereitechnik im Verein zur Förderung der Gießereiindustrie

*(Unerwartete Phänomene in der Nähe des Gleichgewichts der Reduktion von Kieselsäure durch den im Eisen gelösten Kohlenstoff; maximale Sauerstoffaufnahme des Bades in Nähe dieses Gleichgewichts, besonders ausgeprägt beim Schmelzen im Induktions-Tiegelofen.)*

*(Unexpected phenomena near the equilibrium of silica reduction by carbon dissolved in liquid iron; maximum oxygen pick-up in the temperature range of this equilibrium, especially in the induction furnace.)*

*(Phénomènes imprévus observés auprès de l'équilibre de la réduction de la silice par le carbone dissous dans la fonte liquide; absorption maximale d'oxygène par le bain au voisinage de cet équilibre, particulièrement marquée lors de la fusion par induction dans un four à creuset.)*

Vor einiger Zeit wurde ein Überblick (1) und der Versuch einer Erklärung für eine Reihe merkwürdiger und unerwarteter Phänomene gegeben, die bei der Erzeugung und Verarbeitung von Eisen und Stahl dem Fachmann seit einigen Jahrzehnten bis auf den heutigen Tag Rätsel aufgeben. Wenn man nicht alle theoretischen Grundlagen in Frage stellen wollte, blieb damals nur die Möglichkeit, eine Übersättigung an Sauerstoff zu postulieren, wie sie zum Beispiel bei einem Siedeverzug (2) des entkohlenden Kochvorganges denkbar sein könnte. Seither wurden weitere ähnliche, merkwürdige Erscheinungen beobachtet, die vor allem beim Schmelzen oder Warmhalten im Induktions-Tiegelofen auftraten, z. T. an den Einsatz hoher Stahlschrotteinsätze gebunden, z. T. nur durch die Menge und die Art der Gußfehler Hinweise auf Sauerstoffreaktionen als Ursache gebend.

Seit langer Zeit (4) werden oxydulreiche Schlacken auf flüssigem Metall beobachtet, die bei solch hohen Si- und C-Gehalten der Schmelze und der sehr großen Berührungsfläche eigentlich nicht auftreten dürften.

Im Temperaturbereich der Desoxydation durch Kohlenstoff bilden sich auf einem überblasenen oder zu kalt erschmolzenen Kupolofeneisen ebenfalls solche ungesättigten Oxydulschlacken.

Beim Schmelzen auf kieselsaurem Futter ist die Verschlackung der Zustellung durch Eisenoxydul-Silikatschlacke in Gegenwart von Roh- oder Gußeisen bei der Temperatur des Gleichgewichtes der Kieselsäurereduktion am stärksten. Zu tieferen und höheren Temperaturen hin wird der Verschleiß des Futters geringer. Er gelangt unter etwa 1340 °C und über 1490 °C nahezu zum Stillstand.

Verschiedene Fehlererscheinungen (3), die auf die Anwesenheit von Oxydulschlacken oder auf die Reaktionen oxydulreicher Schlacken mit dem im Metall gelösten Kohlenstoff zurückgeführt werden müssen,

treten auch bei kohlenstoff- und siliziumreichen Eisenlegierungen auf, vor allem bei Gießtemperaturen um 1400 °C. Gußeisen verhält sich dann also wie unberuhigter Stahl. Insbesondere beim Schmelzen und Warmhalten im Induktions-Tiegelofen traten die genannten und ähnliche unerwünschte Erscheinungen auf, die bis heute letztlich nicht beherrscht werden. Neben einer gelegentlich besonders starken Verschlackung des kieselsauren Futters nahe 1400 °C konnte hier verschiedentlich trotz längerer Haltezeiten kein nennenswerter Abbrand an Kohlenstoff — selbst bei Temperaturen von 1500 °C — festgestellt werden. Beim Vergießen solcher Schmelzen in Sandformen treten nicht selten eine starke Benetzung des Formstoffes und auch Reaktionen mit der Kieselsäure des Formstoffes auf, obgleich dies von der Zusammensetzung des Metalls her nicht zu erwarten wäre.

Alle diese Erscheinungen weisen auf ein anomales Verhalten der Schmelzen in der Nähe des Gleichgewichtes der Reduktion von Kieselsäure durch im Eisen gelösten Kohlenstoff hin.

Thomas-Roheisen, das — gleichgültig aus welchen Gründen — mit einer oxydulreichen Haut bedeckt ist, führt zu erhöhtem Auswurf beim Verblasen, wenn die Badtemperatur die genannte Gleichgewichtstemperatur erreicht (vergleiche (1), besonders die Abbildungen 11 und 12).

Beim Aufheizen von Fe-C-Si-Legierungen sind Oxidhäute in einem Temperaturbereich beständig, in dem Kohlenstoff alleine die Reaktionen bestimmen sollte (1). Umgekehrt bleibt beim Abkühlen einer „überhitzten“ Gußeisenschmelze die Oberfläche blank bis hinunter zu Temperaturen, bei denen die Silizium-Oxydation das Bild bestimmen sollte.

Die Oberflächenspannung des Metalls bzw. die Grenzflächenspannung Metall gegen Formstoff muß-

ten in diesen Temperaturbereichen ebenfalls Hinweise geben. Erst durch die Untersuchungen von *Barruch* und *Reingstorff* (5) wurde aber nachgewiesen, daß im Gegensatz zu den bisher in Abwesenheit von Luftsauerstoff ermittelten Befunden (6) die reale Oberflächenspannung (Gegenwart von Luft) in der Nähe der genannten Gleichgewichtstemperatur tatsächlich ein Maximum aufweist (Abb. 1).

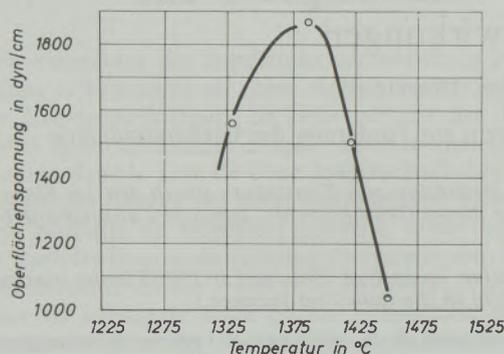


Abb. 1  
Oberflächenspannung von Gußeisen bei Gegenwart von Luft nach (5)

Die Untersuchungen von *Löhberg* und *Höner* über die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von unterschiedlich zusammengesetzten Fe-C-Si-Legierungen (7) zeigten ein Maximum der Sauerstoffaufnahme in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur. Im Temperaturbereich zwischen Silizium-Oxydation und beginnender Entkohlung erreichte die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme die Größenordnung wie bei Reineisen.

*W. Patterson* und *B. Sigg* (8) beobachteten nach Impfen mit Ferrosilizium höchste Reifegrade in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur der Kieselsäurereduktion (Abb. 2). Die Parallelität dieser Befunde mit den anderen aufgezählten Beobachtungen ist offensichtlich. In Verbindung mit den Ergebnissen einer anderen Arbeit (9) sollte man im Tiegelofen

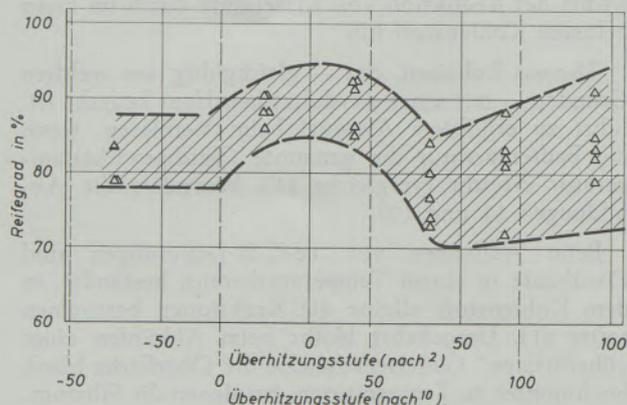


Abb. 2  
Einfluß der Überhitzung auf den Reifegrad von geimpftem Gußeisen nach (8)

einen Gleichlauf der Gehalte an gelöstem Sauerstoff mit dem temperaturabhängigen Verlauf der Reifegrade erwarten.

Es ist bisher nicht bekanntgeworden, ob die Sauerstoffgehalte von Stahl- und Eisenschmelzen auch unter Betriebsbedingungen in der Nähe des Gleichgewichts der Kieselsäurereduktion — vor allem bei Verwendung eines Induktions-Tiegelofens — deutlich überhöht sind.

Eigene Untersuchungen befaßten sich mit der Beeinflussung des Kieselsäuregehaltes von Gußeisenschmelzen beim Schmelzen und Warmhalten im Induktions-Tiegelofen. Abb. 3 zeigt als Ergebnis, daß die Sauerstoffgehalte dieser Schmelzen in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur der Kieselsäurereduktion durch ein Maximum laufen, wenn man die Gleichgewichtstemperaturen aufgrund der Versuchsergebnisse von *F. Körber* und *W. Oelsen* (2) zu höheren Kohlenstoffgehalten extrapoliert.

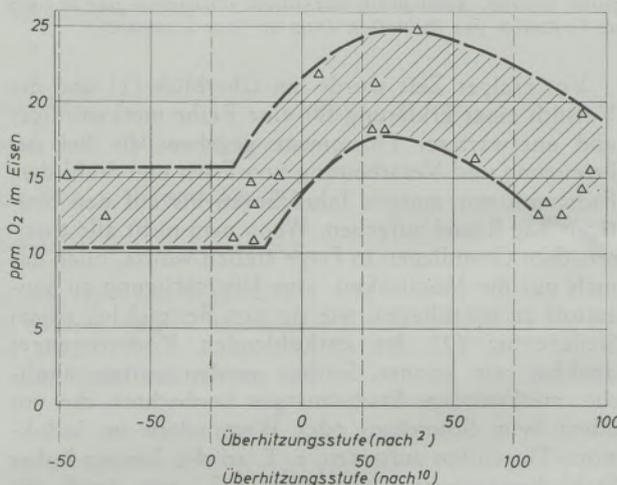


Abb. 3  
Einfluß der Überhitzung auf den Sauerstoffgehalt im Gußeisen beim Schmelzen im Induktions-Tiegelofen

*F. Körber* und *W. Oelsen* (2) erklärten ein solches Verhalten durch einen Siedeverzug beim Schmelzen im Sandtiegel. Diese Erklärung ist besonders naheliegend, wenn man die Gleichgewichtstemperaturen aufgrund der Untersuchungen von *W. Oelsen* und *E. Schürmann* (10) um etwa 30 Grad erniedrigt (untere Skala in Abb. 2 und 3).

Es bleibt nach wie vor offen, warum ausgerechnet beim Schmelzen im Induktions-Tiegelofen diese Erscheinungen am häufigsten sind und warum nach ausreichend hohem und langem Überhitzen und anschließender Abkühlung außerhalb des Ofens (Umfüllen, Abstehen, Vergießen) diese mit erhöhter Sauerstoffaufnahme oder behindertem Sauerstoffabbau verbundenen Erscheinungen nicht mehr auftreten. Die oft gehörte Erklärung, dies eben sei der Unterschied zwischen Gleichgewicht und Kinetik, ist dem Betriebsmann nur ein sehr schwacher Trost.

### Zusammenfassung

Unerwartete Erscheinungen bei der Erzeugung und Verarbeitung von Eisen und Stahl führten zu der Annahme, daß in der Nähe des Gleichgewichts der Kieselsäure-Reduktion durch Kohlenstoff im flüssigen Eisen Sauerstoffübersättigungen im flüssigen Eisen auftreten. Hinweise für diese Übersättigung sind u. a. auch oxydulreiche Schlacken auf flüssigem Eisen mit hohen C- und Si-Gehalten und „überblasenem“ Ku-

polofeneisen oder eine Art Siedeverzug beim Schmelzen im Induktionsofen. Die reale Oberflächenspannung des Eisens gegen Luft durchläuft im Bereich dieses Gleichgewichts ebenfalls ein Maximum. Eigene Untersuchungen zeigen im gleichen Temperaturbereich ein Maximum des Sauerstoffgehaltes bei Schmelzen aus dem Induktionsofen.

### Summary

Unexpected phenomena in production and processing of iron and steel led to the assumption, that a supersaturation of oxygen in liquid iron occurs near the equilibrium of the silica reduction by carbon dissolved in liquid iron. Symptoms for this supersaturation are for instance oxygen-rich slags on liquid iron with high C- and Si-content or on cupola iron, mol-

ten with too high blast rate or a sort of retardation of boiling within induction furnace melts. The surface tension for molten iron in contact with air reaches within the range of this equilibrium a maximum too. Own investigations show in the same temperature range a maximum of oxygen content in induction furnace melted iron.

### Résumé

Des phénomènes imprévus observés lors de l'élaboration de la fonte et de l'acier ont conduit à la supposition que, au voisinage de l'équilibre de la réduction de la silice par le carbone de la fonte liquide, il se produit dans celle-ci des sursaturations par l'oxygène. Cette sursaturation est également indiquée par la présence de laitiers riches en oxydules à la surface de la fonte liquide à hautes teneurs en

C et Si et sur la fonte de cubilot "sursoufflée" ou par une sorte de retard à l'ébullition dans le cas de fusion au four à induction. La tension superficielle réelle du fer à l'air passe, dans le domaine de cet équilibre, également par un maximum. Nos propres essais ont montré dans le même intervalle de température, un maximum de teneur en oxygène lors de l'élaboration au four à induction.

### Literaturverzeichnis

1. Orths, K., Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962), S. 77 — 84.
2. Oelsen, W. u. F. Körber, Mitt. KWI Eisenforschung 17 (1935), S. 39 — 61.
3. Dahlmann, A. u. K. Orths, Gießerei 53 (1966), S. 8 — 15.
4. Schott, Bergwerksfreund 6 (1843), S. 241 — 251.  
Madono, O., Gießerei 44 (1957), S. 714 — 718.
5. Baruch, T. R. u. G. W. P. Rengstorff, Mod. Cast. Nov. 1963, S. 595 — 606.
6. Grütter, K. u. B. Marincek, Gießerei, techn.-wiss. Beih. Nr. 12 (1953), S. 587 — 92.
7. Höner, K.-E. u. K. Löhberg, Gieß.-Forsch. 20 (1968), Nr. 4, S. 187 — 95.
8. Patterson, W. u. B. Sigg, Gießerei, techn.-wiss. Beih. Nr. 25 (1959), S. 1303 — 83.
9. Löhberg, K., K. Orths u. W. Weis, Gießerei, techn.-wiss. Beih. 16 (1964), S. 15 — 34.
10. Oelsen, W. u. E. Schürmann, Gießerei, techn.-wiss. Beih. Nr. 19 (1958), S. 989 — 94.

DK 543.844 : 541.13 : 546.831-171 : 546.763-31 : 669.18.046.552.3

## Die direkte Sauerstoffbestimmung mit Feststoffketten aus dem Stahlbad gemessen

Von E. Förster und H. Richter, Oberhausen

Mitteilung aus dem Stranski-Institut für Metallurgie der Hüttenwerk Oberhausen AG

*(Einschränkung des Anwendungsbereiches durch Elektronenleitung sowie durch Gasdurchlässigkeit des Festelektrolyten: Verwendung von Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Sauerstoffbezugspotential zur elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im flüssigen Stahl.)*

*(Restriction of the field of application by electronic conductivity as well as by the permeability for gas of the solid electrolyte; using Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the oxygen reference potential for the electrochemical determination of oxygen in liquid steel.)*

*(Limitation du domaine d'application par conductivité électronique ainsi que par perméabilité aux gaz des électrolytes solides; emploi de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme potentiel d'oxygène de référence pour le dosage électrochimique de l'oxygène dans l'acier liquide.)*

Als Feststoffelektrolyt für die elektrochemische Sauerstoffbestimmung ist stabilisiertes Zirkondioxid wegen seiner hohen thermischen Belastbarkeit und chemischen Resistenz gegenüber flüssigem Stahl zweifellos am geeignetsten. Die Verwendung als Feststoffelektrolyt ist aber nur bei reiner Sauerstoffionenleitung des stabilisierten Zirkondioxides sinnvoll. Im Bereich sehr niedriger Sauerstoffpartialdrucke weicht die gemessene Zellspannung infolge eines zunehmenden Elektronenleitungsanteils zunächst vom theoretisch zu erwartenden Wert ab und wird schließlich vom Sauerstoffpartialdruck praktisch unabhängig.

Mit Luft als Sauerstoffbezugspotential wurden bekanntlich bei 1600 °C und Sauerstoffpartialdrücken  $p_{O_2} \leq 10^{-10}$  atm bereits Abweichungen von der theoretisch zu erwartenden Zellspannung gefunden und mehrfach als Folge beginnender Elektronenleitung im Zirkondioxidelektrolyten gedeutet. Dieser Sauerstoffdruck entspricht einem Sauerstoffgehalt des flüssigen Eisens von etwa 0,020 % [O], somit wäre die Anwendbarkeit des stabilisierten Zirkondioxids als Feststoffelektrolyt auf den Bereich der Sauerstoffkonzentration des unberuhigten Stahles begrenzt.

Durch Verwendung eines Pulvergemisches aus Cr und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Bezugselektrode, dessen Sauerstoffdruck bei 1600 °C nur  $8,7 \cdot 10^{-13}$  atm beträgt, ließ sich zeigen (1), daß stabilisiertes Zirkondioxid selbst bei diesen geringen Sauerstoffpartialdrücken praktisch noch ein reiner Sauerstoffionenleiter ist. Der Bereich reiner Sauerstoffionenleitung reicht bei 1600 °C wahrscheinlich noch bis zu Sauerstoffdrücken von etwa  $5 \cdot 10^{-14}$  atm. Dies würde einem Sauerstoffgehalt des flüssigen Eisens von rund 5 ppm entsprechen und für die meisten praktischen Anwendungsfälle genügen.

Eine wesentliche Einschränkung der Anwendbarkeit der vorwiegend durch Sintern hergestellten Fest-

stoffelektrolyte dürfte dagegen ihre erhebliche Sauerstoffdurchlässigkeit bei hohen Temperaturen sein (2). Entsprechende Messungen von Möbius und Hartung (3) haben gezeigt, daß neben Mikrorissen und Poren noch eine selektive Durchlässigkeit des Kristallgitters für Sauerstoff besteht, die exponentiell mit der Temperatur zunimmt und beim stabilisierten Zirkondioxid besonders groß ist. Bei hohen Temperaturen sind somit Gase, wie z. B. Luft als Referenzpotential, wenig geeignet.

Neben der einfacheren Handhabung hat die Verwendung von Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den Vorzug, daß der Sauerstoffpartialdruck zumindest annähernd von der gleichen Größenordnung wie der des flüssigen Stahles ist. Mit Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Referenzelektrode lassen sich somit eine Reihe prinzipieller Schwierigkeiten, die der praktischen Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung bei Stahlschmelzen entgegenstanden, umgehen.

Mit Hilfe der EMK-Messung läßt sich grundsätzlich nur die Aktivität des im Stahl gelösten Sauerstoffs ermitteln. Die herkömmlichen Sauerstoffbestimmungsmethoden lassen sich folglich schon deshalb nicht durch das elektrochemische Verfahren ersetzen, weil sie den Gesamtsauerstoffgehalt einschließlich der im Stahl suspendierten oder emulgierten Oxide angeben.

Nur das elektrochemische Sauerstoffbestimmungsverfahren bietet die Möglichkeit, den Ablauf von Desoxydationsvorgängen kontinuierlich messend zu verfolgen und stellt in Kombination mit dem konventionellen Gesamtsauerstoffbestimmungsverfahren ein wertvolles Hilfsmittel der Desoxydationsforschung dar (4), (5).

### Zusammenfassung

Die elektrochemische Sauerstoffbestimmung mit handelsüblichem stabilisiertem Zirkondioxid als Festelektrolyt wurde durch Einführung eines Gemisches aus Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an Stelle von Luft als Sauerstoffver-

gleichspotential weiterentwickelt. Auf die Bedeutung der elektrochemischen Messung der Sauerstoffaktivität als Hilfsmittel zur kontinuierlichen Verfolgung des Desoxydationsablaufs wird hingewiesen.

### Summary

The electrochemical determination of oxygen with commercial stabilized zirconium dioxide as solid electrolyte has been developed furtheron by the introduction of a Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture to replace air as an

oxygen reference potential. The importance of the electrochemical measurement of oxygen activity as a method for the continuous progress of run of de-oxidation in liquid steel is discussed.

### Résumé

On a développé le dosage électrochimique de l'oxygène avec de la zircone stabilisée du commerce comme électrolyte solide, en introduisant un mélange de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la place de l'air comme potentiel d'oxy-

gène de référence. On discute l'importance de la mesure électrochimique de l'activité de l'oxygène en tant que moyen d'observation continue du processus de désoxydation.

### Literaturverzeichnis

1. Förster, E. u. H. Richter, Arch. Eisenhüttenwes. **40** (1969), S. 475 — 78.
2. Schmalzried, H., Z. Phys. Chem. N. F. **38** (1963), S. 87 — 102.
3. Möbius, H.-H. u. R. Hartung, Silikattechnik **16** (1965), S. 276 — 81.
4. Bogdandy, L. von, E. Förster, W. Klapdar u. H. Richter, Stahl u. Eisen **89** (1969), S. 704 — 709.
5. Olette, M., C. Gatellier u. K. Torsell, Berg- u. Hüttenm. Mh. **113** (1968), S. 484 — 92.

DK 669.14.018 : 669.89

# Verbesserung einiger technologischer Werte untereutektoider Stähle durch Erdalkalien

Von E. Kudielka, Duisburg, R. Mitsche, Leoben und R. Rosegger, Breitenfeld

(Möglichkeiten der Verbesserung technologischer Eigenschaften, insbesondere der Duktilität von Stählen, besonders bei höheren C-Gehalten; Verwendung bariumhaltiger Desoxydationsmittel; Versuchsergebnisse.)

(Possibilities of improvement of technological properties, especially ductility of steels preferably with higher carbon contents; application of barium-containing desoxydants; experimental results.)

(Les possibilités d'amélioration des propriétés, spécialement de la ductilité des aciers, en particulier à haute teneur en carbone; emploi d'alliages desoxydants contenant du baryum; résultats.)

## 1. Einleitung

Die Erdalkalien — unter ihnen vorwiegend das Ca — finden bei der Stahlherstellung in den letzten Jahren in zunehmendem Maße Verwendung. Ihre hohe Affinität zu O<sub>2</sub> und S (1) bei geringer Löslichkeit im Stahl (2) sind ideale Voraussetzungen für ein gutes Desoxydations- und Entschwefelungsmittel. Außerdem kann man durch eine Stahlbehandlung mit Erdalkalilegierungen im flüssigen Zustand Gefüge und technologische Eigenschaften des festen Stahls modifizieren (3), (4), (5), (6). Der vergleichsweise hohe Dampfdruck der Erdalkalien bei Temperaturen des flüssigen Stahls (7) hat eine gewisse Spülgaswirkung zur Folge. Gleichzeitig wird allerdings durch diesen niedrigen Siedepunkt das Arbeiten mit Erdalkalilegierungen sehr erschwert. Unter den Erdalkalien Mg, Ca, Sr und Ba hat das Ba den höchsten Siedepunkt mit 1637 °C und verdampft bei Temperaturen des flüssigen Stahls noch kaum (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Siedepunkte (°C) (1) und Atomvolumina der Erdalkalien (cm<sup>3</sup>/gAtom) (12)

		cm <sup>3</sup> /gAtom	
Mg	1105 °C		
Ca	1420 °C		25,9
Sr	1350 °C		34,0
Ba	1700 °C 1)	1637 °C 7)	39,0
Al			10,0 13)

Bislang wurden fast ausschließlich Ca-haltige Legierungen in den Stahlwerken eingesetzt, obwohl die metallurgischen Voraussetzungen für den Einsatz Ba-haltiger Legierungen sprechen. Seit kurzer Zeit ist es auch möglich, Ba-haltige Mehrstofflegierungen zu wirtschaftlichen Bedingungen großtechnisch herzustellen. Es können also auch diese Legierungen im Stahlwerk eingesetzt werden.

Von einer Ba-haltigen Legierung auf Si- oder Al-Basis kann man erwarten, daß

1. die Verdampfung der Erdalkalien wesentlich geringer ist als in einer gleichartigen Ba-freien Legierung;
2. die Affinität zu O<sub>2</sub> und S praktisch gleich hoch ist wie in einer gleichartigen Ba-freien Legierung;
3. durch die langsamere Verdampfung die Erdalkalien im Stahlbad länger wirksam bleiben und dadurch eine stärkere Modifizierung der Einschlüsse und damit auch des Stahls bewirken.

Durch die langsamere Verdampfung ist weiter mit einer gewissen Spülgaswirkung zu rechnen; außerdem während des Gießens — ebenfalls durch das Verdampfen — auch noch mit einem gewissen Schutzgasfilm um den Gießstrahl.

Eine Behandlung mit Ba-haltigen Legierungen verbessert selbst in Stählen mit einem gewissen Gehalt an metallischem Al das Gießverhalten des Stahls; der Stahl wird dann flüssiger (8). Es ist bekannt, daß Al und Ti die Oberflächenspannung des Eisens (und des Stahls) nicht unmittelbar verändern (9), (10), (11), wohl aber wird durch das Entfernen des im Eisen gelösten O<sub>2</sub> die Oberflächenspannung stark erhöht. Stähle mit einem gewissen Gehalt an metallischem Al oder Ti lassen sich schlecht vergießen. Über den Einfluß der Erdalkalien auf die Oberflächenspannung von Stahlschmelzen sind keine direkten Untersuchungen bekannt; aus Beobachtungen über das Gießverhalten kann man aber schließen, daß sie die Oberflächenspannung herabsetzen. Ein gelöstes Element setzt die Oberflächenspannung des Lösungsmetalls um so stärker herab, je größer sein Atomvolumen ist (13). Die Atomvolumina der Erdalkalien sprechen ebenfalls für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des behandelten Stahles (siehe Tabelle 1). Für Schmelzen mit höherem C-Gehalt, wie z. B. Gußeisen, ist ein derartiger Zusammenhang bekannt (13). Neuere Arbeiten (14) bestätigen den günstigen Einfluß speziell von CaSi von Stählen.

Die Erwartungen hinsichtlich Modifizierung des Einschlusstyps, und zwar sowohl des oxidischen als

auch des sulfidischen, verbunden mit einer Verbesserung des Reinheitsgrades durch Ba, haben sich bereits bestätigt (7). Das günstige Zusammenwirken von Al und BaCaSi wird ebenfalls erwähnt (15). Auch über eine Verbesserung der Querwerte nach einer Behandlung mit Ba-haltigen Legierungen wurde bereits berichtet (16).

Die Modifizierung der Einschlüsse — besonders der Sulfide — müßte sich insbesondere bei bevorzugter Verformung in einer Richtung durch eine Verbesserung der Quereigenschaften bei gleichbleibenden Längswerten auswirken.

Von diesen Überlegungen ausgehend wurden die eigenen Versuche konzipiert. Hierbei sollte vor allem auch versucht werden, die ungünstigen Begleiterscheinungen einer reinen Al-Desoxydation, nämlich: sporadisches Auftreten von Tonerdenestern und Zeilen neben — wenn überhaupt — ungünstiger Beeinflussung der Sulfidausbildung und schließlich „Schmierern“ beim Vergießen durch die Wirkung von BaCaSi zu kompensieren.

## 2. Eigene Versuche

Die eigenen Versuche wurden mit einer BaCaSi-Legierung nachstehender Zusammensetzung

ca. 16 % Ca
16 % Ba
50 % Si
Rest Eisen

durchgeführt. Behandelt wurden:

Einsatzstahl EC 80 und  
Federstahl SS 8H

mit unterschiedlichem C-Gehalt und damit mit unterschiedlichem  $O_2$ -Gehalt und in der Pfanne zugesetzten Desoxydationsmitteln (Zusammensetzung der Stähle siehe Tabelle 2).

Die gleich zusammengesetzten und vergossenen Vergleichsschmelzen wurden im Falle des EC 80 mit 2 kg Ca-Si + 0,5 kg Al/t Stahl und beim

SS 8H mit 2 kg Ca-Si + 1,5 kg Al/t Stahl in der Pfanne desoxydiert.

In allen Fällen wurden die Desoxydationsmittel ungefähr während des zweiten Drittels des Abstiches in den Gießstrahl in die Pfanne geworfen. Die Stükkigkeit der Erdalkalilegierungen war maximal Faustgröße.

Die behandelten Stähle, erschmolzen im basischen Elektroofen, wurden im Strang- bzw. Standguß vergossen. Beobachtet wurden vor allem:

1. Veränderung des Sauerstoffgehaltes während der Gießzeit; die Bestimmung erfolgte an Proben aus Knüppeln (60 mm  $\square$ );
2. das Gießverhalten — besonders beim Strangguß — um dadurch einen Hinweis auf einen möglichen Einfluß der Erdalkalien auf das Schmieren des Stahles zu bekommen;
3. Oberfläche von Block und Strang (Vergießbarkeit);
4. Form und Art der Einschlüsse im Gußzustand sowie mit zunehmender Verformung (Modifizierung der Einschlüsse);
5. technologische Eigenschaften — ebenfalls mit zunehmender Verformung.

### 2.1. Gießbedingungen und Sauerstoffgehalte

Die zugesetzten Desoxydationsmittelmengen sind so bemessen, daß sie in allen Fällen einen vollkommen ruhigen und bis zum Pfannenende gut vergießbaren Stahl ergeben. Dies ist vor allem beim Strangguß (Düsen  $\phi = 30$  mm, Strangquerschnitt = 90 bzw. 140 mm<sup>2</sup>  $\square$ , Gießdauer/Pfanne ca. 40 Minuten). Die Mengen des Zusatzes der Erdalkaliträger wurde wesentlich kleiner als bisher im Schrifttum bekannt, bemessen, sollten aber die Auswirkung auf die technologischen Eigenschaften eindeutig ergeben.

Aus Abb. 1 und 2 geht hervor, daß weder der Gesamtsauerstoffgehalt noch sein Verlauf während der Gießzeit signifikante Unterschiede aufweist.

Diese Tatsache spiegelt sich auch in dem durch Stufendrehproben und Blaubruchproben erfassbaren Reinheitsgrad wieder.

Tabelle 2

Typ	C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Al met.	Pfannen-desox. mit
EC 80	0,14	1,18	0,22	0,016	0,010	0,97	0,12	0,0022	2 kg/t BaCaSi + 0,5 kg Al/t
	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	
	0,16	1,29	0,33	0,018	0,016	1,10	0,12	0,0032	
SS 8H	0,86	0,44	0,16	0,015	0,016	0,06	0,11	0,0050	2 kg/t BaCaSi + 1,5 kg Al/t
	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	bis	
	0,88	0,58	0,20	0,019	0,021	0,09	0,13	0,0092	

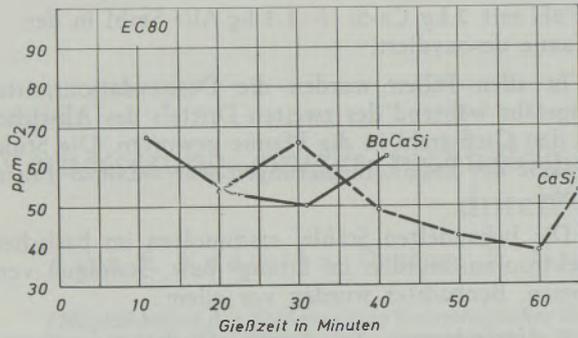


Abb. 1

Sauerstoffgehalte des weichen Stahles EC 80 (Tabelle 2) mit verschiedener Desoxydationsbehandlung in Abhängigkeit von der Gießzeit

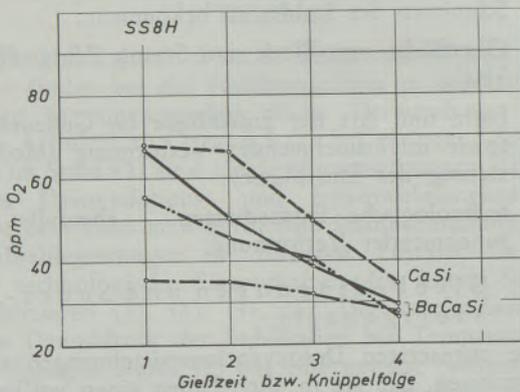


Abb. 2

Sauerstoffgehalte des harten Stahles SS 8 H (Tabelle 2) mit verschiedener Desoxydationsbehandlung in Abhängigkeit von der Gießzeit bzw. Knüppelfolge

2.2. Gießverhalten

Zwischen den nur mit Ca-Si und den mit BaCaSi behandelten Schmelzen konnten in der Vergießbarkeit keine Unterschiede festgestellt werden. Alle Schmelzen ließen sich auch im Strang einwandfrei vergießen. Der bereits aus dem angeführten Schrifttum bekannte günstige Effekt von Erdalkalizusätzen hat sich auch bei unseren Versuchen bestätigt.

2.3. Oberfläche

Entsprechend der in Vorversuchen ermittelten zweckmäßig niedrigsten Mengen an erdalkalihaltigen Zusätzen ergaben sich sowohl beim Blockguß wie auch über die ganze Länge des Stranggusses keinerlei Schwierigkeiten. Das Aussehen der Oberfläche ist durchaus befriedigend, pinholes oder Randblasen konnten nicht festgestellt werden.

2.4. Einschlüsse

Die lichtmikroskopische Untersuchung ergibt im Durchschnitt weder beim weichen noch beim harten Stahl einen klaren Unterschied.

Ziemlich eindeutig zeigt sich aber mit zunehmender Verformung, daß sich nach BaCaSi- + Al-Des-

oxydation allfällig vorhandene Einschluszeilen besser auflockern, als bei CaSi- + Al-Behandlung.

Abb. 3a (Vergleich) und 3b BaCaSi zeigen für den harten Stahl den durchschnittlichen Reinheitsgrad im Draht (1,5 mm  $\phi$ ).

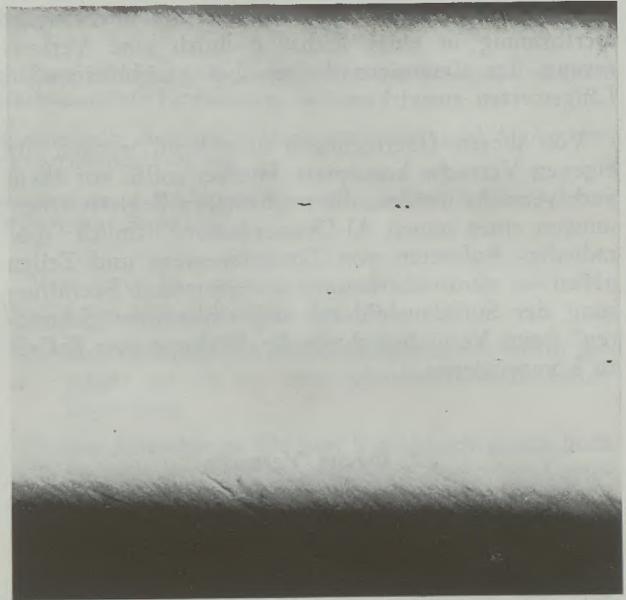


Abb. 3a

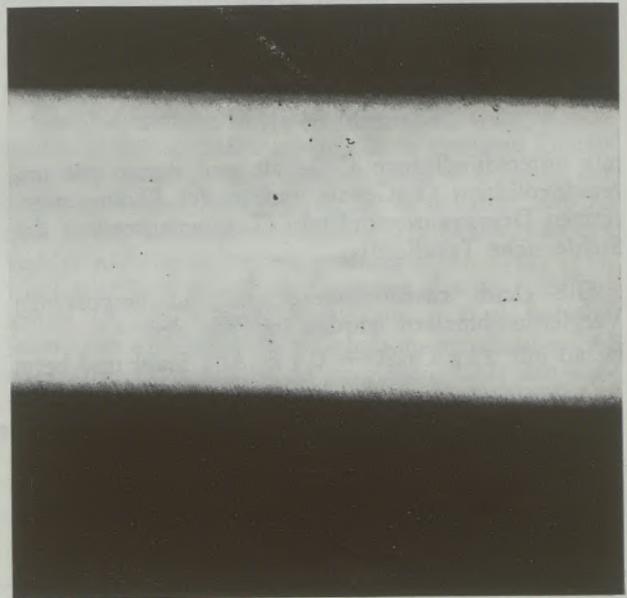


Abb. 3b

(Vergleichsschmelze Abb. 3a) und (BaCaSi-Behandlung) ungeätzt, 100fach, durchschnittlicher Reinheitsgrad im 1,5-mm-Draht

Abb. 4a (Vergleich) und 4b BaCaSi ebenfalls vom gleichen Draht lassen die Unterschiede stark verformter Zeilen deutlich erkennen.

Schließlich zeigen Abb. 5a (Vergleich) und 5b (BaCaSi), besonders grobe Zeilen; so starke Oxidanhäufungen, Abb. 5a, wie sie bei CaSi- + Al-Behandlung nicht mit Sicherheit zu vermeiden sind, konnten nach BaCaSi + Al nie nachgewiesen werden. Abb. 5b stellt einen groben Typ nach BaCaSi + Al dar.

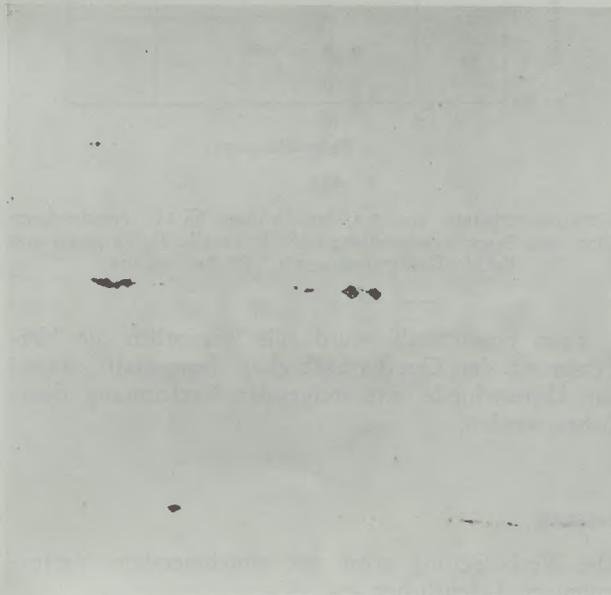


Abb. 4a

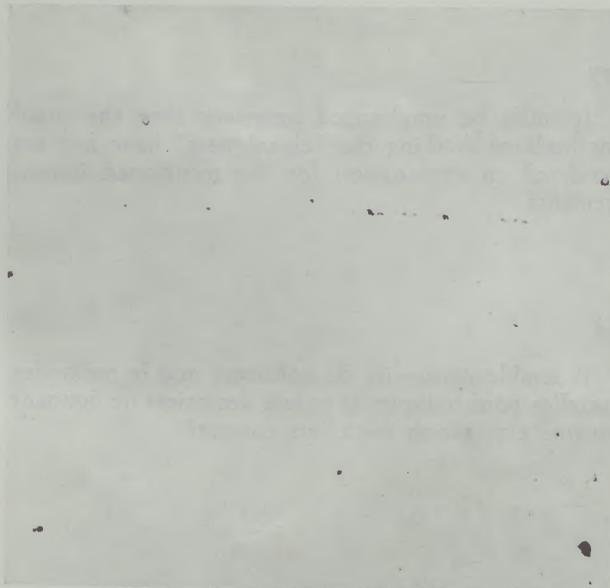


Abb. 4b

(Vergleichsschmelze Abb. 4a) und (BaCaSi-Behandlung) ungeätzt, 500fach, durchschnittliches Verhalten stark verformter Schlackenzeilen

Über den sulfidischen Reinheitsgrad können wegen des an sich sehr niedrigen Schwefelgehaltes und der



Abb. 5a

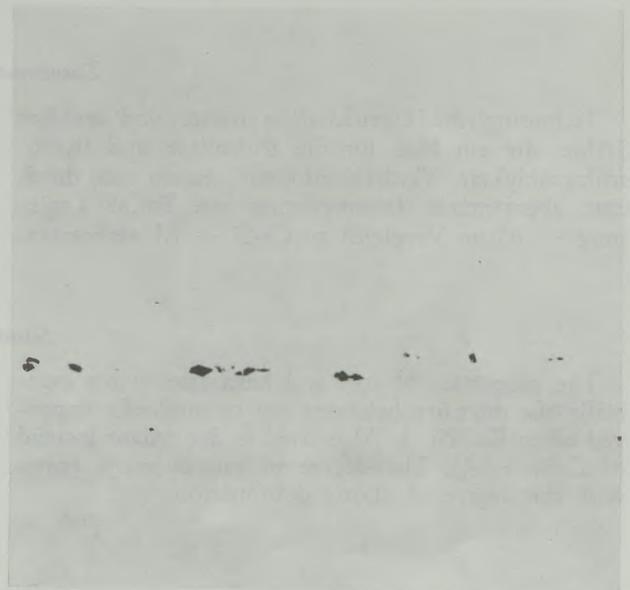


Abb. 5b

(Vergleichsschmelze Abb. 5a) und (BaCaSi-Behandlung) ungeätzt, 500fach, Mehrfachzeilen bei BaCaSi-Behandlung nicht nachweisbar

hohen Verformung (Enddurchmesser 0,45 — 1,5 mm) keine Aussagen gemacht werden.

### 2.5. Technologische Eigenschaften

Obwohl in keinen der üblicherweise als Kriterien für das Gesamtverhalten maßgeblich angesehenen Bewertungsmaßstäben (Sauerstoffgehalt; nach verschiedenen Methoden festgestellter Reinheitsgrad) ein signifikanter Unterschied gefunden wurde, zeigen sich mit zunehmender Verformung, insbesondere bei den Drähten erhebliche Verbesserungen technologischer Eigenschaften, im besonderen der Duktilität.

Abb. 6 zeigt dies an Hand des Verwindeverhaltens für Drähte (0,45 mm  $\phi$ ), wobei der gesamte praktisch in Frage kommende Variationsbereich von Fertigzug und Patentierbedingungen erfaßt ist. Die für die Verwindezahl nachgewiesene Verbesserung durch die BaCaSi- + Al-Behandlung zeigt sich auch in einer Erhöhung der Wechselbiegewerte um etwa 40 %. Alle untersuchten Drähte liegen im Zugfestigkeitsbereich von 275 bis 290 kg/mm<sup>2</sup>.

Tabelle 3

Patentierungs- temperatur		Verformung (letzte Abnahme in Prozenten)
A)	530 °C	20 — 25 %
B)	530 °C	8 — 10 %
		Abschlußzug
C)	560 °C	wie A)
D)	560 °C	wie B)

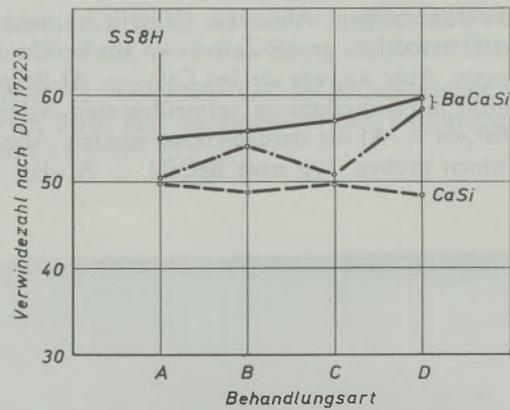


Abb. 6

Verwindeverhalten von 0,45-mm-Drähten SS 8 H verschiedener Zieh- und Patentierbehandlung (ABCD Tabelle 3), Vergleich von BaCaSi-Desoxydation mit CaSi-Behandlung

Beim Einsatzstahl wurde als wesentlich die Verbesserung der Querkerbzähigkeit festgestellt, wobei die Unterschiede mit steigender Verformung deutlicher werden.

### Zusammenfassung

Technologische Eigenschaften harter und weicher Stähle, die ein Maß für die Duktilität sind (Kerbschlagzähigkeit, Verdrehverhalten), lassen sich durch eine abgestimmte Desoxydation mit BaCaSi-Legierung + Al im Vergleich zu Ca-Si + Al verbessern.

Die Verbesserung wird mit zunehmendem Verformungsgrad deutlicher.

Ausdrücklich muß betont werden, daß die üblichen Methoden zur Beurteilung des „Reinheitsgrades“ für die festgestellten Effekte keine Erklärung geben.

### Summary

The properties of soft and hard steel wires especially the ductility behavior can be markedly improved when BaCaSi + Al is used as deoxydant instead of CaSi + Al. The degree of improvement grows with the degree of plastic deformation.

It must be emphasized however that the usual methods of checking the „cleanliness“ have not yet rendered an explanation for the mentioned improvements.

### Résumé

Les propriétés des fils en acier doux ou dur concernant la ductilité s'améliorent par un traitement desoxydant avec des alliages BaCaSi + Al, en comparaison avec seulement des alliages de Ca-Si + Al. L'amélioration s'augmente graduellement avec la déformation.

Il semble nécessaire de constater que les méthodes usuelles pour indiquer la pureté des aciers ne donnent aucune explication des effets constatés.

### Literaturverzeichnis

- Kubaschewski, O. u. E. L. L. Evans, „Metallurgical Thermochemistry“, Pergamon Press 1958.
- Sponseller, D. L. u. R. A. Flinn, Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964), Nr. 4, S. 876 — 88.
- Krescanovski, N. S. u. M. F. Sidorenko, Izvest. VUZ Chem. Met. (1963), S. 142 — 147, 9.
- Kudielka, E., „Beitrag zur Desoxydation von Tiefziehmaterial mit Ca-haltigen Legierungen“, Vortrag auf „Legierungstagung SKW-Trostberg-Klößner & Co., Duisburg“, Okt. 1962.
- Kudielka, E., „Kalzium bei der Herstellung von Stahl und Eisen“, Radex-Rundschau, H. 2 (1965), S. 483 — 486.
- Milman, B. S., Lit. Proizv. (1958), H. 6, S. 11 — 17.
- Plöckinger, E., W. Holzgruber u. G. Kühnelt, Radex-Rundschau, H. 2 (1969), S. 508 — 517.

8. Krescanovski, N. S., V. R. Nazarenko u. M. P. Demin, Lit. Proizv. (1962), H. 11, S. 3 — 4.
9. Kozakevitch, P. u. G. Urbain, Mem. Sci. Rev. Met. 58 (1961), H. 6, S. 401 — 13.
10. Kozakevitch, P. u. G. Urbain, Mem. Sci. Rev. Met. 58 (1961), H. 7, S. 517 — 34.
11. Kozakevitch, P. u. G. Urbain, Mem. Sci. Rev. Met. 58 (1961), H. 12, S. 931 — 47.
12. Rare Metals Handbook, 2. Auflage, (1961), Reinhold Publ. Corp.
13. Herfurth, K., Freiburger Forschungshefte, B 105, S. 267 — 310.
14. Iyengar, R. K. u. G. C. Duderstadt, Trans. Metallurg. Soc. AIME 245 (1969), S. 807 — 13.
15. „Die Industrie“, Nr. 5, vom 30. 1. 1970, S. 13 (Organ der Vereinigung Österreichischer Industrieller).
16. Versuchsbericht M 4 der Süddeutschen Kalkstickstoffwerke AG., November 1969.

DK 669.184.244.62.012-52 : 543.53 : 539.125.5 : 539.1.074

# Spontananalyse in der Metallurgie durch Ausnützung der prompten (n, Gamma) Prozesse

Von M. J. Higatsberger, Wien

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.

*(Toleranzen und Meßzeit derzeitiger konventioneller Stahlerzeugungsprozeßführung; Gegenüberstellung der Methode der zerstörungsfreien Analytik mit a) Aktivierungsanalyse, b) Gamma-Photoaktivierung, c) prompte Gamma-Strahlung durch Einfang von Neutronen; Anwendung des prompten (n, Gamma) Prozesses zur Schmelzanalyse im Konverter; Reaktion von schnellen Neutronen im reinen Eisenbad; Versuchsanordnung mit Ge(Li)-Paarspektrometer-Detektor; Diskussion der experimentellen Ergebnisse.)*

*(Tolerances and measuring time of present conventional processes in the manufacture of steel; comparison of the method of nondestructive analysis with a) activation analysis, b) Gamma-photoactivation, c) prompt Gamma-radiation by means of neutron capture; application of prompt (n, Gamma) processes for the melting analysis in the converter; reaction of fast neutrons in pure iron bath; experimental arrangement with Ge(Li)-pair-spectrometer-detector; discussion of experimental results.)*

*(Tolérances et durées de mesures des procédés courants actuels de production de l'acier; comparaison de la méthode d'analyse non destructive avec a) l'analyse par activation, b) la photoactivation gamma, c) l'irradiation gamma rapide par captation de neutrons; application de la méthode rapide (n, gamma) à l'analyse du bain de convertisseur; réaction de neutrons rapides dans un bain de fer pur; système d'essai avec un spectromètre-détecteur à couple de Ge (Li); discussion des résultats expérimentaux.)*

## Einleitung

Um eine automatische Prozeßführung bei der Stahlerzeugung, insbesondere in der Sauerstoffaufblastechnik, zu ermöglichen, ist eine kontinuierliche Temperaturbestimmung und Analyse der Konstituenten der Schmelze erwünscht. Auf Grund gemeinsamer Entwicklungen der Metallwerk Plansee AG und der VÖEST ist ein neuartiges Thermoelementschutzrohr unter der Bezeichnung „Cermotherm“ auf den Markt gekommen, mit dessen Hilfe mindestens 10 Chargen von Schmelzen mit einer Meßgenauigkeit besser als  $\pm 5^\circ\text{C}$  verfolgt werden können.

Zur routinen Analyse werden vorwiegend Proben aus Schmelzen gezogen. Durch die verschiedensten Methoden wird mit variabler Meßdauer und -genauigkeit die Probenanalyse durchgeführt. Nur selten gelingt es, die Bestimmung der Reaktionspartner vom Zeitpunkt der Probenentnahme bis zum fertigen Resultat unter die 5-Minuten-Grenze zu drücken. Bei vielen Stahlerzeugungsprozessen beträgt aber der gesamte Schmelzvorgang nur etwa 30 bis 45 Minuten. Eine exakte dynamische Verfolgung und damit Beeinflussung des Produktionsprozesses war daher bislang schwierig.

Nach Fleischmann (1) liegen die erreichbaren Meßtoleranzen beim Erfassen der Betriebsgrößen des Sauerstoffaufblasverfahrens bei folgenden Werten (Tabelle 1).

## 1. Zerstörungsfreie Analytik

Die Vorteile der prompten Analyse zur dynamischen Stahlprozeßführung liegen auf der Hand. Wegen der beteiligten Schmelzmassen, der Behälterdimen-

sionen, der erforderlichen Auskleidung und Wandstärken ist man geneigt, die Analyse über die beteiligten Gase zu versuchen. Die Güte des Stahls wird aber letzten Endes von Substanzen bestimmt, die nur zum geringen Teil im Abgas enthalten sind. Bei der Durchmusterung der in Frage kommenden zerstörungsfreien Prozesse unter industrienahen Bedingungen verbleiben nur Neutronen- und Quantenstrahlungen als taugliche Mittel.

Seit Kernreaktoren Anwendung finden, hat sich die Neutronenaktivierungsanalyse wegen ihrer Empfindlichkeit und Qualität breit durchgesetzt. Harte  $\gamma$ -Quanten sind neben Neutronen ebenfalls sehr durchdringend. Sie werden aber meistens nicht gesondert betrachtet, da die Elektron-Positron-Paarbildungsprozesse bei hohen Energien überwiegen und weil die bekannten ( $\gamma$ , n) Reaktionen wieder zu Neutronen führen, die ihrerseits Neutronenreaktionen bewirken.

### a) Aktivierungsanalyse

Die grundlegenden Elemente der Aktivierungsanalyse sind eine Vorrichtung zur Neutronenerzeugung (Neutronengenerator) (2) und ein entsprechender  $\beta$ - $\gamma$ -Detektor. Will man eine Vielzahl von Proben analysieren, ist es auch wünschenswert, einen entsprechenden Transportmechanismus von der Bestrahlungsposition in die Meßposition vorzusehen. Beschränkt man sich nicht nur auf die Analyse von Proben, in denen Absorption keine Rolle spielt, wird man die Meßapparatur tunlichst auf ein  $\gamma$ -Spektrometer ausrichten. Der entsprechende Prozeß bei der Aktivierungsanalyse ist die Anlagerung eines Neutrons an einen bestimmten Atomkern. Der Atomkern wird durch den Einfang des Neutrons instabil

Tabelle 1

Betriebsgrößen	Erreichbare Meßtoleranzen	Benötigte Meßzeit
Gewicht der Einsatzstoffe	0,3 % vom Meßbereichumfang	prompt
Stoffzusammensetzung:		
Analysen auf:		
C	0,1 %	
Si	0,2 %	
Mn	0,02 %	
P für Thomaseisen	0,04 %	
P für Stahlorheisen	0,02 %	
Sauerstoffstrom:	1 % vom Meßbereich	
(P, T) korrigiert, bei störungsfreier Meßstrecke mit ausreichend bemessenem geraden Ein- und Auslaufrohr		
Abgasmenge:		
(T, P) korrigiert, bei störungsfreier Meßstrecke		
Statistischer Fehler	1,5 % vom Meßbereichumfang bei eingegengtem Variationsbereich für die Abgasmenge und entsprechend ausgelegtem Meßbereich	
Systematischer Fehler	2,0 %	
Gaszusammensetzung:		
Abgasanalyse auf:		
CO	0,1 %	
CO <sub>2</sub>	0,1 % Volumsprozent	
O <sub>2</sub>	0,1 %	

und sendet auf Grund dieser Instabilität normalerweise radioaktive  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Strahlen mit bestimmter Halbwertszeit aus.

Beispielsweise wird das Eisenisotop Fe-58, das zu 0,33 % im natürlichen Eisen vorkommt, durch Einfang eines Neutrons in das Eisenisotop Fe-59 verwandelt, das mit einer Halbwertszeit von 45 Tagen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen aussendet. Die dominanten  $\gamma$ -Energien liegen bei 1,10 MeV und 1,29 MeV.

Ganz allgemein gilt bei der Aktivierungsanalyse die Differentialgleichung:

$$\frac{dA}{dT} = \Sigma \Phi - \lambda A \quad [1]$$

wobei A die Anzahl der aktiven Atome  
 $\Sigma$  den Einfangwirkungsquerschnitt  
 $\lambda$  die Zerfallskonstante  
 bedeutet.

Die radioaktive Intensität einer Probe ergibt sich mit

$$I = \frac{N_0}{M} \cdot G (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \quad [2]$$

Es bedeutet:

$N_0$  = die Loschmidt'sche Zahl

M = das Molekulargewicht

G = das Gewicht in Gramm

$t_1$  = die Bestrahlungsdauer in sec

$t_2$  = die Zeit zwischen Bestrahlung und Messung in sec

$\lambda$  = die Zerfallskonstante in  $\text{sec}^{-1}$ .

Obwohl die Aktivierungsanalyse auch in der Stahlindustrie Eingang gefunden hat, versagt sie im direkten Einsatz am Konverter:

Einerseits, weil die  $\gamma$ -Quanten der in der Tiefe der Schmelze erzeugten Radioaktivität nicht mehr nach außen durchdringen können. Es gilt ja für die Absorption von  $\gamma$ -Strahlen in der Materie

$$I(x) = I_0 e^{-\tau \cdot x}$$

$$\text{mit } \tau = \frac{N\sigma}{A} \quad [3]$$

wobei

N = die Avogadrozahl

$\sigma$  = den Wirkungsquerschnitt  
 A = das Atomgewicht in g/Mole

bedeutet.

Andererseits darf das Produkt, das schließlich den Stahlwerksbetrieb verläßt, nicht radioaktiv sein. Man geht daher meistens auch den Umweg über Probenziehen und Aktivierungsanalyse dieser Probe.

### b) $\gamma$ -Photoaktivierung

Die Wechselwirkung von Photonen mit Materie erfolgt je nach der Energie in den Hüllen der Atome oder im Atomkern selbst. Man kann folgende Klassifizierung vornehmen:

1. Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen:
  - a) Comptonstreuung
  - b) Rayleighstreuung
  - c) photoelektrischer Effekt
2. Wechselwirkung mit den Nukleonen:
  - a) Kerncomptonstreuung
  - b) kohärente Kernstrahlung
  - c) Kernphotoeffekt
3. Wechselwirkung mit Feldern der Atomkerne (Paarerzeugung)
4. Wechselwirkung mit Mesonenfeldern.

Zur Lösung des vorliegenden Problems können die Reaktionen 2a, b und c herangezogen werden.  $\gamma$ -Strahlen mit Wellenlängen, die groß gegenüber der Dimension des gestreuten Kernes sind, setzen diesen als Ganzes in Bewegung und die  $\gamma$ -Quanten erfahren eine kohärente und Kerncomptonstreuung. Der Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses ist:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{Mc^2} \right)^2 \frac{Z^4}{A^2} (1 + \cos^2 \Theta) \quad [4]$$

für  $\lambda > R$

Es bedeutet:

M = die Protonenmasse

Z = die Kernladungszahl  
 A = die Massenzahl.

Gegenwärtig studieren wir die Möglichkeiten der Ausnützung der Effekte nach 2a und 2b. Der Kernphotoeffekt gemäß 2c ist am besten durch die ( $\gamma$ , n) Reaktion beschrieben. Die Verwendung der Bremsstrahlung von Elektronenbeschleunigern wie Betatron u. a. für die Aktivierungsanalyse hat sich zu der erfolgreichsten Nichtneutronentechnik entwickelt.  $\gamma$ -Strahlung, die ungeladen ist, besitzt die Fähigkeit, unter die unmittelbare Oberfläche der Probe einzudringen. Deshalb ist die Methode der Photoaktivierung ähnlich der bei der Verwendung von Neutronen. Die durch ein Elektronenbombardement auf ein Metalltarget erzeugte Bremsstrahlung besitzt eine Energieverteilung; daher ist nur ein kleiner Bruchteil der gesamten vorhandenen Strahlung für die erforderliche Energie zur Induzierung der gewünschten Kernreaktion zur Verfügung.

Im Energiebereich 10 bis 70 MeV sind die ( $\gamma$ , n) Reaktionen um etwa einen Faktor 10 wahrscheinlicher als ( $\gamma$ ,  $\gamma$ ), die wieder 100fach wahrscheinlicher als ( $\gamma$ , p) sind. ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ) sind unwahrscheinlich. Unter 4 MeV erfolgen nur ( $\gamma$ ,  $\gamma$ ) Reaktionen.

Folgende Vorteile sprechen für die  $\gamma$ -Photoaktivierung (3):

1. Gegenüber der thermischen Neutronenaktivierung die Möglichkeit der Auswahl der Reaktionen durch Wahl der  $\gamma$ -Energie.
2. Gegenüber der geladenen Teilchenaktivierung eine größere Eindringtiefe der  $\gamma$ -Strahlung.
3. Die Fähigkeit, Elemente mit niedrigem Z in kleinen Konzentrationen nachzuweisen.

In Tabelle 2 sind die Photokernreaktionen, die studiert wurden, mit ihren Schwellwerten angegeben.

### c) Prompte $\gamma$ -Strahlung durch Einfang von Neutronen

Bei der Reaktion von Neutronen mit Atomkernen treten auch Wechselwirkungen auf, die zur prompten Emission von sehr energiereichen  $\gamma$ -Quanten führen.

Tabelle 2

Schwellenergien von Photokernreaktionen (4)

Elemente	Photoreaktionen	Halbwertszeit (min)	Schwellenergie (MeV)
O	O — 16 ( $\gamma$ , n) O — 15	2,02 (E = 2,76 MeV)	15,7
P	P — 31 ( $\gamma$ , n) P — 30	2,56 (E = 4,3 MeV)	12,4
S	S — 32 ( $\gamma$ , pn) S — 30		19,15
Fe	Fe — 54 ( $\gamma$ , n) Fe — 53	8,9 (E = 4,0 MeV)	13,8
Cu	Cu — 63 ( $\gamma$ , n) Cu — 62	9,7 (E = 3,93 MeV)	10,9
N	N — 14 ( $\gamma$ , n) N — 13	10,08 (E = 2,22 MeV)	10,5
C	C — 12 ( $\gamma$ , n) C — 11	20,74 (E = 1,98 MeV)	18,8
F	F — 19 ( $\gamma$ , n) F — 18	112,0 (E = 1,67 MeV)	10,5

Nach der Bohr'schen Theorie bildet sich beim Neutroneneinfang ein Zwischenkern. Dieser Zwischenkern wird durch die Anlagerung des Neutrons in einen angeregten Zustand gebracht. Die Anregungsenergie ist von der Größenordnung der Neutronenbindungsenergie und liegt meistens zwischen 5 und 8 MeV. Der Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgt direkt oder über Zwischen-niveaus ganz charakteristisch für jedes Isotop. Auch die Übergangszeiten sind sehr charakteristisch für die Isotope der einzelnen Elemente. Diesen Effekt kann man zur kontinuierlichen Analyse der Konstituenten des Schmelzbades heranziehen.

Zwischen der Anregungsenergie und den Kernparametern besteht folgende Beziehung:

$$E_{\text{anr}} = (M^* - M_{Z, A+1}) c^2 \quad [5]$$

wobei

$M^*$  = die Masse des Zwischenkerns und

$M_{Z, A+1}$  = die Restmasse des Endkerns

darstellt. Im nichtrelativistischen Fall ist die Masse des Zwischenkerns

$$M^* = \frac{T_n}{c^2} + M_n + M_{Z, A} \quad [6]$$

wobei

$T_n$  = die kinetische Energie des Neutrons

$M_n$  = die Masse des Neutrons

$M_{Z, A}$  = die Masse des Targetkerns

darstellt. Aus den Gleichungen [5] und [6] ergibt sich die Anregungsenergie mit

$$E_{\text{anr}} = \left( \frac{T_n}{c^2} + M_n + M_{Z, A} - M_{Z, A+1} \right) c^2 = T_n + Q \quad [7]$$

wobei  $Q$  die Reaktionsenergie darstellt.

In einem Fluß  $\Phi$  einfallender Neutronen wird die Bildungsrate des Zwischenkerns durch die Gleichung

$$\frac{dN^*}{dt} = N(t) \cdot f \cdot \Phi \cdot \sigma \quad [8]$$

ausgedrückt, wobei

$N(t)$  = die Zahl der Kerne des Targetelements

$f$  = die relative Häufigkeit des Targetisotops

$\Phi$  = den Neutronenfluß

$\sigma$  = den Wirkungsquerschnitt

darstellt.  $N(t)$  wird durch

$$N(t) = N_0 - N^* \quad [9]$$

ausgedrückt, wobei

$N_0$  die Zahl der Targetkerne zum Zeitpunkt  $t = 0$  darstellt. Setzt man die obige Formel in die Gleichung [8] ein und ergänzt man sie durch

$$N^* = N_0 [1 - e^{-f \Phi \sigma t}] \quad [10]$$

dann ergibt die Gleichung [10] die Zahl der Zwischenkerne, die in der Bombardierungszeit von  $t$  sec gebil-

det werden. Durch  $W$  in Gramm des Targetisotops ausgedrückt, ergibt dies

$$N^* = \frac{W}{A} N_0' [1 - e^{-f \Phi \sigma t}] \quad [11]$$

wobei

$N_0'$  = die Avogadrozahl

$A$  = das Atomgewicht

darstellt.

## 2. Anwendung des prompten (n, $\gamma$ ) Prozesses zur Schmelzanalyse im Konverter

Die Ausnützung des prompten (n,  $\gamma$ ) Prozesses bringt die gesamte Ausbeute der Anregungsenergie unmittelbar, nachdem die Neutronenreaktion stattgefunden hat. Die Emission der prompten  $\gamma$ -Strahlung erfolgt innerhalb sehr kurzer Zeit vom angeregten Zustand zum Grundzustand, wobei auch Zwischenniveaus durchlaufen werden können. Der weitere aber noch beträchtlichere Vorteil liegt wohl darin, daß bei den prompten (n,  $\gamma$ ) Prozessen keine Radioaktivitäten auftreten müssen.

Eisen besteht aus den 4 stabilen Isotopen Fe-54 (5,82 %), Fe-56 (91,66 %), Fe-57 (2,19 %) und Fe-58 (0,33 %). Bei Einfang eines Neutrons bei dem am häufigsten vorkommenden Isotop Fe-56 entsteht nur das stabile Isotop Fe-57. Ebenso gibt eine Anlagerung an Fe-57 wieder nur das stabile Isotop Fe-58. Der Beitrag zur Radioaktivität wird erst erhalten, wenn an Fe-58, das allerdings nur zu 0,33 % im natürlichen Eisen enthalten ist, ein Neutron angelagert wird. Dieser Prozeß führt zu dem radioaktiven Fe-59, das mit 45 Tagen Halbwertszeit zerfällt. Bestrahlt man eine Eisenprobe 1000 sec mit einer Neutronendosis von  $10^{11}$ n/sec, dann erhält man eine Aktivität des Eisens von 80  $\mu$ Ci. Ähnliches gilt für die Elemente Mangan, Phosphor, Schwefel usw.

Mn-55 ist das einzige stabile Manganisotop. Die Anlagerung eines Neutrons führt zum radioaktiven Mn-56, das eine Halbwertszeit von 2,58 Stunden besitzt und ein  $\beta$ - $\gamma$ -Strahler ist. Mit  $10^{11}$ n/sec Bestrahlung durch 1000 sec hindurch erhält man eine Aktivität von 10 Ci. Auch wenn Mangan nur zu 1 Prozent Eisen beigemischt ist, erhalten wir immer noch eine Aktivität von 0,1 Ci, die mit einer Halbwertszeit von 2,58 Stunden abnimmt.

Phosphor hat als einziges natürlich vorkommendes Isotop P-31. Eine Anlagerung eines Neutrons führt zu P-32, das kein  $\gamma$ -Strahler ist und nur  $\beta$ -Strahlen aussendet. In der Aktivierungsanalyse kann man daher Phosphor in dicken Proben wegen der  $\beta$ -Absorption nicht nachweisen.

So wie bei Fe existiert sowohl für Mn als auch für P der prompte (n,  $\gamma$ ) Prozeß. In der zerstörungsfreien Analyse ausgenutzt gelingt damit der Nachweis dieser Elemente.

Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein thermisches Neutron mit dem Kern reagiert, ist der Wirkungsquerschnitt.

In Tabelle 3 werden einige Wirkungsquerschnitte für thermische (0,025 eV) (n,  $\gamma$ ) Reaktionen angegeben (5).

Tabelle 3

	(barn)		(barn)
Eisen	2,62	Kobalt	36,3
Mangan	13,3	Nickel	4,6
Phosphor	0,19	Kupfer	3,85
Schwefel	0,512	Molybdän	2,7
Kohlenstoff	0,0037	Kadmium	2537
Sauerstoff	0,00018	Wolfram	19,1
Vanadium	5	Blei	0,172
Chrom	3,1		

Auf Grund des Neutronenflusses, des Wirkungsquerschnittes, der Anzahl der Atome pro  $\text{cm}^3$  und der Dicke des Targets läßt sich leicht die prompte (n,  $\gamma$ ) Aktivität des Targets ausrechnen.

Noch interessanter ist aber die prompte  $\gamma$ -Strahlung in Prozent, die ein bestimmtes Element in der Probe emittiert. Es ist in erster Linie abhängig vom Wirkungsquerschnitt des Elements. Für ein hypothetisches Roheisen- und Stahltarget wurde die Aktivität in Prozent berechnet (Tabelle 4).

Tabelle 4

Roheisen		
Element	Gewicht in %	Aktivität in %
Fe	90,6	82,7447
P	0,2	0,0037
S	0,2	0,0094
Mn	4	17,2237
Si	1	0,0170
C	4	0,0015
	100 %	100 %
Stahl		
Element	Gewicht in %	Aktivität in %
Fe	95,8	91,0165
P	0,1	0,0019
S	0,1	0,0048
Mn	2	8,9586
Si	1	0,0177
C	1	0,0004
	100 %	99,9999 %

### 3. Verzögerte $\gamma$ -Linien, die bei Beschuß von Eisenproben mit schnellen Neutronen zu erwarten sind

Bei der direkten Messung des Eisenbades tritt die Schwierigkeit auf, daß die aktivierte Oberfläche sich laufend umschichtet bzw. durch den Sauerstoffstrahl nach unten gezogen wird. Es kommt zu Durchmischungen in Abhängigkeit von der Zeit und somit zu Veränderungen in der Absorption. Um diesem Problem Rechnung zu tragen, kann für eine derartige Aktivierungsanalyse nur eine Meßmethode angewendet werden, bei der die entstehende  $\gamma$ -Strahlung unmittelbar zum Zeitpunkt der Aktivität des betreffenden Atomkerns oder entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit des Bades nur wenige Zehntel sec danach registriert wird.

Um einen optimalen Informationsgewinn zu erreichen, muß man überlegen, welche Strahlungen durch die normale Aktivierung von Eisen auftreten werden. Man kann dazu die publizierten Daten heranziehen. Beim Blasstahlverfahren sind vor allem die Elemente Fe, Mn, C, O, Si und S zu betrachten. Man sieht, daß Eisen selbst über die Reaktion Fe-56 (n, p) Mn-56  $\gamma$ -Linien von 0,845 MeV, 1,81 MeV und 2,13 MeV erzeugt. Das gleiche Spektrum erhält man aus der Reaktion Mn-55 (n,  $\gamma$ ).

Bei Bestrahlungs- und Meßzyklen von Millisekunden wird am Anfang einer Zyklusfolge vor allem C-12 (n, p) B-12 mit 22 msec Halbwertszeit und einer  $\gamma$ -Linie bei 4,43 MeV in Erscheinung treten. Bei Ausdehnung einer Zyklusfolge auf mehrere Sekunden tritt in immer stärkerem Maß die Reaktion O-16 (n, p) N-16 mit 7,1 und 6,1 MeV  $\gamma$ -Energie hervor. Dem Sauerstoff folgt mit der Halbwertszeit 12,4 sec Schwefel S-34 (n, p) P-34 durch Aussendung einer 2,1 MeV  $\gamma$ -Linie. Si-28 (n, p) Al-28 hat eine  $\gamma$ -Linie bei 1,78 MeV aber bereits 2,3 min Halbwertszeit und überschneidet sich mit P-31 (n,  $\alpha$ ) Al-28.

Wie anfangs erwähnt, kann ein genaues Messen nur prompt oder mit sehr geringer Verzögerung erfolgen, solange die aufaktivierte Atome noch keinen nennenswerten Abtransport erfahren haben. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Bestrahlung des Eisenbades immer nur 10 bis 50 msec erfolgen darf und daran sofort ein Meßzyklus von etwa gleich langer Dauer anschließt, dem wieder ein Bestrahlungszyklus folgt. Dies bedeutet, daß der Neutronengenerator triggerbar sein muß.

Auf diese Weise wird anfänglich der Kohlenstoff und bei länger anhaltender Zyklusfolge in steigendem Maß Sauerstoff, Schwefel, Silizium und Phosphor hervortreten. Getrübt wird dieses Resultat mit fortschreitender Bestrahlungsdauer durch die sich aufbauenden langlebigen Aktivitäten.

### 4. Betrachtungen über das Auftreffen von 14 MeV-Neutronen auf ein reines Eisenbad

Trifft ein 14 MeV-Neutron auf die Oberfläche eines ausgedehnten Eisenbades, so erfolgen auf 1 cm seines Weges im Mittel 0,1684 elastische Stöße. Das

bedeutet eine mittlere freie Streuweglänge von 5,94 cm.

Der logarithmische Energieverlust je Stoß beträgt 3,53 %. Das heißt 3,53 % der jeweiligen Energie eines Neutrons werden bei jeder Kollision abgegeben. Im Eisenbad ergibt das: 0,59 % der jeweiligen Energie des Neutrons wird je cm abgegeben.

Die Berechnung ergibt, daß nach 550 Stößen schnelle Neutronen von 14 MeV im Eisenbad auf 0,053 eV thermische Energie abgebremst werden. Thermische Neutronen haben nach der Maxwellverteilung bei 1300 Grad Eisenbadtemperatur 0,053 eV. Die Abbremszeit von 14 MeV auf thermische Energie der Neutronen beträgt für Eisen etwa 100  $\mu$ sec. Die Halbwertszeit der Bremsaktion beträgt bei 14 MeV-Neutronen 2,3  $\mu$ sec, bei thermischen Neutronen 14,4  $\mu$ sec.

Unter Vernachlässigung der Absorption beträgt auf Grund elastischer Streuung der wahrscheinlichste Abstand des vollständig abgebremsten Neutrons vom Auftreffpunkt des 14 MeV-Neutrons im Fe-Bad 200 cm.

Berücksichtigt man die Absorption — denn diese ist für die Einfangreaktion verantwortlich, um unter anderem ein meßbares  $\gamma$ -Quant zu verursachen — so ergibt sich für die Resonanzfluchtwahrscheinlichkeit (das ist die Wahrscheinlichkeit, wieviele Neutronen von der Energie  $E_1$  auf  $E_2$  abgebremst werden können, ohne Einfangsreaktionen zu ergeben) für eine Abbremsung des Neutrons von 14 MeV bis 10 MeV ein Wert von 0,865. Das bedeutet, daß bei der Abbremsung von 14 MeV auf 10 MeV etwa 15 % der Neutronen-Einfangsreaktionen in Eisen bewirken, wobei der mittlere Abstand vom Auftreffpunkt nach 10 Stößen 50 cm beträgt.

### 5. Versuchsanordnung mit Ge(Li)-Detektor-Paarspektrometer

Besondere Bedeutung kommt dem Nachweisgerät zu. Wegen der guten Auflösung eignet sich am be-

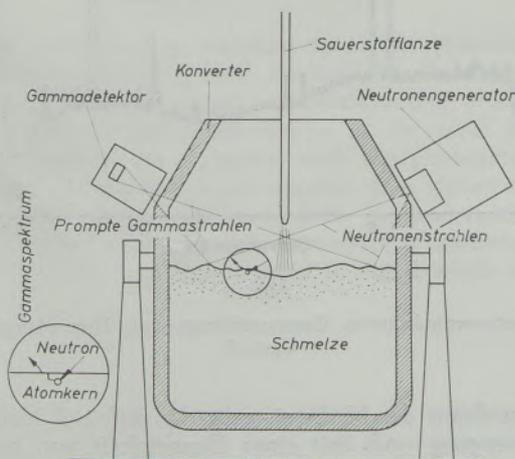


Abb. 1

Meßprinzip zur Spontananalyse in der Stahlerzeugung

sten ein Halbleiter-Detektor z. B. auf der Basis Germanium Li-gedriftet. Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung an einem Konverter, Abb. 2 das dazugehörige elektronische Blockschaltbild.

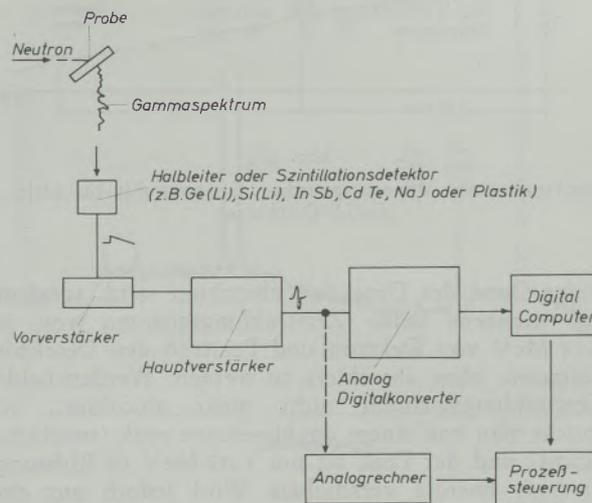


Abb. 2

Blockschaltbild zur Stahl-Prozeßsteuerung

Ein Ge(Li)-Halbleiter-Detektor (6) ist eine in Sperrichtung gepolte Diode, wobei die ladungsfreie Zone für die Absorption der  $\gamma$ -Quanten verwendet wird. Die Spannung in Sperrichtung beträgt etwa 500 bis 1000 Volt, der Leckstrom etwa 2 bis 3 nA. Damit man so niedrigen Leckstrom erhält, muß man den Detektor mit flüssigem Stickstoff kühlen. Um die Kühlung wirksamer zu machen und eine Vereisung und Verschmutzung der Detektoroberfläche und damit ein Ansteigen des Leckstroms zu verhindern, muß sich außerdem der Detektor in einem Vakuum von  $10^{-6}$  Torr befinden.

Die ladungsfreie Zone wirkt wie eine Art „Festkörperionisationskammer“. Das Gammaquant gibt je nach Energie durch Wechselwirkungen wie Photoeffekt, Comptoneffekt oder Paarbildung seine Energie an geladene Teilchen ab. Das wieder erzeugt eine Ionisationsspur (bestehend aus Elektron-Loch-Paaren) und verliert dabei pro Weglänge einen bestimmten Betrag an Energie. Die Ionisationsspur erhöht den Leckstrom kurzzeitig.

Dieser Ladungsimpuls wird zuerst von einem ladungsempfindlichen Vorverstärker in einen Spannungsimpuls umgewandelt. Die Höhe des Impulses ist proportional der Ionisation in der Sperrschicht, d. h. der Gammaquantenergie. In einem Vielkanal wird dem Impuls je nach Impulshöhe (bzw.  $\gamma$ -Quantenergie) ein Abszissenwert zugeordnet. Auf der Ordinate wird die Häufigkeit (bzw. Intensität) des bestimmten  $\gamma$ -Quants aufgetragen. Das Ergebnis ist ein Spektrum. Bei der Paarbildung sieht das Spektrum eines monoenergetischen  $\gamma$ -Strahls, wie in Abb. 3 gezeigt, aus.

Man sieht deutlich, daß in den seltensten Fällen die Gesamtenergie des  $\gamma$ -Quants von der ladungs-

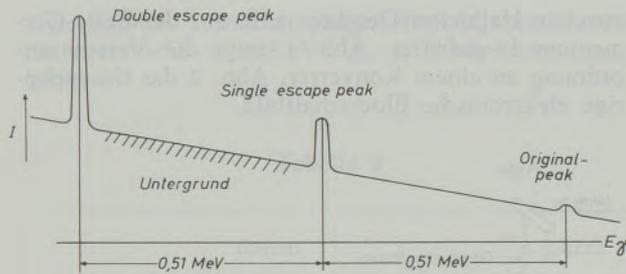


Abb. 3

Spektrum eines Monoenergetischen Gammastrahls für kleine Ge(Li)-Detektoren

freien Zone des Detektors absorbiert wird, sondern daß meistens beide Zerstrahlungsquanten von je 0,51 MeV von Elektron und Positron den Detektor verlassen, ohne absorbiert zu werden. Werden beide Zerstrahlungsquanten nicht mehr absorbiert, so spricht man von einem double-escape peak (zweifach-Flucht) und der Peak ist um 1,02 MeV in Richtung niedriger Energie verschoben. Wird jedoch nur ein 0,51 MeV-Quant emittiert und das andere noch vom Detektor absorbiert, so spricht man von single-escape peak (einfach-Flucht) und der Peak ist um 0,51 MeV in Richtung niedriger Energie verschoben. Man sieht also, bei der Verwendung eines Ge(Li)-Detektors erhält man für eine wohldefinierte  $\gamma$ -Energie drei Peaks.

Um zu erreichen, daß man für eine bestimmte  $\gamma$ -Energie nur einen Peak erhält, verwendet man zweckmäßiger einen zweiten Detektor, der als Kranz den Hauptdetektor umschließt und der nur die escapes registriert. Der Hauptdetektor mißt die um die escapes verminderte  $\gamma$ -Energie, der Detektorkranz mißt die escapes. Erfolgt die Messung in Koinzidenz und addiert man die Impulse beider Detektoren elektronisch (was unterlassen werden kann, da die escapes genau 0,51 MeV-Energie besitzen, so daß man

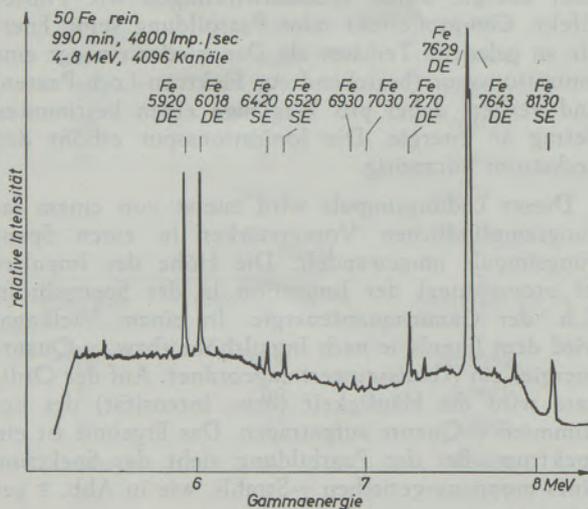


Abb. 4

Neutroneninduziertes Gammaskpektrum von Reineisen

nur den Energiemaßstab verschieben muß), so erhält man für eine  $\gamma$ -Energie nur eine Linie, nämlich anstelle des Originalpeaks, und der störende Untergrund ist beseitigt.

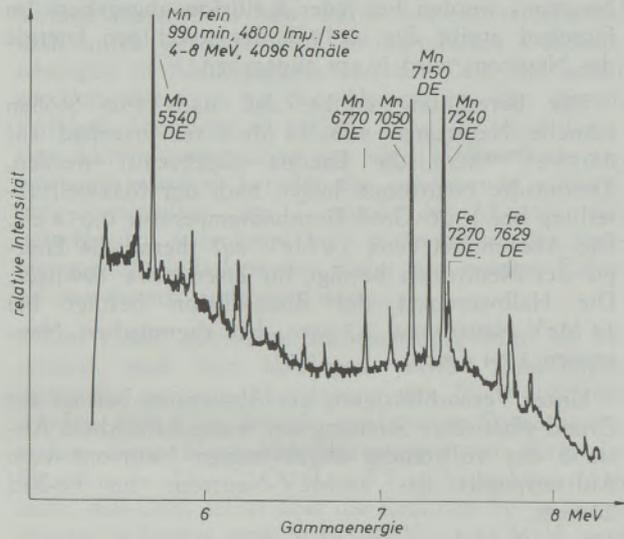


Abb. 5

Neutroneninduziertes Gammaskpektrum von Reineisen

### 6. Experimentelle Ergebnisse

Mit Hilfe von Reaktor-neutronen sind an Reineisen, an Reineisen und an gemischten Proben von Eisen und Mangan die Abb. 4 bis 8 erhalten worden.

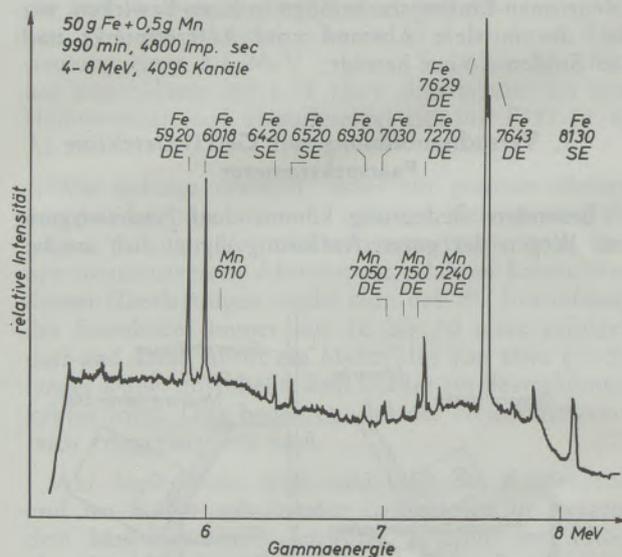


Abb. 6

Neutroneninduziertes Gammaskpektrum von Eisen-Mangan-Gemisch

Es ist damit der Nachweis erbracht, daß 1 % Mangan Beimengung noch mit einer Genauigkeit von besser als 10 % eindeutig bestimmt werden kann. Zumindest für die Fe-, Mn-Bestimmung ist die wirksame Nutzung des prompten (n,  $\gamma$ ) Prozesses gezeigt, ob-

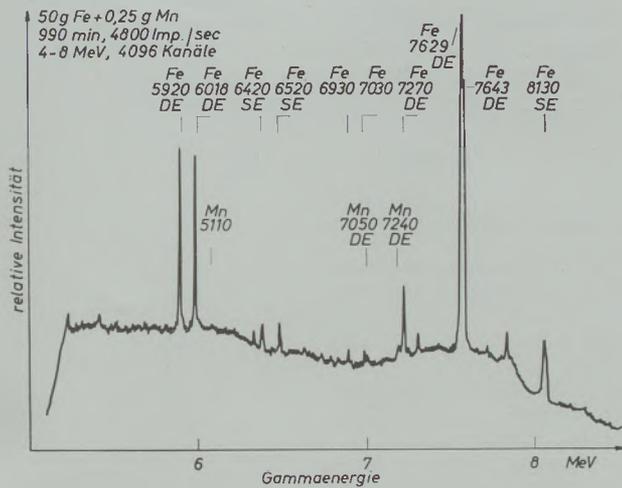


Abb. 7

Neutroneninduziertes Gammastrahlenspektrum von Eisen-Mangan-Gemisch

wohl nur ein thermischer Fluß von etwa  $10^6$  n/cm<sup>2</sup> sec zur Verfügung stand.

Die vorliegenden Überlegungen wurden von Professor Dr. Roland Mitsche, Montanistische Hochschule Leoben, angeregt. Die experimentellen Arbeiten hat Dr. Karl Rumpold vom Physik-Institut des

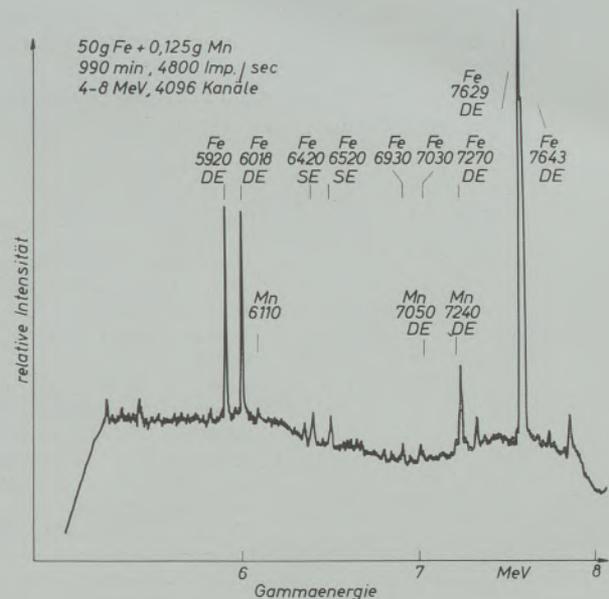


Abb. 8

Neutroneninduziertes Gammastrahlenspektrum von Eisen-Mangan-Gemisch

Reaktorzentrums Seibersdorf unter Leitung von Dozent Dr. Franz Viehböck durchgeführt.

### Zusammenfassung

Es ist Ziel der Arbeit, eine automatische Prozeßführung bei der Stahlerzeugung, insbesondere in der Sauerstoffaufblastechnik, zu ermöglichen. In der zerstörungsfreien Analytik werden die Vor- und Nachteile der normalen Aktivierungsanalyse der  $\gamma$ -Photoaktivierung und der prompten ( $n, \gamma$ ) Reaktion gegenübergestellt. Es ergibt sich, daß die prompte ( $n, \gamma$ ) Reaktion schneller aber auch epithermischer Neutronen neue Aspekte der kontinuierlichen Stahlanalyse

eröffnet. Im Detail wird untersucht, welche verzögerten  $\gamma$ -Linien bei Beschuß von Eisenproben mit 14 MeV Neutronen zu erwarten sind. Durch Heranziehung von Germanium-Lithium Detektoren in entsprechenden Spektrometeranordnungen wurden praktische Ergebnisse erhalten und der Nachweis, daß bei nur  $10^6$  Reaktorneutronen pro cm<sup>2</sup> die Manganbestimmung bei 1 % Anteil noch besser als 10 % genau bestimmt werden konnte.

### Summary

The paper aims at enabling automatic procedures in the manufacture of steel, especially in the oxygen-inflating-technique. In the non-destructive analysis the advantages and disadvantages of the usual activation analysis are compared with the photoactivation and the prompt ( $n, \gamma$ ) reaction. It is shown that the prompt ( $n, \gamma$ ) reaction of both fast and epithermal neutrons opens up new aspects of a continuous steel analysis. It is investigated in detail which del-

ayed  $\gamma$ -lines are to be expected when bombarding iron samples with 14 MeV neutrons. By using germanium-lithium detectors in the relevant spectrometer systems practical results have been obtained and it has been proved that in the case of only  $10^6$  reactor neutrons per cm<sup>2</sup> the manganese indication accounting for 1 % could be determined with an accuracy of more than 10 %.

### Résumé

On s'est proposé dans ce travail de trouver un système automatique de régulation de l'élaboration de l'acier, en particulier pour le procédé de conversion avec insufflation d'oxygène. Dans les modes d'analyse non destructifs on a comparé les avantages

et les inconvénients de l'analyse par activation normale, de la photoactivation- $\gamma$  et de la réaction rapide ( $n, \gamma$ ). On a trouvé que la réaction rapide ( $n, \gamma$ ) offre aux neutrons rapides, mais aussi aux neutrons épithermiques des aspects nouveaux pour l'analyse continue

de l'acier. On a étudié en détail les lignes  $\gamma$  retardées que l'on peut prévoir lors du bombardement d'échantillons ferreux avec des neutrons de 14 MeV. En utilisant des détecteurs de germanium-lithium dans des systèmes spectrométriques appropriés, on a trouvé

des résultats pratiques et l'on a apporté la preuve que pour  $10^6$  neutrons de réacteur par  $\text{cm}^2$  seulement, la détermination du manganèse pour 1 partie % peut être réalisée avec une précision de plus de 10 %.

#### Literaturverzeichnis

1. Fleischmann, W., Voraussetzung zur Prozeßautomatisierung im Sauerstoffaufblasstahlwerk, Siemens-Zeitschrift 42 (1968), H. 10, S. 803.
2. Intense Neutron Sources, CONF-660925 (TID 4500) USA (1966).
3. Leon, W. S., Physical Technique of Activation Analysis, Proceedings of the symposium, Nuclear Activation Techniques in Life Science (1967) IAEA, Vienna.
4. Engelmann, C., Determination of oxygen, carbon, nitrogen and certain other impurities in beryllium, calcium, sodium and boron by Gamma-ray activation, Radiochemical Methods of Analysis, Vol. 1, IAEA 1965, pp. 341.
5. Prompt Gamma-rays from radiative capture of thermal neutrons, IIT Research Institute 1193 - 53, Vol. 1 und 2, 1965.
6. Lithium Drifted Germanium Detectors, IAEA, Vienna 1966.

DK 66.046.8 : 541.123.3 : 546.171.1 : 546.261

# Nitrid- und Karbonitridsysteme bei hohem Stickstoffdruck

Von P. Ettmayer und R. Kieffer, Wien

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

(Eigenschaften der Nitride und Karbonitride der Übergangsmetalle; Stabilität der Übergangsmetallkarbide gegen Stickstoff von hohem Druck und bei hohen Temperaturen; Konstruktion von Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven für Drucke von 300 — 1000 at und Temperaturen zwischen 1500 und 2500° C; Diskussion einiger ternärer und binärer Nitridsysteme.)

(Properties of transition metal nitrides and carbonitrides; stability of carbides at high temperatures and high nitrogen pressure; the construction of modern autoclaves (nitrogen pressure max. 300 — 1000 atm and temperatures between 1500 and 2500 °C); discussion of ternary and binary nitride systems.)

(Caractéristiques des nitrures et carbonitrides des métaux de transition; stabilité de carbures aux températures élevées et sous des pressions d'azote élevées; construction des autoclaves modernes (pression maximale d'azote 300 — 1000 at et température entre 1500 et 2500° C); discussion des systèmes des nitrures ternaires et binaires.)

Die Nitride der Übergangsmetalle sind in vielen Eigenschaften den entsprechenden Karbiden verwandt. Sie zeigen wie diese metallähnlichen Charakter und zeichnen sich durch hohe Härte, gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit und Metallglanz aus (Tabelle 1). Die Schmelzpunkte der Nitride liegen, sofern sie sich nicht schon unterhalb des Schmelzpunkts zersetzen, in der Regel sehr hoch. Der Gitteraufbau der Übergangsmetallnitride ist sehr ähnlich dem der entsprechenden Karbide, weitgehende Mischbarkeit im festen Zustand wird häufig beobachtet (Tabelle 2), (1).

Die Nitride haben im Vergleich zu den Hartstoffkarbiden technisch weit weniger Beachtung gefunden, da ihre präparative Darstellung in vieler Hinsicht schwieriger und aufwendiger ist. Außerdem sind Nitride als Verbindungen eines Metalls mit einer unter Normalbedingungen gasförmigen Komponente weit weniger stabil gegen Vakuum und hohe Temperaturen als die Karbide.

Zur präparativen Darstellung der Nitride geht man meist von den reinen Metallen aus, die man mit Stickstoff oder Ammoniak zu Nitriden umsetzt. Sauerstoff

Tabelle 1

Eigenschaften einiger Karbide und Nitride der Übergangsmetalle  
(nach R. Kieffer und F. Benesovsky)

4 a	5 a	6 a	4 a	5 a	6 a
TiC □	VC □	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> <sub>10</sub>	TiN □	VN □	CrN □
Fp 3160	2830	1895 z.	Fp 2950	2050	1083 z.
R 68	60		R 11,1	86	nb.
H 3200	2950	2280	H 2450	+ 9 ?	1800
ZrC □	NbC □	Mo <sub>2</sub> C ⊕	ZrN □	NbN □	Mo <sub>2</sub> N □
Fp 3530	3500	2400 z.	Fp 2980	2300 z.	900 zers.
R 42	35	133	R 13,6	~ 200	
H 2560	2400	1950	H 1990	+ 8	1700
HfC □	TaC □	WC ⊕	HfN □	TaN ⊕ □	W <sub>2</sub> N □
Fp 3890	3780	2600 z	Fp 2700	3090	zers.
R 37	25	22	R < 26	135	
H 2700	1790	2080	H > 2000	3240	

□ = kubisch flächenzentriert

⊕ = hexagonal

Fp = Schmelzpunkt °C

R = spez. elektr. Widerstand Mikroohm · cm

H = Härte (Mikrohärte kg/mm<sup>2</sup>, bzw. Mohs-Härtezahl)

Tabelle 2

Mischbarkeit von Nitriden und Karbiden der Übergangsmetalle der 4A und 5A-Gruppe des Periodensystems

(nach R. Kieffer und F. Benesovsky)

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC
TiN	■	■	■	■	■	●
ZrN	■	■	■	○	■	●
HfN	■	■	■	○	■	■
VN	■	○	○	■	■	●
NbN	■	■	■	■	■	■
TaN	●	●	●	●	●	●

- = vollkommene Mischbarkeit
- = keine oder sehr beschränkte Mischbarkeit
- = noch nicht untersuchtes System, vollkommene Mischbarkeit wahrscheinlich
- = noch nicht untersuchtes System, beschränkte Mischbarkeit wahrscheinlich
- = Mischkristallbildung auf Seite der kubischen Phase
- = noch nicht untersuchtes System, Mischkristallbildung auf Seite der kubischen Phase wahrscheinlich

als Verunreinigung kann nachträglich aus den Nitriden kaum mehr entfernt werden, während sich Sauerstoff aus den Karbiden durch Vakuumbehandlung bei hohen Temperaturen weitgehend als CO abbauen läßt.

Eine interessante präparative Variante zur Herstellung von Nitriden, sogar von ultrafeinen Nitriden, stellt nach Neuschwandtner (2) die Methode der CIBA dar, durch die in der Plasmakanone Nitride und Karbide durch Reaktion von Metallhalogeniden mit Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen hergestellt werden können. Diese Nitride zeichnen sich durch submikroskopische Feinheit der einzelnen Partikel aus, die aus diesem Grund für Anwendungen in dispersionsverfestigten Werkstoffen interessant werden.

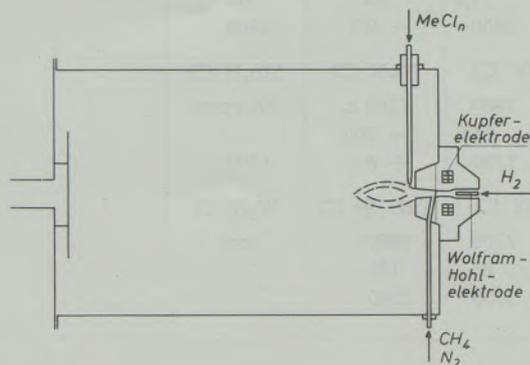


Abb. 1

Schematische Darstellung der Apparatur der CIBA zur Darstellung von ultrafeinen Nitriden (Karbiden) mit Hilfe eines Plasmabrenners (nach E. Neuschwandtner)

In Abb. 1 ist die Apparatur der Ciba im Schema abgebildet.

Manche Nitride der Übergangsmetalle zeichnen sich neben ihrer Härte auch durch ihre Färbung aus. Bekannt ist die goldgelbe Farbe der Nitride des Titans, Zirkoniums und Hafniums. Wenn es gelingt, diese Nitride mit einem geeigneten Bindemetall zu hartmetallähnlichen Formkörpern zu sintern – und dies ist grundsätzlich möglich und auch schon durchgeführt – so ist ein beträchtliches Interesse der Schmuckindustrie oder beispielsweise der Uhrenindustrie an diesen kratzfesten goldfarbigen Werkstoffen zu erwarten. Die Farbe des reinen goldfarbigen Titanitrids läßt sich durch Zulegieren von isotypen Karbiden oder Nitriden variieren. Die Karbonitride des Titans  $Ti(C_xN_{1-x})$  zeigen eine Farbvertiefung von goldgelb für  $x = 0$ , über rotgold bei  $x = 0,05 - 0,10$ , über bronzefarben bei  $x = 0,10 - 0,15$ , bis bei  $x = 0,25$  das Pulver eine metallisch violett-graue Färbung annimmt. Unter dem Namen „Hochofenwürfel“ ist das Titankarbonitrid – meist der Zusammensetzung 1 TiC · 3 TiN – dem Eisenhüttenmann ein alter Bekannter.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Eignung von Nitriden als Hartstoffkomponente in

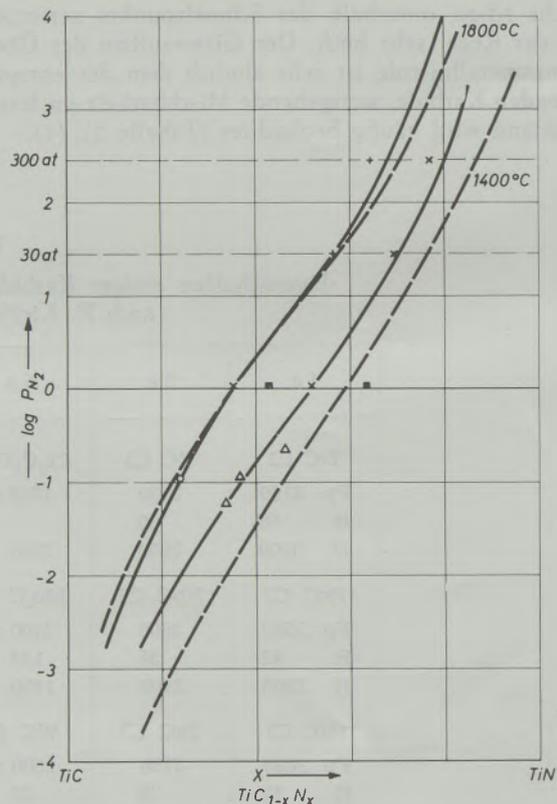
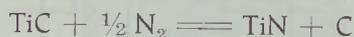


Abb. 2

Reaktion von Titankarbonitrid mit Stickstoff. Zusammensetzung der Titankarbonitride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. x = eigene Werte 1400 °C, + = eigene Werte 1800 °C, Δ = Zelikman und Gorowitz 1500 °C, O = Zelikman und Gorowitz 1800 °C, ■ = Portnoi und Levinskii 1800 °C bzw. 1400 °C, ---- = berechnet für reguläre feste Lösung mit  $\epsilon = -8$  kcal

gesinterten Hartmetallen wurde auch die Stabilität der Übergangsmetallkarbide gegen Stickstoffbegasung von uns näher untersucht (3). Aus den vorhandenen thermodynamischen Daten und unseren Kenntnissen über die Karbonitridsysteme war nach der Reaktionsgleichung z. B. für TiC



bereits zu erwarten, daß steigender Stickstoffdruck das Gleichgewicht zugunsten des Nitrids verschieben würde, steigende Temperatur dagegen die Karbidbildung bevorzugen würde. Genaue Voraussagen ließen sich aber mit Hilfe der Thermodynamik allein nicht durchführen, da ausreichende Angaben über Ausmaß und Idealität der festen Lösungen der Nitrid-Karbidpaare nicht zu finden waren.

Vorarbeiten auf diesem Gebiet waren von Z e l i k m a n et al. (4,5) geleistet worden, die die Untersuchungen jedoch nur in einem kleinen Stickstoff-Druckbereich durchgeführt hatten. In unseren eigenen Untersuchungen war es uns möglich, den Bereich der angewendeten Stickstoffdrucke von 1 at bis zu 300 atü zu spannen. In Abb. 2 werden die Ergebnisse der eigenen Arbeit (3) zusammen mit denen anderer Autoren mit thermodynamisch berechneten Werten verglichen. Als interessantestes Ergebnis dieser Arbeit ist die Beobachtung zu erwähnen, daß im untersuch-

ten Temperaturbereich (1100 bis 1800 °C) und Druckbereich (1 bis 300 at N<sub>2</sub>) die Karbide TiC, ZrC, HfC, VC<sub>1-x</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> und Mo<sub>2</sub>C mit Stickstoff unter Karbonitridbildung reagieren. NbC nahm unter diesen Bedingungen nur mehr Spuren Stickstoff auf, während TaC und WC sich als vollkommen inert gegen N<sub>2</sub> erwiesen.

Diese Druckbereiche bis zu 30 atü bzw. 300 atü konnten wir in zwei Autoklaven zur Hochdrucknitridierung beherrschen, die in den Abb. 3 und 4 im Schnitt abgebildet sind. Der in Abb. 3 gezeigte Autoklav ist für den Druckbereich bis 30 atü ausgelegt und erlaubt Temperaturen bis zu 2500 °C zu erreichen. Der für die Hochdruckbereiche bis zu 2000 atü ausgelegte Autoklav (Abb. 4), ist nach dem gleichen Prinzip – innenbeheizter Autoklav – wie der Mitteldruckautoklav konstruiert, nur eben entsprechend stärker dimensioniert. Für nähere Konstruktionsdetails sei auf unsere Arbeit (6) verwiesen, die erst kürzlich erschienen ist.

Als Heizelemente dienen Graphitrohre und nur in jenen Fällen, in denen eine Kontamination der Proben mit Kohlenstoff vermieden werden soll, Molybdän- oder Wolframheizrohre.

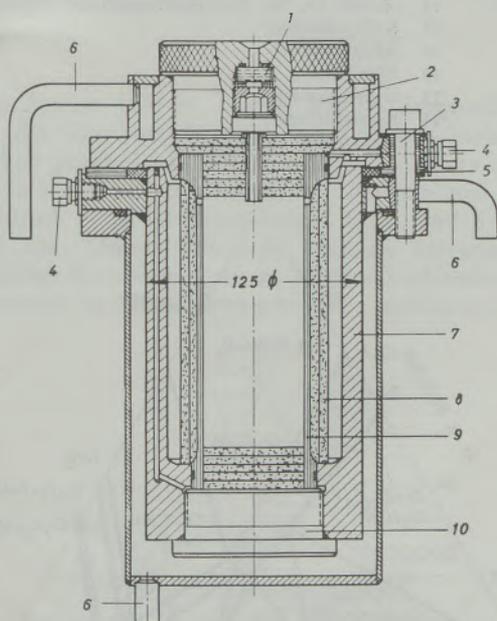


Abb. 3

Mitteldruckautoklav für Temperaturen bis 2500 °C und für Drucke bis zu 30 atü

(Degussa, Ofenbauabteilung, Wolfgang bei Hanau)

- 1 Quarzfenster
- 2 Schraubendeckel mit Quarzfenster
- 3 Schrauben
- 4 Druckgasanschluß
- 5 Elektrische Isolierung
- 6 Kühlwasseranschluß
- 7 Drucktopfwandung
- 8 Graphitfilz
- 9 Kohleheizrohr
- 10 Bodenplatte

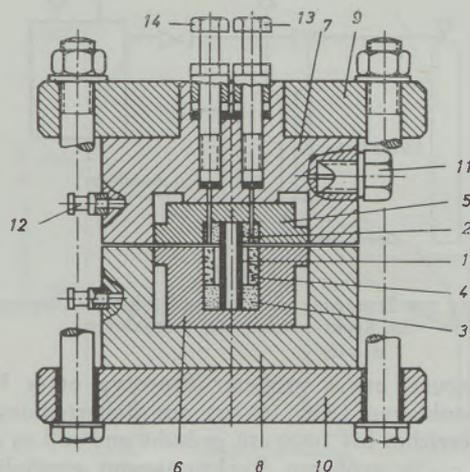


Abb. 4

Schnitt durch den Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven  
Durchmesser: 220 mm, Nutzraum: ca.: 3 ml, Höhe: 200 mm

- 1 Kohleheizrohr
- 2 Kontaktringe
- 3 Kontaktringe
- 4 Graphitfilz
- 5 obere } Drucktopfhälfte
- 6 untere } Drucktopfhälfte
- 7 mittragender Autoklavenmantel
- 8 mittragender Autoklavenmantel
- 9 Druckplatten
- 10 Druckplatten
- 11 Druckgasanschluß
- 12 Wasserkühlung
- 13 Einlaß- } Ventil
- 14 Auslaß- } Ventil

Die beiden Drucktopfhälften des Hochdruckautoklaven (Abb. 4) bestehen aus Nimonic und werden durch zwei Stahlplatten mit Schrauben zusammengepreßt. Sie sind durch Teflonfolie elektrisch voneinander

der isoliert und dienen als Stromanschlußklemmen für das durch Joule'sche Wärme beheizte Heizröhrchen im Inneren des Autoklaven. Der Ausgangsdruck im Inneren des Autoklaven entspricht dem üblichen Bombendruck von 150 atü. Durch die Erwärmung des Gutes dehnt sich das Gas entsprechend den Gasgesetzen aus, so daß bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 2000 °C Drucke von 300 bis 500 atü erreicht werden.

Für noch höhere Drucke ist eine Druckaufgabe über flüssigen Stickstoff vorgesehen. Wie aus Abb. 5 ersichtlich, wird in einer kleinen Bombe aus Monel durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff Reinststickstoff aus einer Stahlflasche kondensiert. Durch Verdampfung des Stickstoffs kann ein Ausgangsdruck von 300 bis 500 atü eingestellt werden, der durch Nachheizen dann bis auf 2000 atü gesteigert werden kann. Die Anregung für die Druckaufgabe über Flüssiggase stammt aus Arbeiten von Slivnik et al. (6a), die auf diese Art mit Fluordruck bis zu 70 atü Xenonfluoride etwa zur gleichen Zeit wie das Argonne National Laboratory erstmalig darstellen konnten.

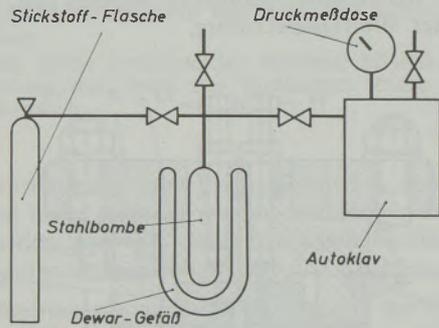


Abb. 5

Anordnung zur Erzeugung von hohem Stickstoff-Ausgangsdruck im Reaktionsraum des Autoklaven

Ein neuer, etwas größerer Prototyp eines Hochdruckautoklaven (Abb. 6) ist zur Beherrschung des Druckbereiches bis 1000 atü gedacht und soll es durch seinen etwas größeren Reaktionsraum ermöglichen, größere Probenmengen zu nitridieren. Ein starkwandiges Quarzfenster soll die direkte Beobachtung der Probe und optische Temperaturmessung ermöglichen. Dieser Autoklav steht vor der praktischen Erprobung.

Mit Hilfe dieser leistungsfähigen Druckapparaturen wurden eine Reihe von Systemen untersucht. In Abbildung 7 ist das Dreistoffsystem Cr-C-N bei 1400 °C und einem Stickstoffdruck von ≤ 30 at dargestellt. Unter diesen Bedingungen wird eine neue ternäre Chrom-Karbonitridphase gebildet, die unter sonst gleichen Bedingungen bei Stickstoff-Normaldruck nicht beobachtet wird (7), (8). Diese Phase enthält in ihrem Kristallaufbau sowohl oktaedrische als auch trigonalprismatische Bauelemente. Es bestehen Gründe zur Annahme, daß die Stickstoffatome bevorzugt die Oktaederlücken besetzen, während die Kohlenstoffatome sich in den trigonalprismatischen Bauelementen befinden. Diese Phase stellt somit ein interessantes Bindeglied zwischen den aus oktaedrischen Bauelementen aufgebauten Einlagerungsverbindungen der

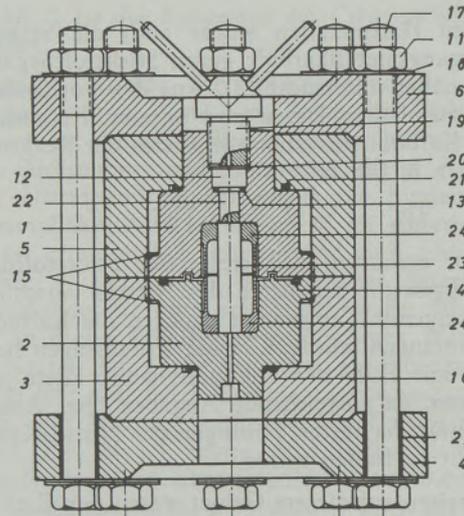


Abb. 6

Großer Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklav  
Durchmesser: 360 mm. Nutzinhalt: 20 ml. Höhe: 370 mm

- 1 } Drucktopf
- 2 }
- 3 } mittragender Autoklavenmantel
- 4 }
- 5 }
- 6 } Druckplatten
- 11 Schrauben
- 17 Schrauben
- 12 Quarzfenster
- 13, 14, 15, 16, 20, 21 Dichtungsringe
- 18 Beilagscheiben
- 19 Schraubendeckel
- 22 Blendenrohr
- 23 Graphitheizrohr
- 24 Kontakttringe
- 25 Elektrische Isolierung

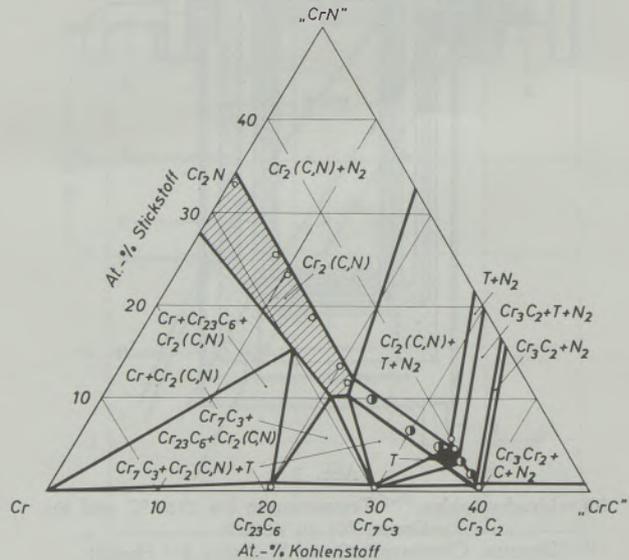


Abb. 7

Isothermer Schnitt bei 1600 °C durch das System Cr-C-N bei Stickstoffdruck 30 at  
(○ = einphasig, halbvoller Kreis = zweiphasig, ● = dreiphasig)

Metalle der IVten und Vten Gruppe des Periodensystems zu den Karbiden der VIIten und VIIIten Gruppe mit trigonalprismatischen Bauelementen dar.

Diese ternäre  $\text{Cr}_3(\text{CN})_2$ -Phase ist isotyp mit einer Phase, die wir gemeinsam mit R a s s a e r t s im System Cr-V-C gefunden haben (9). Inzwischen ist es B o l l e r und N o w o t n y (10) gelungen, eine Reihe von weiteren isotypen Phasen zu synthetisieren, die neben Cr, V, C und N auch P und As enthalten.

Tabelle 3

Gitterabmessungen von Verbindungen vom aufgefüllten  $\text{Re}_3\text{B}$ -Typ  
(nach B o l l e r und N o w o t n y (10))

Verbindung	a, Å	b, Å	c, Å
$\text{V}_3\text{PC}$	3,119	9,758	7,531
$\text{V}_3\text{PN}$	3,101	9,840	7,419
$\text{V}_3\text{AsC}$	3,128	10,14	7,699
$\text{V}_3\text{AsN}$	3,130	10,18	7,590
$\text{VCr}_2\text{C}_2$	2,870	9,30	6,99
$\text{Cr}_3(\text{B}, \text{C})\text{C}$	2,870	9,260	6,982
$\text{Cr}_3\text{C}(\text{C}, \text{N})$	2,843	9,25 <sub>5</sub>	6,95 <sub>2</sub>
$\text{Cr}_3\text{PC}$	3,054	9,704	7,299
$\text{Cr}_3\text{PN}$	3,047	9,833	7,224
$\text{Cr}_3\text{AsC}$	3,057	10,21	7,470
$(\text{Re}_3\text{B})$	2,890	9,313	7,258

Im System U-C-N, das in Abb. 8 dargestellt ist, sind die Urankarbid schon bei mäßigen Stickstoffdrücken gegen Stickstoff nicht stabil, sondern setzen sich zu Urankarbonitriden oder – bei höherem Stickstoffdruck – zu Uransesquinitrid  $\text{U}_2\text{N}_3$  und Kohlenstoff um. Urankarbonitride besitzen Interesse als möglicher Kernbrennstoff, da die Urankarbonitride im Gegensatz zu Uranmonokarbid mit Kohlenstoff ko-

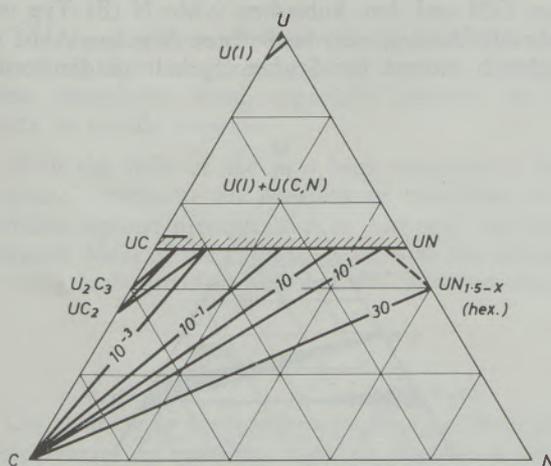


Abb. 8

Isothermer Schnitt durch das System U-C-N bei 1600 °C. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Stickstoffdruck ist durch mit Maßzahlen für den Stickstoff-Gleichgewichtsdruck (in atm) gekennzeichnete Konoden ausgedrückt

existent sind und auch chemisch beständiger sind als Uranmonokarbid. In der eigenen Arbeit konnten die Stabilitätsbereiche der Urannitride und des Urankarbonitrids bei hohen Temperaturen und bei hohem Stickstoffdruck abgegrenzt werden (11).

Durch Drucknitridierung von Molybdänpulver wurde das System Molybdän-Stickstoff (Abb. 9) einer eingehenden Untersuchung unterzogen (12). Die Phase  $\text{Mo}_2\text{N}$  zeigt eine beträchtliche Existenzbreite, die bei 1100 °C von 28,7 bis zu 34,5 At.-% N reicht. Im Gegensatz zur Ansicht Hägg's (13) und in Übereinstimmung mit Evans und Jack (14) konnte festgestellt werden, daß die tetragonal kristallisierende Phase  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  keine Hochtemperatur-, sondern eine Tieftemperaturphase darstellt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen reichte der Stickstoffdruck (300 atü) nicht aus, um die stickstoffreichere Phase MoN darzustellen, die von Hägg (13) und Schönb erg (15) durch Ammoniaknitridierung von Molybdänpulver erhalten worden war. Im Dreistoffsystem Mo-C-N allerdings können je nach Versuchsbedingungen die Phasen  $\text{Mo}_2(\text{C}, \text{N})$  mit hexagonal dicht gepacktem Molybdänatom-Teilgitter,  $\text{Mo}_3(\text{C}, \text{N})_2$  mit  $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ -Struktur und ein hexagonales  $\text{Mo}(\text{C}, \text{N})$  mit WC-Struktur beobachtet werden (16).

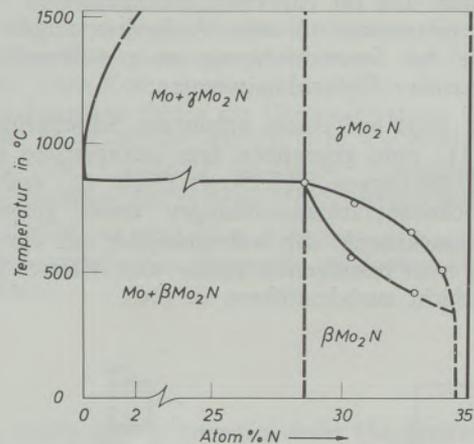


Abb. 9

Vorschlag für das Zustandsschaubild Mo-N im Bereich der Phasenumwandlung  $\beta\text{-Mo}_2\text{N} \rightleftharpoons \gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

In Abb. 10 sind die Ergebnisse der Arbeiten im System Si-C-N wiedergegeben (17). Die Löslichkeiten von Stickstoff in SiC und von Kohlenstoff in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dürften sehr gering sein. Trotz der geringen Löslichkeit von Stickstoff in SiC (< 100 ppm) kann hexagonales  $\alpha\text{-SiC}$  durch Begasung mit Stickstoff bei Drücken größer als 1 atm und bei Temperaturen oberhalb 2200 °C in kubisches  $\beta\text{-SiC}$  umgewandelt werden (18), (19). Die Farbe der ursprünglich grünen und transparenten  $\alpha\text{-SiC}$ -Kristalle vertieft sich dabei nach schwarz. Die so gebildeten  $\beta\text{-SiC}$ -Kristalle lassen sich durch Erniedrigung des Stickstoffdrucks unter 200 Torr bei Temperaturen zwischen 2200 °C und 2500 °C wieder quantitativ in hexagonales SiC vom Polytyp 6H rückverwandeln, wobei SiC seine ur-

spröngliche hellgrüne Farbe zurückerhält. Diese Hin- und Rückwandlung läßt sich an ein und derselben Probe beliebig oft wiederholen. Diese Beobachtung hat zu sehr eingehenden Forschungen geführt, die die Rolle der Verunreinigungen beim Polytypismus von Siliziumkarbid klären sollen. Außer Stickstoff scheinen Bor und Aluminium eine ähnliche stabilisierende Wirkung ausüben zu können.

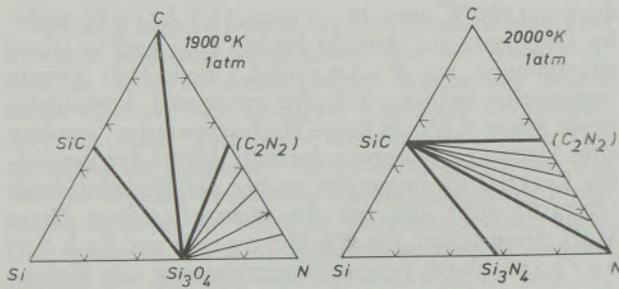


Abb. 10

Phasenfeldaufteilung im System Silizium-Kohlenstoff-Stickstoff

Diese stickstoffinduzierte Umwandlung  $\alpha$ -SiC  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -SiC scheint für die Herstellung von SiC-Halbleitern mit sehr geringem thermischen Rauschen bei Raumtemperatur und für Anwendungstemperaturen bis zu 500 °C interessant zu sein. Außerdem zeigen SiC-Kristalle bei Stromdurchgang an p-n-Grenzflächen sehr intensive Elektrolumineszenz.

$\beta$ -SiC zeigt auf einem primitiven Schleifprüfstand (Abb. 11) eine gegenüber dem hexagonalen  $\alpha$ -SiC schwach überlegene Schleifkraft (Abb. 12) und eine für Hochtemperaturanwendungen etwas günstigere Oxydationskinetik, die wahrscheinlich auf die Ausbildung einer homogenen, poren- und rißfreien  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht zurückzuführen ist (20).

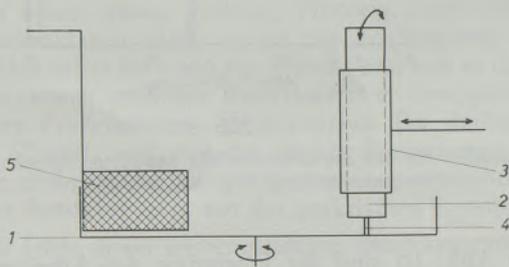


Abb. 11

Prüfstand zur Ermittlung der relativen Schleifkraft

Der Einfluß des Stickstoffdrucks auf die Phasenstabilität von Nitriden läßt sich bei chromhaltigen Nitriden besonders deutlich demonstrieren. Chrom bildet nämlich zwei Nitride, von denen das eine, das kubische CrN, unter Stickstoff-Normaldruck bis gegen 1100 °C beständig ist und sich oberhalb dieser Temperatur zum stickstoffärmeren Chromnitrid  $\text{Cr}_2\text{N}$  zersetzt. Dieses hexagonale  $\text{Cr}_2\text{N}$  schmilzt unter Stickstoffabgabe oberhalb 1500 °C. Unter Stickstoffdruck von 30 at ist CrN bis zu 1300 °C existent, unter

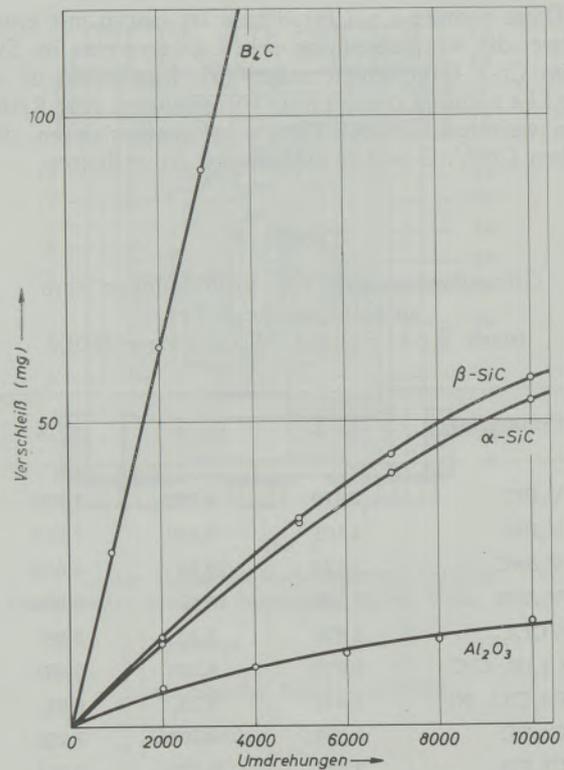


Abb. 12

Relative Schleifkraft von Korund,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC und  $\text{B}_4\text{C}$  der Körnung 600

300 at Stickstoffdruck kann auch bei 1400 °C noch CrN erhalten werden. In den Systemen Cr-Ti-N, Cr-Hf-N und Cr-V-N herrscht lückenlose Mischbarkeit zwischen den isotypen Mononitriden. Abweichend davon wird im pseudobinären System CrN-ZrN eine Mischungslücke im festen Zustand beobachtet, die sich oberhalb 1500 °C und 1000 at Stickstoff schließen dürfte (21). Im System Cr-Mo-N (22) wird bei 1100 °C und 300 at  $\text{N}_2$  lückenlose Mischbarkeit zwischen CrN und dem kubischen  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  (B1-Typ mit Stickstoff-Defektgitter) beobachtet. Wie aus Abb. 13 ersichtlich, nimmt der Stickstoffgehalt in der festen

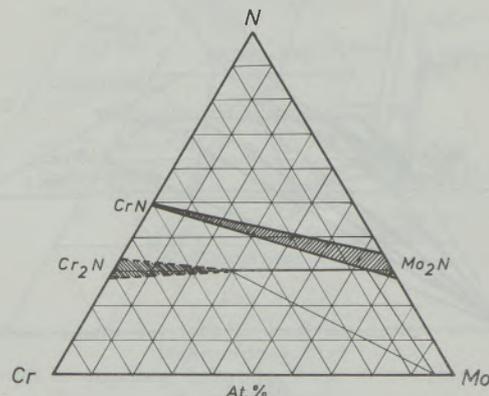


Abb. 13

Vorläufiges Zustandsdiagramm des Systems Mo-Cr-N bei 1100 °C und 300 at Stickstoffdruck

Lösung von CrN (50 At.-% N) zum Mo<sub>2</sub>N (34,5 At.-% N) kontinuierlich ab. Auch Cr<sub>2</sub>N vermag einen Teil der Chromatome gegen Molybdänatome auszutauschen, wobei aber die Stöchiometrie gewahrt bleibt.

Das System Cr-Mn-N ist durch lückenlose Mischbarkeit zwischen den Phasen Cr<sub>2</sub>N und Mn<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub> gekennzeichnet. CrN vermag, abhängig von Druck und Temperatur, etwas Mangannitrid zu lösen, die Löslichkeit von Mangannitrid in Chromnitrid steigt mit zunehmendem Stickstoffdruck.

Neben diesen Systemuntersuchungen, die neben der Befriedigung einer gewissen Neugierde die Entwicklung von Hartstoffen und Hartmetallen auf Nitridbasis zum Ziel haben, werden auch die Arbeiten auf dem Gebiet der nichtmetallischen Hartstoffe weiter fortgesetzt. Als prominenteste Vertreter dieser von den Elementen Si — B — C — N gebildeten Hartstoffe sind neben dem altbekannten SiC das Siliziumnitrid Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als hervorragender Hochtemperaturwerkstoff, und Bornitrid BN in seinen beiden Modifikationen, dem „weißen Graphit“ und der Hochdruckmodifikation „Borazon“, zu nennen. Borazon wird seit kurzem

von General Electric seiner hohen Härte wegen als Schleifmittel zu US-Dollar 12/g angeboten. Wir sind dabei, das bisher noch nicht systematisch untersuchte System Si-C-N-B(O) (Abb. 14) eingehender zu untersuchen und erwarten uns noch einige interessante Ergebnisse und neuartige Hartstoffe.

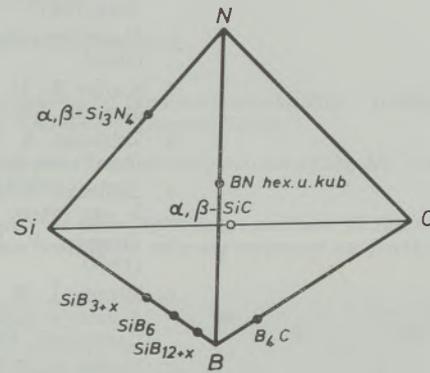


Abb. 14

Bisher bekannte Phasen im quaternären System B-Si-C-N

### Zusammenfassung

Es wird über die Entwicklung von innenbeheizten Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklaven berichtet, die zur Untersuchung von Nitridsystemen im Bereich hoher Drucke und Temperaturen herangezogen werden.

Mit Hilfe dieser Autoklaven wurde die Stabilität der Übergangsmetallkarbide gegen Stickstoff bis zu 300 at untersucht. Alle Karbide reagieren mit Stickstoff unter Karbonitridbildung, mit Ausnahme von TaC und WC, die sich im untersuchten Druckbereich

als völlig inert gegen Stickstoff erwiesen. Die Ergebnisse von Untersuchungen in Systemen mit Stickstoff als der einen Komponente werden kurz skizziert. Zu diesen Systemen zählen die Dreistoffsysteme Cr-C-N, U-C-N, Mo-C-N, Si-C-N, Cr-Ti-N, Cr-Zr-N, Cr-Hf-N, Cr-V-N, Cr-Mo-N, Cr-Mn-N. Ergebnisse einer Neubearbeitung des Systems Mo-N werden diskutiert.

Abschließend wird über Arbeiten auf dem Gebiet der nichtmetallischen Hartstoffe im System Si-B-C-N berichtet.

### Summary

The development of internally heated high pressure and high temperature autoclaves is discussed, these autoclaves being especially suitable for the study of nitride systems.

With the help of the new high temperature high pressure equipment the stability of transition metal carbides against nitrogen (up to 300 atm) was investigated. Most of the carbides react with the nitrogen forming carbonitrides. TaC and WC however proved

to be stable against nitrogen under the extreme conditions applied.

The results within metal nitride systems are presented, especially the ternary systems Cr-C-N, U-C-N, Mo-C-N, Si-C-N, Cr-Ti-N, Cr-Zr-N, Cr-Hf-N, Cr-V-N, Cr-Mo-N and Cr-Mn-N and the binary system Mo-N are discussed in detail.

Finally the phase relations in the system Si-C-N-B are presented.

### Résumé

On examine le développement des autoclaves pour températures et pressions élevées, chauffés à l'intérieur, qui sont utilisés pour l'étude des systèmes de nitrides dans les domaines de haute pression et de températures élevées.

Au moyen de ces autoclaves on a étudié la stabilité à l'azote jusqu'à 300 at de carbures de métaux

de transition. Tous les carbures réagissent avec l'oxygène en formant des carbonitrides, à l'exception de TaC et de WC qui se comportent dans l'intervalle de pression étudié comme des matériaux entièrement inertes vis à vis de l'azote. On indique brièvement les résultats d'essais avec des systèmes dont l'azote est l'un des constituants. A ces systèmes appartiennent les systèmes ternaires Cr-C-N, U-C-N, Mo-C-N,

Si-C-N, Cr-Ti-N, Cr-Zr-N, Cr-Hf-N, Cr-V-N, Cr-Mo-N, Cr-Mn-N. On discute les résultats d'un nouveau traitement du système Mo-N.

On donne des indications sur les travaux effectués dans le domaine des matières solides non métalliques du système Si-B-C-N.

#### Literaturverzeichnis

1. Kieffer, R. u. F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963.
2. Neuenschwandter, E., J. Less-Common Metals **11**, S. 365 (1966).
3. Kieffer, R., H. Nowotny, P. Ettmayer u. M. Freudhofmeier, Monatsh. Chem. **101**, S. 65 (1970).
4. Zelikman, A. N., S. S. Loseva u. N. J. Tsetlina, Cvetnye Metally **20**, Nr. 4, S. 41 (1947).
5. Zelikman, A. N. u. N. N. Gorowitz, J. prikl. Khim. **23**, S. 689 (1950).
6. Ettmayer, P., R. Kieffer u. H. Priemer, Metall **23**, S. 307 (1969).
- 6a. Slivnik, J., B. Volovsek, J. Marsel, V. Vrscaj, A. Smalc, B. Frlec u. A. Zemljic, in H. H. Hyman (Hsgr.): Noble Gas Compounds, University of Chicago Press 1963.
7. Kieffer, R., P. Ettmayer u. Th. Dubsy, Z. Metallkunde **53**, S. 560 (1967).
8. Ettmayer, P., Monatsh. Chem. **97**, S. 1248 (1966).
9. Ettmayer, P., G. Vinek u. H. Rassaerts, Monatsh. Chem. **97**, S. 1258 (1966).
10. Boller, H. u. H. Nowotny, Monatsh. Chem. **99**, S. 721 (1968).
11. Kieffer, R. u. P. Ettmayer, Beitrag zum Panel „Thermodynamic Properties of Uranium- and Plutonium Carbides“ IAEA 1968 (Wien).
12. Ettmayer, P., Monatsh. Chem. **101**, S. 127 (1970).
13. Hägg, G., Z. physik. Chem. **7**, S. 339 (1930).
14. Evans, D. A. u. K. H. Jack, Acta cryst. **10**, S. 833 (1957).
15. Schönberg, N., Acta Met. **2**, S. 427 (1954).
16. Ettmayer, P., Monatsh. Chem., im Druck.
17. Gugel, E., P. Ettmayer u. A. Schmidt, Ber. dtsh. keram. Ges. **45**, S. 395 (1968).
18. Kieffer, R., E. Gugel, P. Ettmayer u. A. Schmidt, Ber. dtsh. keram. Ges. **43**, S. 621 (1966).
19. Kieffer, R., P. Ettmayer, E. Gugel u. A. Schmidt, Mat. Res. Bull. **4**, S. 153 — 66 (1969).
20. Gugel, E., H. W. Hennicke u. P. Schuster, Ber. dtsh. keram. Ges. **46**, S. 481 (1969).
21. Ettmayer, P., R. Kieffer u. F. Petter, in Vorbereitung.
22. Ettmayer, P., R. Kieffer u. H. Priemer, in Vorbereitung.
23. Ettmayer, P., R. Kieffer u. E. Horvath, in Vorbereitung.

DK 669.255'26'27'784 : 669.14.018.25 : 669.275'784

## Über die Stabilität von $M_6C$ -Karbiden in Kobalt- bzw. Kobalt-Eisenlegierungen

Von O. Knotek und H. Seifahrt, Lausanne

(Aufbau des Systems Co-Cr-W-C in verschiedenen C-Konzentrations- und Temperaturschnitten; Beständigkeit der  $M_6C$ -Karbide; WC-Bildung; Anwendung auf technische Legierungen und deren Sinterverhalten.)

(The Co-Cr-W-C system in different C concentration and temperature sections; decomposition of the  $M_6C$ -carbides; formation of WC; application upon technical alloys and their sintering behaviour.)

(Constitution du système Co-Cr-W-C pour différentes teneurs en C et pour différentes sections de température; stabilité des carbures  $M_6C$ ; formation de WC; application sur des alliages techniques et comportement au frittage.)

Über das Auftreten von Wolframmonokarbid in Kobalt-Chrom-Wolfram-Kohlenstofflegierungen mit 0,6 und 1,0 Gew.-%-Kohlenstoff wurde bereits berichtet (1), (2), (3). Es konnte auch gezeigt werden, daß bei den in mehreren Temperaturschnitten ausgeführten Untersuchungen der Beständigkeitsbereich, der ursprünglich aus der Schmelze sich abscheidenden  $M_6C$ -Karbide in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung eingeschränkt wird und so ein scheinbarer Zerfall unter Wolframmonokarbidbildung auftritt. Von der Zusammensetzung her wurde bei einem Legierungsgehalt über 10 % Cr in den genannten Co-Cr-W-C-Legierungen kein  $M_6C$ -Zerfall mehr gefunden.

Bei den  $M_6C$ -Karbiden selbst wurden durch Mikrobereich-Röntgenfluoreszenzanalyse Zusammensetzungen zwischen  $(Co_{3,5}W_2Cr_{0,5})C$  und  $(Co_{2,5}W_{2,5}Cr_{1,0})C$  festgestellt.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es nun, im System Co-Cr-W-C den Beständigkeitsbereich der  $M_6C = \eta_1$ -Karbide bei einem höheren Kohlenstoff-

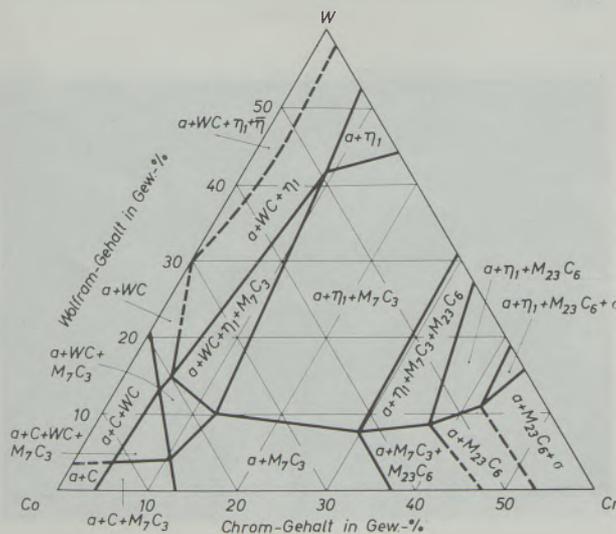


Abb. 1

System Co-Cr-W-2 C, isothermer Schnitt bei 1050 °C

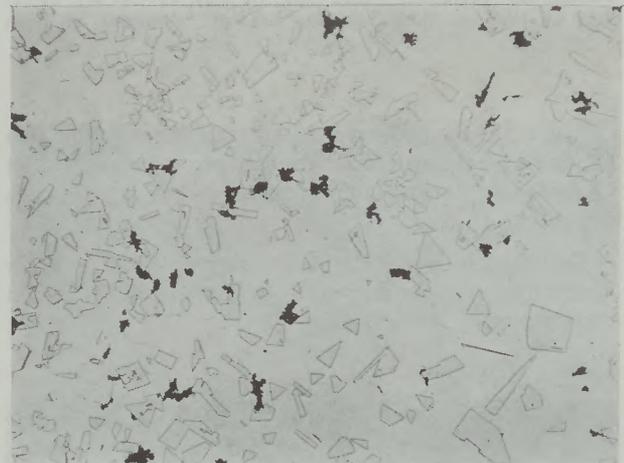


Abb. 2

Gefüge der geglihten Probe mit 2 C; 2,5 Cr; 25 W; Rest Co (WC +  $\alpha$  + wenig  $\eta_1$  + Graphit)

gehalt (2 %) zu bestimmen und außerdem einen Teil des Kobalts durch Eisen zu ersetzen, wie dies auch von technischen Legierungen her bekannt ist.

Die vorläufigen Ergebnisse der Untersuchung des Schnittes in der kobaltreichen Ecke mit 2 Gew.-% C zeigt Abb. 1.

Die Untersuchungen wurden an unter Argon erschmolzenen, homogenisierten Proben durch chemische Analyse, Thermoanalyse, Schliffbeurteilung und Röntgenfeinstrukturaufnahmen ausgeführt. Bei der Auslagerung der Proben zeigte es sich, daß die WC-Bildung in der bereits beschriebenen Weise in Abhängigkeit von bisher bekannten Cr-Gehalten, Behandlungstemperaturen und -zeiten auftrat.

Die Schliffbilder 2 bis 6 zeigen Proben aus der Reihe mit 2 Gew.-% C, 2,5 Gew.-% Cr und 25 Gew.-% W, bei denen der Kobaltanteil steigend durch Eisen ersetzt wird. Die Gußproben, die ursprünglich  $M_6C$  und kein WC enthielten, wurden 16 Stunden bei 1100 °C unter Argon gegliht. Die entkohlten Randzonen weisen auch nach dieser Behandlung nur  $M_6C$  aber kein WC auf.



Abb. 3

Gefüge der geglühten Probe mit 2 C; 2,5 Cr; 25 W; 20 Fe; Rest Co (WC + Matrix; Matrix am Rand Martensit, im Kern Sorbit)

Mit 30 Gew.-% W wurde eine ähnliche Reihe von Proben unter denselben Bedingungen untersucht. Der Chromanteil wurde außerdem noch auf 1,5 Gew.-% abgesenkt.

Die Abbildungen 7 bis 9 zeigen Schlitze einer kobaltfreien Legierung mit 30 Gew.-% W und von zwei weiteren mit 1,5 Gew.-% Cr:

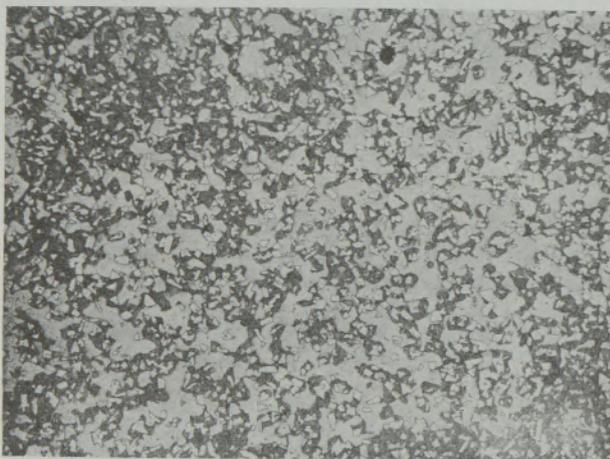


Abb. 4

Gefüge der geglühten Probe mit 2 C; 2,5 Cr; 25 W; 35 Fe; Rest Co (WC + Matrix wie Abb. 3)

Im Zusammenhang mit den an Interesse gewinnenden Schnell- und Werkzeugstählen auf pulvermetallurgischer Basis wurde mit einzelnen beschriebenen Legierungen versucht, nach ihrer Verdüsung aus dem Schmelzfluß während eines Sintervorganges die WC-Bildung zu erreichen, um auf diese Weise feindisperses WC in einer schnellstahlähnlichen Matrix zu erhalten. Aus der Legierung 2 % C, 2,5 % Cr, 25 % W, 50 % Fe, Rest Co wurde durch Verdüsen mit inertem

Gas ein Metallpulver hergestellt, das kugelige Form aufwies. Das Schlitfbild der Körner zeigt  $M_6C$ - und etwas  $M_7C_3$ -Karbide, aber kein WC, in einem schwach untereutektischen, ledeburitischen Gefüge. Vermutlich ist feinkörniger Martensit vorhanden. Beim nicht ätzbaren Karbid könnte es sich um einen Cr- oder



Abb. 5

Gefüge der geglühten Probe mit 2 C; 2,5 Cr; 25 W; 50 Fe; Rest Co (WC + Martensit)

W-haltigen Zementit handeln. Es wurden zwei verschiedene Sinterverfahren angewendet. Das Pulver wurde im Originalzustand einmal bei etwa 1100 °C heißgepreßt und danach 8 Stunden bei 1200 °C in Wasserstoff getempert. Außerdem wurde Pulver auf < 100 µ vermahlen, mit 7 t/cm<sup>2</sup> verpreßt und bei 1200 °C 8 Stunden in Wasserstoff gesintert.

Die gewählte Heißpreßtemperatur war zu hoch, so daß ein Teil der Legierung flüssig ausgepreßt wurde. Daher sind die Proben nicht homogen wie Abb. 10 zeigt.

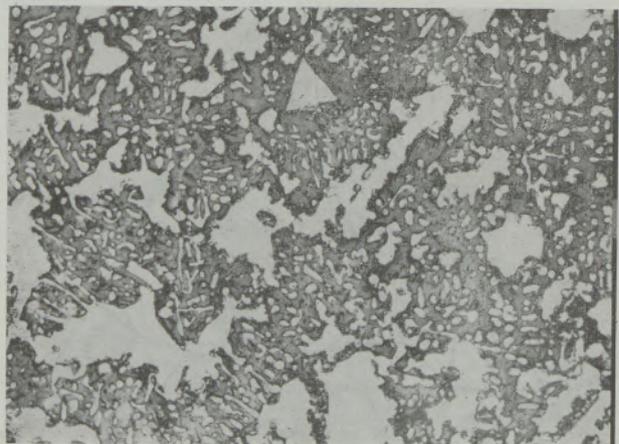


Abb. 6

Gefüge der geglühten Probe mit 2 C; 2,5 Cr; 25 W; Rest Fe (Spuren WC +  $\eta_1$  + Martensit)

In der wolframreichen Zone kann die WC-Bildung deutlich beobachtet werden. Die durchschnittliche Korngröße beträgt 10 bis 20  $\mu$ , die für einen technischen Einsatz außerordentlich interessant wäre. Die Matrix besteht aus Perlit mit grobem Lamellengraphit und dem weiteren obenerwähnten Karbid.

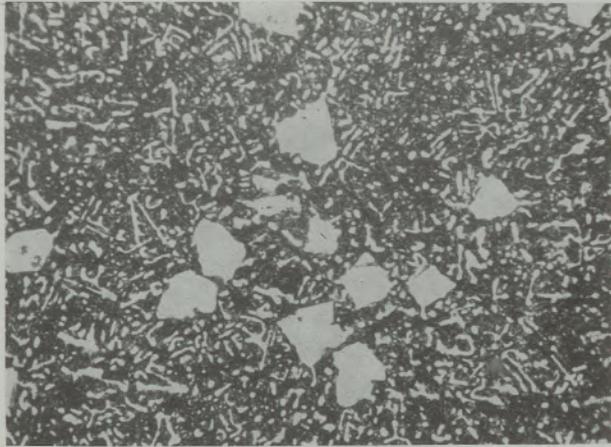


Abb. 7

Gefüge der geglühten Probe mit 2 C; 2,5 Cr; 30 W, Rest Fe ( $\eta_1$  + Martensit + etwas Restaustenit)

Auch in den durch Normalsinterung hergestellten Proben ist das Wolfram nicht ganz gleichmäßig verteilt, was auf die geringe Pulvermenge, die für die Versuche zur Verfügung stand, zurückzuführen ist. Es konnte daher auch keine Reihe zur Feststellung der günstigsten Sintertemperatur gefahren werden. Die aus den Auslagerungsversuchen abgeleitete Sintertemperatur lag, wie es sich herausstellte, an der oberen Grenze, so daß etwas flüchtige Phase auftrat. Hierdurch wurden wohl außerordentlich dichte, porenfreie Körper hergestellt, die Inhomogenität der Wolframverteilung wurde aber noch begünstigt.

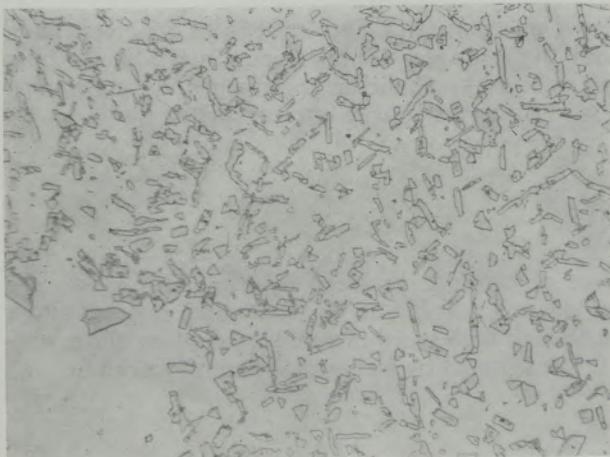


Abb. 8

Gefüge der geglühten Probe mit 2 C; 1,5 Cr; 30 W; Rest Co (WC +  $\alpha$  +  $\eta_1$ -Inseln)

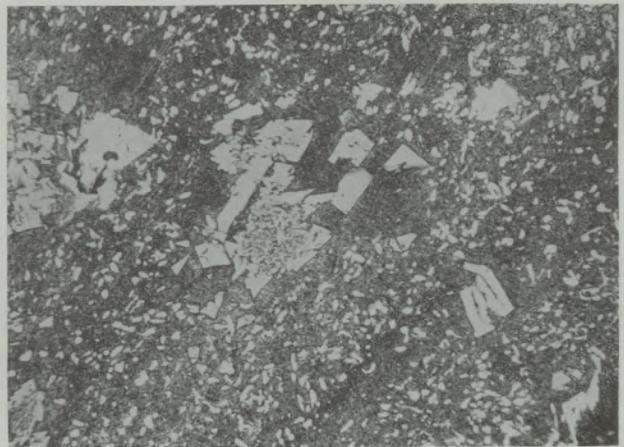


Abb. 9

Gefüge der geglühten Probe mit 2 C; 1,5 Cr; 30 W; Rest Fe (WC +  $\eta_1$  + Martensit)

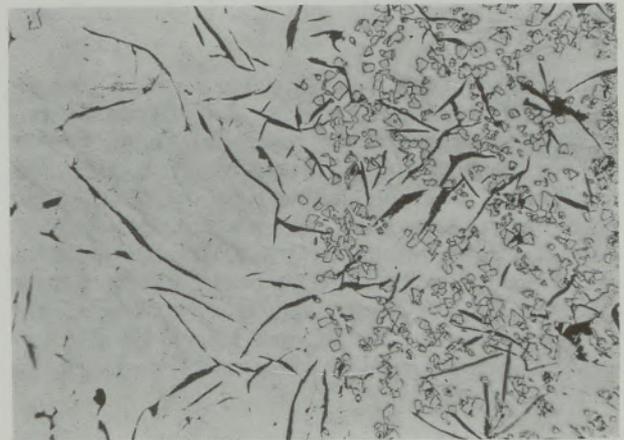


Abb. 10

Sinterprobe, heißgepreßt, 8 Stunden in  $H_2$  getempert



Abb. 11

Sinterprobe, heißgepreßt, getempert; WC-reicher Teil

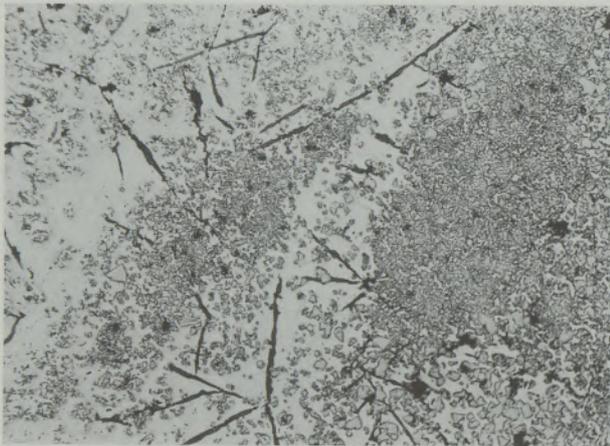


Abb. 12  
Sinterprobe, normalgesintert

Die Abb. 12 und 13 zeigen Schliffbilder dieser Sinterproben. Sie enthalten Wolframkarbid mit Korngrößen bis  $20\ \mu$ , in Anhäufungen etwa  $5$  bis  $10\ \mu$ , in einer Matrix aus Perlit mit dem bereits erwähnten Karbid.

Zur Übertragung dieser Ergebnisse in die Technik muß die Kohlenstoffeinstellung der übrigen Zusammensetzung noch genauer angepaßt werden, um die Lamellengraphitbildung zu unterdrücken. Daß dies möglich ist, zeigt die Betrachtung der Sinterkörper über ihren Querschnitt, wo nach einer schmalen, durch das freie Sintern im Wasserstoff (ohne schützendes Einpackmittel) aufgetretenen Entkohlungszone mit  $M_6C$  ohne WC oder Graphit, eine weitere Zone zu beobachten ist, die WC und keinen Graphit aufweist. Erst im Innern der Proben sind Lamellengraphit und WC zu sehen.

Daneben sind — wie bereits erwähnt — auch die Sintertemperatur und das Auftreten einer flüssigen Phase während des Sinterns von Bedeutung.

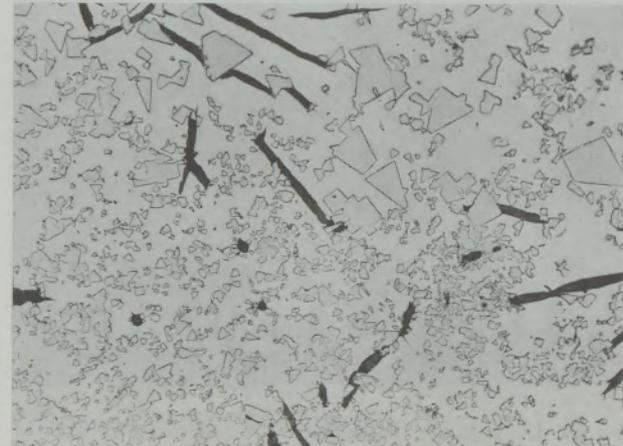


Abb. 13  
Sinterprobe, normalgesintert

Es sind außerdem wahrscheinlich Körper herzustellen, die inhomogen, aber mit einer hohen Dispersion aus WC-bildendem, legiertem Pulver und legiertem oder unlegiertem Stahlpulver bestehen. Diese Werkstoffe würden nach dem Pressen und Sintern das entstehende feinverteilte WC aufweisen, obwohl von der Gesamtzusammensetzung her gesehen eine WC-Bildung bereits ausgeschlossen wäre.

### Zusammenfassung

Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß das in Co-Cr-W-C-Legierungen erstarrende  $M_6C$ -Karbid unter bestimmten Voraussetzungen unter WC-Bildung zerfällt. WC tritt auch in Legierungen, bei denen ein Großteil des Kobalts durch

Eisen ersetzt ist, auf. Dies ermöglicht die Herstellung von WC-haltigen Sinterkörpern aus Schnell- oder Werkzeugstahl-ähnlichen Legierungen, die einem normalen Sinterverfahren nicht zugänglich sind.

### Summary

Based on the examinations it could be shown that the primarily solidifying  $M_6C$  carbide in Co-Cr-W-C alloys decomposes under certain circumstances forming WC. WC also appears in alloys, of which a great

part of cobalt is replaced by iron. This makes the production possible of WC containing sintered alloys similar to high speed or tool steels, which alloys cannot be sintered by means of a normal procedure.

### Résumé

On a pu montrer au moyen d'essais que le carbure  $M_6C$  de solidification primaire dans les alliages de

Co-Cr-W-C se décompose, dans certaines conditions, avec formation de WC. Le WC se présente également

dans les alliages dans lesquels la plus grande partie du cobalt est remplacée par du fer. Cela rend possible la production de corps frittés contenant du WC, en

alliages analogues aux aciers rapides ou aux aciers à outils, qui ne peuvent être obtenus par un procédé de frittage normal.

#### Literaturverzeichnis

1. Knotek, O., R. Kieffer u. H. Seifahrt, Beitrag zur Kenntnis der kobaltreichen Ecke im System Co-Cr-W-C, Arch. Eisenhüttenwes. (1968), Nov., Nr. 11, S. 869 — 75.
2. Knotek, O. u. H. Seifahrt, Beitrag zur Strukturaufklärung von Co-Cr-W-C-Si-Legierungen, 2. Europ. Symposium über Pulvermetallurgie, Stuttgart 1968.
3. Knotek, O. u. H. Seifahrt, Beitrag zur Kenntnis WC-ausscheidungshärtbarer Co-Cr-W-C-Legierungen, Härterei-Techn.-Mitt. 24 (1969), H. 1, S. 23 — 26.

DK 621.785.5 : 669.112.227.1 : 669.14 : 620.178.152.341.4

## Metallkundliche Besonderheiten des bei der zweistufigen Oberflächenhärtung entstehenden metastabilen Austenits

Von Dagmar Schmidl-Swoboda, Wien und K. Swoboda, Kapfenberg\*)

Mitteilung aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien und aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler u. Co., Aktiengesellschaft, Kapfenberg

*(Die Bildung von metastabilem Austenit als wesentliches Merkmal der zweistufigen Oberflächenhärtung; austenitische, bis zu 1 mm dicke Oberflächenschichten an unlegierten Stählen mit etwa 1% C enthalten über 90%  $\gamma$ -Fe im Rohzustand und ergeben bei Mikrohärteprüfungen Härtewerte, die höher als vergleichbare Martensithärten sind; Verhalten des metastabilen Austenits bei Ätzbehandlungen; Veränderungen der Mikrohärte nach Anlaß- und Tiefkühlbehandlungen sowie nach Kaltverformungen; Gitterkonstante des metastabilen Austenits im Vergleich zu jener von üblichem Restaustenit des Stahles C 110 W 1 nach Wasserhärtung.)*

*(The double step surface hardening process is characterized by the formation of metastable austenite; in unalloyed steels containing about 1% C the process produces austenitic surface layers consisting of more than 90%  $\gamma$ -Fe and having a thickness up to 1 mm; these surface layers have a greater microhardness than comparable steels quenched to martensite; behaviour of metastable austenite on etching; influence of annealing, subzerotreatment and cold working on microhardness; comparison of the lattice parameter of metastable austenite and that of residual austenite in carbon steel C 110 W 1 after quenching.)*

*(La formation d'austénite métastable est étudiée comme caractéristique importante de la trempe superficielle en deux stades; des couches austénitiques superficielles ayant jusqu'à 1 mm d'épaisseur, sur des aciers non alliés, à environ 1% de C, contiennent plus de 90% de Fe- $\gamma$  à l'état brut et présentent des valeurs de microdureté qui sont supérieures à des duretés de martensite comparables; comportement de l'austénite métastable lors de traitements d'attaque; variations de microdureté après des traitements de revenu et de refroidissement à basse température ainsi qu'après des déformations à froid; paramètre du réseau de l'austénite métastable par comparaison avec celui de l'austénite résiduelle ordinaire de l'acier C 110 W 1 après trempe à l'eau.)*

Bei der zweistufigen Oberflächenhärtung (1), (2) wird durch eine Energiequelle hoher Energiedichte, z. B. durch eine Reibscheibe mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 120 m/s, durch einen Plasmabrenner oder in anderer Weise (3), ein jeweils nur kleiner Oberflächenbereich eines Werkstückes aus einem härtbaren Stahl in extrem kurzer Zeit über den Umwandlungspunkt erhitzt und hierdurch austenitisiert. Durch die rasche Erhitzung in weniger als  $10^{-2}$ s bleibt zunächst die Umgebung des austenitisierten Bereiches im wesentlichen kalt. Bei der nun anschließend aus diesem kleinen, bis höchstens 1 mm tiefen Oberflächenbereich erfolgenden, raschen Wärmeableitung in das Werkstückinnere wird die Umwandlung des Austenits unterdrückt, so daß nach erfolgter Abkühlung bei Raumtemperatur ein Gefüge mit hohen Austenitanteilen bis über 90% vorliegt.

Solche Austenitbereiche können auf die gesamte Werkstückoberfläche oder nur auf Teile derselben aufgebracht werden. Die Oberflächenhärtung kann also entweder eine totale oder eine partielle sein.

Bei der Verwendung solcher Werkstücke oder bei der Weiterverarbeitung, z. B. durch Schleifen, erfolgt in den Austenitbereichen eine Umwandlung in ein hartes, gleichzeitig aber zähes Gefüge. Die guten Zähigkeitseigenschaften sind offenbar darauf zurückzuführen, daß von der Umwandlung immer nur kleine Bereiche erfaßt werden, die unmittelbar der Bean-

spruchung ausgesetzt sind. Diese kleinen, umgewandelten Bereiche hoher Härte sind in eine Matrix eingebettet, die aus einem Austenit besteht, der seiner besonderen Eigenschaften wegen als „metastabiler Austenit“ bezeichnet wurde (1), (2), um ihn von üblichen Austeniten zu unterscheiden, die sich bei Beanspruchungen bei Raumtemperatur als stabil erweisen.

Gegenstand dieses Berichtes ist das Aufzeigen der metallkundlichen Unterschiede zwischen diesem metastabilen Austenit und den üblichen Austeniten, soweit diese bisher erfaßt wurden.

Kennzeichnend für die zweistufige Oberflächenhärtung ist, daß in der ersten Stufe durch Energiezufuhr mit hoher Energiedichte, die in weniger als  $10^{-2}$ s eine Austenitisierung des jeweils zu härtenden Bereiches ermöglicht, der metastabile Austenit erzeugt wird, der in mindestens einer weiteren Stufe durch Energiezufuhr bei Raumtemperatur in ein Gefüge umwandelt, das seiner hohen Härte wegen als martensitisch bezeichnet werden muß.

Solche Martensitbildungen sind durch Umwandlung üblicher Austenite in der angegebenden Weise nicht erzielbar.

Eine Energiezufuhr zur Werkstückoberfläche mit unzureichender Energiedichte, also mit vergleichsweise geringerer Aufheizgeschwindigkeit, führt zu Erscheinungen, die z. B. bei kurzzeitiger intensiver Gleitreibung auf der Oberfläche von Stahlteilen beobachtet werden können. Hierbei entstehen schwer anzuzubare, meist weniger als 100  $\mu$ m dicke, weiße Schich-

\*) Auszug aus der Dissertation von Dagmar Schmidl-Swoboda, Universität Wien.

ten aus „Reibmartensit“ die wegen ihrer Sprödigkeit und ihrer Neigung zum Ausbrechen vermieden werden müssen.

Abb. 1 zeigt eine Schicht aus Reibmartensit von etwa 50  $\mu\text{m}$  Dicke, die durch metallische Gleitreibung auf einem Werkstück aus C110W1 entstanden ist. Die Mikrohärtigkeit dieser Schicht, die mit einer Bela-

0837

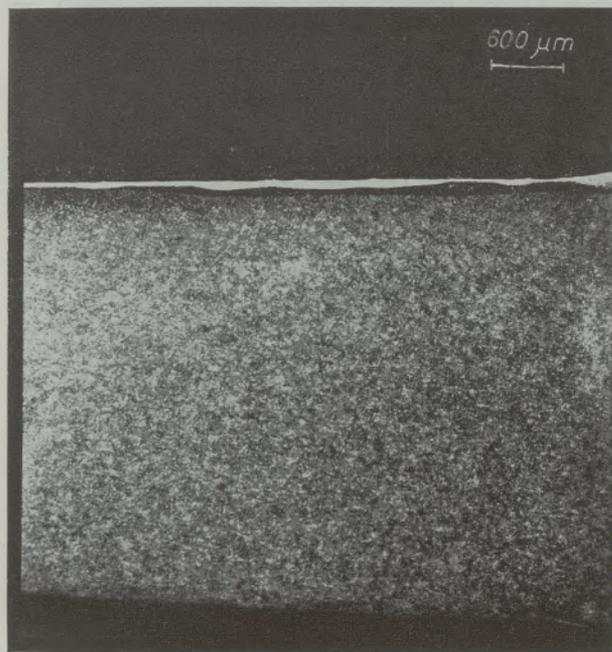


Abb. 1

Reibmartensitschicht auf einem Werkstück aus dem Stahl C110W1 als Folge metallischer Gleitreibung (Querschliff)

stung von 100 p ermittelt wurde, beträgt etwa 800  $\text{kp}/\text{mm}^2$  und liegt damit im Bereich der Martensithärte dieses Stahles nach üblicher Wasserhärtung.

Von solchen Schichten aus Reibmartensit unterscheiden sich Schichten aus metastabilem Austenit bei metallographischen Untersuchungen nur durch die im allgemeinen größere Schichtdicke. Abb. 2 zeigt im Querschliff das Gefüge einer Zylinderprobe aus dem gleichen Stahl C110W1, auf die ein Band aus metastabilem Austenit aufgebracht wurde. Die Probe lag vor dieser Behandlung im gehärteten Zustand vor. In der Abbildung ist die etwa 300  $\mu\text{m}$  dicke weiße Schicht und deren schwere Anätzbarkeit im Vergleich zum Grundmaterial deutlich zu erkennen. Das Grundmaterial besteht wegen der bei der Oberflächenhärtung erfolgten Erwärmung aus angelassenem Martensit.

Die „weiße Schicht“ ist also nicht nur für den Reibmartensit, sondern auch für den bei der zweistufigen Oberflächenhärtung entstehenden metastabilen Austenit kennzeichnend, der sich hierdurch vom Gefüge üblicher Austenite grundsätzlich unterscheidet. Gefüge üblicher Austenite sind an den ausgeprägten Korngrenzen und an den Zwillingsbildungen erkennbar.

67N8

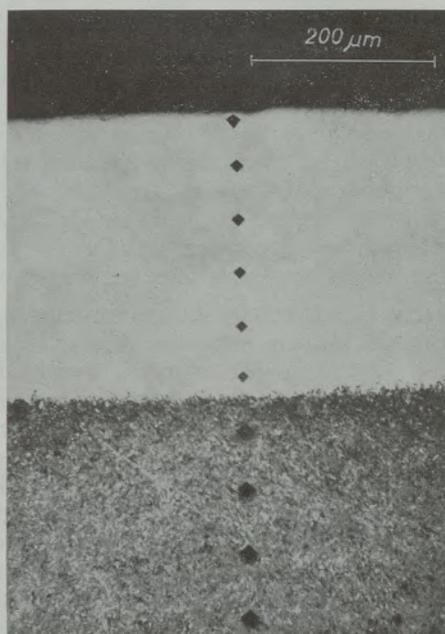


Abb. 2

Querschliff durch eine metastabile Austenitschicht auf einer wassergehärteten Probe aus dem Stahl C110W1

Die schwere Anätzbarkeit der weißen Schichten war Gegenstand von Untersuchungen, denen zufolge die wahrscheinliche Ursache für diese Erscheinung die außerordentliche feine Verteilung der beteiligten Strukturen ist (4).

Die Feststellung, ob weiße Schichten aus Martensit, Austenit oder aus Gemischen von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Eisen bestehen, ist auf röntgenographischem Wege möglich. Für solche Untersuchungen wurde ein Kristalloflex IV der Firma Siemens und ein Berthold-Zählrohrgoniometer herangezogen. Die Auswertungen erfolgten an

67N14

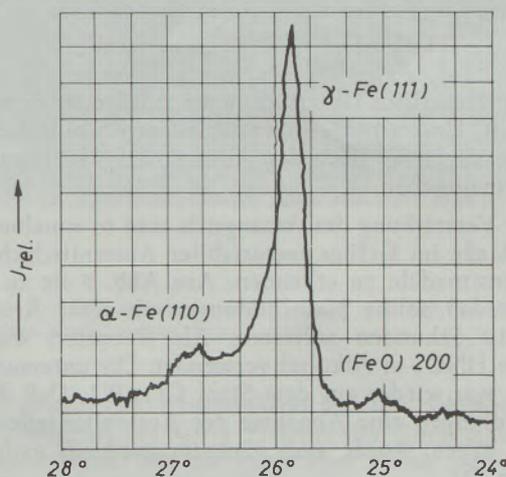


Abb. 3

Ausschnitt aus einer Schreiberaufnahme für die röntgenographische Bestimmung des Austenitanteiles in der metastabilen Austenitschicht auf einer wassergehärteten Probe aus dem Stahl C125W2

Hand von Schreibernaufnahmen, die mit  $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung erhalten wurden. Abb. 3 zeigt von einer Schreibernaufnahme vom metastabilen Austenit einer Probe aus unlegiertem Stahl mit 1,25 % C den Bereich mit der (111)-Linie des  $\gamma$ -Fe und der (110)-Linie des  $\alpha$ -Fe. Die Aufnahme wurde im „Rohzustand“ der Probe, also ohne Nachbehandlung durch Schleifen oder Polieren durchgeführt, weshalb an der Probenoberfläche geringe Anteile an FeO nachweisbar sind, wie aus der Abbildung zu entnehmen ist. Der  $\gamma$ -Fe-Anteil der weißen Schicht beträgt in diesem Falle etwa 90 %.

Um festzustellen, ob die Austenitanteile metastabiler Austenitschichten mit dem Abstand von der Oberfläche Veränderungen erfahren, wurden Proben untersucht, deren Austenitschichten durch keilförmiges Abschleifen bis zur Gänze abgetragen waren. Mit solchen Keilproben ist es möglich, in verschiedenen Schichttiefen die Austenitanteile zu ermitteln, wie dies in Abb. 4 angedeutet wird. Berücksichtigt man, daß Schichtdicken von etwa 10  $\mu\text{m}$  ausreichend sind, um Verfälschungen der Meßergebnisse durch Impulse aus dem Grundmaterial mit Sicherheit zu vermeiden und nimmt man ferner an, daß über die gesamte Schichtdicke das Ausmaß der Austenitumwandlung durch das Abarbeiten annähernd konstant bleibt, können die Meßergebnisse miteinander verglichen werden, solange die Schichtdicke noch mehr als 10  $\mu\text{m}$  beträgt.

0828

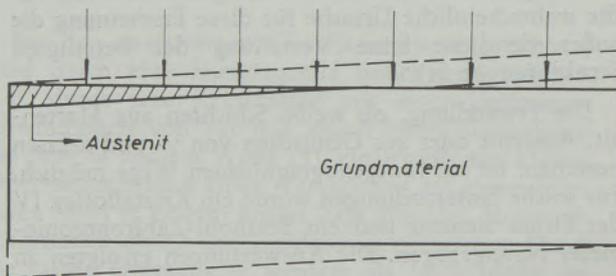


Abb. 4

Keilprobe für die röntgenographische Untersuchung metastabiler Austenitschichten in verschiedenen großen Abständen von der Probenoberfläche

Den bisherigen Untersuchungen zufolge ist es nicht möglich, Unterschiede in verschiedenen Schichtdicken festzustellen, die über das Ausmaß der Meßstreuungen hinausgehen.

Bei Verstärkung des Ätzangriffs sind in zunehmendem Maße im Gefüge metastabiler Austenitschichten Martensitnadeln zu erkennen. Aus Abb. 5 ist zu sehen, daß solche Nadelbildungen ab einer Ätzzeit von 10 Sekunden auftreten. Als Ätzmittel wurde 1 %ige  $\text{HNO}_3$  in Alkohol verwendet. Die untersuchte Probe war wieder aus dem Stahl C110W1. Daß Ätzbehandlungen eine Abnahme der Austenitanteile zur Folge haben, wurde auch röntgenographisch nachgewiesen (2).

Bei üblichen Austeniten, auch bei solchen mit hohen Kohlenstoffgehalten, ist es nicht möglich, durch Wahl verlängerter Ätzzeiten zu Martensitbildungen zu kommen.

Bei „normalen“ Ätzbehandlungen, die noch nicht zu Überätzungen des Grundmaterials führen, wird jedoch die weiße Schicht nicht angegriffen. Auch bei Untersuchungen im Elektronenmikroskop ist eine Gefügeentwicklung erst bei Ätzangriffen erkennbar, die über das übliche Maß hinausgehen.

Die mit dem Lichtmikroskop erhaltene Aufnahme (Abb. 6) einer Probe aus dem Stahl C110W1 zeigt das Gefüge einer metastabilen Austenitschicht nach einer Ätzzeit von 8 Sekunden in 1 %iger  $\text{HNO}_3$  in Alkohol. Die gleiche Ätzbehandlung wurde für die elektronenmikroskopische Untersuchung gewählt. Die mit Hilfe eines Kohlenstoffabdruckes erhaltenen Aufnahmen sind in der Abbildung bei zwei verschiedenen Vergrößerungen wiedergegeben\*. Die Aussagefähigkeit dieser Bilder geht über die der lichtmikroskopischen Aufnahme nicht hinaus.

Als Härteprüfverfahren für Oberflächenschichten aus metastabilem Austenit, deren Dicke im Zehntelbereich liegt, bietet sich wegen der Möglichkeit der Verwendung kleiner Prüflasten die Ermittlung der Mikrohärtigkeit an. Die Mikrohärtigkeit ist belastungsabhängig, also nur in Verbindung mit der gewählten Prüflast aussagefähig; sie nimmt mit abnehmender Prüflast im allgemeinen zu, mit der aber auch die Meßstreuungen größer werden, wie aus Abb. 7 zu entnehmen ist. Für eine Soll-Mikrohärtigkeit von 1000  $\text{kp/mm}^2$  ist in der Abbildung der Streubereich eingetragen unter der Voraussetzung, daß der Fehler beim Ausmessen der Diagonalen der Eindrücke in allen Fällen gleich groß ist und  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  beträgt. Mit abnehmender Prüflast werden bei gleichbleibender Härte die Eindrücke und damit auch die Eindrucksdiagonalen kleiner, wie die unterste Kurve der Abbildung zeigt, so daß durch den gleich groß bleibenden Fehler beim Ausmessen der Diagonalen der Bereich der Meßstreuungen größer wird. Um bei den Untersuchungen die Meßstreuungen möglichst klein zu halten und um außerdem zu vergleichbaren Ergebnissen zu kommen, wurde in allen Fällen eine für Mikrohärtbestimmungen noch vertretbar hohe Prüflast von 100 p gewählt. Der vorgenommenen Auswertung zufolge ergibt sich bei dieser Prüflast bei einer Soll-Mikrohärtigkeit von 1000 ein Streubereich zwischen 940 und 1080  $\text{kp/mm}^2$ .

Die Größe der Mikrohärtteeindrücke kann im Querschliff im Bereich der metastabilen Austenitschicht in der Richtung von der Oberfläche zum nichtaustenitisierten Grundmaterial praktisch gleich bleiben oder, wie Abb. 2 zeigt, in dieser Richtung etwas abnehmen. Im Grundmaterial sind die Eindrücke erheblich größer als in der weißen Schicht.

Bei dieser Probe aus dem Stahl C110W1 wurden in der weißen Schicht Mikrohärtigkeiten von 1100  $\text{kp/mm}^2$  und darüber und im Grundmaterial aus angelassenem Martensit solche von 500 bis 600  $\text{kp/mm}^2$  festgestellt.

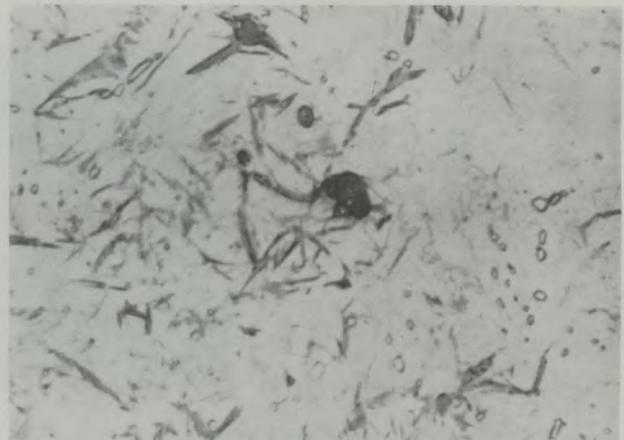
Eine Vorstellung vom Härteverlauf in der Richtung von der Probenoberfläche in das Probeninnere

\*) Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden im Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanistischen Hochschule in Leoben durchgeführt, wofür wir Herrn Prof. Dr. R. Mitsche und Herrn Dipl.-Ing. Schäfer bestens danken.

0835



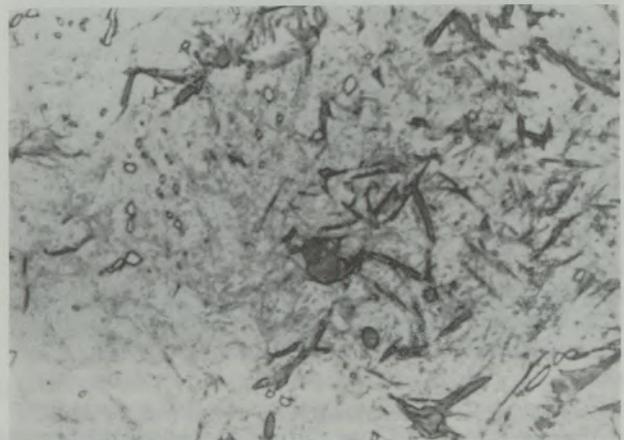
ungeätzt



20 sec



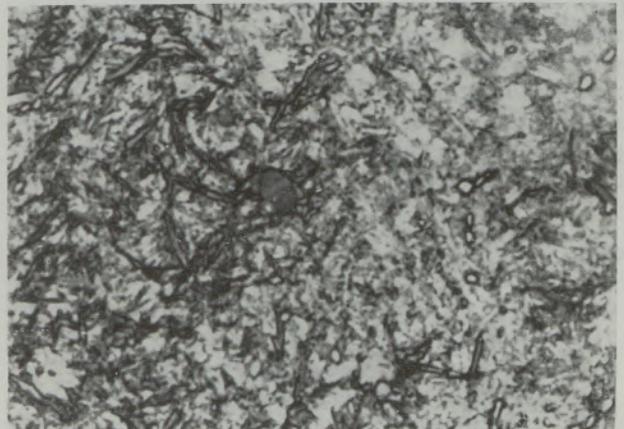
5 sec



40 sec



10 sec



80 sec

20 μm

Abb. 5

Gefüge metastabiler Austenitschichten auf einer Probe aus dem Stahl C110W1 im ungeätzten Zustand und nach verschiedenen langen Ätzezeiten. Martensitnadelbildungen durch starkes Ätzen

nach erfolgter Oberflächenhärtung vermitteln die in Abb. 8 wiedergegebenen Ergebnisse. Die für diese Untersuchungen verwendeten Proben aus dem Stahl C110W1 lagen vor der Oberflächenhärtung in verschiedenen Zuständen vor, die in der Abbildung bei den zugehörigen Härteverlaufskurven vermerkt sind. In den auf diese Proben aufgetragenen weißen Schichten wurden Mikrohärtungen zwischen 1150 und 1200 kp/

mm<sup>2</sup> festgestellt. Anschließend an diese Schichten ist ein Steilabfall der Härte zu jener des Grundmaterials zu beobachten. Bei der gehärteten Probe ergibt sich ein deutlich erkennbares Härtetal, in dem die Mikrohärtigkeit bis auf 500 kp/mm<sup>2</sup> abfällt, um dann wieder auf die Härte des wassergehärteten Zustandes von nahezu 900 kp/mm<sup>2</sup> anzusteigen. Die Einhärtung der zylindrischen Proben mit 26 mm Durchmesser betrug

0830

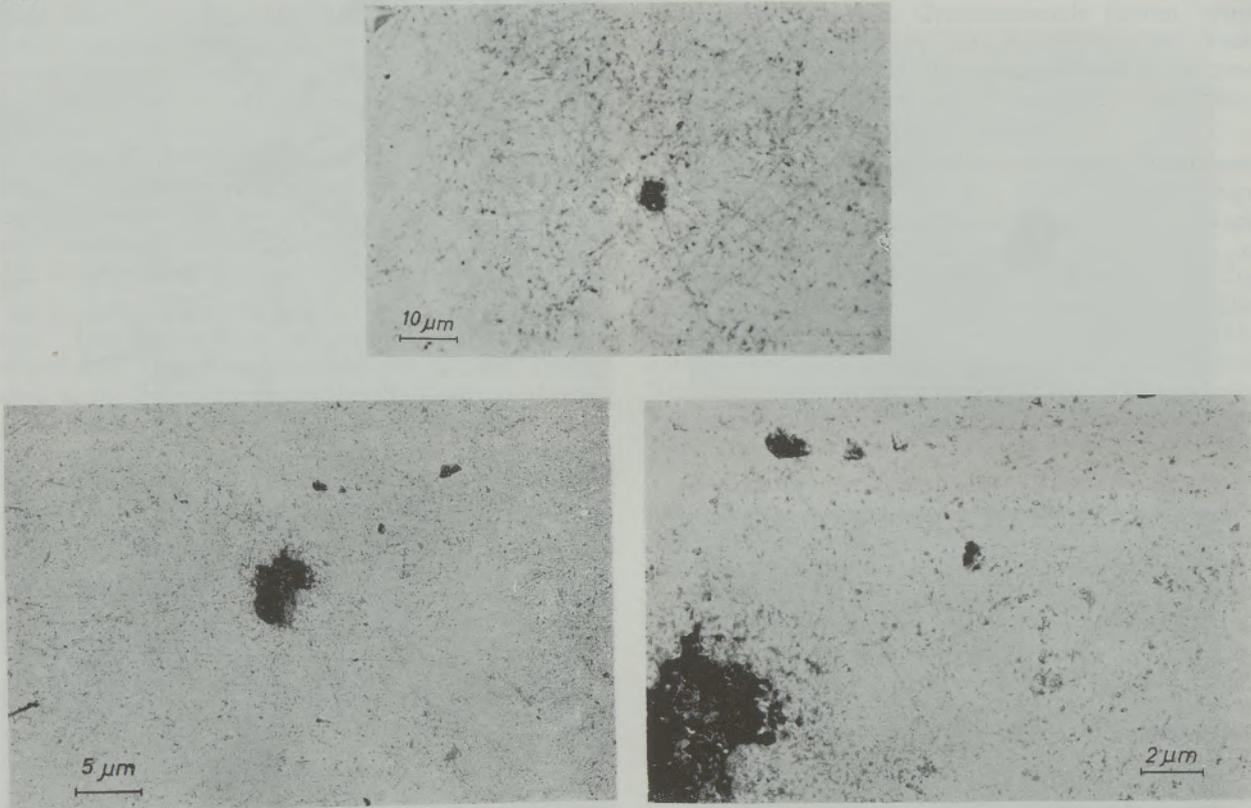


Abb. 6

Gefügebilder von einer metastabilen Austenitschicht auf einer Probe aus dem Stahl C110W1 nach 8 Sekunden dauerndem Ätzen in 1%iger HNO<sub>3</sub> in Alkohol. Lichtmikroskopisches Bild und elektronenmikroskopische, mit Hilfe eines Kohlenstoffdruckes bei zwei verschiedenen Vergrößerungen erhaltene Aufnahmen

nach Wasserhärtung etwa 2,4 mm, wie aus dem zweiten Steilabfall der Kurve für die gehärteten Proben zu entnehmen ist. Die Härteverlaufskurven für die naturharten und für die weichgeglühten Proben zeigen nach dem Steilabfall die Härtewerte der Ausgangszustände.

0831

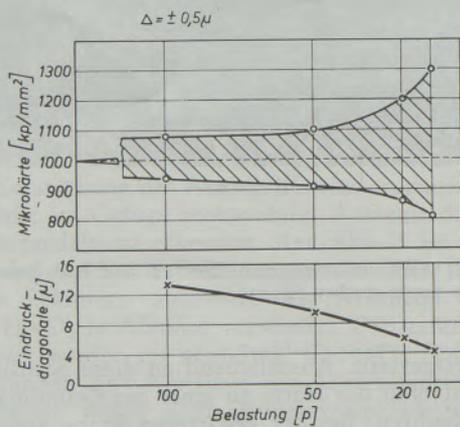


Abb. 7

Streubereich der Mikrohärtigkeit für eine Soll-Mikrohärtigkeit von 1000 kp/mm<sup>2</sup> bei gleichbleibendem Ablesefehler von  $\pm 0,5\mu$  und bei verschiedenen hohen Prüflasten, sowie durch diese verursachte Änderungen der Eindrucksdiagonalen

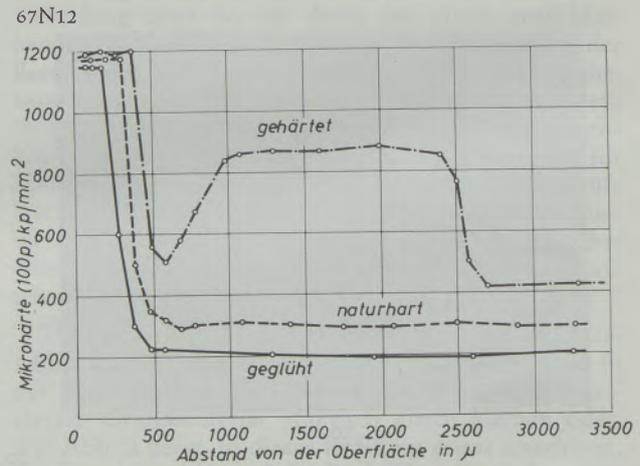


Abb. 8

Härteverlauf von der Oberfläche in das Innere von Proben mit metastabilen Austenitschichten aus dem Stahl C110W1

Aus der Abbildung ist ferner zu erkennen, daß der Ausgangszustand nicht ohne Einfluß auf die erzielbare Dicke der weißen Schicht unter gleichbleibenden Arbeitsbedingungen ist. Die Schichtdicke beträgt bei den weichgeglühten Proben etwa 180, bei den naturharten 300 und bei den gehärteten Proben 380 μm. Offenbar besteht ein Zusammenhang zwischen der

erzielbaren Schichtdicke und der Kohlenstoffverteilung vor der Behandlung. Im weichgeglühten Zustand ist der Kohlenstoff im körnigen Zementit konzentriert, so daß bei den extremen Bedingungen der Oberflächenhärtung die Möglichkeit der Auflösung im Austenit schon bei geringen Schichtdicken erschöpft ist. Vergleichsweise günstiger sind Verteilungsformen des Kohlenstoffs, wie sie im lamellaren Perlit vorliegen. Die beste Kohlenstoffverteilung für die Erzielung dicker weißer Schichten ist offenbar der martensitische Zustand.

Die Härte des metastabilen Austenits ist aber in allen Fällen höher als jene des durch Abschreckhärtung erhaltenen Martensits des gleichen Stahles.

Zur Erklärung dieser Erscheinung muß angenommen werden, daß bei der Härteprüfung der vom eindringenden Prüfkörper plastisch verformte Bereich mindestens teilweise in einen sehr harten und mikroskopisch nicht auflösbaren Martensit umgewandelt wird.

Prinzipiell gleiche Ergebnisse sind durch Messungen der Rücksprunghärte erzielbar. Die Rücksprunghärte des Martensits beträgt z. B. beim Stahl C110W1 nach Wasserhärtung im Mittel 92, die Rücksprunghärte des metastabilen Austenits im Mittel 98.

Im Vergleich dazu wurden an stabilen Austeniten, wie z. B. an Manganhartstahl im abgelöschten Zustand, an einem austenitischen Cr-Mn-Stahl mit 0,5 % C und an einem austenitischen Cr-Ni-Stahl mit 0,12 % C Rücksprunghärten von nur 27 bis 34 ermittelt.

Für exakte Härtebestimmungen von metastabilen Austenitschichten kann die Ermittlung der Rücksprunghärte jedoch nicht empfohlen werden.

Bei Biege- und Schlagbeanspruchungen zeigen solche Schichten ein ähnlich zähes Verhalten wie die üblichen Austenite (2). Im Gegensatz dazu sind Schichten aus Reibmartensit spröde und neigen bei Beanspruchungen zum Ausbrechen.

Zur Aufklärung der Ursachen für das eigenartige Verhalten des metastabilen Austenits wurde u. a. auf röntgenographischem Wege versucht festzustellen, ob die extremen Bedingungen bei der zweistufigen Oberflächenhärtung die Gitterkonstante des Austenits beeinflussen. Die Ergebnisse der bisher durchgeführten Bestimmungen sind in Abb. 9 wiedergegeben. Zum Vergleich wurden die Gitterkonstanten des Restaustenits der gleichen Proben nach üblicher Abschreckhärtung herangezogen. In der Abbildung ist der Streubereich der jeweils zusammengehörenden Meßergebnisse durch die schraffierten Felder angedeutet. Die Gitterkonstante des metastabilen Austenits ist größer als jene des Restaustenits der gleichen Probe. Diese vergleichsweise größere Gitterkonstante bleibt auch nach Erwärmungen auf Temperaturen von 100, 150 und 200 °C erhalten, wie aus der Abbildung zu entnehmen ist. Bei Erwärmungen auf noch höhere Temperaturen werden die Austenitanteile sehr klein, so daß Gitterkonstantebestimmungen mit ausreichender Genauigkeit kaum mehr durchführbar sind.

0836

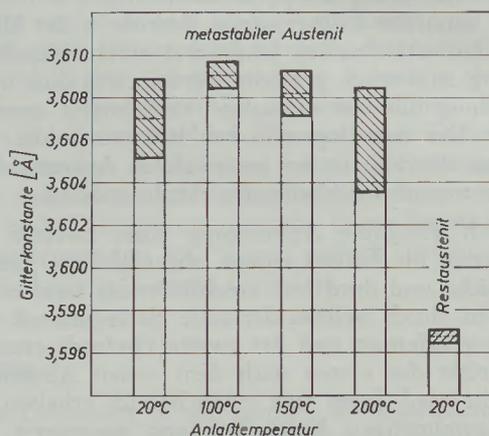


Abb. 9

Streubereich der Gitterkonstante des metastabilen Austenits auf Proben aus dem Stahl C110W1 bei 20 °C und nach Anlaßbehandlungen und Streubereich der Gitterkonstante des Restaustenits dieses Stahles nach Wasserhärtung

Weitere Untersuchungen befaßten sich mit der Klärung der Frage, ob sich metastabile Austenite bei Kaltverformungen ähnlich wie stabile Austenite verhalten. Die Durchführung solcher Untersuchungen ist deshalb schwierig, weil ein zuverlässiges Verfahren bisher nicht zur Verfügung steht, mit dem gleichmäßige und durchgreifende Verformungen von metastabilen Austenitschichten erzielbar wären. Beognügt man sich aber mit einer lediglich prinzipiellen, qualitativen Aussage, können für die Untersuchung die kaltverformten Bereiche herangezogen werden, die bei der Härteprüfung durch den eindringenden Prüfkörper entstehen.

0832

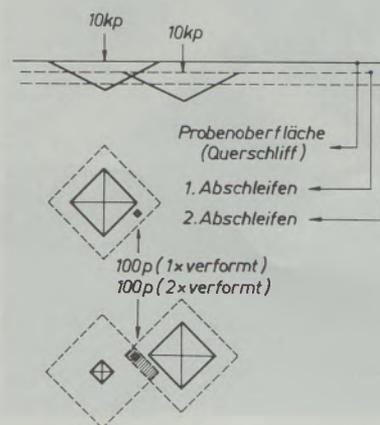


Abb. 10

Kaltverformung in metastabilen Austenitschichten mit Hilfe von Härteeindrücken im Querschliff und Ermöglichung der Mikrohärtprüfung der verformten Bereiche durch Abschleifen der Probenoberfläche (schematische Darstellung)

Die Herstellung solcher Bereiche kann in der in Abb. 10 dargestellten Weise erfolgen. Zunächst wird in den Querschliff der Probe mit z. B. 10 kp Prüflast ein Härteeindruck erzeugt. Durch anschließendes Abschleifen der Probenoberfläche, das zu einer merkba-

ren Verkleinerung des pyramidenförmigen Eindrucks führt, kann der kaltverformte Bereich in der Umgebung des verkleinerten Eindrucks einer Mikrohärtprüfung zugänglich gemacht werden, wie dies in der Abbildung für eine einmalige Verformung angedeutet ist. Der metallographische Nachweis solcher verformten Bereiche ist im metastabilen Austenit durch Anlassen und anschließendes Ätzen möglich.

Durch geeignete Anbringung eines zweiten Eindrucks in die bereits einmal abgeschliffene Probenoberfläche und durch ein anschließendes zweites Abschleifen, durch welches der erste Härteeindruck noch weiter verkleinert und der zweite Eindruck etwa auf die Größe des ersten nach dem ersten Abschleifen gebracht wird, kann man einen Bereich erhalten, der einer zweimaligen Kaltverformung ausgesetzt war. Dieser Bereich ist in der Abbildung schraffiert wiedergegeben und kann ebenfalls einer Mikrohärtprüfung unterzogen werden. Eine in der beschriebenen Weise behandelte Probe aus dem Stahl C110W1 ergab in der unverformten, metastabilen Austenitschicht eine Mikrohärt von 1050, die durch einmalige Kaltverformung auf 1130 und durch zweimalige Kaltverformung auf 1220  $\text{kp/mm}^2$  erhöht wurde. Diesen Ergebnissen zufolge darf angenommen werden, daß sich die Eigenschaften metastabiler Austenite bei Kaltverformungen in ähnlicher Weise wie bei stabilen Austeniten ändern, wenn auch bei den letzteren keine Härten erzielbar sind, welche die Martensithärte übersteigen.

0829

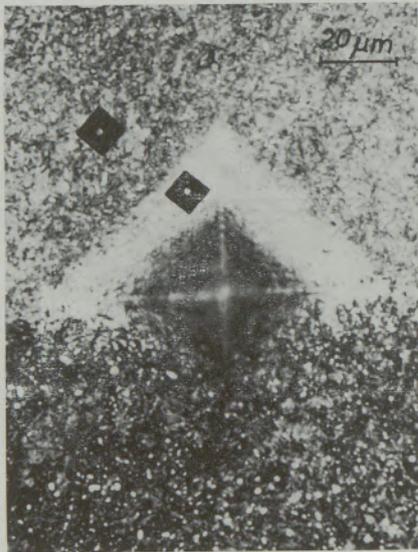


Abb. 11

Kaltverformter Bereich der metastabilen Austenitschicht um den Härteeindruck im Querschliff einer Probe aus dem Stahl C110W1 nach Abschleifen der Probenoberfläche, Anlassen bei 170 °C und anschließendem Ätzen

Abb. 11 zeigt einen mit 10 kp Belastung im Querschliff einer Probe aus C110W1 erzeugten Härteeindruck, der sich zum Teil in der metastabilen Austenitschicht und zum Teil im anschließenden Grundmaterial befindet. Die Probenoberfläche wurde nach der Herstellung des Eindrucks abgeschliffen, um die

kaltverformte Schicht in der Umgebung des hierdurch verkleinerten Eindrucks sichtbar zu machen. Hierfür eignet sich ein Ätzen mit 5 %igem  $\text{FeCl}_3$  in Wasser nach einer Anlaßbehandlung bei 170 °C durch 90 Minuten. Im Bereich des metastabilen Austenits ist die kaltverformte Schicht schwerer anätzbar als das unverformte, umgebende Material. Die Mikrohärt der kaltverformten Schicht beträgt etwa 1100  $\text{kp/mm}^2$ . Die unverformte Austenitschicht hat hingegen nach dem Anlassen bei 170 °C nur mehr eine Mikrohärt von etwa 900  $\text{kp/mm}^2$ .

Tiefkühlbehandlungen des metastabilen Austenits führen zu Verminderungen der Austenitgehalte durch Umwandlungen in Martensit und hierdurch ebenfalls zu Härtesteigerungen.

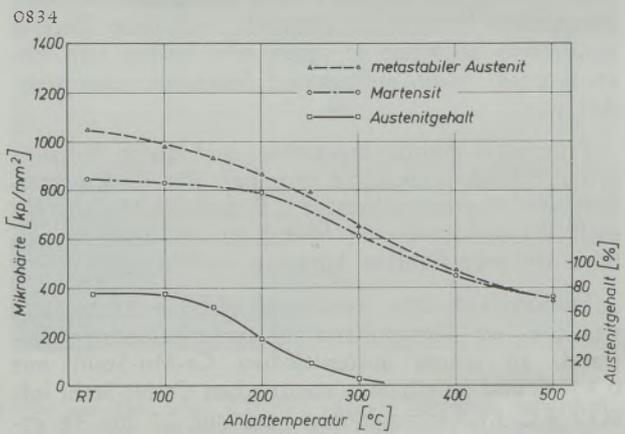


Abb. 12

Anlaßverhalten des Abschreckmartensits und der metastabilen Austenitschicht des Stahles C110W1 und Austenitanteile derselben in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur

Beim Anlassen verhält sich der metastabile Austenit ähnlich wie üblicher Abschreckmartensit. In beiden Fällen nimmt mit zunehmender Anlaßtemperatur die Härte ab. Abb. 12 gibt das Anlaßverhalten von Proben aus C110W1 für Anlaßzeiten von 30 Mi-

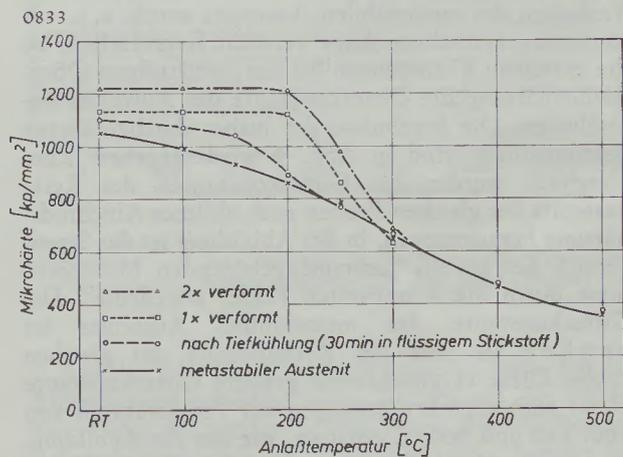


Abb. 13

Anlaßverhalten der metastabilen Austenitschicht des Stahles C110W1 ohne Nachbehandlung, nach Tiefkühlung in flüssigem Stickstoff und nach einmaliger und zweimaliger Kaltverformung

nuten wieder. Die höhere Ausgangshärte der Austenitschicht im Vergleich zu jener des Abschreckmartensits hat bis zu Anlaßtemperaturen von etwa 300 °C höhere Anlaßhärten zur Folge. Bei dieser Anlaßtemperatur ist jedoch der metastabile Austenit beinahe zur Gänze umgewandelt, wie die unterste Kurve des Bildes erkennen läßt.

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn vor der Anlaßbehandlung die Ausgangshärte des metastabilen Austenits durch Tiefkühlung in flüssigem Stickstoff durch 30 Minuten oder durch einmalige oder zwei-

malige Kaltverformung in der beschriebenen Weise erhöht wird, wie Abb. 13 für Anlaßzeiten von 30 Minuten zeigt. Die unterste Kurve in der Abbildung ist die Anlaßkurve des metastabilen Austenits ohne zusätzliche, härtesteigernde Nachbehandlung, darüber folgt die Kurve für den Zustand nach Tiefkühlung und nach oben anschließend jene nach einmaliger und nach zweimaliger Kaltverformung. Interessant ist, daß sich nach Kaltverformungen die Härte bis zu Anlaßtemperaturen von 200 °C im Vergleich zum Ausgangszustand nur sehr wenig verändert.

### Zusammenfassung

Die Oberflächenschichten aus „metastabilem Austenit“, die bei der zweistufigen Oberflächenhärtung in der ersten Stufe entstehen, können röntgenographischen Untersuchungen zufolge auch bei unlegierten Stählen bis über 90 %  $\gamma$ -Fe im Rohzustand enthalten. Nachbehandlungen dieser Schichten bei Raumtemperatur, z. B. durch Schleifen und Polieren, durch Kaltverformungen in anderer Weise, aber auch durch Ätzen für metallographische Untersuchungen, führen zu Verminderungen der  $\gamma$ -Fe-Anteile durch Umwandlungen in  $\alpha$ -Fe.

Bei übermäßig langen Ätzbehandlungen ist die Bildung von Martensitnadeln in den im Vergleich zu Reibmartensitschichten meist um ein Vielfaches dickeren „weißen Schichten“ metallographisch nachweisbar.

Bei der Härteprüfung metastabiler Austenitschichten wird durch den eindringenden Prüfkörper im plastisch verformten Bereich eine Umwandlung kleinster Austenitbereiche in Martensit bei Raumtemperatur verursacht, wodurch Härtewerte erhalten werden, die höher als jene der Abschreckmartensite und höher als jene von Reibmartensitschichten sind.

Im Gegensatz zu den spröden Reibmartensitschichten ist die Zähigkeit metastabiler Austenitschichten mit jener der üblichen Austenite vergleichbar, bei denen bei der Härteprüfung keine Martensitbildungen erfolgen, die also bei Raumtemperatur stabil sind und daher niedrige Härtewerte ergeben.

Bei Anlaßbehandlungen verhält sich der metastabile Austenit wie ein üblicher Martensit mit erhöhter Ausgangshärte. In Übereinstimmung mit den Eigenschaften üblicher Austenite sind hingegen die hohe Zähigkeit bei Biege- und Schlagbeanspruchungen, die Verfestigungsfähigkeit nach Kaltverformungen und die Härtesteigerungen bei Tiefkühlbehandlungen.

Ein Beitrag zur Klärung der Ursachen für das eigenartige Verhalten des metastabilen Austenits sind möglicherweise die Ergebnisse der Messungen der Gitterkonstante, die bei Raumtemperatur und nach Anlaßbehandlungen größer ist als jene des Restaustenits, der nach üblicher Abschreckhärtung zurückbleibt.

### Summary

According to X-ray diffraction measurements, surface layers of "metastable austenite" are formed during a double step surface hardening process. They contain up to more than 90 % of  $\gamma$ -Fe even in plain carbon steels. Subsequent treatment of these layers by grinding, polishing, cold working or etching for metallographical inspection results in a reduction of the amount of  $\gamma$ -Fe by transformation into  $\alpha$ -Fe.

Excessive etching causes the formation of martensite needles in the white layer which is considerably thicker as compared to the martensite layer, formed by friction, as has been revealed by microscopic inspection.

On testing metastable austenite layers for hardness, the indenter causes a transformation of minute austenite regions into martensite in areas subjected to plastic deformation at room temperature. The hardness thus obtained are higher than those of the as-quenched martensite and also higher than those of martensite formed by friction.

Contrary to the brittle martensite formed by friction, the toughness of the metastable austenite layers is comparable to that of the normal austenite structures, which no martensite form during the hardness test. The latter austenite is stable at room temperature and therefore results in a lower hardness.

On tempering the metastable austenite behaves equal to the normal martensite having elevated as-quenched hardness. In correspondence with the properties of the normal austenitic structures, however, is the good toughness exhibited on bending and impact loading, the hardenability by cold working and the increase of the hardness on subzero treatment.

A contribution to the clarification of the reason for the peculiar behaviour of the metastable austenite may be offered by measurements of the lattice parameter, which is greater at room temperature and after tempering than that of the austenite residual after usual quenching.

## Résumé

Les couches superficielles "d'austénite métastable" qui se forment au premier stade de la trempe superficielle en deux temps, peuvent, à la suite d'essais aux rayons X, présenter également dans les aciers au carbone, des teneurs supérieures à 90 % de Fe- $\gamma$  à l'état brut. Des traitements appliqués à ces couches à température ambiante, par exemple par meulage et polissage, par déformation à froid ou de toute autre manière, mais aussi par attaque pour examens métallographiques, conduisent à des diminutions de la proportion de Fe- $\gamma$  sous l'effet de transformations en Fe- $\alpha$ .

Lors de traitements d'attaque trop longs, la formation d'aiguilles de martensite peut être décelée par métallographie, dans des "couches blanches" qui sont de plusieurs fois plus épaisses que les couches de martensite de frottement.

Lors de l'essai de dureté des couches d'austénite métastable, on provoque par la pénétration du poinçon, dans le domaine de déformation plastique, une transformation à température ambiante des plus petits domaines d'austénite en martensite, ce qui entraîne des valeurs de dureté plus élevées que celles de la

martensite de trempe et aussi plus élevées que celles des couches de martensite de frottement.

Contrairement aux couches de martensite de frottement fragiles, la résilience des couches d'austénite métastable est comparable à celle des austénites normales dans lesquelles il ne se forme pas de martensite au cours de l'essai de dureté, qui sont donc stables à température ambiante et qui possèdent par conséquent des valeurs de dureté faibles.

Lors des traitements de revenu l'austénite métastable se comporte comme une martensite ordinaire à dureté initiale élevée. Par contre, la forte résistance à la flexion et aux chocs, l'aptitude au renforcement par déformation à froid et les augmentations de dureté par refroidissement à basse température sont en accord avec les propriétés des austénites ordinaires.

Pour déterminer les causes du comportement particulier de l'austénite métastable, on peut se servir des résultats de mesure du paramètre de réseau, qui est plus grand à température ambiante et après revenu que celui de l'austénite résiduelle subsistant après la trempe courante.

## Literaturverzeichnis

1. Blechner, H., Österr. Patent Nr. 242.725, ang. 30. Dez. 1957.
2. Swoboda, K., M. Pater, J. Sutrich u. G. Bachheimer, Eine neue Entwicklung auf dem Gebiet der Oberflächenhärtetechnik, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 111 (1966), S. 512 — 522.
3. Ettenreich, L., Die Oberflächenhärtung von Werkzeugen und Werkstücken aus härtbaren Stählen in extrem kurzen Zeiten, VDI-Z. 110 (1968), S. 316 — 320.
4. Savickij, K. V., Ju. I. Kogan u. M. P. Kudrina, Über die Ursachen des Nichtanätzens sogenannter „Weißen Schichten“ durch Reibungshärtung, Fizika metallov i metallovedenie 17 (1964), S. 541 — 546.

DK 669.7.017 : 621.785.78

## Metallkundliche Probleme bei Leichtmetall

Von E. Nachtigall, Linz-Ranshofen

(Aus der Reihe offener Probleme auf dem Gebiet der Leichtmetalle soll hier auf drei Erscheinungen hingewiesen werden, deren Bearbeitung und Klärung auch für die Weiterentwicklung technisch wichtiger Werkstoffe von Bedeutung ist; es sind das die Aushärtungsvorgänge bei Aluminiumlegierungen mit mehreren Legierungszusätzen, der Einfluß des Gefügestandes auf die Warmverformbarkeit und temperaturabhängige Eigenschaften von Aluminiumschmelzen und ihr Einfluß auf die Größe des Erstarrungskornes; dabei werden die bisherigen Erkenntnisse und die noch offenen Fragen genannt.)

(In the field of light metals there are some unsolved problems; three of which are hereby selected because of their influence in developing better materials; the precipitation hardening of Aluminium alloys with multiple additions, the high temperature formability as influenced by different metal structures and the solidification grain size variation as dependend from the high temperature properties of Aluminium melts; present experiments in connexion with the open questions are considered.)

(Parmi les problèmes restant à résoudre dans le domaine des métaux légers, on étudiera ici trois phénomènes dont l'examen et l'explication présentent de l'importance pour le développement futur de métaux fréquemment utilisés en technique; il s'agit des processus de durcissement structural des alliages d'aluminium contenant plusieurs éléments d'alliage, de l'influence de l'état de structure sur l'aptitude de la déformation à chaud et des caractéristiques des bains d'aluminium dépendant de la température, ainsi que de leur influence sur la grosseur du grain solidifié; on indiquera les connaissances actuelles et les questions restant encore à étudier.)

Aus der Reihe offener Probleme auf dem Gebiet der Leichtmetalle soll hier auf drei Erscheinungen hingewiesen werden, deren Bearbeitung und Klärung auch für die Weiterentwicklung technisch wichtiger Werkstoffe von Bedeutung ist.

### Aushärtbare Mehrkomponentenlegierungen

Die Aushärtungsvorgänge wurden für einige binäre und ternäre Aluminiumlegierungen eingehend untersucht und durch die Ausscheidung bestimmter Phasen im Gitterbereich und in Form der unterschiedlich ausgebildeten Guinier-Preston-Zonen geklärt. Dieses gilt besonders für die Legierungsgruppen AlCu, AlCuMg, AlMgSi und AlAg.

Auch die wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit, hohen Festigkeit und Selbstaushärtung nach dem Schweißen heute viel verwendeten Legierungen der Gruppe AlZnMg wurden grundsätzlich auf ihren Aushärtungsmechanismus untersucht. Dabei wurden elektronenmikroskopisch und röntgenographisch nach dem Auslagern unter 100 °C des durch Lösungsglühen und Abschrecken erhaltenen labilen Mischkristalles die hexagonal kristallisierende Zwischenphase M' in Widmannstätten'scher Struktur gefunden. Über 200 °C vergrößern sich diese M'-Körner bis zur Bildung der Gleichgewichtsphase MgZn<sub>2</sub>.

In der letzten Zeit haben aber Aushärtungsversuche an der Gußlegierung G-AlZnMg 1 gezeigt, daß die Vorgänge in Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich vielseitiger sein können. Es wird zum Beispiel die höchste Festigkeit nach dem Lösungsglühen bei 500 °C durch Warmauslagern bei etwa 130 °C und nach dem Lösungsglühen bei 400 °C durch Auslagern bei 70 °C erreicht (Abb. 1). Dieses Verhalten läßt auf das Wirksamwerden verschiedener interme-

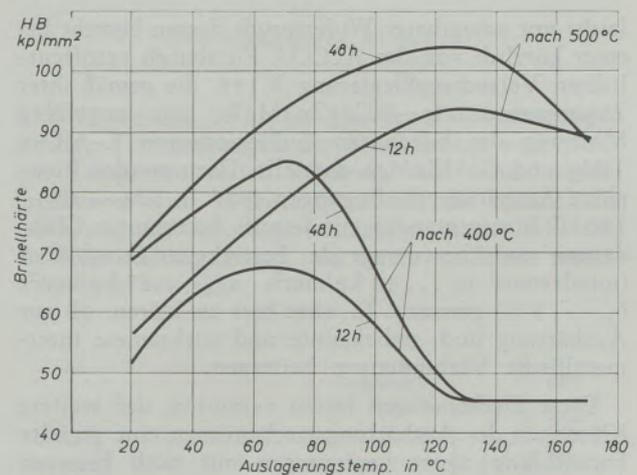


Abb. 1

Brinellhärte der Gußlegierung G-AlZnMg 1 nach dem Lösungsglühen bei 500 bzw. 400 °C und Warmauslagern bei verschiedenen Temperaturen (Isochore)

tallischer Phasen unter wechselnden Aushärtungsbedingungen schließen. Gerade für diese Legierungsgattung wird eine Vielzahl möglicher Phasen genannt, z. B. Mg<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>, γ (AlMg), δ (AlMg), Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, MgZn, MgZn<sub>2</sub>, MgZn<sub>5</sub>, Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> und viele Verbindungen dieser untereinander und mit den Grundelementen (Abb. 2). Die Bildungsbedingungen dieser Phasen und ihre Einflüsse auf die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes bedürfen noch eines genaueren Studiums.

Im allgemeinen wird angenommen, daß bei Mischung verschiedener aushärtbarer Legierungen die Aushärtungsvorgänge unabhängig voneinander verlaufen und sich die bei den einzelnen Partnern erreichten Festigkeitseigenschaften nicht addieren. Ein viel-

- 1  $Mg_{17}Al_{12}$
- 2  $\gamma (AlMg) + Mg_{17}Al_{12}$
- 3  $\gamma + Mg_{17}Al_{12} + Mg_3Zn_3Al_2$
- 4  $\gamma (AlMg)$
- 5  $\gamma (AlMg) + Mg_3Zn_3Al_2$
- 6  $Mg_5Al_8 + \gamma (MgAl)$
- 7  $Mg_5Al_8 + \gamma (MgAl) + Mg_3Zn_3Al_2$
- 8  $Mg_5Al_8$
- 9  $Mg_5Al_8 + Mg_3Zn_3Al_2$
- 10  $Al + Mg_5Al_8$
- 11  $Mg + MgZn$
- 12  $MgZn + Mg_3Zn_3Al_2$
- 13  $MgZn$
- 14  $MgZn + MgZn_2 + Mg_3Zn_3Al_2$
- 15  $MgZn + MgZn_2$
- 16  $MgZn_2 + Mg_3Zn_3Al_2$
- 17  $MgZn_2$
- 18  $MgZn_2 + MgZn_5$
- 19  $MgZn_5$
- 20  $MgZn_5 + Zn$
- 21  $Al + MgZn_5$
- 22  $Al + Zn$
- 23  $Al + Zn + MgZn_5$
- 24  $Al + MgZn_2 + MgZn_5$
- 25  $Al + MgZn_2$
- 26  $Al + Mg_3Zn_3Al_2 + MgZn_2$
- 27  $Mg_{17}Al_{12} + Mg$
- 28  $Mg + Mg_3Zn_3Al_2$
- 29  $Mg + MgZn + Mg_3Zn_3Al_2$
- 30  $Mg_{17}Al_{12} + Mg_3Zn_3Al_2$

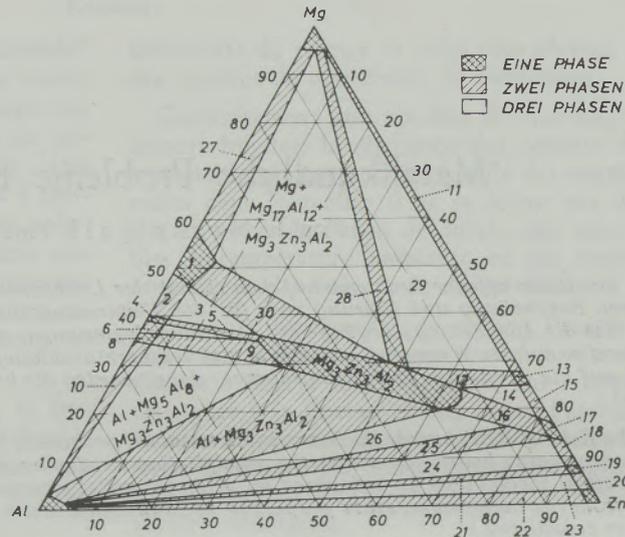


Abb. 2

Verteilung der Phasen im System AlZnMg bei Raumtemperatur

leicht nur scheinbarer Widerspruch dessen besteht bei einer kürzlich von der ALCOA Pittsburgh veröffentlichten Versuchsgußlegierung X 149, die gemäß ihrer Zusammensetzung  $AlCu_4Zn_3MgTi$  eine ungefähre Mischung der bekannten Gußlegierungen G- $AlCu_4TiMg$  und G- $AlZnMg1$  darstellt. Dazu werden komplexe Aushärtungsbedingungen (495 — 520 — 65 — 190 °C hintereinander mit jeweils bestimmter Glühdauer) und hervorragende Festigkeitseigenschaften (mindestens  $\sigma_B \dots 42 \text{ kp/mm}^2$ ;  $\sigma_{0,2} \dots 35 \text{ kp/mm}^2$ ;  $\delta_{10} \dots 5 \%$ ) genannt. Es wäre hier zu klären, ob zur Aushärtung noch unbekannte und wirksamere intermetallische Verbindungen beitragen.

Diese Erscheinungen lassen vermuten, daß weitere Klärungen der Aushärtungsmechanismen eine gezielte Entwicklung neuer Legierungen mit noch besseren Eigenschaften und erweiterten Verwendungsmöglichkeiten bringen werden.

### Gefüge und Warmverformbarkeit

Zur Erzielung einer erhöhten Strangpreßleistung wurden in den letzten Jahren in einigen Forschungsanstalten die Beziehungen zwischen Warmverformbarkeit und Gefügestand des Werkstoffes behandelt. Dabei beschränkten sich die Untersuchungen meistens auf die korrosionsfeste Konstruktionslegierung  $AlMgSi_0,5$ , die in größtem Umfang zu teilweise schwierig geformten Profilen für das Bauwesen und für andere große Verwendungsgebiete verarbeitet wird.

Diese Probleme traten erst mit der Einführung der induktiven Erwärmung des Rundbarrens auf die nötige Preßtemperatur auf und werden durch das gleichfalls aus wirtschaftlichen Gründen geforderte vereinfachte Aushärten nach dem Abschrecken des aus der Strangpreßmatrize tretenden Profiles erschwert.

Die kurz dauernde induktive Erwärmung des Barrens (1 bis 2 min) verändert das vorgegebene Gefüge nicht wesentlich; damit besteht die Möglichkeit, dem Barren in einer entsprechenden Wärmevorbehandlung das günstigste Verformungsverhalten zu verleihen. Naturgemäß wird auch im Schrifttum (1) eindeutig gezeigt, daß der Verformungswiderstand mit zunehmender Ausscheidung der Legierungsbestandteile aus dem Aluminiummischkristall abnimmt und die Sammlung der  $Mg_2Si$ -Phase in möglichst grober Form in den Korngrenzen die beste Preßleistung liefert (Abb. 3). Diesen Belangen steht aber die Forderung entgegen, dem aus der Matrize tretenden Strang lediglich durch unmittelbares Abschrecken mit Wasser die besten Festigkeitseigenschaften zu vermitteln, da dieses nur aus dem lösungsgeglühten Zustand erfolgt. Zahlreiche Verfahren der Wärmebehandlung der Barren vor dem Strangpressen werden in Abhandlungen und Patentschriften (2) empfohlen. Sie beziehen sich durchwegs auf besondere Abkühl- oder Warmauslagerungsbedingungen nach dem Lösungsglühen der Legierung  $AlMgSi_0,5$ , indem entweder die Abkühlgeschwindigkeit (je nach Verfahren 20 bis 320 °C/h) unmittelbar aus der Lösungsglühtemperatur oder/und ein Warmauslagern (bei 200 bis 315 °C) vorgeschrieben wird.

In gründlichen Untersuchungen sollen die optimalen Bedingungen zur Befriedigung beider Forderungen nach bester Preßleistung und höchster Aushärtbarkeit nach dem „Abschrecken an der Presse“ entwickelt werden. Dazu müssen die Einflüsse von Wärme, Druck und Reibung während des Erwärms auf die Preßtemperatur und während des Preßvorganges genau untersucht werden. Nach bisherigen Versuchsergebnissen dürfte ein Kompromiß bei elektronenmikroskopisch und metioskopisch festgestellten feinen Ausscheidungen mit größtmöglicher Oberfläche — etwa

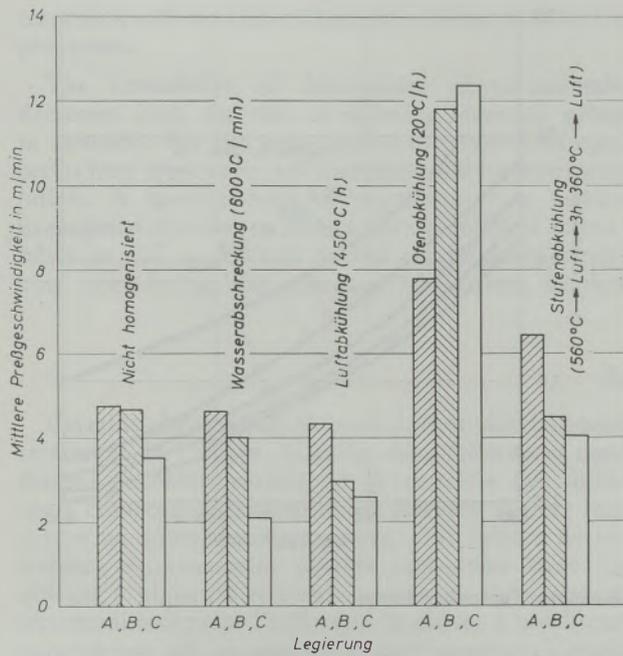


Abb. 3

Mittlere Preßgeschwindigkeit der Al-Legierungen A, B und C bei verschiedener Abkühlung von der Homogenisierungstemperatur (A... 0,50% Mg, 0,40% Si; B... 0,70% Mg, 0,55% Si; C... 0,90% Mg, 0,69% Si) (1)

in Nadelform — eine optimale Voraussetzung bieten; vermutlich werden solche Ausscheidungen, die zuerst ein gutes Verformungsverhalten gewährleisten, während der Temperaturerhöhung unter dem Preßdruck und der Reibung in der Matrice aber so weitgehend gelöst werden, daß nach dem Abschrecken eine gute Aushärtung erfolgen kann.

Jedenfalls wird auch hier die metallkundliche Klärung der Vorgänge beim Pressen unter betrieblichen Bedingungen die Erfüllung der technischen und wirtschaftlichen Forderungen ermöglichen.

**Schmelzüberhitzung und Erstarrungskorn**

Der Einfluß der Schmelzüberhitzung auf die Größe des Erstarrungskornes bei Magnesium und Aluminium wurde schon früh erkannt (F. Sauerwald, E. Piwowarsky, H. Hanemann, E. Scheil). Erklärungen dafür fand man in der Oxidkeim-Theorie, was bei Magnesium auch heute noch als zutreffend angenommen wird.

R. Mitsche veröffentlichte aber schon 1936 die Feststellung, daß bei steigender Temperatur der Aluminiumschmelze engere Temperaturbereiche, aus denen bei entsprechend rascher Abkühlung feine Kristalle entstehen (ungefähr von 670...1000 und 1400 °C), mit breiteren Bereichen und Grobkornbildung abwechseln; diese Erscheinung läßt sich nicht mehr allein mit dem Auftreten arteigener Keime deuten.

In Fortsetzung dieser Versuche haben R. Mitsche und H. J. Dichtl die un stetigen Vorgänge in der Aluminiumschmelze bei Temperaturänderung

durch exakte differentialthermoanalytische Messungen nachgewiesen (3). Im verhältnismäßig reinen Aluminium Al 99,9 wurden Knickpunkte der DTA-Aufheizkurve bei 775...826...882 und 965 °C festgestellt (Abb. 4). Mit dem etwas unreineren Aluminium

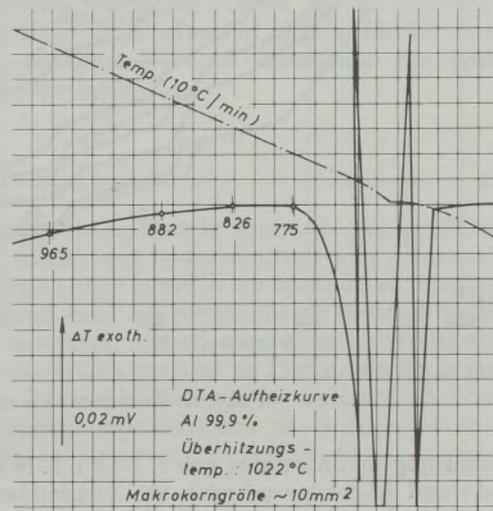


Abb. 4

DTA-Aufheizkurve, Al 99,9 (3)

Al 99,5 wurden bei sonst gleichen Prüfbedingungen geringe Verschiebungen der Knickpunkte nach tieferen Temperaturwerten erhalten. Auf Grund dieser Ergebnisse wird angenommen, daß die sprunghafte Änderung der Koordinationszahlen in der Schmelze die Keimbildung fördert und damit ein feines Erstarrungskorn bewirkt.

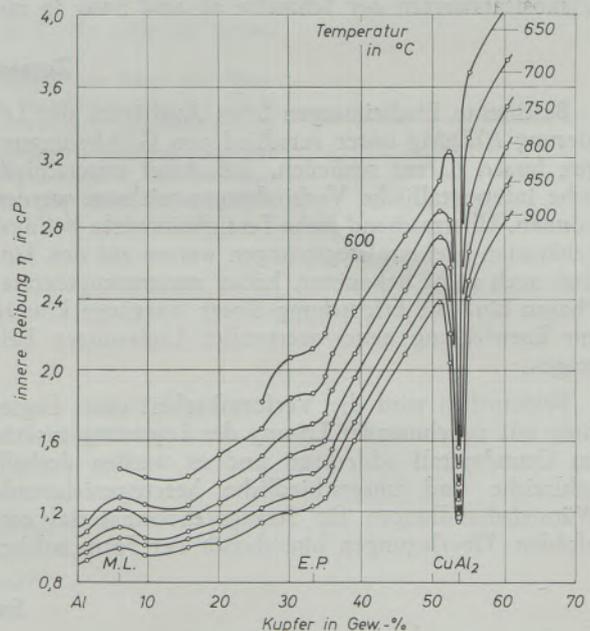


Abb. 5

Viskosität-Konzentration-Isothermen von Aluminium-Kupfer-Legierungen (4)

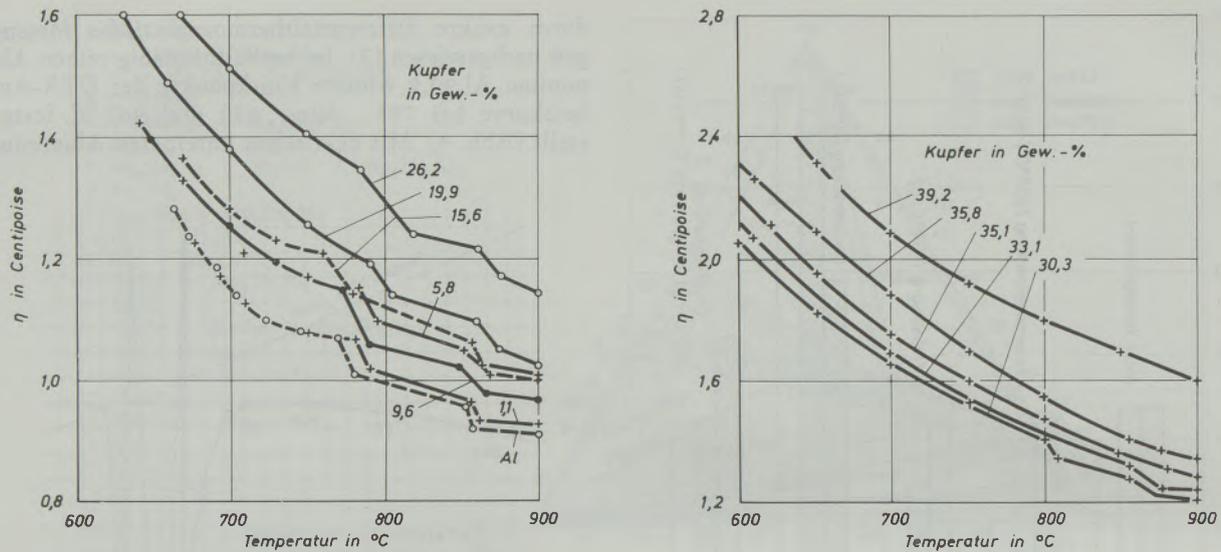


Abb. 6

Viskosität-Temperatur-Kurven von Aluminium-Kupfer-Legierungen (4)

Unabhängig davon wurden von F. Lihl, E. Nachtigall und A. Schwaiger (4) Viskositätsmessungen nach dem Schwingtiegelverfahren an Reinstaluminium und dessen Legierungen mit mehreren Fremdmetallen durchgeführt. Dabei zeigte die Viskosität-Temperaturkurve für das Reinstaluminium Al 99,9 Unstetigkeiten bei 775 und 855 °C, ein weiterer Knickpunkt konnte aus apparativem Grund über 900 °C nur vermutet werden. Es muß noch geklärt werden, ob die Abweichungen von den vorher genannten DTA-Ergebnissen allein auf die unterschiedliche Verfahrenstechnik zurückzuführen sind.

Naturgemäß zeichnen sich die im Zustandsschaubild der festen Legierungen auftretenden bevorzugten Punkte infolge einer Vororientierung schon in den Viskositätswerten der Schmelze ab und zwar in zu-

nehmendem Maße mit der Näherung an die Erstarrungsgrenze (Abb. 5). Daneben bleiben aber im Temperatur-Viskosität-Verlauf der Legierungen die Unstetigkeiten der Aluminiumschmelze, die aber mit zunehmendem Fremdmetallzusatz abgeschwächt werden und erst bei verhältnismäßig hohen Legierungsgehalten ganz verschwinden (z. B. bei etwa 30 % Cu gemäß Abb. 6). Außerdem erfahren die Bereiche der Unstetigkeit mit zunehmendem Fremdmetallgehalt eine Verschiebung nach höheren Temperaturen.

Auch diese Erscheinungen in der Metallschmelze sollen durch Untersuchungen nach röntgenographischen und weiteren metallkundlichen und physikalischen Verfahren studiert werden, und es sind daraus wichtige Erkenntnisse für die Technik des Formgusses zu erwarten.

### Zusammenfassung

Bestimmte Erscheinungen beim Aushärten der Legierung AlZnMg unter verschiedenen Glühbedingungen lassen darauf schließen, daß dabei unterschiedliche intermetallische Verbindungen wirksam werden können. Überraschend hohe Festigkeitswerte bei ausgehärteten Mehrstofflegierungen weisen auf den Einfluß noch nicht bekannter, höher zusammengesetzter Phasen hin. Die Erforschung dieser Vorgänge könnte zur Entwicklung neuer wertvoller Legierungen beitragen.

Bekanntlich wird die Verformbarkeit einer Legierung mit zunehmender Lösung der Legierungszusätze im Grundmetall schlechter, und es werden deshalb zahlreiche und unterschiedliche heterogenisierende Wärmebehandlungen für Strangpreßvormaterial empfohlen. Überlegungen hinsichtlich der Form solcher

Ausscheidungen zur Erzielung einer guten Verformbarkeit und gleichzeitig auch besten Aushärtungsfähigkeit unter wirtschaftlichen Preßbedingungen werden genannt und bedürfen noch genauer Untersuchungen der Druck- und Temperatureinflüsse auf das Gefüge während des induktiven Vorwärmens des Barrens und beim Strangpressen selbst.

Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Viskositätsänderungen und der Temperatur-Zeit-Kurven der Differential-Thermoanalyse bei Temperaturanstieg und -abfall von Aluminiumschmelzen werden auch mit unterschiedlicher Kristallgröße beim Erstarren in Zusammenhang gebracht. Die Erforschung dieser Vorgänge könnte eine Verbesserung der Gießtechnik ermöglichen.

### Summary

Certain appearances of hardening AlZnMg at different heat treatment conditions indicate the presence of different intermetallic compounds. Extreme high

stresses obtained by precipitation hardening of Aluminium alloys indicate the influence of several heterogeneous phases, some unknown as yet. Subsequent

researches will develop Aluminium alloys with better properties.

The formability of Aluminium alloys normally decreases with the rate of alloying elements going in solution. For the same reason different heterogeneous heat treatments are recommended for extrusion billets. A specific form of precipitation is hereby propagated in order to obtain the optimum of formability as well as the best rate of precipitation hardening considering the practical fabrication. Further

research is needed to study the influence of pressure and temperature with regard to the metal structure during the induction heating and the extrusion process.

Deviations in viscosity and the time-temperature curves established by differential-thermo analyses of Aluminium melts are related to the differences in grain sizes. It is expected that a further study of these phenomena could contribute for improved casting methods.

### Résumé

Certains phénomènes observés lors du durcissement structural de l'alliage AlZnMg dans différentes conditions de recuit permettent de conclure que différents composés intermétalliques peuvent exercer leur action au cours de ce processus. Des valeurs de résistance étonnamment élevées constatées dans les alliages à plusieurs éléments soumis au durcissement structural indiquent l'influence de phases à nombreux constituants qui ne sont pas encore connues. L'étude de ces processus pourrait conduire au développement de nouveaux alliages intéressants.

On sait que l'aptitude à la déformation d'un alliage devient de plus en plus mauvaise à mesure que la dissolution des éléments d'alliage dans le métal de base augmente; pour cette raison, on recommande des traitements thermiques divers et nombreux pour rendre hétérogène le métal destiné à la presse à filer. Des

solutions concernant la forme de ces précipitations pour obtenir une bonne aptitude à la déformation et en même temps la meilleure aptitude au durcissement structural dans les conditions de pressage industriel, sont indiquées, mais il est nécessaire d'effectuer encore des études précises de l'influence de la pression et de la température sur la structure au cours du préchauffage par induction de la barre et au cours du filage à la presse proprement dit.

Des irrégularités dans les variations de viscosité et dans les courbes de température-temps de l'analyse thermique différentielle lors de l'élévation et de l'abaissement de température des bains d'aluminium, ont été mises en relation avec les différences de grossueur des grains au cours de la solidification. L'étude de ces processus peut rendre possible une amélioration de la technique de fonderie.

### Literaturverzeichnis

1. Gruhl, W. u. G. Scharf, Einfluß einer Wärmebehandlung auf die Verpreßbarkeit von Gußbarren aus AlMgSi<sub>0,5</sub>, Z. Metallkde., Bd. 57 (1966), H. 8, S. 597 — 602 (mit Literaturangaben).
2. US-Pat. Nr. 3 222 227 (1965), F. P. Nr. 1 429 189 (1966), DAS Nr. 1 237 332 (1967).
3. Mitsche, R. u. H. J. Dichtl, Beitrag zur Frage des Überhitzungseffektes bei Aluminium, Metallwissenschaft u. Technik, 23. Jg., 1969, H. 3, S. 217 — 220 (mit Literaturangaben).
4. Lihl, F., E. Nachtigall u. A. Schwaiger, Viskositätsmessungen an Aluminium und Aluminiumlegierungen, 5. Internationale Leichtmetalltagung Leoben 1968, Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, VMW-Mitteilungen, 12. Jg., Januar 1969, S. 3 — 10 (mit Literaturangaben).

DK 539.388.1 : 620.194.2 : 539.56 : 669.017

# Die Messung der Gleitverteilung — ein neuer Weg zur Beurteilung von Ermüdungsverhalten, Spannungskorrosionsempfindlichkeit und Tieftemperatursprödigkeit ?

Von H.-P. Klein, Bochum

Institut für Metallphysik, Universität Göttingen, jetzt: Institut für Werkstoffe, Ruhr-Universität Bochum

*(Der Einfluß der Stapelfehlerenergie und ausgeschiedener Teilchen auf die Gleitverteilung von Metallen wird beschrieben und mit der Versetzungstheorie erklärt; ein Zusammenhang zwischen der Gleitverteilung und dem Ermüdungsverhalten, der Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit und der Tieftemperatursprödigkeit ist naheliegend und wird durch einige Versuchsergebnisse bestätigt.)*

*(The slip distribution due to the stacking fault energy and precipitations is described and explained by dislocation theory; a relation between slip distribution and fatigue properties, stress corrosion cracking and low temperature embrittlement is expected; experimental results confirm this.)*

*(On examine l'influence de l'énergie des défauts d'empilage et des particules précipitées sur la distribution de glissement des métaux et on l'explique par la théorie des dislocations; on prévoit une relation entre la distribution de glissement et les caractéristiques de fatigue, la sensibilité à la corrosion sous tension et la fragilité à basse température, ce qui est confirmé par des résultats d'essais.)*

Bei der plastischen Verformung von verschiedenen Legierungen im Zugversuch kann trotz gleicher makroskopischer Abgleitung sehr unterschiedliche Gleitung im mikroskopischen Bereich vorliegen. Dies ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Über die Ursachen, die zu den unterschiedlichen Gleitverteilungen führen und die möglichen Zusammenhänge der Gleitverteilung mit einigen technischen Eigenschaften von Metallen soll im folgenden berichtet werden.

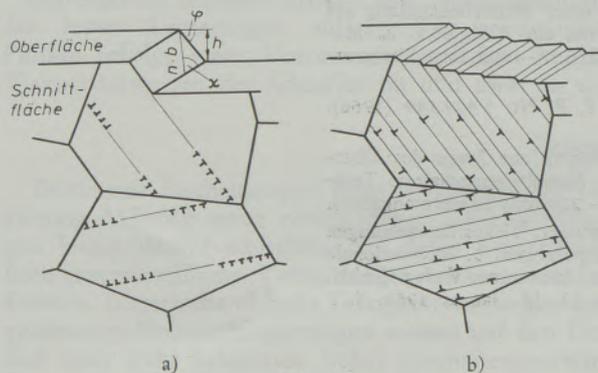


Abb. 1

Schematische Darstellung der unterschiedlichen Gleitverteilungen

- a) Grobe Gleitung; große Gleitstufen der Höhe  $n \cdot b$  an der Oberfläche, lange Versetzungsaufstauungen in den Körnern an der Korngrenze  
 b) Feine Gleitung; kleine Gleitstufen der Höhe  $1 \cdot b$ , gleichmäßige Versetzungsverteilung in den Körnern

## Gleitverteilung

Die Gleitverteilung wird im wesentlichen durch die bei Beginn der plastischen Verformung vorhandenen Versetzungsquellen und die Möglichkeit der Versetzungen, ihre Gleitebene zu verlassen, bestimmt. Bei einem vorgegebenen günstigsten Gleitsystem be-

stimmen Anzahl und Verteilung der im Kristall vorhandenen Versetzungsquellen die Verteilung der betätigten Gleitebene. Bleibt die Abgleitung auf diese Ebenen beschränkt, bedeutet dies, daß die Versetzungen sich als ebene Gruppen durch den Kristall bewegen. Die Anzahl  $n$  der Versetzungen, die beim Austritt an der Oberfläche eine Gleitstufe der Höhe

$$h = n b \sin \varphi \alpha$$

erzeugen, ist groß.  $b$  ist dabei der Betrag des Burgersvektors der Versetzungen,  $\varphi$  der Winkel zwischen der Gleitebene und der Kristalloberfläche und  $\alpha$  der Winkel zwischen der Gleitrichtung und der Schnittgeraden der Gleitebene mit der Kristalloberfläche. Vor Hindernissen im Kristallinnern bilden sich entsprechend dieser von  $n$  Versetzungen erzeugten Gleitstufe Versetzungsaufstauungen mit  $n$  Versetzungen (Abb. 1a). Können dagegen die Versetzungen durch Quergleiten in andere Gleitebenen überwechseln, so bilden sich keine ebenen Versetzungsgruppen aus. Die Versetzungen bewegen sich als Einzelversetzungen; bei ihrem Austritt an der Kristalloberfläche entstehen viele Gleitstufen mit geringer Stufenhöhe.

Die Quergleitung kann durch zwei verschiedene Mechanismen behindert werden, die in Abb. 2 schematisch dargestellt sind. Bei Metallen mit kleiner Stapelfehlerenergie sind die Versetzungen in zwei Teilversetzungen mit einem großen Abstand aufgespalten. Da diese Aufspaltung rückgängig gemacht werden muß, bevor die Versetzung quergleiten kann, ist die zum Quergleiten nötige Energie relativ groß (1). Dementsprechend tritt bei Zulegieren von Zn zu Cu mit abnehmender Stapelfehlerenergie eine Vergrößerung der Gleitverteilung auf (2), (3).

Andererseits zeigen auch ausscheidungsgehärtete Legierungen ebene Versetzungsgruppen und grobe

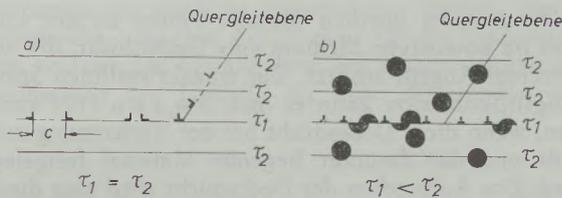


Abb. 2

Mechanismen, die Quergleitung verhindern

- Kleine Stapelfehlerenergie in homogenen Mischkristallen; zum Quergleiten muß die Aufspaltung der Versetzungen in zwei Teilversetzungen mit dem Abstand  $c$  rückgängig gemacht werden
- Kristall mit schneidbaren Zonen: die abgescheren Teilchen erniedrigen die zur Versetzungsbewegung nötige Schubspannung in der betätigten Gleitebene

Gleitung (4), (5), (6), (7). Diese Erscheinung hat eine andere Ursache: Sie wird durch das Abscheren der Teilchen beim Durchschneiden der Versetzungen und der damit verbundenen Abnahme der Hinderniswirkung der Teilchen in der betätigten Gleitebene bewirkt (Abb. 2b). Dabei wird die zur Versetzungsbewegung nötige Schubspannung in der Gleitebene niedriger als in allen anderen, in denen ein größerer mittlerer Teilchendurchmesser wirksam ist. Die Versetzungen bleiben deshalb an diese Gleitebene gebunden. Erst wenn die Entfestigung aufgrund des Abscherens der Teilchen durch die Verfestigung, z. B. Versetzungsaufstauungen im Kristallinnern an Hindernissen, ausgeglichen wird, ist die Gleitung in dieser Ebene beendet und kann durch Quergleiten auf einer parallelen Ebene beginnen. Ähnliche Phänomene zeigen neutronenbestrahlte Metalle. Die schneidbaren Hindernisse sind verdünnte Zonen (8).

Von einer bestimmten Größe an können die Teilchen im allgemeinen nicht mehr von den Versetzungen geschnitten werden. Statt dessen werden sie nach dem Orowan-Mechanismus (9) umgangen. Die von den durchgelaufenen Versetzungen zurückgelassenen Versetzungsringe bilden für die nachfolgenden Versetzungen zusätzliche Hindernisse. Es tritt sehr schnell eine Verfestigung der Gleitebene ein, und bei weiterer Verformung muß eine nächste Gleitebene betätigt werden. Man erhält daher feine Gleitung. Den Übergang von feiner Gleitung beim homogenen Mischkristall über grobe Gleitung bei einem Kristall mit schneidbaren Ausscheidungen zu feiner Gleitung bei einem Kristall mit nicht schneidbaren Hindernissen zeigt Abb. 3.

Zur Messung der Gleitverteilung wird von der Kristalloberfläche, die vor dem Verformen elektrolitisch poliert worden ist, mit einem dünnen Formvar-Film ein Oberflächenabdruck hergestellt, der im Elektronenmikroskop untersucht wird (10). Durch schräges Beschatten des Abdrucks mit Platin wird der Kontrast erhöht. Aus der Breite und dem Abstand der Schatten kann bei Kenntnis des Beschattungswinkels und der kristallographischen Orientierung der Oberfläche und des Gleitsystems die Abgleitung  $n \cdot b$  pro Gleitebene und der Abstand der Gleitstufen bestimmt werden.

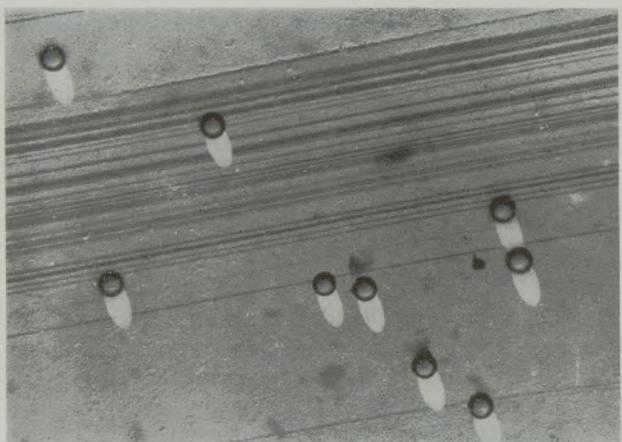
## Beziehung der Gleitverteilung zu makroskopischen Eigenschaften

Aus den unterschiedlichen Gleitverteilungen folgen zwei Sekundäreffekte:

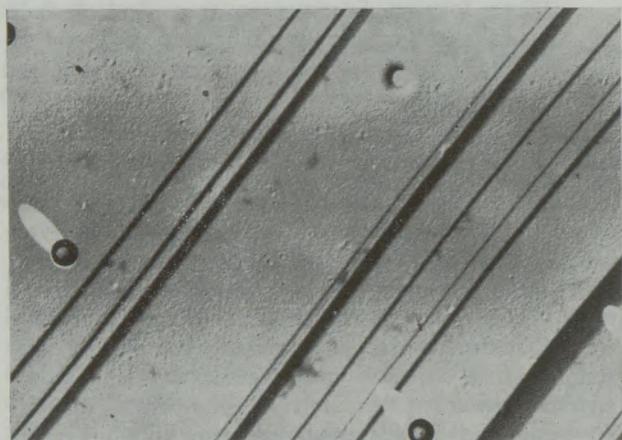
- Hohe Gleitstufen erzeugen, wie Marsh (11) mit spannungsoptischen Untersuchungen gezeigt hat, bei gleicher äußerer Schubspannung eine viel größere Kerbspannung im Stufengrund als niedrigere Stufen.
- Zum anderen werden durch die Versetzungsaufstauungen, die den Stufen an der Oberfläche entsprechen, innere Spannungen erzeugt. Die Spannung auf die Versetzung an der Spitze eines Aufstaus aus  $n$  Versetzungen ist  $\sigma^* = n \sigma$  ( $\sigma =$  von außen angelegte Schubspannung). Diese lokalen Spannungsspitzen sind deshalb im Falle grober Gleitung sehr groß, während sie bei feiner Gleitung niedriger und gleichmäßiger verteilt sind.

Diese beiden Effekte lassen sich nun mit einigen technischen Eigenschaften in Zusammenhang bringen:

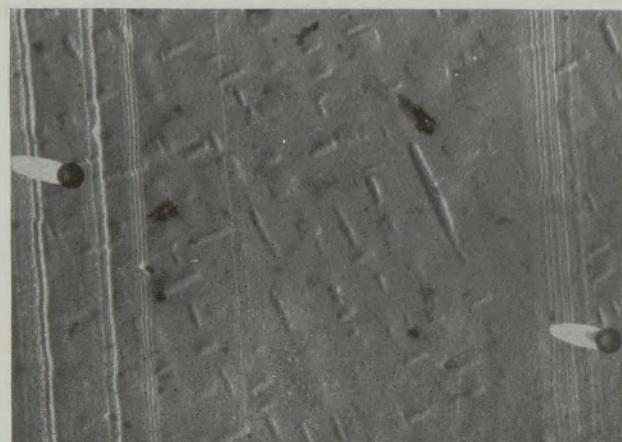
Das Modell von Neumann (12) setzt für Bildung und Ausbreitung von Rissen bei Wechselverformung grobe Gleitung voraus. Es hat sich gezeigt, daß bei Legierungen, die im einsinnigen Zugversuch feine Gleitung aufweisen, bei der Wechselverformung erst große Stufen erzeugt werden, bevor ein Riß entsteht (13). Es ist daher naheliegend, daß ein Zusammenhang zwischen der Gleitverteilung nach einsinnigem Zug und der Lebensdauer beim Ermüdungsverhalten besteht. Je stärker die Tendenz zu grober Gleitung ist, umso mehr ist die Voraussetzung für die Bildung und Ausbreitung von Ermüdungsrissen gegeben. Aus der Gleitverteilung sollten deshalb Aussagen über die Lebensdauer zu machen sein. Dies bestätigten Versuche an Einkristallen einer Ni 20 at % Cr 7,5 at % Al- und einer Ni 11,4 at % Al-Legierung (14). Bei einer Spannungsamplitude  $\sigma = 1,36 \sigma_{0,1}$  ( $\sigma_{0,1}$  ist die Spannung, bei der die plastische Dehnung 0,1 % beträgt) bildet sich bei dem gealterten Ni-Cr-Al-Kristall (grobe Gleitung von Abb. 3b) nach  $10^5$  Lastwechseln ein Riß, während sich bei den beiden Kristallen, die ausschließlich feine Gleitung zeigen (Abb. 3a und 3c), auch nach  $3,6 \cdot 10^6$  Zyklen noch kein Riß gebildet hat. Proben dieser Kristalle zeigen nach  $10^5$  Lastwechseln Risse, wenn die Spannungsamplitude  $\sigma = 2,2 \sigma_{0,1}$  ist. Ebenso ermüdet neutronenbestrahltes Kupfer leichter als unbestrahltes (15). Nickel ermüdet im Vakuum bei hohen Temperaturen weniger als bei tiefen Temperaturen, da mit steigender Temperatur die Gleitung homogener wird (16). Bei Vielkristallen gelten diese Überlegungen nur, wenn transkristalline Ermüdungsrisse auftreten. Reißt ein Vielkristall bei Wechselverformung an den Korngrenzen auf, so werden andere Mechanismen wirksam. Die hohe Ermüdungsfestigkeit, die bei feiner Gleitung auftreten sollte, kann dann durch Effekte, die in der Korngrenze ablaufen, erniedrigt werden.



a) 10.000 x



b) 10.000 x



c) 10.000 x

Abb. 3

Änderung der Gleitverteilung bei der Alterung. Oberflächenabdrücke von gleich orientierten Kristallflächen. Abgleitung  $a = 0,01$

- a) Ni 20 at % Cr 7,5 at % Al; 30 min 1250 °C/H<sub>2</sub>O, homogener Mischkristall mit feiner Gleitung
- b) Ni 20 at % Cr 7,5 at % Al; 1 h 750 °C/H<sub>2</sub>O. Der Kristall enthält kugelförmige Ausscheidungen (Teilchendurchmesser 90 Å), die von den Versetzungen abgeschert werden, die Gleitung ist grob
- c) Ni 11,4 at % Al; 850 h 710 °C/H<sub>2</sub>O. Der Kristall enthält plattenförmige Ausscheidungen (Schatten im Abdruck). Die Teilchen werden von den Versetzungen nicht geschnitten, die Gleitverteilung ist fein

Die meisten unedlen Metalle bilden an der Luft oder im korrosiven Medium eine Deckschicht, die vor weiterem Angriff schützt. Zur transkristallinen Spannungsrißkorrosion kann es nach Swann (17) kommen, wenn diese Deckschicht bei der Verformung aufreißt und das darunter liegende Material freigelegt wird. Das Aufbrechen der Deckschicht wird aber durch Bildung von großen Gleitstufen begünstigt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit diesem Modell gut überein. So sind austenitische Stähle mit weniger als 20 % Ni und  $\alpha$ -Messing mit hohem Zinkgehalt, die beide eine niedrige Stapelfehlerenergie besitzen, sehr anfällig (17), (18). Ein rostfreier Stahl, der beim Abschrecken auf Raumtemperatur austenitisch bleibt, beim Abschrecken in flüssiger Luft jedoch martensitisch wird, ist im austenitischen Zustand sehr spannungskorrosionsanfällig, während die martensitische Probe unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen wird (17). In der austenitischen Struktur beobachtet man ebene Versetzungsgruppen und auf der Oberfläche hohe Gleitstufen; im Martensit dagegen treten solche Gruppen nicht auf, und die Gleitstufen sind so niedrig, daß sie nicht mehr sichtbar sind. Auch bei Legierungen mit schneidbaren Teilchen wurde eine große Anfälligkeit beobachtet (19). Das Auftreten der hohen Gleitstufen ist demnach eine notwendige Bedingung für Spannungsrißkorrosion, es ist jedoch nicht hinreichend, da zusätzlich das Metall vom umgebenden Medium angegriffen werden muß. Erst wenn beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind, wird eine große Anfälligkeit bestehen. Außerdem gilt wiederum, daß sich Korngrenzeneffekte den Erscheinungen in den Einkristallen überlagern können. Dies scheint z. B. in Al-Legierungen der Fall zu sein (7).

Die gleichzeitig mit hohen Gleitstufen auftretenden großen Spannungsspitzen an der Korngrenze (Abb. 1) können zum Sprödbruch führen (20), wenn die Spannungen bei tiefen Temperaturen nicht durch thermisch aktivierte Vorgänge wie Quergleiten und Klettern von Versetzungen abgebaut werden und in der Korngrenze infolge der Segregation von Fremdatomen (Phosphor im Eisen) oder von Ausscheidungen keine Gleitprozesse (21) ablaufen, die ebenfalls die Spannungsspitzen reduzieren. Die Spannung auf die Korngrenze kann dann so groß werden, daß diese aufreißt. Entsprechend kann auch die Versprödung von Phasengemischen erklärt werden, falls die Phasengrenzen für die Versetzungen unüberwindbare Hindernisse sind und die Spannungen nicht durch Relaxieren der Phasengrenzen abgebaut werden.

Aus diesen Überlegungen und Ergebnissen folgt der Vorschlag, die Gleitverteilung als eine Meßmethode zu benutzen, um die Empfindlichkeit von Werkstoffen hinsichtlich der genannten Eigenschaften zu überprüfen. Dazu sollten zunächst grundsätzliche Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen der Gleitverteilung und diesen Eigenschaften und dann hinsichtlich der speziellen technischen Probleme wie Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit, Tieftemperatur-sprödigkeit und Ermüdungsverhalten unter Berücksichtigung weiterer Parameter gemacht werden. Wenn sich die Zusammenhänge bestätigen, kann die verhältnismäßig einfache Messung der Gleitverteilung

wiederum als kritische Prüfmethode dienen, um zu entscheiden, ob eine Anfälligkeit für die Erscheinungen besteht. Sie könnte dann bei systematischen Experimenten den Umfang der unter Umständen sehr

langwierigen direkten Versuche, die außerdem immer nur für eine spezielle Eigenschaft spezifisch sind, reduzieren.

### Zusammenfassung

Die Abhängigkeit der Gleitverteilung von der Stapelfehlerenergie und von der Wechselwirkung zwischen ausgeschiedenen Teilchen und Versetzungen wurde untersucht. Niedere Stapelfehlerenergie und schneidbare Teilchen behindern die Quergleitung und bewirken grobe Gleitung. Feine Gleitung tritt dagegen bei Legierungen mit großer Stapelfehlerenergie

oder nicht schneidbaren Teilchen auf. Die Modelle für die Mechanismen der Ribbildung und Ribausbreitung bei Wechselverformung, Spannungsrißkorrosion und Tieftemperatursprödigkeit lassen auf eine starke Anfälligkeit für diese Erscheinungen bei grober Gleitung schließen. Die bisher bekannten Versuchsergebnisse bestätigen diesen Zusammenhang.

### Summary

It has been investigated in what ways a slip distribution depends on the stacking fault energy and the interaction between dislocations and precipitations. Cross slip is prevented when the stacking fault energy is low and precipitations are sheared by dislocations. Specimens with these properties show coarse slip. Fine slip is observed in alloys with high stacking fault energy and non-deformable precipitations. It

can be concluded by the proposed mechanisms of the formation and propagation of cracks during cycling deformation, stress corrosion and low temperature embrittlement that a large susceptibility of these properties towards coarse slip is to be expected. The so far known experimental results are in agreement with the above conclusions.

### Résumé

On a étudié la relation entre la distribution de glissement et l'énergie des défauts d'empilage ainsi que l'interaction entre les particules précipitées et les dislocations. De faibles énergies de défauts d'empilage et des particules divisées empêchent le glissement en travers et provoquent un glissement grossier. Un glissement fin se produit par contre dans les alliages ayant une forte énergie de défauts d'empilage

ou des particules non divisibles. Les modèles du mécanisme de formation et de propagation des fissures au cours de déformations cycliques, de la corrosion sous tension et de fragilité à froid conduisent à la conclusion que ces phénomènes sont fortement favorisés par le glissement grossier. Les résultats d'essais connus jusqu'à présent confirment cette relation.

### Literaturverzeichnis

- Berner, R. u. H. Kronmüller, *Moderne Probleme der Metallphysik*, Band 1, Springer 1965, S. 35.
- Mader, S., *Z. Physik* **149** (1957), S. 73.
- Wilsdorf, H. u. J. T. Fourier; *Acta Met* **4** (1956), S. 271.
- Gleiter, H. u. E. Hornbogen, *Phys. stat. sol.* **12** (1965), S. 251.
- Guard, R. W., in: *Strengthening Mechanisms in Solids*, ASM (1960), S. 253.
- Ryum, N., *Acta Met* **17** (1969), S. 821.
- Speidel, M., *Phys. stat. sol.* **22** (2), (1967), K 71.
- Diehl, J., in: *Moderne Probleme der Metallphysik*, Band 1, Springer (1965), S. 227.
- Orowan, E., *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Inst. of Metals (1948), S. 451.
- Reimer, L., *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, Springer (1967).
- Marsh, D. M., *Fracture of Solids* (Hrsgb. Drucker), Interscience, New York (1963), S. 119.
- Neumann, P., *Z. Metallkunde* **58** (1967), S. 780.
- Neumann, P., *Z. Metallkunde* **59** (1968), S. 927.
- Klein, H. P., *Dissertation*, Universität Göttingen (1969).
- Adamson, R. B., *Trans. AIME* **239** (1967), S. 714.
- Stegman, R. L. u. M. R. Achter, *Trans. AIME* **239** (1967), S. 742.
- Swann, P. R. u. U. O. Embury, in: *High Strength Materials*, (Hrsgb. Zackay), Wiley and Sons, New York (1965), S. 327.
- Swann, P. R., *Corrosion* **19** (1963), S. 102.
- Blackburn, M. J. u. J. C. Williams, *Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio State University, Columbus, Ohio, 11–15 September 1967.
- Lütjering, G. u. E. Hornbogen, *Z. Metallkunde* **59** (1968), S. 29.
- Gleiter, H., E. Hornbogen u. G. Bäro, *Acta Met* **16** (1968), S. 1053.

DK 548.53 : 548 : 735

## Zur Entstehung der Rekristallisationstexturen

Von K. Lücke, Aachen

In Rekristallisationsversuchen an verformten Einkristallen läßt sich zeigen, daß die entstehende Vorzugsorientierung durch Wachstumsauslese entsteht, indem die wachstumsmäßig günstig orientierten Körner schneller wachsen und daher nach Beendigung des Versuches ein größeres Volumen einnehmen. Auch bei der Rekristallisation vielkristalliner Materialien tritt eine solche Wachstumsauslese auf. Jedoch besteht gegenüber Einkristallen der Unterschied, daß hier eine Verformungstextur vorliegt, die nicht aus einer, sondern aus mehreren Orientierungskomponenten besteht. Die hier bei der Rekristallisation entstehenden Körner sind daher wachstumsmäßig dann besonders günstig orientiert, wenn sie nicht nur in eine sondern möglichst viele der Komponenten der Verformungstextur möglichst schnell hineinwachsen können. Die

Rekristallisationstextur weicht daher ab von der Textur, die man erhalten würde, wenn nur eine der Komponenten der Verformungstextur vorhanden wäre und wird als Kompromißtextur bezeichnet.

Diese allgemeinen Zusammenhänge ließen sich besonders klar bei der Rekristallisation der hexagonalen Metalle Titan und Zirkon nachweisen (1), wo die Verformungstextur nur aus zwei zueinander symmetrischen Komponenten besteht. Unter Zugrundelegung der in Einkristallen an den ebenfalls hexagonalen Metallen Zink und Kadmium gewonnenen Vorzugslagen konnte gezeigt werden, daß die vielkristalline Rekristallisationstextur gerade zwischen den Orientierungen liegt, wie sie für jede der Verformungskomponenten einzeln zu erwarten gewesen wäre.

## On the formation of recrystallization textures

In recrystallization experiments of transformed single-crystals it can be shown, that the resulting preferential orientation is derived from growth selection, the reason being, that the grains orientated more favourably as to their crystallization, grow more rapidly and, therefore, at the end of the experiment occupy a larger volume.

There also occurs at the recrystallization of multi-crystal materials such a growth selection. However, a difference exists compared with single-crystals, as there is a deformation texture that does not consist of one but several orientation components.

The grains originating from the recrystallization are, therefore, with regard to their growth especially usefully orientated if they can grow not only in single but in as many components of the deformation texture as quickly as possible.

The recrystallization texture, therefore, deviates from the texture that would be obtained, if only one of the components of the deformation texture were present, that is called "compromised texture".

The general connections could be proved more clearly by recrystallizing the hexagonal metals titan and zirkon, where the deformation texture only consists of two balancing symmetrical components.

Based on the preferential positions obtained in single crystals and also from the hexagonal metals zinc and cadmium it could be shown that the recrystallization texture of multi-crystals lies directly between the orientations as they would have been expected for each of the deformation components achieved separately.

## A propos des textures de recrystallisation

Des essais de recrystallisation effectués sur des monocristaux déformés, montrent que l'orientation préférentielle résulte d'une sélection de croissance, les grains ayant une orientation favorable pour leur croissance grossissant plus rapidement et prenant ainsi à la fin de l'essai un plus grand volume. Une telle sélection de croissance se produit également au cours de la recrystallisation de matériaux polycristallins. Mais, par rapport aux monocristaux, ils pré-

sentent la différence d'une texture de déformation, qui est constituée non pas d'un seul mais de plusieurs composantes d'orientation. Les grains qui se forment alors par recrystallisation sont orientés d'une façon particulièrement favorable pour la croissance lorsqu'ils peuvent grandir aussi rapidement que possible dans le sens non pas d'une seule mais du plus grand nombre possible de constituantes de la texture de déformation. La texture de recrystallisation s'écarte

par conséquent de la texture que l'on obtiendrait s'il n'existait qu'une seule des composantes de la texture de déformation, et elle est désignée comme texture de compromis.

Ces caractéristiques générales ont pu être mises en évidence d'une manière particulièrement claire lors de la recristallisation de métaux hexagonaux tels que le titane et le zircon, dont la texture de déformation n'est constituée que de deux composantes

symétriques l'une par rapport à l'autre. En se basant sur les positions préférentielles observées dans des monocristaux de métaux également hexagonaux tels que le zinc et le cadmium, on a pu montrer que la texture de recristallisation des polycristaux est située exactement entre les orientations auxquelles on aurait pu s'attendre pour chacune des composantes de déformation.

#### Literaturverzeichnis

1. Lücke, K. and R. Rixen, Metallurgical Transactions 1 (1970), S. 259 — 266.

DK 548.313

DEC A 511

## Stapelfehler in Mischkristallen — Deutung durch Ausscheidungsvorgänge

Von E. M. Hörl, Seibersdorf

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie

Institut Metallurgie, Reaktorzentrum Seibersdorf, Österreich

*(In Aluminium-Silber-Mischkristallen wurden extrinsische Stapelfehler beobachtet und durch eine Ausscheidung silberreicher (111)-Lagen erklärt.)*

*(Extrinsic stacking faults were observed in Al/Ag mixed crystals; they were explained by the precipitation of silver-rich (111)-layers.)*

*(Dans des cristaux mixtes d'aluminium et d'argent on a observé des défauts d'empilage extrinsèques et on les a interprétés par la précipitation des plans (111) riches en argent.)*

Im allgemeinen zeigen Mischkristalle gegenüber Kristallen, die aus den reinen Komponenten bestehen, eine bedeutend niedrigere Stapelfehlerenergie. Sie ist oft der Anlaß für das tatsächliche Auftreten von Stapelfehlern bei Deformations- und Ausscheidungsvorgängen. Während z. B. reines Aluminium eine sehr

hohe Stapelfehlerenergie besitzt, die die Bildung von Stapelfehlern praktisch verhindert, haben wir in Aluminium-Silber-Mischkristallen (Aluminiumreiche  $\alpha$ -Phase) zahlreiche Stapelfehler beobachten können (siehe Abb. 1 und 2), die auf eine relativ niedere Stapelfehlerenergie der Mischkristalle hinweisen.

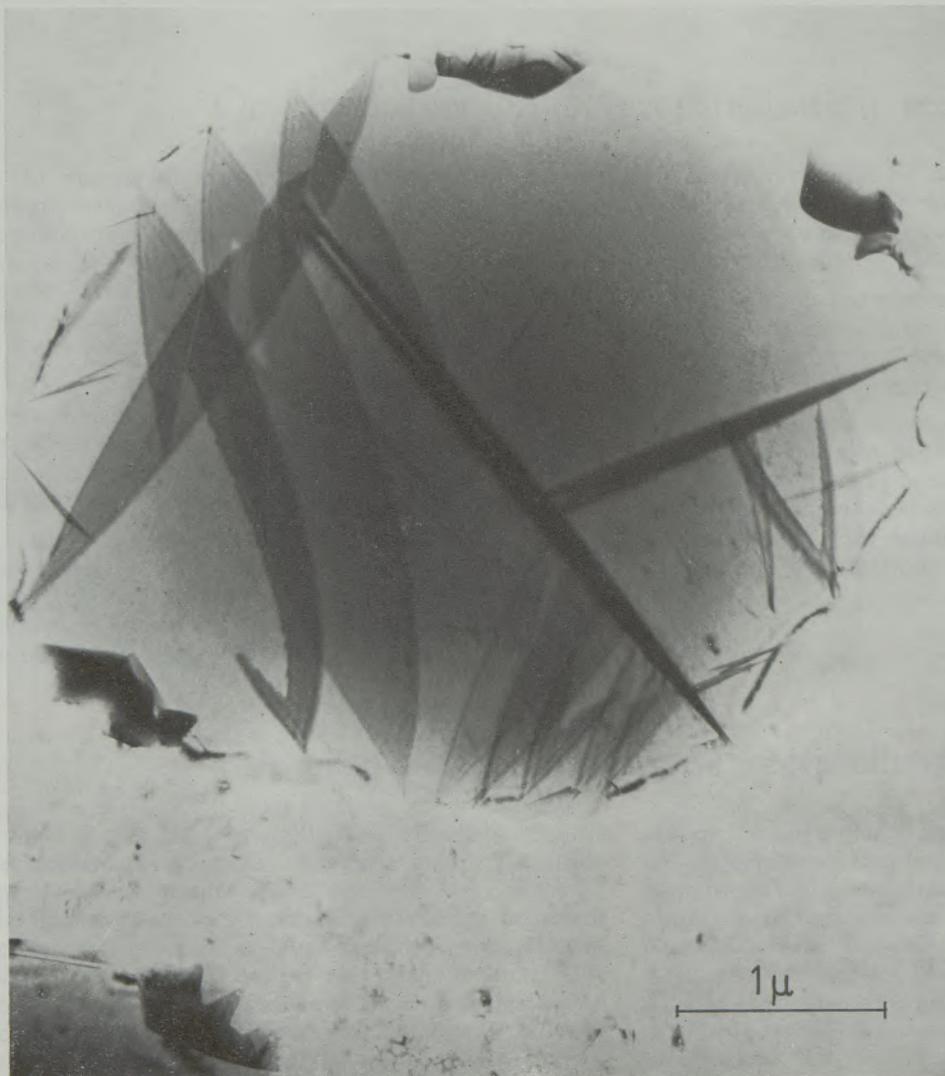


Abb. 1

Stapelfehler in einem Aluminium-Silber-Mischkristall. Da der Kristall die Form einer lichtoptischen Sammellinse hat, haben die Fehler die Form mehr- oder minder vollständiger Zweiecke. T-Verschneidungen von Stapelfehlern sind im linken oberen und im rechten unteren Teil des Bildes zu sehen



Abb. 2

Stapelfehler in einem Aluminium-Silber-Mischkristall. Der Kristall hat die Form einer Insel. Im oberen Teil des Bildes sind komplex aufgebaute Stapelfehler sichtbar.

Die Bildung dieser Stapelfehler in Aluminium-Silber-Mischkristallen war Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. Da die Fehler während der Erstarrung der Schmelze entstanden, schiedene Deformationsvorgänge für ihre Bildung aus und es kam nur eine Deutung durch Ausscheidungsvorgänge in Frage. Für die Ausscheidung selbst waren zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: Eine Ausscheidung von Zwischengitteratomen, die zu extrinsischen Stapelfehlern führt oder eine Ausscheidung von Leerstellen, die intrinsische Stapelfehler liefert. Durch Beobachten des Hellfeld-, Dunkelfeld- und Beugungsbildes eines Fehlers konnte zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterschieden und die geometrische Lage des Fehlers

bestimmt werden. Es ergaben sich Fehler in der Stapelung der  $\{111\}$ -Netzebenen von extrinsischer Art.

Dieses Ergebnis bedeutet, daß wir es bei einem Fehler der beobachteten Art mit der Bildung einer neuen, aus Silber- und Aluminiumatomen, oder nur aus Silberatomen bestehenden Netzebene zwischen zwei ursprünglich aufeinanderfolgenden  $\{111\}$ -Netzebenen zu tun haben. Es erklärt in sehr befriedigender Weise die an den Stapelfehlern beobachteten Erscheinungen, wie etwa die Bildung von T-Verschneidungen (siehe Abb. 1 und 2) und die Entstehung komplex aufgebaute Fehler (siehe Abb. 2), die einen Übergang zu dreidimensionalen  $\text{Ag}_2\text{Al}$ -Ausscheidungen darstellen.

#### Zusammenfassung

In Aluminium-Silber-Mischkristallen wurden neben  $\text{Ag}_2\text{Al}$ -Ausscheidungen auch Stapelfehler beobachtet. Die Natur dieser Fehler wurde aus dem Kontrastverlauf des elektronenmikroskopischen Bildes als ex-

trinsisch bestimmt. Die an den Stapelfehlern gemachten Beobachtungen konnten durch die Annahme einer Ausscheidung silberreicher  $(111)$ -Atomlagen erklärt werden.

### Summary

Ag<sub>2</sub>Al precipitates as well as stacking faults were observed in Al/Ag mixed crystals. The nature of the faults was determined to be extrinsic by analyzing the contrast of the electron microscopical images. All

the observations made could be explained by the assumption of silver-rich (111) layers formed during precipitation.

### Résumé

On a observé, dans des cristaux mixtes d'aluminium et d'argent, en plus des précipités d'Ag<sub>2</sub>Al, des défauts d'empilage. D'après l'étude du contraste des images obtenues au microscope électronique, on a

trouvé que ces défauts étaient de nature extrinsèque. Tous les phénomènes constatés ont pu être expliqués par l'hypothèse d'une précipitation de plans atomiques (111) riches en argent.

DK 621.385.833.2 : 535.822.8 : 620.187  
DEC D 541

## Das Photo-Emissionselektronenmikroskop (Photo-EEM) und das Raster-Elektronenmikroskop (REM) als Metallmikroskope — ein Vergleich

Von K. Schur und G. Pfefferkorn, Münster/W.

Aus dem Institut für Medizinische Physik der Universität Münster

*(Die Leistungen des Photo-Emissionselektronenmikroskops und des Raster-Elektronenmikroskops werden an Emissions-Aufnahmen bezüglich des Relief-, des Material- und Orientierungskontrastes miteinander verglichen.)*

*(The efficiency of the photo emission electron microscope is compared to that of the scanning electron microscope; topographical contrast, material contrast and crystal orientation contrast in emission pictures are compared.)*

*(On compare l'efficacité du microscope électronique à photoémission et du microscope électronique à balayage au moyen de photographies d'émission à contraste de topographie, de matériaux et d'orientation.)*

Die Aussagemöglichkeiten der Metallmikroskopie sind durch das Photo-EEM (1) und das REM (2), (3) stark erweitert worden. Die Abbildungseigenschaften beider Geräte bei Emissions-Aufnahmen werden im

folgenden tabellarisch einander gegenübergestellt. Dem Vergleich liegen das Photo-EEM Metioskop KE 3 und das REM Stereoscan zugrunde.

Photo-EEM

REM

### A. Physikalische und technische Grundlagen

Zerstörungsfreie, direkte Oberflächen-Abbildung mittels Elektronen, die von der abzubildenden Oberfläche emittiert werden

#### Auslösung der emittierten Elektronen

durch den Photo-Effekt. Die Oberfläche wird gleichmäßig mit ultraviolettem Licht bestrahlt.

Im Bereich hoher Objekt-Temperaturen stetiger Übergang zur thermischen Elektronen-Auslösung ohne wesentliche Veränderung des Auflösungsvermögens und der Kontrast-Verhältnisse. Deshalb ist das Photo-EEM bei allen Kontrastarten ohne Einschränkung zwischen Raumtemperatur und 2000 °C verwendbar.

Die Untersuchungsmöglichkeiten werden durch die einen Teil des Objektraums bildende Präparationskammer wesentlich erweitert (1).

kinetisch durch eine rasterförmig über die Oberfläche geführte Primärelektronen-Sonde (PE-Sonde). Die PE werden durch Elektronenlinsen gebündelt. Kleinster möglicher Sondendurchmesser im Fokus :  $\approx 100 \text{ \AA}$ .

Heiztischmikroskopie nur in beschränktem Maße möglich.

#### Es werden emittiert:

Photo-Elektronen (PhE) bzw. bei hohen Objekt-Temperaturen thermisch ausgelöste Elektronen (ThE).

Sekundär-Elektronen (SE): Energie unterhalb 30 eV, und rückgestreute Elektronen (RE): Energie zwischen 30 eV und der PE-Energie. Für eine quantitative Erfassung des Bildkontrasts kann man die zur Bildhelligkeit beitragenden Elektronen in vier Gruppen einteilen (4), (5), (6):

I. Von der PE-Sonde direkt ausgelöste SE, die die hochauflösende Relief-Abbildung ermöglichen,

II. Großräumig emittierte RE,

III. RE-ausgelöste, großräumig emittierte SE.

## Photo-EEM

## REM

Die emittierten Elektronen werden auf 50 keV beschleunigt und durch Elektronenlinsen geführt.

Alle Objektstellen werden gleichzeitig abgebildet. Das ermöglicht kurze Belichtungszeiten und die Verfolgung schnell veränderlicher Vorgänge — z. B. bei einer Wärmebehandlung der Probe — mittels einer Filmkamera.

Zu diesen von der **Probenoberfläche** emittierten Elektronengruppen kommen hinzu:

IV. RE-ausgelöste, von **Wandungen** der Probenkammer emittierte RE und SE.

## Erzeugung des Bildes:

Ein mehr oder weniger großer Teil der emittierten Elektronen wird von einem Elektronenfänger aufgefangen. Das Bild wird ohne Verwendung von Linsen durch elektronische Hilfsmittel aufgebaut.

Abbildung Punkt für Punkt nacheinander. Der Aufbau eines Bildes erfordert 100 Sekunden und mehr, wenn optimale Auflösung verlangt wird.

## Übersichtsvergrößerung

100fach

20fach

## In diesem Vergleich behandelte Kontrastarten:

Relief-Kontrast zur Darstellung des Oberflächenreliefs, Material- und Orientierungs-Kontrast zur Unterscheidung verschiedener chemischer Zusammensetzung bzw. verschiedener kristallographischer Orientierungen. Die größten Helligkeitsunterschiede im Bild liefert der Relief-Kontrast.

Alle drei Kontrastarten werden durch eine Elektronengruppe erzeugt, die PhE oder bei hohen Objekttemperaturen die ThE.

Zur Bilderzeugung können entweder nur RE oder vorwiegend SE verwendet werden. Die RE-Bilder dienen vorzugsweise zur Material-Differenzierung und zur Abbildung kristallographischer Orientierungen. Für die Relief-Abbildung werden vorzugsweise SE-Bilder verwendet.

**1. RE-Bilder:** Der Elektronenfänger befindet sich auf dem Potential — 30 Volt gegenüber der Probe. Er sammelt deshalb keine SE und nimmt nur die RE auf, deren Impuls auf den Fänger hin gerichtet ist (aus den Gruppen II und IV).

**2. SE-Bilder:** Beim Potential + 250 Volt des Fängers nimmt er die genannten RE auf und sammelt zusätzlich den größten Teil der SE. In diesem Betriebsfall stellen die aufgefangenen RE nur einige % der insgesamt aufgefangenen Elektronen, man spricht daher hier abkürzend von SE-Bildern. Auf die Rolle der Elektronengruppen I bis III für die Kontrastentstehung wird bei der Besprechung der einzelnen Kontrastarten eingegangen. Die IV. Elektronengruppe wird in dieser Kurzfassung nicht weiter behandelt.

## Weglänge der ausgelösten Elektronen im Festkörper und Austrittstiefe

Bei den PhE wird einerseits durch die Eindringtiefe der Photonen, andererseits durch die mittlere Weglänge der PhE innerhalb des Festkörpers eine Tiefe unterhalb der Objektoberfläche definiert, aus der noch PhE austreten: Austrittstiefe. Sie liegt nach Wegmann (7) ungefähr im Bereich von 100 Å.

Die Austrittstiefe der ThE dürfte der Dicke von wenigen Atomlagen entsprechen.

**I. Sonden-ausgelöste SE.** Die mittlere Weglänge (effektive Austrittstiefe) der SE beträgt bei Metallen etwa 10 Å, bei Isolatoren etwa 100 Å. Die maximale Austrittstiefe (Reichweite) beträgt etwa 50 bzw. 500 Å (8). Als Durchmesser des Austrittsbereichs auf der Objektoberfläche wird die Projektion des SONDENDURCHMESSERS auf die Oberfläche, vermehrt um die doppelte mittlere Weglänge der SE, angesetzt.

**II. Großräumig emittierte RE.** Austrittstiefe bei 20 keV PE-Energie: 2000 bis 20.000 Å, materialabhängig (8). Der Durchmesser des Austrittsbereichs auf

## Photo-EEM

## REM

der Objektoberfläche ist von ähnlicher Größenordnung (9), übertrifft also den auf die Objektoberfläche projizierten Querschnitt der Elektronensonde beträchtlich.

**III. Großräumig emittierte SE**, ausgelöst durch die RE. Austrittstiefe wie bei Gruppe I. Der Austrittsbereich auf der Objektoberfläche entspricht näherungsweise dem Austrittsbereich der RE.

Auswirkung der Elektronendiffusion im Objekt auf das Bild:

#### Kanten-Effekt und Informationstiefe

Beim Relief-Kontrast wirkt sich die mittlere Weglänge der ausgelösten Elektronen im Festkörper als Kanten-Effekt aus: Eine hervorstehende Kante erscheint als heller Saum, falls die Kontrast-Erkennbarkeitsgrenze überschritten wird (5), (10).

Beim Material- und Orientierungs-Kontrast wirkt sich die Austrittstiefe als Informationstiefe aus. Die emittierten Elektronen geben Informationen von der Oberfläche der Probe und von einer unter der Oberfläche liegenden Schicht mit der Dicke der Austrittstiefe.

Das Auflösungsvermögen wird durch folgende Faktoren bestimmt:

#### a) Gerätebedingte Faktoren

Größe der elektrischen Feldstärke in der Nähe des Objekts und Abbildungseigenschaften der Objektivlinse.

Sonden-Durchmesser und gerätebedingtes Signal/Rausch-Verhältnis, das unter anderem durch die Stromdichte in der Sonde und die Nachweisempfindlichkeit für die emittierten Elektronen bestimmt wird.

#### b) Vom Objekt (Material, Orientierung, Form) bedingte Faktoren

Unebenheiten der Objektoberfläche, die als Kathode einen Teil der Abbildungsoptik darstellt. Die Unebenheiten bewirken eine Verzerrung des elektrischen Feldes vor der Objektoberfläche.

Objekt-bedingtes Signal/Rausch-Verhältnis.

Energie-Verteilung der PhE bzw. ThE, daneben auch ihre Richtungsverteilung.

Austrittstiefe bzw. mittlere Weglänge innerhalb des Festkörpers bei den PhE. Bei den ThE dürfte die Austrittstiefe vernachlässigbar gering sein.

Austrittstiefe bzw. Austrittsbereich auf der Objektoberfläche für die zur Abbildung verwendeten Elektronen.

Bei hohen Objekttemperaturen (Abbildung mittels ThE) muß wegen Diffusionsvorgängen mit Veränderungen der Oberfläche gerechnet werden.

## B. Eigenschaften der drei Kontrastarten

### 1) Relief-Kontrast

Relief-Bilder sehen in beiden Geräten ähnlich aus, weil in beiden Geräten die Bildhelligkeit vom Neigungswinkel zwischen Objekt- und Projektions-Ebene abhängt und in beiden Geräten der Kanten-Effekt auftritt.

Der Relief-Kontrast wird — ebenso wie die übrigen Kontrastarten — durch die PhE bzw. bei hohen Temperaturen durch die ThE hervorgerufen.

Für die Relief-Abbildung werden vorzugsweise SE-Bilder verwendet. Bei hohen Vergrößerungen in der Nähe des Auflösungsvermögens liefern die sondenausgelösten SE das Bildsignal, die anderen Elektronengruppen tragen zum Rauschuntergrund bei. Bei niedrigen Vergrößerungen liefern alle drei emittierten Elektronengruppen Beiträge zum Bildsignal.

## Photo-EEM

## REM

Daneben kann das Relief auch in RE-Bildern dargestellt werden, wobei eine typische, starke Schattenbildung auftritt.

## Tiefenschärfe

Wie bei allen Elektronenmikroskopen sehr groß gemäß der kleinen Apertur

der abbildenden Elektronenbündel.

Nur begrenzt nutzbar, weil mit zunehmender Unebenheit der Probenoberfläche das elektrische Feld vor dieser Oberfläche und damit der Abbildungsvorgang immer mehr gestört werden. Die nutzbare Tiefenschärfe ist somit kleiner als im REM, aber größer als im Lichtmikroskop (7), falls die Krümmungsradien nicht zu klein sind.

der PE-Sonde.

Voll nutzbar (11). Auch Objektteile mit kleinen Krümmungsradien wie Poren oder Kristallnadeln lassen sich im allgemeinen gut abbilden.

## Erfassung der dritten Dimension der Oberfläche

durch den Relief-Kontrast, quantitativ durch Stereo-Bildpaare. Betrachtung der Oberfläche im wesentlichen nur senkrecht von oben möglich.

Im Metioskop KE 3 ist wahlweise auch kinetische Elektronenauslösung durch Beschub der Objektoberfläche mit Neutralteilchen möglich. Mit diesen Elektronen gewonnene Bilder zeigen eine starke Schattenbildung, die in speziellen Fällen die Reliefdeutung erleichtert und unter Umständen Höhenmessungen erlaubt.

besonders plastisch durch die große nutzbare Tiefenschärfe, durch die freie Wählbarkeit des Betrachtungswinkels zwischen 0 und nahezu 90° und durch die drei Faktoren des rastermikroskopischen Relief-Kontrasts (6): den Einfallswinkel-, den Kanten- und den Abschattungs-Effekt. Der Abschattungs-Effekt sorgt für den Eindruck einer einseitigen Beleuchtung. Quantitative Erfassung durch Stereo-Bildpaare.

Eine starke Schattenbildung ist in RE-Reliefbildern erzielbar.

## Relief-Auflösungsvermögen

Es dürfte in derselben Größenordnung liegen wie bei den hochauflösenden, unter Verwendung nur der sonden-angeregten SE hergestellten Bildern des REM.

Punktauflösungsvermögen bei Verwendung der sonden-angeregten SE:  $\approx 100 \text{ \AA}$  (2) beim heutigen Stand der Entwicklung. An Germaniumstufen-Testpräparaten wurde ein Strich-Auflösungsvermögen in der Bildebene von 300  $\text{\AA}$  und auf stark geneigter Objektebene (flacher Einfall der PE-Sonde) eine kleinste noch nachweisbare Stufenhöhe von 25  $\text{\AA}$  bestimmt (5).

In RE-Reliefbildern ist das Punktauflösungsvermögen schlechter, was unter anderem auf die große mittlere Weglänge der RE im Objekt zurückzuführen ist.

## 2) Material-Kontrast (Abb. 1)

Helligkeit der Materialien im PhE-Bild abhängig von der Austrittsarbeit, von der photoelektrischen Ausbeute und von der Energie- und/oder Richtungsverteilung der emittierten Elektronen. In gewissem Umfang auch von der eingestrahlten UV-Wellenlänge. Im ThE-Bild ist hauptsächlich die Austrittsarbeit maßgebend.

Der Material-Kontrast wird in der Hauptsache durch die Material-Abhängigkeit der RE-Emission verursacht. Die Material-Abhängigkeit der SE-Emission ist daneben im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. — Für das Bildsignal können entweder nur RE verwendet werden, alle SE werden in diesem Fall durch ein negatives Fängerpotential vom Elektronenfänger ferngehalten. Oder man benutzt RE und großräumig emittierte SE gemeinsam, in diesem Fall tragen die sonden-angeregten SE hauptsächlich zum Rauschuntergrund bei (10).

## Informationstiefe

Bei den PhE liegt die Informationstiefe in der Gegend von 100  $\text{\AA}$ , bei den ThE dürfte sie noch geringer sein.

Die Informationstiefe der großräumig emittierten RE und der durch sie ausgelösten, großräumig emittierten

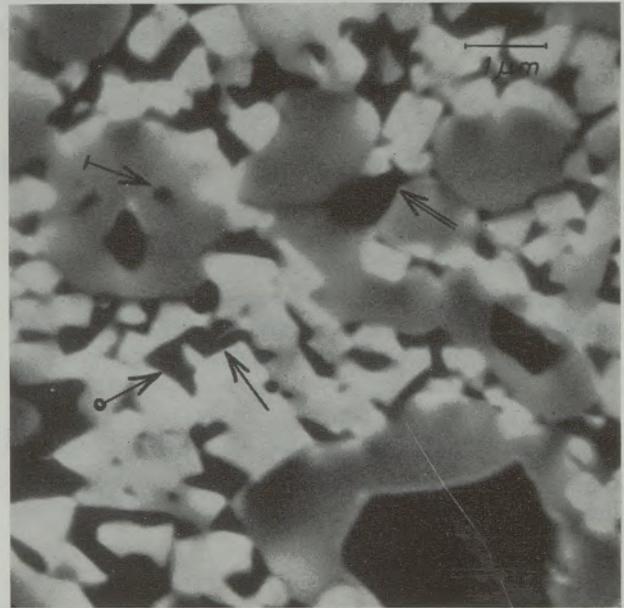
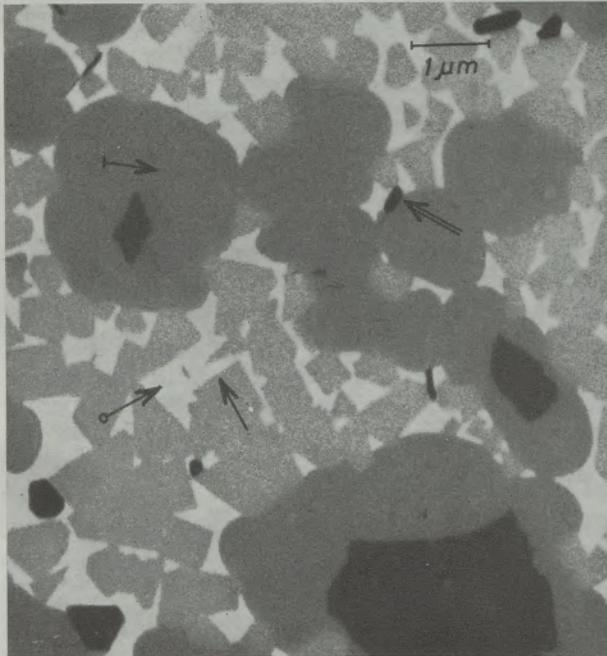
## Photo-EEM

## REM

Mit guter Näherung kann man im allgemeinen von einer reinen Oberflächen-Abbildung sprechen (Abbildung 1a), wie man sie von der lichtmikroskopischen Auflichtbetrachtung undurchsichtiger Objekte gewöhnt ist.

Die Informationstiefe erlaubt es, elektrisch nichtleitende Stoffe durch Aufbringen einer leitenden Oberflächenschicht der Untersuchung zugänglich zu machen. Im Photo-EEM genügt in einigen Fällen eine Oberflächen-Leitfähigkeit, die entweder durch das eingestrahelte UV-Licht oder durch einen der Beobachtung vorangehenden Ionenbeschub bewirkt wird (10).

SE liegt bei 20 keV PE-Energie zwischen 2000 und 20.000 Å (materialabhängig). Dadurch können unterhalb der Oberfläche liegende Einschlüsse bei günstigen Kontrastverhältnissen sichtbar werden (Abb. 1b). Schräg zur Oberfläche verlaufende Korngrenzen erscheinen unscharf.



a)

b)

Abb. 1

Hartmetallprobe, Aufnahme derselben Stelle bei Raumtemperatur: a) im Metioskop KE 3, PhE-Bild, und b) im Stereoscan Mk II A, RE-Bild, 30 keV PE-Energie, Objektebenen-Neigungswinkel  $40^\circ$

Unterschiedliche Informationstiefe (3 Pfeile links in den Bildern). Das mit der höheren Informationstiefe zusammenhängende schlechtere Material-Auflösungsvermögen des REM führt im allgemeinen zu unscharfen Korn-Konturen

Unterschiedliche Helligkeitswerte der einzelnen Phasen. Im REM zeigen die Kobalt-Matrix und das Titancarbid bei den vorliegenden Aufnahme-Bedingungen die gleiche Helligkeit, sie lassen sich also nicht unterscheiden, falls sie nebeneinander liegen (Doppelpfeil)

Phase mit Angaben über die Ordnungszahl Z	Photo- EEM	REM
$27^{Co}$ (Kobalt-Matrix)	weiß	schwarz
$74^W 6^C$ (Wolframcarbid)	hell- grau	weiß
$74^W 6^C$ und $73^{Ta} 6^C$ (W-Ta-Mischcarbid)	dunkel- grau	grau
$22^{Ti} 6^C$ (Titancarbid)	schwarz	schwarz

Im REM ist ein Ansteigen der Bildhelligkeit mit zunehmender (mittlerer) Ordnungszahl der Phase angedeutet. Für exakte Schlüsse müssen Fehlerquellen ausgeschaltet werden, vgl. (15)

## Photo-EEM

## REM

## Untersuchung dünner Belegungsschichten

Belegungsschichten bis hin zu mono-atomarer oder partieller Belegung beeinflussen die Austrittsarbeiten und damit die Bildhelligkeit erheblich (7). Diese Auswirkung der Belegungsschichten auf die Bildhelligkeit sowie die geringe Objektbelastung durch das einfallende UV-Licht kann dazu benutzt werden, Adsorptionsvorgänge zu beobachten.

Dünne Belegungsschichten machen sich im Bild der RE oder der großräumig emittierten SE wegen der großen Informationstiefe dieser Elektronen kaum bemerkbar: Durch dünne Schichten kann man ohne weiteres hindurchsehen. Ab Schichtdicken von schätzungsweise 1000 Å wird der Material-Kontrast allerdings merklich schwächer.

Die Materialabhängigkeit der SE-Emission läßt sich nur in Sonderfällen zum Studium dünner Schichten nutzen.

## Material-Auflösungsvermögen

in beiden Geräten besser als im Lichtmikroskop und in der Mikrosonde

Punktauflösungsvermögen bei der Photo-Emission: 120 bis 300 Å materialabhängig (12), Strichauflösungsvermögen bei der thermischen Emission (gemessen im EEM EF 6): 100 Å (13).

Punktauflösungsvermögen für Silikate ungefähr 1000 Å (14), für Metalle sind etwas bessere Werte zu erwarten.

Weil RE bzw. großräumig emittierte SE und nicht die sonden-angeregten SE maßgeblich für die Abbildung sind, ist das Material-Auflösungsvermögen schlechter als das Relief-Auflösungsvermögen.

Das gute Material-Auflösungsvermögen steht auch bei der Beobachtung von Änderungen der Probe, z. B. während Wärmebehandlungen, zur Verfügung.

Unter Zuhilfenahme einer Anätzung der Probe läßt sich in manchen Fällen das gute Relief-Auflösungsvermögen auch für eine Material-Differenzierung nutzen.

## Analysen-Möglichkeiten

Eine Analysen-Möglichkeit ist noch nicht verwirklicht.

1. Der RE-Rückstreukoeffizient und damit die Bildhelligkeit eines Materials hängt von seiner Ordnungszahl  $Z$  ab [(15), Abb. 1b].

2. Die PE-Sonde löst außer Elektronen auch Röntgenstrahlen aus, die zur Material-Analyse genutzt werden können.

## 3) Orientierungs-Kontrast

Die Bilder beider Geräte zeigen gute Kontraste zwischen verschiedenen orientierten Kristallen und Kristallbereichen. Sie erlauben — im Gegensatz zum Lichtmikroskop — eine Orientierungs-Differenzierung auch bei kubischen Metallen.

Für den Orientierungs-Kontrast im PhE- und im ThE-Bild gelten dieselben Emissions-Parameter wie für den Material-Kontrast. Eine Unterscheidung zwischen Orientierungs- und Material-Kontrast kann im allgemeinen aufgrund morphologischer Unterschiede vorgenommen werden (7).

Der Orientierungs-Kontrast wird durch einzelne Bänder der vollständigen Channelling-Diagramme verursacht (16). Die Channelling-Diagramme werden durch RE erzeugt (17), (18). Für das Bildsignal können wie beim Material-Kontrast entweder nur RE oder großräumig emittierte SE gemeinsam mit RE benutzt werden.

## Informationstiefe und laterales Auflösungsvermögen beim Orientierungs-Kontrast

Es sind ähnliche Werte wie beim Material-Kontrast zu erwarten.

## Variation des Orientierungs-Kontrastes

durch Änderung der UV-Wellenlänge möglich (10). (Das Gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade auch vom Material-Kontrast (7)).

durch Änderung des Sonden-Einfallswinkels und des Proben-Azimuts (10) möglich. Durch systematische Variation beider Größen können alle an der Probenoberfläche existierenden Orientierungen erfaßt werden.

## Photo-EEM

## REM

## Orientierungs-Bestimmung und Winkel-Auflösungsvermögen

Die kinetische Elektronen-Auslösung mittels Neutralteilchenbeschuss (Zusatzeinrichtung zum Metioskop KE 3) ermöglicht eine Orientierungsbestimmung durch Anisotropie-Diagramme (19). Die Leistungsfähigkeit dieser Methode ist aber mit der Channelling-Diagramm-Methode des REM nicht vergleichbar.

Channelling-Diagramme können an Kristallkörnern bis herab zu gegenwärtig 40  $\mu\text{m}$  Durchmesser erzeugt und zur Orientierungs-Bestimmung verwendet werden, vgl. z. B. (20).

Bisher erzielt Winkel-Auflösungsvermögen bei den Channelling-Diagrammen (20):

$$2 \cdot 10^{-4} \text{ rad} \approx 0,01^\circ$$

Eine ausführlich bebilderte Veröffentlichung soll in der Praktischen Metallographie erscheinen, vgl. auch (10).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung eines REM vom Typ Stereoscan

Mk I. Der Firma Balzers AG, Liechtenstein, danken wir für die Anfertigung von Photo-EEM-Aufnahmen im Metioskop KE 3, für die Überlassung von Proben für Vergleichs-Aufnahmen im Stereoscan Mk I sowie für Diskussionen.

## Zusammenfassung

Im Photo-EEM werden alle drei Kontrastarten durch die Photo-Elektronen bzw. bei hohen Temperaturen durch die thermisch ausgelösten Elektronen hervorgerufen. Im REM wirken drei emittierte Elektronengruppen bei der Kontrastentstehung mit.

Die Relief-Bilder ähneln sich in beiden Geräten und zeigen ein ähnliches Auflösungsvermögen. Im Photo-EEM ist die nutzbare Tiefenschärfe geringer als im REM.

Beim Material- und Orientierungs-Kontrast erhält man im Photo-EEM mit guter Näherung reine Oberflächenbilder, das REM liefert zusätzliche Informa-

tionen von einer unter der Oberfläche liegenden, relativ dicken Schicht. Dadurch wird sein Auflösungsvermögen gegenüber dem des Photo-EEM verschlechtert.

Der Material-Kontrast hängt im REM von der Ordnungszahl ab, im Photo-EEM nicht. Nur im REM kann die Orientierung von Kristallen mittels Channelling-Diagrammen bestimmt werden.

Im Photo-EEM können wegen kurzer Belichtungszeiten und guter Kontrast-Verhältnisse Änderungen der Probe bei Wärmebehandlungen bei Temperaturen bis zu 2000  $^\circ\text{C}$  verfolgt werden.

## Summary

In the Photo-EEM the three contrasts are caused by photo electrons, at high temperatures by thermally released electrons. In the SEM three different kinds of electrons cause the contrasts.

Pictures with topographical contrast look similar and have similar resolution. The real depth of focus is smaller with the Photo-EEM than with the SEM.

In pictures with material and orientation contrast the Photo-EEM provides information on the surface of the specimen, while the SEM provides additional

information on a relatively thick layer beneath the surface. This reduces the resolution compared with the Photo-EEM.

Material contrast depends on the atomic number in the SEM, but not in the Photo-EEM. Orientation of crystals can be determined with channelling patterns in the SEM only.

Due to the short exposure time and due to the excellent contrast the Photo-EEM is used for the observation of changes of the specimen during heating periods up to 2000  $^\circ\text{C}$ .

## Résumé

Dans le microscope électronique à photoémission les trois types de contraste sont produits par les photoélectrons ou, aux températures élevées, par les électrons libérés thermiquement. Dans le microscope électronique à balayage trois groupes d'électrons émis contribuent à l'effet de contraste.

Les photographies en relief obtenues avec les deux appareils se ressemblent et présentent un pouvoir de

résolution analogue. Dans le microscope électronique à photoémission, la profondeur de focalisation utile est plus faible que dans le microscope électronique à balayage.

Dans le cas de contraste dû au matériau et dû à l'orientation, on obtient avec le premier appareil, avec un bon rapprochement, des images représentant uniquement la surface, alors que le second appareil four-

nit des indications supplémentaires sur une couche relativement épaisse située au-dessous de la surface. Il en résulte que son pouvoir de résolution devient plus mauvais que celui du microscope électronique à photoémission.

Le contraste dû au matériau dépend dans le microscope électronique à balayage, du nombre d'ordre, alors qu'il n'en est pas ainsi dans l'autre appareil. Ce n'est qu'avec le microscope électronique à balayage

que l'on peut déterminer l'orientation des cristaux au moyen des diagrammes à canaux.

Avec le microscope électronique à photoémission, on peut, en raison des courtes durées d'éclairement et de bonnes conditions de contraste, suivre les modifications de l'échantillon au cours de traitements thermiques effectués à des températures allant jusqu'à 2000 °C.

#### Literaturverzeichnis

1. Wegmann, L., *Prakt. Metallographie* 5 (1968), S. 241.
2. Oatley, C. W., W. C. Nixon u. R. F. W. Pease, *Advan. Electronics a. Electron Physics* 21 (1965), S. 181, C. W. Oatley, *Science Progress, Oxford*, 54 (1966), S. 483.
3. Predel, B., G. Pfefferkorn u. R. Blaschke, *Prakt. Metallographie* 4 (1967), S. 559.
4. Everhart, T. E., O. C. Wells u. C. W. Oatley, *J. Electron. Control* 7 (1959), S. 97.
5. Schur, K., Chr. Schulte u. L. Reimer, *Z. angew. Phys.* 23 (1967), S. 405.
6. Schur, K., R. Blaschke, W. Uelhoff u. H. Fehmer, *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 1 (1968), S. 79.
7. Wegmann, L., *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 2 (1969), S. 1. Vorabdruck im Balzers HV-Fachbericht 19, Juli 69; Vortrag auf der gemeinsamen Tagung der Österr. Arbeitsgemeinschaft f. Ultrastrukturforsch. u. d. Deutsch. Ges. f. Elektronenmikroskopie, Wien, 22. — 25. 9. 69.
8. Seiler, H., *Z. angew. Physik* 22 (1967), S. 249, *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 1 (1968), S. 27.
9. Reimer, L., *Optik* 27 (1968), S. 86, L. Reimer, H. Seidel, H. Gilde, *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 1 (1968), S. 53.
10. Pfefferkorn, G. u. K. Schur, *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 2 (1969), S. 19.
11. Schur, K., R. Blaschke, L. Reimer u. Chr. Schulte, *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 1 (1968), S. 141.
12. Engel, W., *Sixth Intern. Congr. Electron Microscopy, Kyoto 1966*, 217, *Mikroskopie* 23 (1968), S. 105.
13. Soa, E.-A., *Prakt. Metallographie* 6 (1969), S. 195.
14. Blaschke, R., *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 3 (1970), im Druck.
15. Schreiber, G. u. W. Schwarz, *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 1 (1968), S. 107.
16. Schur, K., et al., *Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl.\** 4 (1970), im Druck.
17. Coates, D. G., *Philos. Mag.* 16 (1967), S. 1179.
18. Booker, G. R., A. M. B. Shaw, M. J. Whelan u. P. B. Hirsch, *Philos. Mag.* 16 (1967), S. 1185.
19. Bas, E. B. u. S. Escher, *Helv. Phys. Acta* 40 (1967), S. 352.
20. Schulson, E. M., C. G. van Essen u. D. C. Joy, *Scan. Electr. Microsc. Symposium, I. I. T. Research Inst., Chicago 1969*, S. 45.

\*) Verlag R. A. Remy, D-44 Münster/Westf., Postfach 6622.

DK 543.42.062-128 : 543.51  
DEC D 34

# Die Ionensonde

Von F. P. Viehböck, Wien

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.

(Das Grundprinzip der Ionensonde ist die Zerstäubung von Oberflächenatomen unter Ionenbeschuß; eine Übersicht über die verschiedenen Typen der Ionensonden und ihrer Anwendungen wird gebracht.)

(The basic principle of the ion probes is the sputtering effect of target atoms under impact of an ion beam; a review of the different types of ion probes and their applications is given.)

(Le principe fondamental de la sonde ionique est la pulvérisation des atomes superficiels sous l'effet d'un bombardement ionique; on donne un aperçu des différents types des sondes ioniques et de leurs applications.)

## Einleitung

Das Prinzip der Ionensonden beruht auf der Zerstäubung einer Festkörperoberfläche unter Einwirkung von Ionenbeschuß, einen Effekt, der schon über 100 Jahre bekannt ist, und von dem englischen Physiker Grove entdeckt wurde (1), und unter dem Namen „Kathodenzerstäubung“ bekannt ist. Den Zerstäubungsvorgang hat man sich lange Zeit mit dem sogenannten Verdampfungsmodell zu erklären versucht (2). Dieses besagt, daß die kinetische Energie der auftreffenden Ionen die äußerste Oberfläche so stark erhitzt, daß Oberflächenatome abdampfen. Da einige experimentelle Tatsachen, wie z. B. die Unabhängigkeit bzw. Abnahme der Zerstäubungsrate von der Targettemperatur (3), vor allem aber die Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsrate und die Abhängigkeit von der Kristallorientierung bei Einkristallen (4) nicht erklärt werden konnten, wird heute allgemein das ursprünglich bereits von Stark (5) angeregte Modell der Impulsübertragung der einfallenden Ionen auf die Gitteratome des Targets als Modellvorstellung verwendet (2), (6).

Bei hohen Stromdichten und Energien überlagert sich natürlich auch noch ein Verdampfungseffekt. Für nicht zu hohe Ionenenergien und Targetatome mit einem  $Z > 10$  kann man den Zerstäubungsprozess mit einer „harten Kugel – Näherung“ quantitativ gut erklären (7).

In Abb. 1 wird versucht, den Zerstäubungsprozess schematisch darzustellen. Das einfallende Ion trifft auf ein Atom in der Oberfläche auf, überträgt an dieses einen Teil seines Impulses, wird gestreut, trifft auf ein 2., 3., . . . , bis es praktisch seine gesamte kinetische Energie abgegeben hat, und kommt schließlich entweder an einem Gitter oder Zwischengitterplatz zur Ruhe. Es kann aber auch in den obersten zwei Atomlagen so abgelenkt werden, daß es die Oberfläche wieder verläßt und rückgestreut wird. Die Targetatome ihrerseits werden aus ihren Gitterplätzen weggestoßen und können, da die übertragene Energie groß genug ist, die Oberfläche entweder als Atom oder als Ion verlassen. Die Zerstäubungsrate, das ist die Anzahl der pro einfallendes Ion austretenden

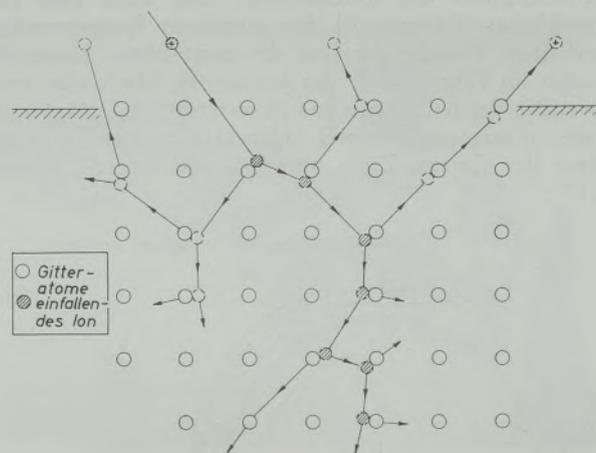


Abb. 1  
Zerstäubungsprozess, schematisch

Atome und Ionen ist einerseits abhängig von der Art und der Energie der einfallenden Ionen und natürlich auch vom Target (8).

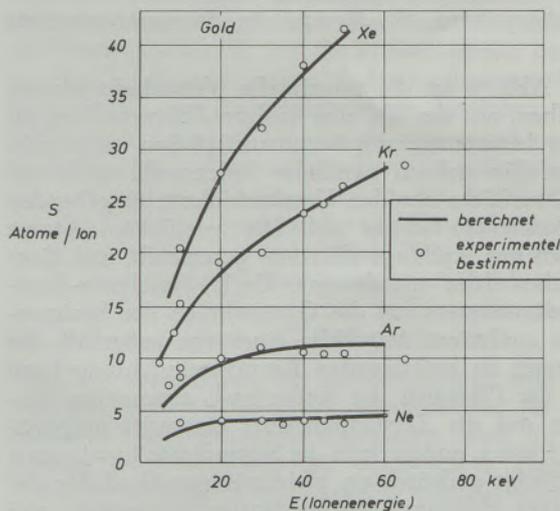


Abb. 2  
Zerstäubungsrate von Gold

In Abb. 2 ist die Zerstäubungsrate von Gold in Abhängigkeit der Einfallsenergie für verschiedene Edelgase angegeben (9). Die Zerstäubungsrate nimmt mit zunehmendem Einfallswinkel zu und zwar für nicht zu große Winkel nach dem Gesetz  $\sim \frac{So}{\cos \alpha}$ , wenn  $\alpha$  der Winkel zwischen Flächennormalen und einfallendem Ionenstrom ist.

### Die Ionensonde mit $\gamma$ -spektrometrischem Nachweis

Wenn wir also einen intensiven Ionenstrahl auf eine Oberfläche auftreffen lassen, tragen wir die Oberfläche kontinuierlich ab und wenn wir dieses abgetragene Material analysieren, erhalten wir Aufschluß über die Zusammensetzung der Oberfläche und über die Änderung der Zusammensetzung mit der Eindringtiefe des Ionenstrahls; man kann also ein wirkliches Tiefenprofil der zerstäubten Materialien erhalten. Für die Analyse des zerstäubten Materials kann im Prinzip jede der bekannten Methoden verwendet werden. Wenn das zu untersuchende Material, wie in unserem Beispiel radioaktiv ist, ist die Analyse der Gamma-Linie natürlich am vorteilhaftesten (19).

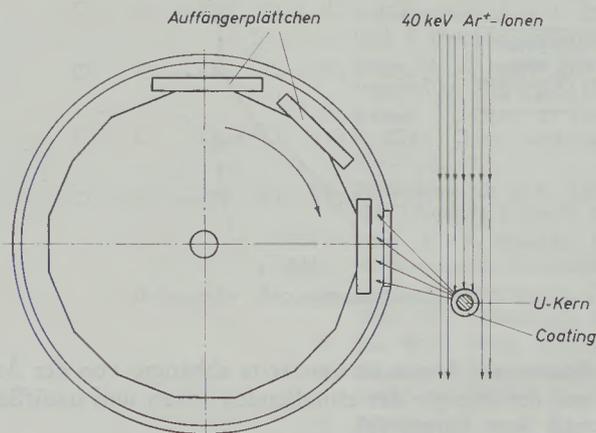


Abb. 3

Versuchsanordnung zur Messung der Spaltproduktverteilung

In Abb. 3 ist die prinzipielle Versuchsanordnung zu sehen, mit der wir eine Spaltproduktverteilung an einem Hochtemperatur-Brennstoffteilchen untersucht haben. Ein nahezu paralleler Ionenstrahl trifft auf die Oberfläche der den Urankarbidkern umgebenden Pyrokohlenstoffschicht auf. Die zerstäubten Atome werden auf Auffängerplättchen gesammelt und diese Plättchen dann mittels eines Ge(Li)-Halbleiter-Gammaspektrometers auf die Gammalinien der Spaltprodukte analysiert. Mit Hilfe einer von außerhalb des Vakuums zu betätigenden Revolvereinrichtung kann man die Plättchen der Reihe nach exponieren. Dadurch, daß die Zerstäubungsrate einerseits proportional  $1/\cos \alpha$ , andererseits die Stromdichte  $j = j_0 \cos \alpha$  ist, erfolgt praktisch ein gleichmäßiges Abschälen der vorderen Halbkugel des beschossenen Partikels, wie man aus Abb. 4, 5 und 6 entnehmen kann. In Abb. 7 sieht man dann die Auswertung dieser Messungen.

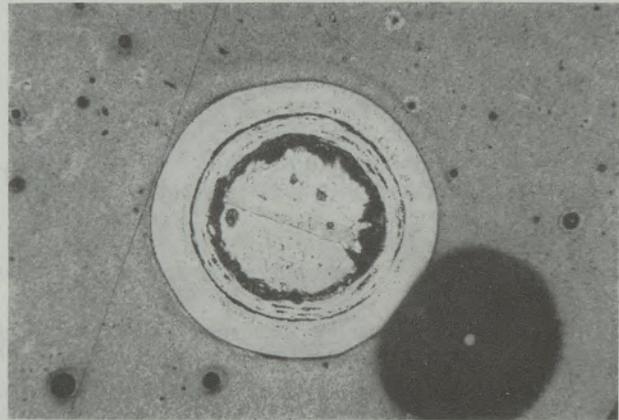


Abb. 4

Schliffbild eines Hochtemperatur-Brennstoffteilchens am Beginn des Zerstäubungsprozesses

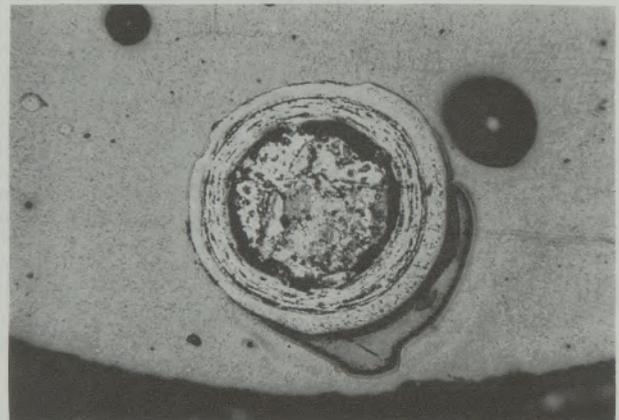


Abb. 5

Schliffbild eines Hochtemperatur-Brennstoffteilchens am Beginn des Zerstäubungsprozesses 2400  $\mu$ Ah

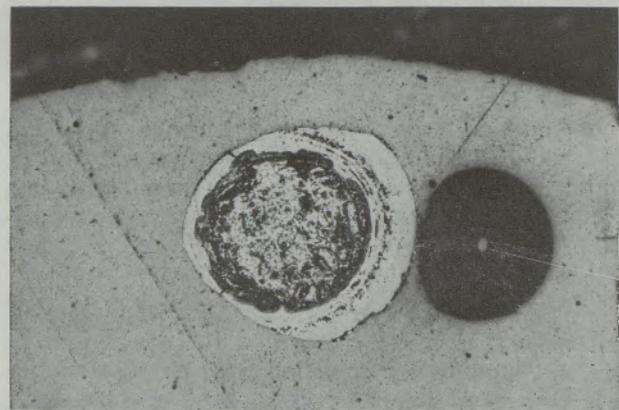


Abb. 6

Schliffbild eines Hochtemperatur-Brennstoffteilchens am Beginn des Zerstäubungsprozesses 3200  $\mu$ Ah

Es ist daraus ersichtlich, welche Spaltprodukte leicht, bzw. schwer diffundieren. Ähnliche Messungen wurden auch mit Hilfe der chemischen Abätzmethode durchgeführt und Übereinstimmung gefunden (10). Beim chemischen Abätzen ist es jedoch nicht möglich, eine auch nur annähernd so feine Unterteilung zu erhalten.

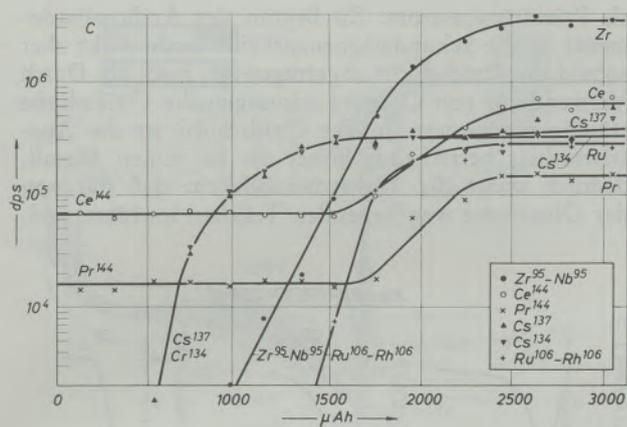


Abb. 7

Spaltproduktverteilung in einem Hochtemperaturreaktor-Brennstoffteilchen

### Die Ionenmikrosonde mit massenspektrometrischem Nachweis

In Untersuchungen, die wir vor etwa 20 Jahren am I. Physikalischen Institut der Universität Wien durchführten, wurde gefunden, daß beim Zerstäubungsprozeß ein Teil der die Oberfläche verlassenden Partikel ionisiert ist (11). Wir verwendeten ein Kanalstrahlrohr, das Ionenstrahlen mit Energien zwischen 20 und 40 kV lieferte und bombardierten verschiedene Targetoberflächen. Vor dem Target wurde ein zweites Beschleunigungssystem angebracht, das eventuell erzeugte Ionen absaugen und beschleunigen sollte. Zur Analyse der Sekundärteilchen diente ein Thomson'scher Parabelspektrograph. Wir haben damals gefunden, daß dieser sekundäre Ionenstrahl hauptsächlich aus Ionen des Targetmaterials besteht und weitgehend monoenergetisch ist; natürlich ent-

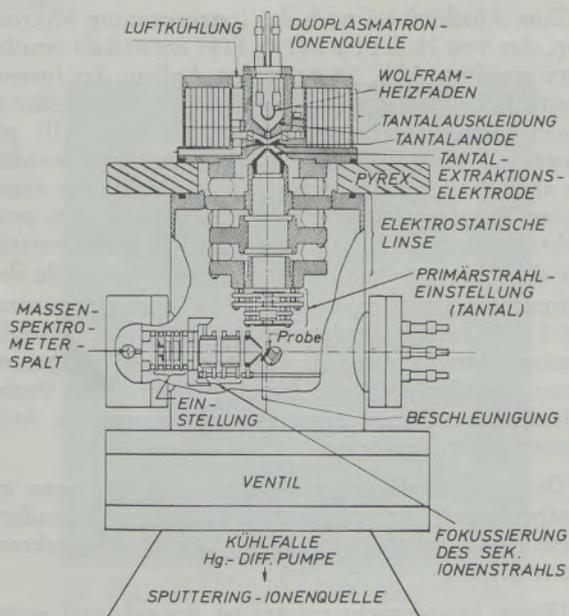


Abb. 8  
Festkörper-Sekundärionenquelle

hielt er auch einen Anteil, der von den Primärionen stammte; ferner wurde auch schon festgestellt, daß man Ionen sowohl von elektrisch leitenden als auch nicht leitenden Materialien erhält.

Herzog und Mitarbeiter haben in den USA diese Methode weiterentwickelt und ein Analysengerät konstruiert, das unter dem Namen „Ion Micro Probe“ bekannt ist (12). In Abb. 8 sieht man den Aufbau der Ionenquelle dieses Gerätes. Ein Argon-Ionenstrahl aus einer Duoplasmatronquelle wird durch ein elektrisches Linsensystem und durch einen Ablenkcondensator auf die Targetoberfläche fokussiert. Die Größe des Brennflecks kann mit Hilfe dieses Linsensystems bis  $< 0,1 \text{ mm}^2$  variiert werden. Die Abtragrate kann mit Hilfe der Ionenstrahlintensität bis maximal  $20 \mu\text{h} \approx 200 \text{ Monolayer/sec}$  variiert werden.

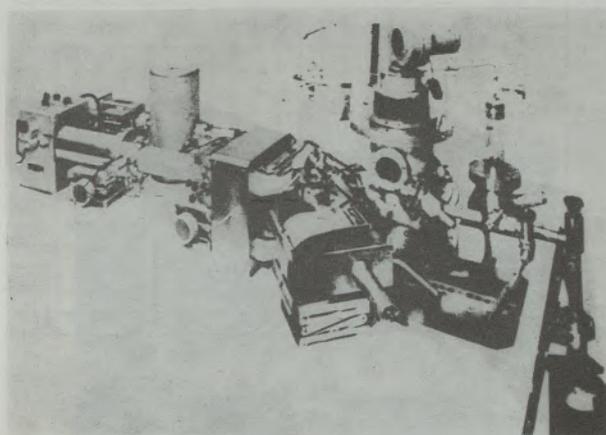


Abb. 9

Ionenmikrosonde nach Herzog

In Abb. 9 sieht man den Gesamtaufbau des Gerätes. Mit Hilfe eines zweiten Linsensystems werden die an der Targetoberfläche entstehenden Sekundärionen beschleunigt und auf den Eintrittsspalt eines doppelfokussierenden, stigmatisch abbildenden Massenspektrometers abgebildet. Das Vakuumsystem für die Primärionenquelle und die Probenkammer besteht aus Hg-Diff-Pumpen, während der Analysator mit Ionengetter- und Sorptionspumpen betrieben wird. Öldiffusionspumpen können nicht verwendet werden, da das Restgasspektrum dieser Pumpen praktisch über die Massenskala verteilt ist. Auch bei der Wahl für das Konstruktionsmaterial der Quelle muß man sehr sorgfältig sein; es wird vielfach Tantal verwendet, da es einerseits mit hoher Reinheit erhältlich ist und da seine Massenlinie 181 bei anderen Materialien, die man untersuchen will, nicht vorkommt.

Bei der Auswertung der Massenspektren muß man beachten, daß die Sekundärionenausbeute für verschiedene Targetelemente verschieden hoch ist. Die relative Empfindlichkeit für verschiedene Elemente ändert sich jedoch in Abhängigkeit von der atomaren Konzentration dieser Elemente in einer Matrix sehr wenig (13). Die Empfindlichkeit ist etwas höher als bei

der optischen Emissionsspektrometrie. So zeigte z. B. eine Graphitprobe bei der optischen Emissionsspektrometrie nur Mg, Al, Si, während mit der Ionenmikrosonde auch K, Cr, Cu, Fe, Zn gefunden wurden. Ein besonders krasses Beispiel für die Diskrepanz der Resultate, die mit verschiedenen Methoden erhalten werden, ergibt die Analyse eines reinen Pt-Einkristalls, dessen Gesamtverunreinigung vom Hersteller < 1 ppm angegeben wurde. Die Emissionsspektrometrie zeigte schwache Linien (etwa 1 ppm). Die Neutronenaktivierungsanalyse ist hier nicht anzuwenden, da Pt selbst sehr hohe Aktivitäten hat. Das Spektrum, das mit der Ionenmikrosonde erhalten wurde, ist in Abb. 10 zu sehen. Es enthält einen beträchtlichen Anteil der Linien von Ca, Al, Zr (14).

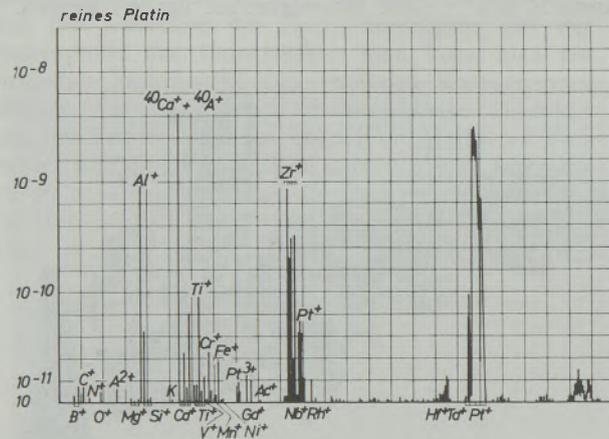


Abb. 10  
Analyse einer Pt-Einkristall-Probe

Bei der Anwendung der Ionenmikrosonde muß man immer darauf Bedacht nehmen, daß auch Oberflächenchemische Prozesse einen Einfluß auf die Sekundärionenausbeute haben. So ändert sich bei Metallen, die immer mit einer kleinen Oxidhaut bedeckt sind, die Sekundärionenausbeute anfänglich sehr stark, wie man aus den beiden Abbildungen 11 und 12 sieht (9), (15), (16).

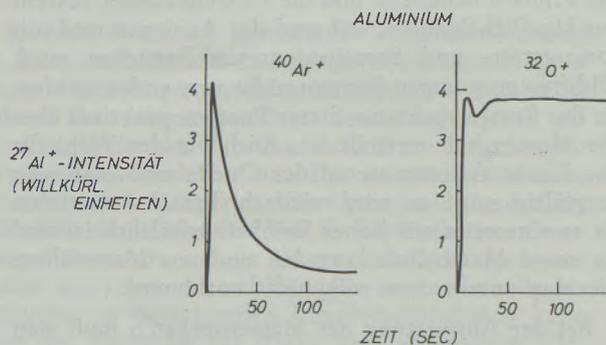


Abb. 11  
Verlauf des Sekundärionenstromes bei Ar und O von Al

Abb. 11 zeigt den Verlauf des Sekundärionenstromes, einmal mit Argon, das andere Mal mit  $O_2^+$

als Primärionenstrom. Zu Beginn des Ar-Bombardements ist die Sekundärionenausbeute hoch, sinkt aber sobald die Oxidschicht abgetragen ist, rasch ab. Durch Verwendung von  $O_2$  wird sozusagen die Oxidschicht ständig regeneriert. In der Oxidschicht ist die Ausstrittsarbeit beträchtlich höher als im reinen Metall, dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, daß die von der Oberfläche wegfliegenden Teilchen ionisiert sind.

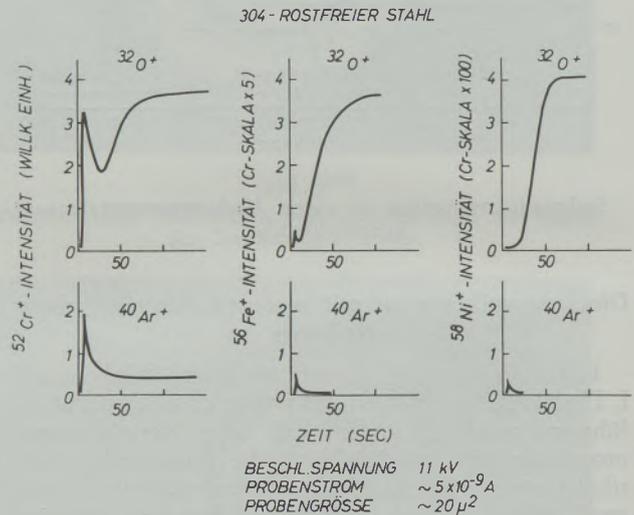


Abb. 12  
Verlauf des Sekundärionenstromes bei Ar und O von Al von rostfreiem Stahl

Abb. 12 zeigt dasselbe für eine Probe von rostfreiem Stahl. Daraus ist zu entnehmen, daß Chromoxid die dominante Rolle an der Oberfläche spielt.

### Das Ionenscanning Mikroskop

Zum Abschluß sei noch das Ionenscanning Mikroskop, das von H. Liebl (17), (18) entwickelt wurde, kurz erwähnt. Abb. 13 zeigt den Aufbau des Instruments. Die Ionen werden, wie in dem vorher beschriebenen Instrument in einer Duoplasmatronquelle erzeugt und auf 12 kV beschleunigt, zusätzlich werden sie aber in einem Sektormagnet abgelenkt, um einen reinen Primärstrahl zu erhalten. Mit Hilfe von zwei elektrostatischen Einzellinsen kann der Ionenstrahl auf das Target fokussiert werden und die Größe des Brennflecks zwischen 2 und  $350 \mu$  variiert werden. Bei  $2 \mu \phi$  beträgt die Intensität  $2 \cdot 10^{-10} A$ . Der Strahl passiert eine Öffnung an einem unter  $45^\circ$  angeordneten Metallspiegel, mit dessen Hilfe man die Probe beleuchten und mit einem Mikroskop von  $1 \mu$  Auflösung beobachten kann.

Da der Brennfleck so klein ist, benötigt man im Analysatorteil keinen Eintrittsspalt mehr, sondern dieser ist durch das Objekt für das Massenspektrometer ersetzt.

Dieses Massenspektrometer ist doppel- und zwei- richtungsfokussierend, als elektrisches Feld wird ein Toroidkondensator, als Magnetfeld ein inhomogenes

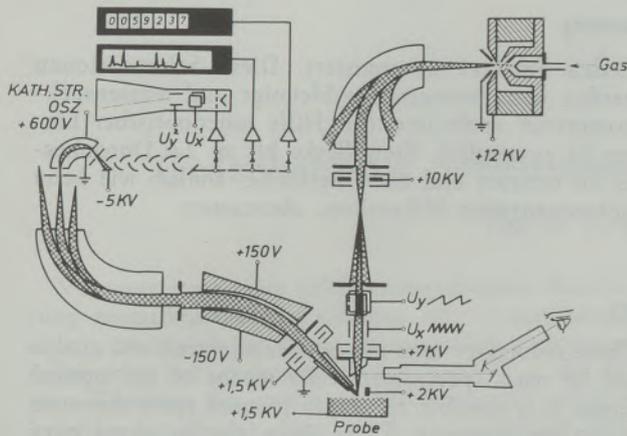


Abb. 13

Schematischer Aufbau des Ionen-Scanning-Mikroskops

Feld verwendet. Am Austrittspalt des Massenspektrometers ist nochmals ein kleiner Energieanalysator und dann ein Sekundärelektronenvervielfacher angeschlossen. Der Ausgang des Verstärkers kann entweder an einen Schreiber, Zähler oder an eine Bildröhre angeschlossen werden.

Beim Primärionenstrahl sind oberhalb der Objektlinse 2 Paare von Ablenkplatten angebracht, mit deren Hilfe man — wie z. B. beim Elektronenscanning-Mikroskop — den Primärstrahl durch Anlegen von Sägezahnspannungen über die Probe führen kann, und zwar über eine Fläche von  $400 \times 400 \mu$ . Das Ausgangssignal des Multipliers steuert die Intensität des Kathodenstrahls, dessen Ablenkung mit der des Protonenstrahls synchronisiert ist. Dadurch erhält man eine topographische Verteilung eines speziellen Elements in etwa 100-facher Vergrößerung am Bildschirm.

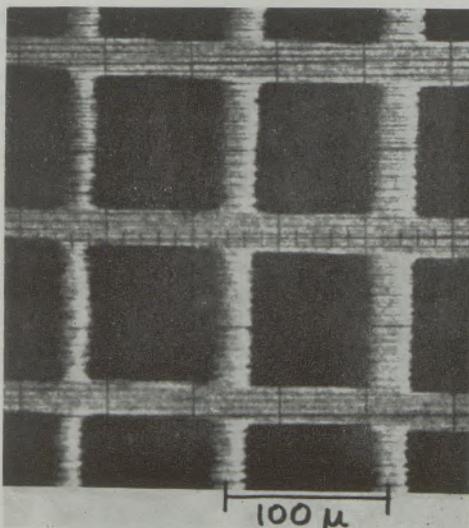


Abb. 14

Aufnahme einer mit Gold bedampften Al-Oberfläche (Al<sup>+</sup>-Ionen)

Bei konstantem Primärstrahl kann man natürlich wie beim vorigen Instrument z. B. das Magnetfeld durchvariieren und erhält ein komplettes Massenspektrum an einem bestimmten Punkt.

Schließlich kann man auch noch die Ionenzählung benutzen, um ganz geringe Spuren nachzuweisen.

In den Abbildungen 14 und 15 erkennt man die Leistungsfähigkeit dieses Instruments. Auf eine polierte Aluminium-Oberfläche wurde ein Ni-Gitter mit  $20 \mu$  Drahtdurchmesser und  $100 \mu$  Maschenweite aufgelegt und dann die Oberfläche mit Gold bedampft.

Abb. 14 wurde durch Al-Sekundärionen erhalten: man sieht, daß die mit Gold bedampften Quadrate praktisch kein Aluminium mehr enthalten. Abb. 15 zeigt dieselbe Oberfläche, jedoch mit H<sup>+</sup>-Ionen aufgenommen. Daraus ist deutlich ersichtlich, daß die H<sup>+</sup>-Ionen aus dem Aluminium stammen, der Wasserstoff in die mit Gold bedampften Stellen also nicht eindringt.

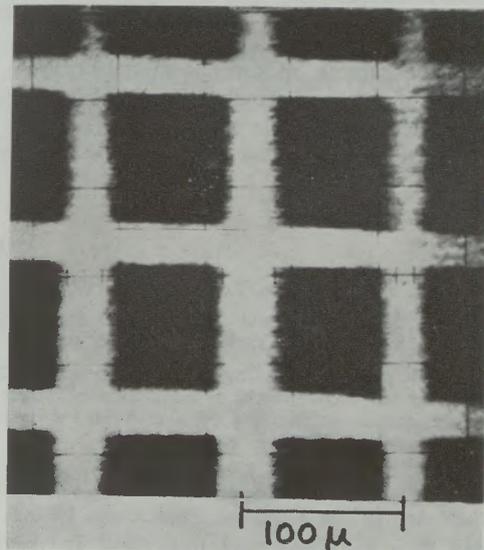


Abb. 15

Aufnahme einer mit Gold bedampften Al-Oberfläche (H<sup>+</sup>-Ionen)

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich der Anwendungsbereich der Ionensonde auf alle Festkörperoberflächen erstreckt. Die Nachweisgrenze liegt im allgemeinen bei  $1 : 10^8$ , in günstigen Fällen besser als  $10^9$ . Die Sekundärionenausbeute ist weitgehend konstant, jedoch außer von der Art und Energie der einfallenden Ionen auch von der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche abhängig. Bei quantitativen Analysen ist zu berücksichtigen, daß die Sekundärionenausbeuten von einzelnen Elementen verschieden sind, die relativen Ausbeuten sind jedoch innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches konstant. Der große Vorteil bei der Ionensonde besteht darin, daß man eine Tiefenverteilung bestimmen kann, und auch sehr leichte Elemente, die man mit der Elektronenmikroskopie nicht erfassen kann, gut nachweisen kann.

### Zusammenfassung

Die Ionensonde beruht auf dem Prinzip der Kathodenzerstäubung. Wenn das zu untersuchende Material radioaktiv ist, kann mit Hilfe gamma-spektrometrischer Methoden eine Tiefenverteilung der einzelnen aktiven Komponenten gemessen werden. Ein Teil der beim Zerstäubungsprozeß die Oberfläche verlas-

senden Partikel ist ionisiert. Diese Sekundärionen werden nun ihrerseits beschleunigt und massenspektrometrisch analysiert. Mit Hilfe ionenoptischer Linsen ist es möglich, Brennflecke bis zu  $2\ \mu$  Durchmesser zu erzielen und die Oberfläche, ähnlich wie beim Elektronenraster-Mikroskop, abzutasten.

### Summary

The basic principle of ion probes is the sputtering process. Radioactive material can be investigated by means of  $\gamma$ -spectrometric methods and a depth-profile of the respective radioactive components can be measured. A part of the sputtered surface atoms is in an ionized state after emission from the target.

These secondary ions are now accelerated and analyzed by mass spectrometry. By means of ion optical lenses it is possible to obtain focused spots down to  $0,002\ \text{mm}$  diameter. These spots can be swept over the surface like in an electron screen microscope.

### Résumé

La sonde ionique est basée sur le principe de la pulvérisation cathodique. Lorsque le matériau étudié est radioactif, on peut, au moyen de méthodes de spectrométrie gamma, mesurer la distribution en profondeur des divers constituants actifs. Une partie des particules, détachées de la surface au cours du processus de pulvérisation, est ionisée. Ces ions secon-

naires sont à leur tour accélérés et analysés au spectrographe de masse. On peut, au moyen de lentilles optiques ioniques, réaliser un foyer jusqu'à  $2\ \mu$  de diamètre et effectuer un balayage de la surface de la même manière qu'avec un microscope électronique à grille.

### Literaturverzeichnis

- Grove, W. R., Phil. Trans. Roy. Soc. **142** (1952), 87.
- Kaminsky M., Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Springer-Verlag New York, 1965.
- Fluit, J. M., Sputtering of Copper Single-Crystals by 20 keV Noble Gas Ion Bombardment as a Function of Target Temperature and as a Function of the Angle of Incidence, Le Bombardement Ionique, 1962.
- Rol, P. K., J. M. Fluit, F. P. Viehböck u. M. de Jong, Sputtering of Copper Monocrystals by Bombardment with 20 keV  $\text{Ar}^+$ , IV. Int. Conf. Ion. Phen. Gases, Uppsala 1959.
- Brand, W. u. R. Laubert, Nucl. Instr. Meth. **47** (1967), 201.
- Lindhard, J., M. Scharff u. H. E. Schitt, Range Concepts and Heavy Ion Ranges, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33**, Nr. 14 (1963).
- Bohr, N., The penetration of atomic particles through matter, Mat. Fys. Medd. **18** (1948), 8.
- Almen, O. u. G. Bruce, Nucl. Instr. Meth. **11** (1961), 257.
- Rol, P. K., D. Onderdelingen u. J. Kistemaker, Trans. 3rd Int. Vac. Congr. **1** (1966), 75.
- Bildstein, H., persönliche Mitteilung.
- Herzog, R. F. K. u. F. P. Viehböck, Phys. Rev. **76** (1949), 855.
- Liebl, H. J. u. R. F. K. Herzog, J. Appl. Phys. **34** (1963), 2893.
- Beske, H. E., Zeits. f. Naturf. **22a** (1967), H. 4, 460.
- Barrington, A. E., R. F. K. Herzog u. W. P. Poschenrieder, J. Vac. Science and Technology Vol. **3** (1966), 239.
- Andersen, C. A., Progress in Analytic Methods for the Ion Microprobe Mass Analyzer. 1968.
- Benninghoven, A., Z. f. Phys. **220** (1969), 159 — 180.
- Liebl, H., J. Appl. Phys. Vol. **38**, Nr. 13 (1967), 5277.
- Robinson, C. F., H. J. Liebl u. C. A. Andersen, New Developments on the Ion Micro-Probe Mass Analyzer, 3rd Nat. Conf. on Electron Micro-Probe Analyzers, 1968, Chicago.
- Betz, G., R. Dobrozemsky, F. P. Viehböck u. H. Wotke, Journ. Nucl. Mat. (im Druck).

## Gedanken zur Schrifttumsexplosion in der Metallkunde

Von O. S c h a a b e r, Bremen

Voraussetzung einer erfolgsversprechenden Bearbeitung metallkundlicher Probleme ist, — unabhängig davon, ob es sich um solche theoretischer, experimenteller oder betriebsbedingter Art handelt — die genaue Kenntnis des jeweiligen Wissenstandes auf dem betreffenden Gebiet. Eine mit konventionellen Mitteln, worunter hier Randloch- oder Sichtlochkartensysteme verstanden werden, arbeitende Dokumentation reicht bei der derzeitigen Steigerungsrate der Veröffentlichungen nicht mehr aus, um eine Forschungsstelle den dazu erforderlichen Überblick über in Frage kommende Veröffentlichungen zu verschaffen. Als Ausweg bietet sich der Computer an, eine Lösung, die zur Zeit zum Teil unabhängig voneinander von verschiedenen Seiten verfolgt wird. Zweck dieser Ausführungen ist der Appell an alle Betroffenen, diese Bemühungen zu konzentrieren, und statt der individuellen Dokumentation eine zentrale Nach-

weisstelle für metall- und werkstoffkundliches Schrifttum für den deutschsprachigen Raum, wenn nicht sogar für Europa, zu schaffen. Sie müßte über ausreichende Speicherkapazitäten verfügen, die Informationen müßten von den über das Posttelefonnetz angeschlossenen Außenstellen in den Forschungsstellen abgerufen werden können.

Die jetzt von einzelnen Zeitschriften und Instituten herausgegebenen Schrifttumsnachweise wären einzustellen. Diese Dokumentationsstellen arbeiten in Zukunft als „Zulieferer“ für die Zentralstelle. Eine vernünftige Arbeitsverteilung tritt dann anstelle der jetzigen Mehrfacharbeit und Mehrfachdokumentation. Um Fehlinvestitionen und Doppelarbeit bei der Software-Erstellung möglichst zu vermeiden, muß der Gedanke der Zentralstelle möglichst rasch vorwärts getrieben werden.

---

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

127,  
243

# R A D E X

## R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 4

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1970

### INHALT

	Seite
Die Entwicklung von Koksqualitäten verschiedener Herkunft, gekennzeichnet durch typische Koksmerkmale <i>Von H. Reinfeld, Weizlar . . . . .</i>	245
Schlackenammern mit ausfahrbaren Staubsammlern <i>Von J. Smetana, Trinec . . . . .</i>	267
Über die optimale Querschnittsleistung des Kalkschachtofens <i>Von Géza Balázsovics, Budapest . . . . .</i>	272
Das Stranggießen als Produktionsverfahren in der Stahlindustrie <i>Von B. Тарманн, Kapfenberg . . . . .</i>	276
Ergebnisse bei der Untersuchung von Gefügeparametern über elektronenmikroskopische und lichtmikroskopische Aufnahmen an WC-, CO-, TiC-, TaC-Legierungen <i>Von W. Mader und K. F. Müller, Kapfenberg . . . . .</i>	285



# RADEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT K.G.

OKTOBER 1970

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 658.562.012.7 : 531.724 : 662.749.2 : 669.162.16

## Die Entwicklung von Koksqualitäten verschiedener Herkunft, gekennzeichnet durch typische Koksmerkmale\*)

Untersuchungen an Gießerei- und Hochofenkokssorten

Von H. Reinfeld, Wetzlar

*(Bisherige Kennzeichnungen über Koksqualitätsmerkmale unbefriedigend; nach neueren Erkenntnissen sind die spezifischen Koksflächen aussagefähiger; Darstellung bisher gebräuchlicher Kokskenntzahlen; Modifizierung der Graf'schen Kokskenntziffer zur Erleichterung der Koksbeurteilung; Vergleich zwischen spezifischer Koksflächenermittlung nach Dahlmann-Orths und modifizierter Graf'scher Kokskenntzahl; Übereinstimmung beider Beurteilungsarten bei Gießerei- und Hochofenkokssorten; Untersuchung an etwa 6000 Koks-einzelproben aus 18 verschiedenen Gießerei- und Hochofenkokssorten.)*

*(Characteristics used until now for indicating quality of coke are unsatisfactory; according to newer findings the specific surfaces of coke are more significant; description of the generally used data on coke quality; modification of the Graf-number of coke to make grading easier; comparison of the determination of the specific surface of coke according to Dahlmann-Orths and modified Graf coke number; correlation of the two determinations with regard to foundry and blast furnace type coke; investigations on about 6000 coke samples of 18 different foundry blast furnace types of coke.)*

*(Insuffisance des caractéristiques utilisées jusqu'à présent pour l'estimation de la qualité du coke; d'après des données récentes les surfaces spécifiques des coques sont beaucoup plus significatives; description des indices du coke utilisés jusqu'à l'heure actuelle; modification des indices de coke de Graf pour faciliter l'estimation du coke; comparaison entre la détermination de la surface spécifique du coke d'après la méthode de Dahlmann-Orths et l'indice de coke modifié de Graf; corrélation entre les deux modes d'évaluation dans le cas de coques de fonderie et de haut fourneau; examen d'environ 6000 échantillons différents de coke appartenant à 18 types utilisés en fonderie et dans le haut fourneau.)*

In zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Jahre sind Fragen der Koksqualität für den Hochofen- und Gießereibetrieb in der Fachliteratur des In- und Auslandes erörtert worden. Versuchsergebnisse aus Arbeiten in Forschungsinstituten, Laboratorien und aus den Schmelzbetrieben vorliegende Betriebsergebnisse wurden ausgewertet und nach gemeinsamen Merkmalen gesucht, die Aufschluß über die Koksqualitäten geben sollen. Die im Schrifttum vorliegenden Arbeiten beziehen sich auf Untersuchungen an verschiedenen Kokssorten, die unter wechselnden Schmelzbedingungen in mehr oder weniger langen Zeiträumen erprobt wurden. Auch die zur Beurteilung herangezogenen Koksmengen waren je nach den zur Verfügung stehenden Mengen unterschiedlich groß. Langzeituntersuchungen sind im wesentlichen aus Hochofenbetrieben bekannt geworden, weniger aus Kupolofenschmelzbetrieben.

Zahlreiche Einflußgrößen sind bekannt, die sich im Schmelzablauf auf die Güte des zu erschmelzenden Eisens auswirken und die durch eine sorgfältige Vorprüfung der einzusetzenden Rohstoffe durch eine den Schmelzbedingungen angepaßte Windbeaufschlagung und durch eine gute Temperaturführung im Ofenbetrieb beherrscht werden können. Die zu erzielenden Schmelztemperaturen sind weitgehend von der Menge und der Wirksamkeit des Brennstoffes abhängig. Feste Brennstoffe, wie Hochofen- und Gießereikokse,

müssen daher bestimmten Anforderungen entsprechen, die festzulegen sind, um eine optimale Ausnutzung für die verschiedenen Schmelz- und Reduktionsbedingungen zu gewährleisten.

Die Anforderungen, die an die Güte der Hochofen- und Gießereikokse von seiten der Verbraucher gestellt werden, haben zu Übereinkommen geführt, nach denen typische Koksmerkmale bewertet werden. Für den Hochofenkoks ist zwischen Erzeugern und Verbrauchern ein Koks-Qualitätsabkommen vereinbart worden, das die Koksmerkmale und die chemische Analyse nach bestimmten Richtlinien festlegt. Für Gießereikokse liegt ein derartiges Abkommen noch nicht vor. Es sind aber Verhandlungen hierüber in Vorbereitung.

Für die Bewertung der Koks-eigenschaften gelten folgende Merkmale:

- a) Physikalische Eigenschaften,
- b) physikalisch-chemische Eigenschaften und der
- c) chemische Aufbau des Kokses.

Die physikalischen Eigenschaften des Kokses werden durch die Festigkeitsprüfungen bestimmt. A. D a h l m a n n (1) hat ausführlich auf die vielfachen Untersuchungen von britischer, amerikanischer und deutscher Seite hingewiesen. Der Einfluß der Koksstückigkeit und im Zusammenhang damit der Körnungsaufbau in den einzelnen Fraktionen nach Druck-, Abrieb- und Fallbeanspruchung wird in diesen Arbeiten besonders hervorgehoben. Weitere Einflußgrößen, wie sie von B. P. M u l c a h y (2) der Porosität und der Zellengröße zugeschrieben werden,

\*) Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Buderus'schen Eisenwerke, Wetzlar. Vorgetragen vor dem Unterausschuß „Hüttenkokereien“ im Verein Deutscher Eisenhüttenleute (V. D. E.) in Düsseldorf am 9. Februar 1968, und ergänzt bis März 1970.

können ebenfalls die Koksfestigkeit beeinflussen, wie sie beispielsweise beim High-Carbon-Koks zu beobachten sind. Auch W. P a t t e r s o n und F. N e u m a n n (3) sprechen von einem „strukturhomogenen“ Koks, der vor den Düsen des Kupolofens, ohne vorzeitigen Zerfall, in seiner ursprünglichen Form verbrennen soll. Hierbei soll möglichst kein Unterkorn entstehen, damit der Koks seine höchste Wärmeintensität entwickeln kann.

Gießereikoks soll „schwerer verbrennlich“ als Hochofenkoks sein. Seine Stückgröße ist bis zu 120 bis 150 mm erwünscht, um der Stückgröße des anderen Einsatzmaterials nahezukommen. Hochofenkoks soll hingegen neben einer ausreichenden Festigkeit, die dem Druck der auf ihm lagernden Beschickung standhält, über einen Kornaufbau verfügen, dessen Hauptanteil bei 60 bis 80 mm Stückgröße — neuerdings auch zwischen 40 bis 60 mm und darunter — liegt, um den Forderungen nach einer „physikalischen Möllierung“, d. h. einer möglichst gleichmäßigen Korngrößenverteilung aller Einsatzstoffe, nachzukommen.

Entsprechend diesen unterschiedlichen Aufgaben in den Schächtföfen sind die Garungstemperaturen und

die Garungszeiten der beiden Koksgruppen untereinander verschieden, wie die nachfolgende Aufstellung zeigt:

	Hochofenkoks	Gießereikoks
Garungstemperatur	1100 — 1200	950 — 1000 °C
Garungszeit	18 — 25	30 — 36 h

Die längere Behandlungszeit des Kokskuchens in den Kokskammern für den Gießereikoks wirkt sich dementsprechend auch in einem höheren Gestehungspreis aus.

Zur Kennzeichnung typischer Koksmerkmale sind beim Hochofenkoks verschiedene Koks-kennzahlen in Anwendung, die mehr oder weniger die bei der Koks-trommelprobe ermittelten Festigkeitswerte zur Grundlage haben. Die Kokstrommelprobe (4) kommt den an den Koks gestellten Beanspruchungen im Hochofen und im Kupolofen am nächsten. Die Anwendung der für den Hochofenkoks gebräuchlichen

Tabelle 1  
Eigenschaften von Gießereikoks

Sorteneinteilung	Gießerei-koks, normal	Gießerei-koks, mit Qualitäts-aufschlag	Spezial-Gießerei-koks	Gießereikoks, mechanisch vorbeansprucht	
				90 — 120	> 120
Stückgröße in mm	> 80	> 80	> 100	90 — 120	> 120
Unterkorn unter Nennkorn % max	5	5	5	5	5 <sup>1)</sup>
Trommelfestigkeit 100 Umdreh. M 80 % min <sup>2)</sup>	50	60	65		
Trommelfestigkeit 100 Umdreh. M 40 % min <sup>2)</sup>	87	90	89	91	91 <sup>1)</sup>
Abrieb 100 Umdreh. M 10 % max <sup>3)</sup>	7	7	7	6 <sup>1)</sup>	6 <sup>1)</sup>
Feuchtigkeit % max	3	3	3	3	3
Aschegehalt % max	9,5	9,0	9,0	9,5	9,5
Schwefelgehalt % max	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1

<sup>1)</sup> Anzustrebender Richtwert. Ausreichende Erfahrungswerte hierzu liegen noch nicht vor.

<sup>2)</sup> Die Trommelfestigkeit ist der in Gewichtsprozenten ausgedrückte Kornanteil, der von einem durch 100 Umdrehungen in einer Trommel beanspruchten Koks auf einem bestimmten Bezugssieb als Rückstand verbleibt. Bei der Bestimmung M 80 beträgt der Lochdurchmesser des Bezugssiebes 80 mm, bei der Bestimmung M 40 beträgt er 40 mm. Bestimmung der Trommelfestigkeit siehe DIN 51712.

<sup>3)</sup> Der Abrieb M 10 wird ebenfalls im Trommelversuch ermittelt. Als Abrieb ist definiert der Prozentsatz des Kokses unter 10 mm nach einer Beanspruchung von 100 Umdrehungen.

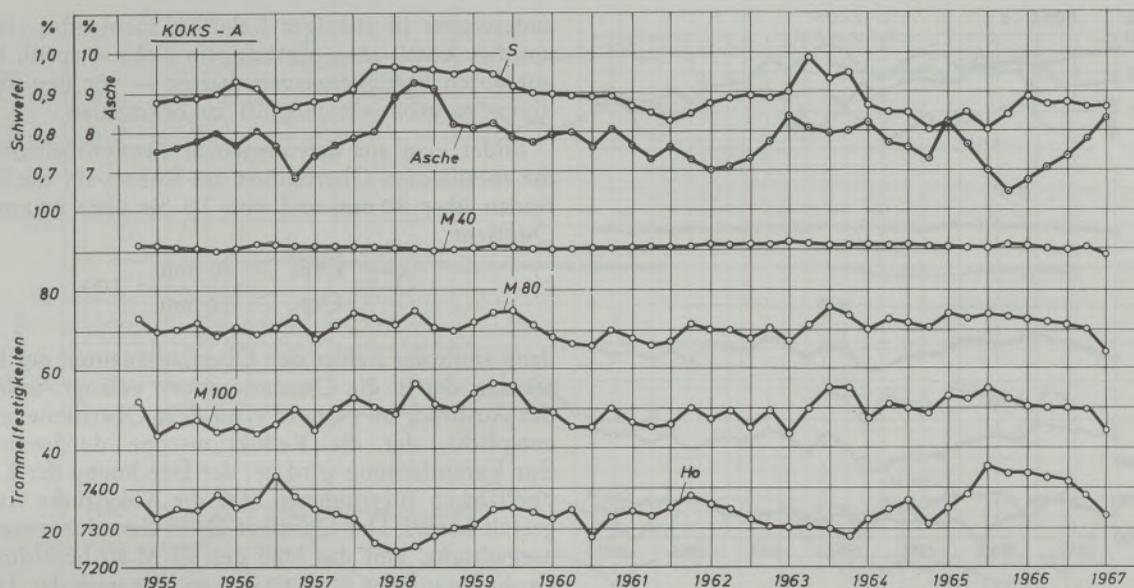


Abb. 1

Wichtige Kennwerte eines Gießereikokes von guter Qualität

Wert- und Kennzahlen, wie die alte und neue Ilseder Wertzahl, die Thibaut'sche Wertzahl und die Graf'sche Kennzahl, weiterhin der Shatter-Test und die Druckabriebsprobe, haben für den Gießereikoks bisher keine vollgültige Aussagekraft gehabt, was auf die unterschiedlichen Anforderungen für beide Koksarten zurückzuführen ist. Für Gießereikokse sind bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt die im V. D. G.-Merkblatt R 80 vom Mai 1963 niedergelegten Richtlinien über die Eigenschaften von Gießereikoks maßgebend (Tabelle 1). Sie kennzeichnen außer der allgemeinen

Stückgröße über 80 bis über 120 mm, gestaffelt nach normalen Gießereikoksen, Spezialkokssorten und solchen, die einen Qualitätsaufschlag bedingen, die Trommelfestigkeiten nach 100 Umdrehungen der Probetrommel für die Absiebungen M 80, M 40 und M 10, sowie die Feuchtigkeits-, Asche- und Schwefelgehalte für die einzelnen Sorten. Die Bestimmung der Trommelfestigkeit wurde in den Richtlinien der DIN 51 712 niedergelegt\*).

Sowohl die Kennzahlen für den Hochofenkoks, für welchen die Graf'sche Kennzahl, entwickelt von F. Wesemann, U. Graf und H. Wartmann (5) im Jahr 1956, bislang die verbreitetste Anwendung gefunden hat, als auch die V. D. G.-Richtlinien R 80 für den Gießereikoks befriedigen nicht genügend, weshalb Überlegungen angestellt werden, eine zuverlässigere Kennzeichnung typischer Koksmerkmale zu finden. Sie ist darüber hinaus auch notwendig geworden, um eine bessere Ausgangsposition für Qualitätsabkommen zu gewinnen, wie sie beispielsweise für den Gießereikoks noch ausstehen.

In neuester Zeit sind von der Gießereiseite Vorschläge gemacht worden, Koks kennzeichnungen auf Grund des Schmelzverhaltens zu erarbeiten. Hierzu weist die Bestimmung der spezifischen Oberflächen von Gießereikoksen nach A. Dahlmann und K. Orth (6) einen Weg auf, die Zusammenhänge zwischen den durch die Trommelprobe ermittelten Festigkeitswerten und den Koksflächen für die verschiedenen Kornfraktionen in einer Wertzahl anzugeben, die eine bessere Aussagekraft als die bisherigen Kennzeichnungsmethoden besitzt. Die Grundlage hierfür boten zahlreiche Betriebsversuche mit verschiedenen Koksarten, die in einer Arbeit von U. Uhl, veröffentlicht im Jahr 1966 (7), dargestellt worden sind. Sie sind als eine Weiterführung in betrieblichem Maßstab der in einer Arbeit von W. Pat-

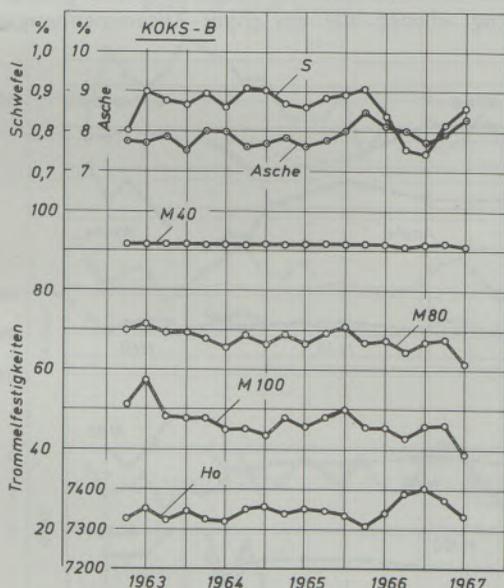


Abb. 2

Wichtige Kennwerte eines Gießereikokes von guter Qualität

\*) Ab Oktober 1967 ist die Richtlinie DIN 51 717 (ISO) gültig.

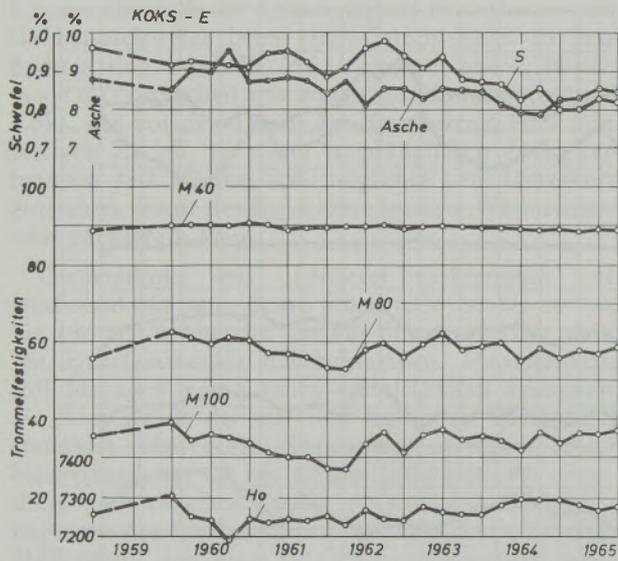


Abb. 3

Kennwerte eines Gießereikokes von minderer Qualität

terson, K. Löhberg und A. Dahlmann (Dissertation) 1960 (8) beschriebenen Versuchsreihen anzusehen.

A. Dahlmann führte aus, daß ein Koks, der zunächst in eine Reduktionszone und anschließend in die Oxydationszone des Kupolofens gelangt, eine um so höhere Eisentemperatur ergibt, je kleiner seine Gesamtoberfläche in der Reduktionszone ist. Das bedeutet, daß die Menge des grobstückigen Kokses, die in die Oxydationszone gelangt, für die Einhaltung hoher Eisentemperaturen groß genug sein muß, um den erhöhten Wärmebedarf zu decken. Die Gesamtoberfläche des Gießereikokes einerseits und die Oberflächen der einzelnen Kornfraktionen sollten

andererseits in richtiger Relation zueinander stehen, um den Anteil an grobstückigem Koks — sprich Koks mit guten Festigkeitseigenschaften — vor den Winddüsen so groß wie möglich zu bekommen.

Bildet man aus den einzelnen Korngrößenanteilen die spezifischen Oberflächen des Kokses für die Fraktionen über 80 mm und von 10 bis über 80 mm als Quotient

$$Q = \frac{\text{Osp. } > 80 \text{ mm}}{\text{Osp. } > 10 \text{ mm}} \cdot 100,$$

dann stellt der Zähler den Oberflächenanteil des Kokses dar, der in die Oxydationszone gelangt, während der Ausdruck im Nenner etwa dem Oberflächenanteil entspricht, der die Reduktionszone durchwandert. Zur Vereinfachung wird bei der Errechnung der Koksflächen angenommen, daß die Koksstücke Kugelform hätten. Der Quotient Q, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, gibt das Maß des als M 80 bezeichneten Grobkornanteiles über 80 mm an, der nach der Trommelung verbleibt.

A. Dahlmann folgert weiter, daß nur die äußere Koksfläche mit dem genannten Ausdruck Q erfaßt wird, nicht aber die innere und submikroskopische Oberfläche, die ein Mehrfaches des ersten Wertes erreichen kann. Die scheinbare Dichte des Kokses geht auch nicht in die Gleichung ein, so daß die Aussagekraft des Ausdruckes Q für die Boudouard-Reaktion damit eingeschränkt ist. Andererseits kann man aber annehmen, daß die gesamte Reaktionsfläche des Kokses der äußeren Oberfläche der Partikel proportional ist, wie S. F. Tschuchanow (9) feststellt, so daß der obige Ausdruck Q zu Recht bestehen kann. Nach den Untersuchungen von W. Patterson und F. Neumann (3) ist die Koksfläche für den Schmelzablauf im Kupolofen von großer Bedeutung, ebenso wie ein enger Zusammenhang zwi-

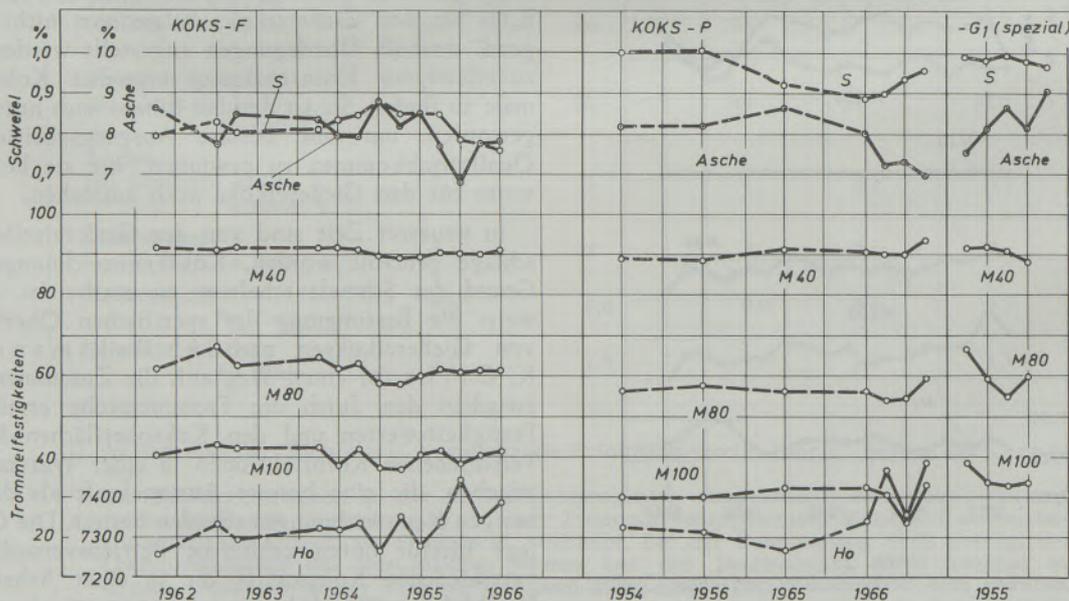


Abb. 4

Kennwerte verschiedener Gießereikokssorten

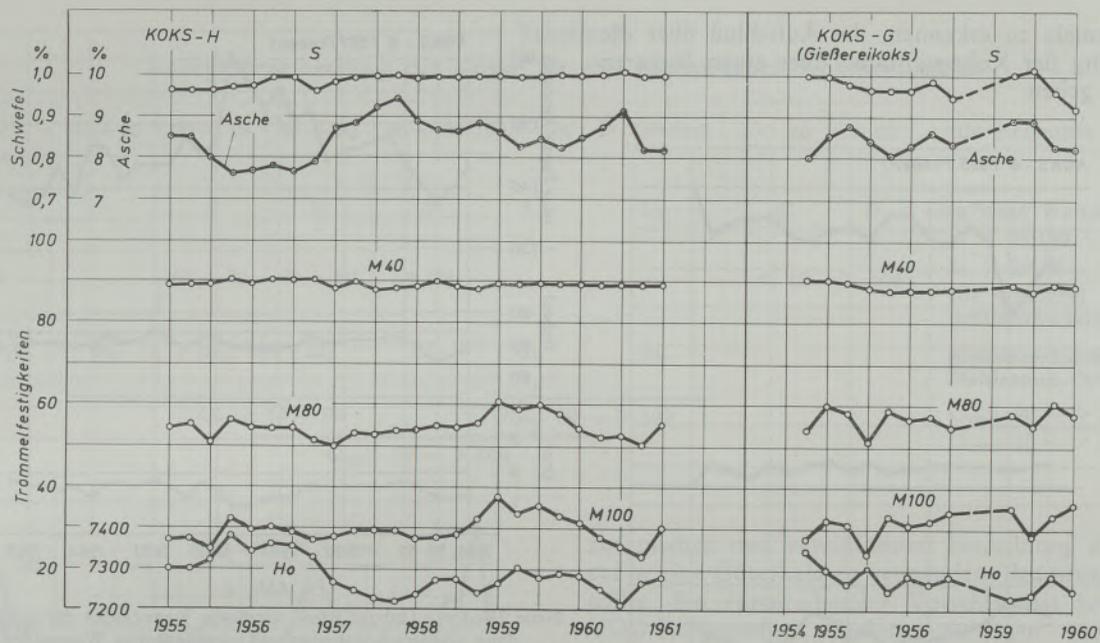


Abb. 5

Wichtige Kennwerte von Gießereikokksorten minderer Qualität

schen der spezifischen Koksfläche nach der Heißtrommelung und der erreichbaren Eisentemperatur und dem Verbrennungsverhältnis besteht.

Diese für den Kupolofen geltenden Zusammenhänge können, wie die eigenen Untersuchungen weiter unten zeigen, auch sinngemäß für den Hochofenkoks übertragen werden und eröffnen damit Möglichkeiten, in vereinfachender Weise typische Koksmerkmale für beide Schmelzöfen zu erkennen.

Der vorliegende Bericht befaßt sich ebenfalls mit der Ermittlung typischer Koksmerkmale, wie sie sich aus den Ergebnissen von Koksfestigkeits- und Analysenaufzeichnungen der Buderus'schen Eisenwerke über einen Zeitraum von mehr als 11 Jahren ergaben. Anhand von Untersuchungen und Gegenüberstellungen von 14 verschiedenen Gießereikokksorten und von 4 verschiedenen Hochofenkokksorten mit zum Teil recht unterschiedlicher Qualität wurde versucht,

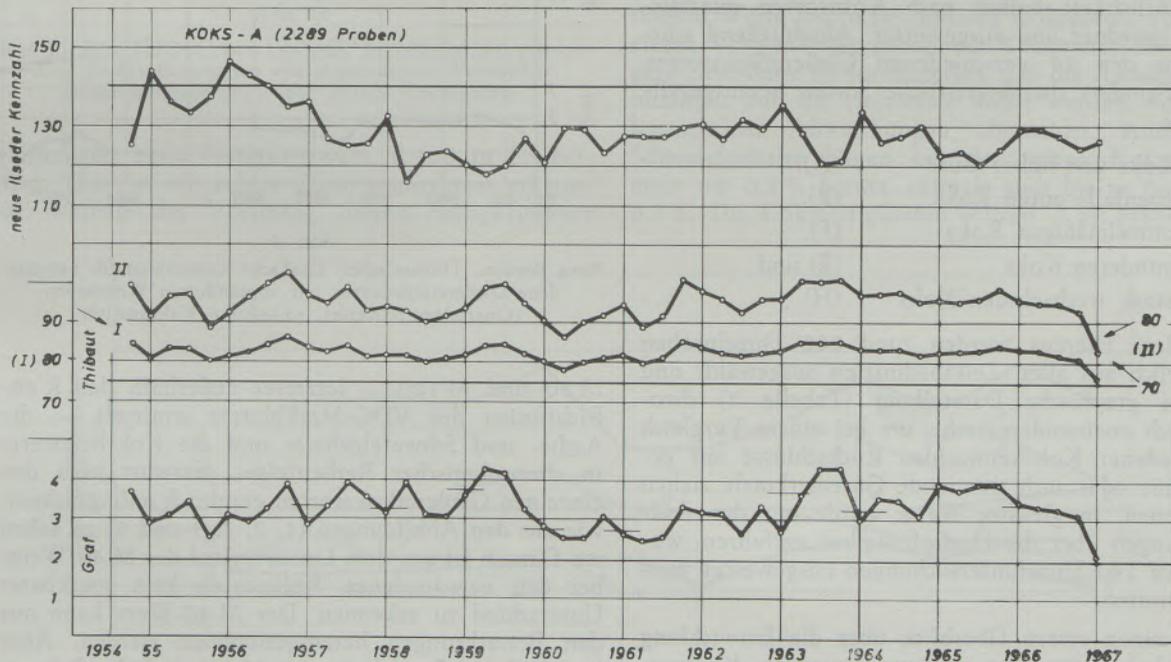


Abb 6

Neue Ilseder-, Thibaut'sche-, Graf'sche Kennzahlen für verschiedene Gießereikokksorten mit abgeänderten Wertmaßen (Quartalsmittelwerte), gute Koksqualität

Gütemerkmale zu erkennen, die Aufschluß über die Entwicklung der Koksqualitäten über einen längeren Zeitraum geben.

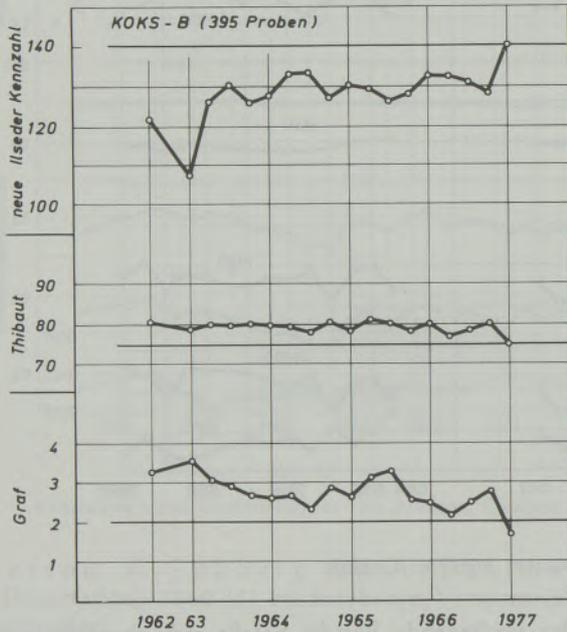


Abb. 7

Neue Ilseeder-, Thibaut'sche-, Graf'sche Kennzahlen für verschiedene Gießereikoksorten mit abgeänderten Wertmaßen (Quartalsmittelwerte), gute Koksqualität

Für die vorliegende Untersuchung standen die Koksfestigkeits- und Analysenaufzeichnungen von rund 5600 Proben zur Verfügung\*). Sie wurden der Übersichtlichkeit halber nach Kokssorten quartalsmäßig geordnet und ausgewertet. Anschließend wurden aus den 14 verschiedenen Gießereikoksorten fünf besonders charakteristische Sorten herausgegriffen, die

- einen Koks von hoher Güte (A),
- einen ebenfalls guten Koks (B),
- einen mittelmäßigen Koks (F),
- einen minderen Koks (E) und
- einen stark wechselnden Koks (H)

darstellen. Hieraus wurden rund 180 Einzelproben willkürlich aus allen Zeitabschnitten ausgewählt und für die graphische Darstellung (Tabelle 2) chronologisch aneinandergereiht, um bei einem Vergleich verschiedener Kokskenzahlen Rückschlüsse auf gemeinsame oder auch trennende Gütemerkmale ziehen zu können. In gleicher Weise wurde mit den Aufzeichnungen über die Hochofenkokse verfahren, wofür etwa 190 Einzeluntersuchungen ausgewertet werden konnten.

Um einen ersten Überblick über die Entwicklung der Koksqualitäten zu gewinnen, wurden die quartalsmäßig zusammengefaßten Festigkeitswerte M 40,

\*) Erweitert auf über 6000 Proben bis März 1970.

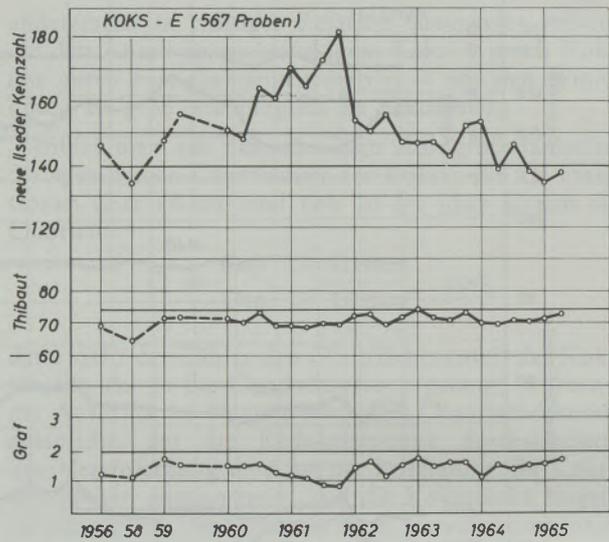


Abb. 8

Neue Ilseeder-, Thibaut'sche-, Graf'sche Kennzahlen für verschiedene Gießereikoksorten mit abgeänderten Wertmaßen (Quartalsmittelwerte), schlechtere Koksqualität

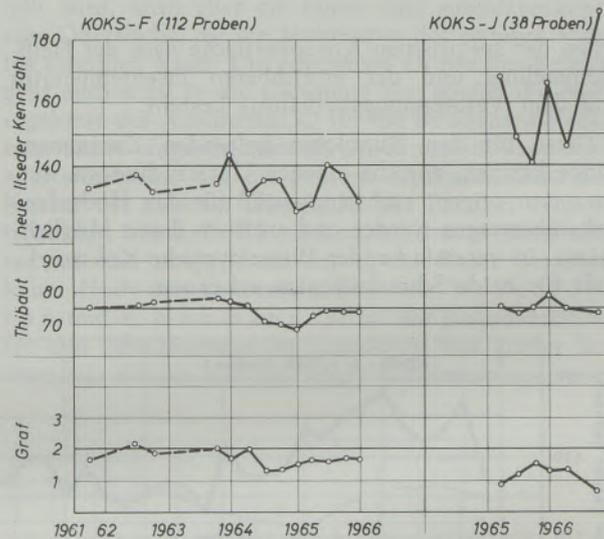


Abb. 9

Neue Ilseeder-, Thibaut'sche-, Graf'sche Kennzahlen für verschiedene Gießereikoksorten mit abgeänderten Wertmaßen (Quartalsmittelwerte), schlechtere Koksqualität

M 80 und M 100 — letzterer außerhalb der R 80-Richtlinien des VDG-Merkblattes ermittelt —, die Asche- und Schwefelgehalte und die Koksheizwerte in chronologischer Reihenfolge, getrennt nach den einzelnen Gießereikoksorten graphisch aufgezeichnet, wie aus den Abbildungen (1, 2, 3, 4 und 5) zu sehen ist. Danach ist aus dem Linienverlauf der M 40-Werte bei den verschiedenen Kokssorten kein merkbarer Unterschied zu erkennen. Der M 40-Wert kann aus den Betrachtungen herausgenommen werden. Aber bereits beim Festigkeitswert M 80 sind deutlich erkennbare Unterschiede zu verzeichnen, die Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Koksqualitäten erlauben. Besonders deutlich treten die Qualitätsab-

**Tabelle 2**  
Korngrößeneinteilung der Kokse für die verschiedenen Kokskenzahlen

< 10	10 — 20	20 — 40	40 — 60	60 — 80	80 — 100	> 100 mm	< 40	> 60	für Hochofen
L		S	B	A	A <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	C	D	<b>Graf'sche Kennzahl</b> A · D/100 L + 3/4 S
< 10		40 — 60	60 — 80	> 80			< 60	> 100	für Gießerei (umgewandelt)
(di <sub>7</sub> )	di <sub>6</sub>	di <sub>5</sub>	di <sub>4</sub>	di <sub>3</sub>	di <sub>1</sub>	di <sub>2</sub>			<b>Koksflächen nach Dahlmann-Orths</b> O <sub>spez</sub> 80 — > 100 O <sub>spez</sub> 10 — > 100
				Q <sub>spez</sub> 10 — 80		O <sub>spez</sub> 80 — > 100			
						Q <sub>spez</sub> 10 — > 100			

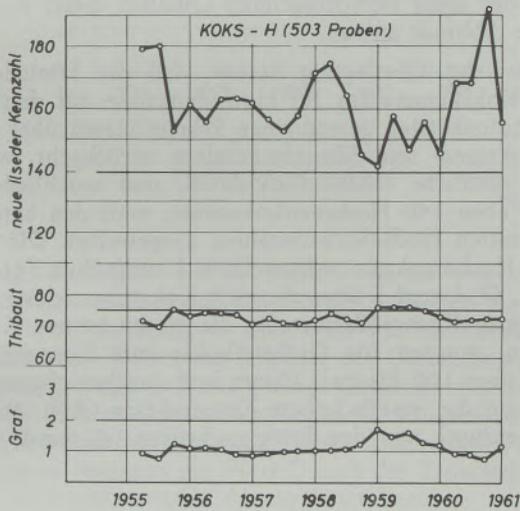


Abb. 10

Neue Ilseder-, Thibaut'sche-, Graf'sche Kennzahlen für verschiedene Gießereikokssorten mit abgeänderten Wertmaßen (Quartalsmittelwerte), sehr geringe Koksqualität

weichungen beim Festigkeitswert M 100 in Erscheinung. Hier ist ein echtes Qualitätsmerkmal erkennbar, weshalb der Vorschlag, diesen Festigkeitswert

zur raschen und vereinfachten Einordnung des Kokses in eine Güteskala zu verwenden, Beachtung finden sollte. Ein entsprechender Vorschlag ist bereits im VDG-Fachausschuß „Gußeisenschmelzen“ (28. 6. 67) vom Berichtersteller vorgetragen worden.

Die aufgezeichneten Asche- und Schwefelgehalte sind bei den einzelnen Koksarten recht verschieden hoch. Angestrebt werden möglichst niedrige Analysenwerte, jedoch ist kein merkbarer Einfluß auf das Schmelzverhalten festzustellen. Lediglich die Schlacken-zusammensetzung und ihre Menge variieren bei Einstellung des gewünschten Basengrades durch die Zuschlagmaterialien.

Erhebliche Schwankungen sind in den Brennwerten Ho (i. w. f.) der einzelnen Gießereikokssorten zu verzeichnen. Die hochwertigen Koksarten weisen Heizwerte von 7300 bis über 7400 kcal/kg auf: entsprechend geringere Werte liegen bei anderen Koksarten vor. Bei einem Vergleich der genannten Kennwerte über längere Zeiträume ist festzustellen, daß die Aschegehalte niedriger und die Heizwerte höher werden, von gelegentlichen Abweichungen abgesehen. Auch die Schwefelgehalte liegen bei den guten Koksarten mehr um 0,8 % herum, oftmals auch bis zu 0,65 bis 0,7 %. Die Koksfestigkeiten sollten — als Erkenntnis

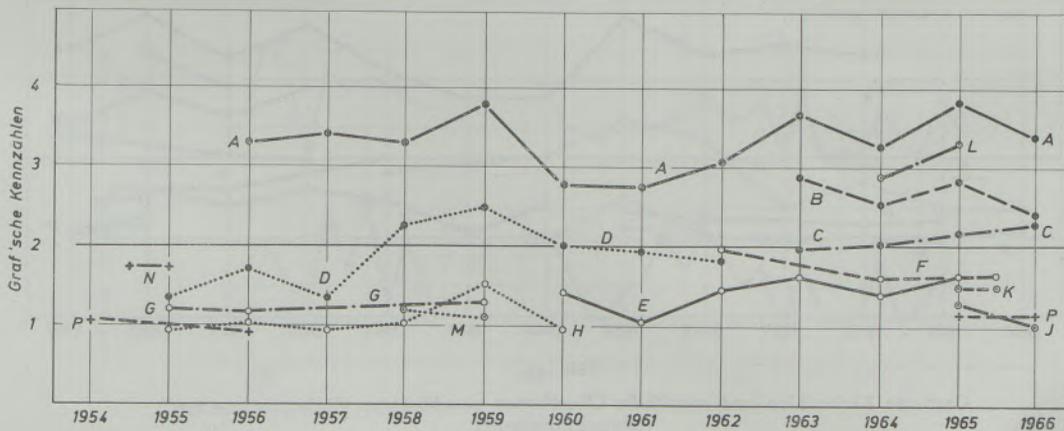


Abb. 11

Anwendung der Graf'schen Kennzahl für Gießereikokssorten (Jahresdurchschnitt)

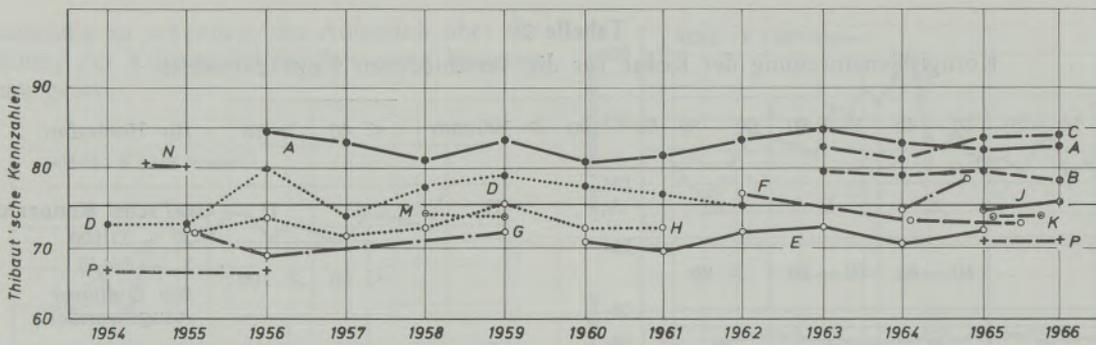


Abb. 12

Anwendung der Thibaut'schen Kennzahl für Gießereikokssorten (Jahresdurchschnitt)

aus der graphischen Auswertung der Koksdaten — für

- M 100 bei mindestens 40 % und darüber,
- M 80 bei mindestens 60 % und darüber und
- M 40 bei mindestens 90 % und darüber

liegen. Für die M 80- und M 40-Werte sind Prozentzahlen im R 80-Merkblatt des VDG für Gießereikokse mit Qualitätsaufschlag und für Spezialkoks und mechanisch vorbeanspruchtem Koks der obigen Höhe festgelegt\*). Für Normal-Gießereikoks sind die M 80-Werte mit 50 % und die M 40-Werte mit 87 % niedriger angesetzt. Eine Ausnahme bildet der High-Carbon-Koks (HC-Koks), dessen Festigkeitswerte M 80 bei den untersuchten Proben zwischen 40 und 50 % und die M 100-Werte nur zwischen 10

und 35 % liegen, ohne jedoch in diesem speziellen Fall der sonst hervorragenden Qualität dieser Koksart Abbruch zu tun.

Aus der Überlegung heraus, daß die Ermittlung der Kokskenntzahlen für Hochofenkokse auf den im Hochofenbetrieb gewonnenen Erkenntnissen über das Reduktions- und Schmelzverhalten zurückgeht, wurden sämtliche Gießereikoksdaten, und anschließend auch etwa 190 Hochofenkoksdaten, nach den bereits genannten Hochofenkennzahlen ausgewertet. Die für den Hochofenkoks aufgestellten Kenngrößen (4) A, B, C, D, L und S über die nach Kokstrommelung erhaltenen Korngrößenanteile, die bis zu 80 mm Korn gehen, wurden für Gießereikokse mit Korngrößen von über 100 bis zu 120 mm und darüber abgewandelt auf die jeweils höhere Kornfraktion (Abb. 2). In Abweichung von den Prüfvorschriften (4) wurde die

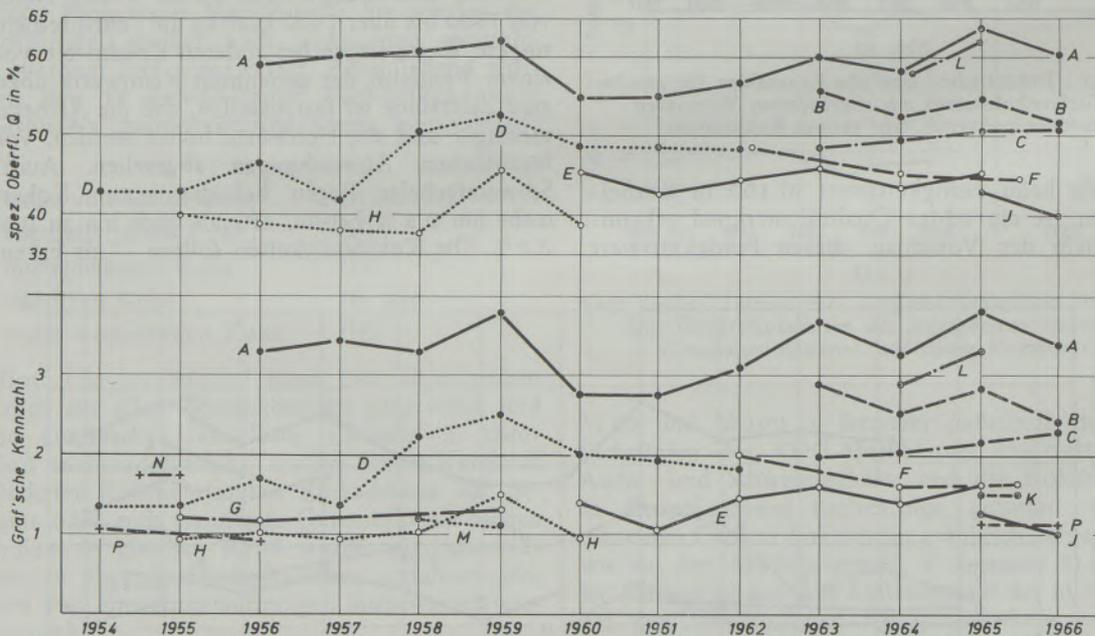


Abb. 13

Graf'sche Kennzahlen und spezifische Oberflächen verschiedener Gießereikokssorten (Jahresdurchschnitt)

\*) Neuerdings in Kokspreislisten nicht mehr angeführt.

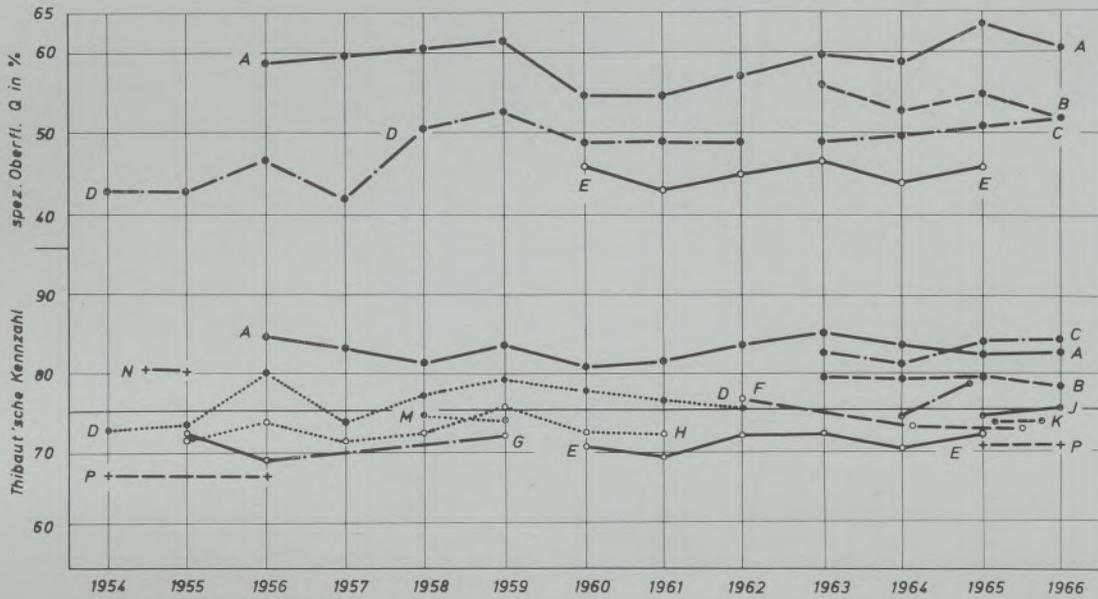


Abb. 14

Thibaut'sche Kennzahlen und spezifische Oberflächen verschiedener Gießereikoksorten (Jahresdurchschnitt)

Kenngröße D nicht auf das Korn  $> 60$  mm vor dem Trommeln, sondern auf den Korngrößenanteil nach dem Trommeln bezogen, Abb. 6 bis 12. Ein Vergleich des ersteren Wertes im Rahmen der Gesamtbetrachtung hat gezeigt, daß nur geringe Übereinstimmungen mit der noch zu erörternden Kennzahl der spezifischen Koksflächenbestimmung nach Dahlmann-Orths vorliegen, wogegen der Wert D nach der Trommelung eine wirklichkeitsnahe Aussagekraft besitzt.

Die Auswertung des Zahlenmaterials wurde vervollständigt durch die Ermittlung der spezifischen Oberflächen für Gießerei- und anschließend für Hochofenkokse und Aufstellung der Dahlmann'schen Kennzahl (6). Es wurden sowohl die umfangreichen Quartalsaufstellungen als auch die etwa 370 Einzelproben beider Hauptkoksorten nach den genannten Kenngrößen ausgewertet. Die graphischen Darstellungen, wie sie aus den Abb. 13 bis 23 zu ersehen

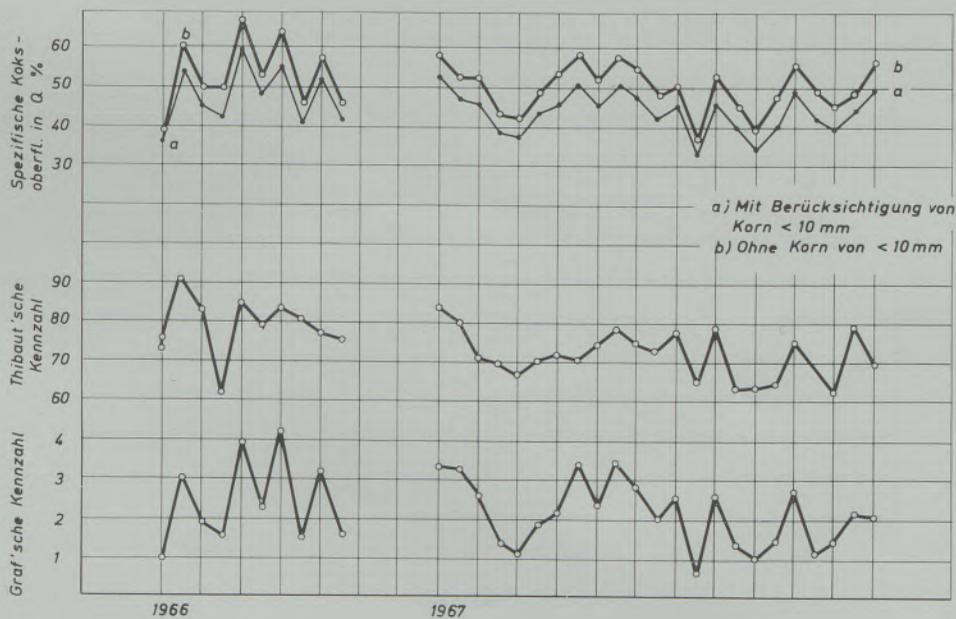


Abb. 15

Gießereikoks A — Koks Einzeluntersuchungen aus 1966/1967  
Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen Koksflächen (Dahlmann-Orths) mit der umgewandelten Koks Kennziffer von Graf und von Thibaut

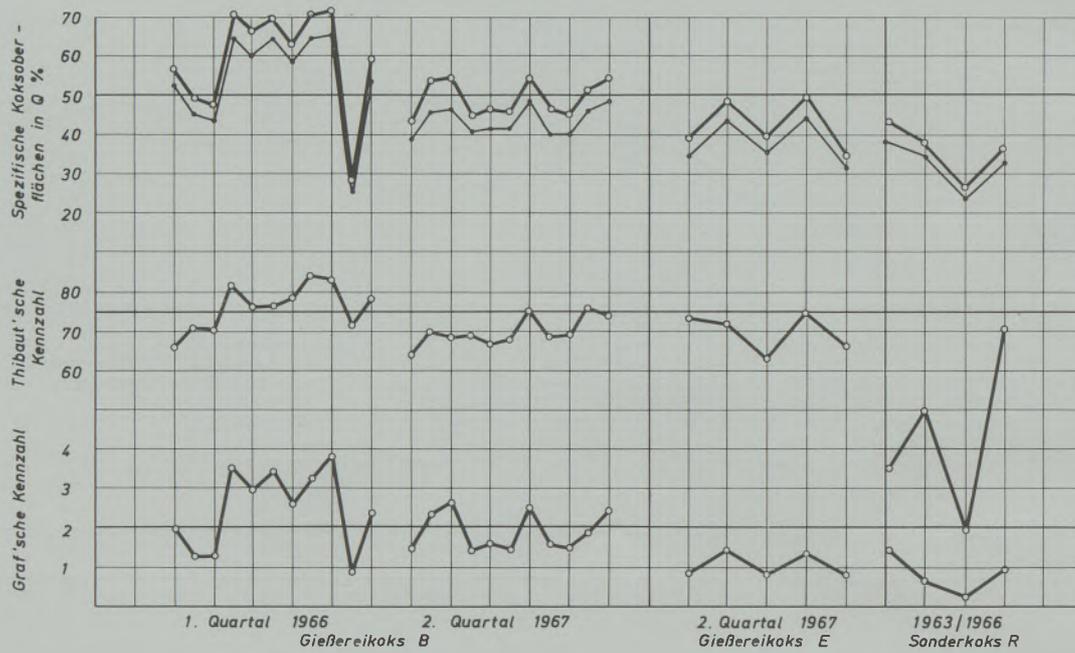


Abb. 16  
Kokseinzeluntersuchungen

sind, zeigen in der Gegenüberstellung der verschiedenen Kennzahlen eine sehr gute Parallelität für die spezifischen Koksflächen mit der modifizierten Graf'schen Kennzahl über den gesamten Zeitraum, wobei die Übereinstimmung im Linienverlauf für

die quartalmäßige Zusammenfassung wie für die Einzelprobenuntersuchung in gleicher Weise gegeben ist. Dagegen ist zwischen der Dahlmann'schen Koks-kennzahl und der Thibaut'schen Wertzahl\*) keine ausreichende Parallelität festzustellen. Die Ilseder

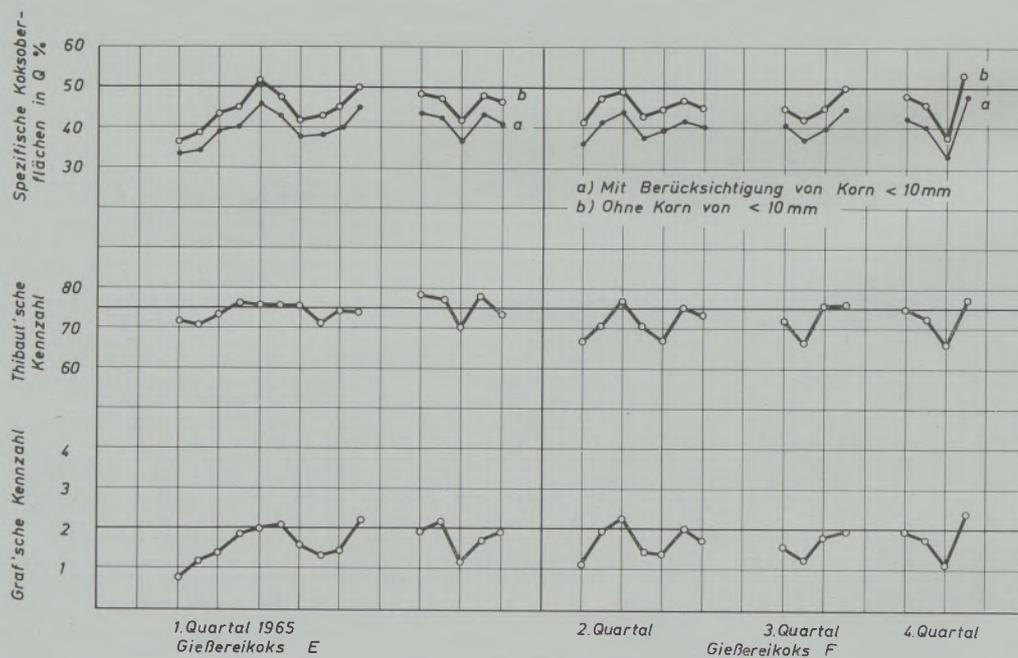


Abb. 17

Kokseinzeluntersuchungen 1965

Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen Koksflächen nach Dahlmann-Orths mit der umgewandelten Graf'schen Koks-kennziffer und der Thibaut'schen Kennzahl

\*) bei der Thibaut'schen Wertzahl geht das körnungsabhängige Schüttgewicht in die Formel ein.

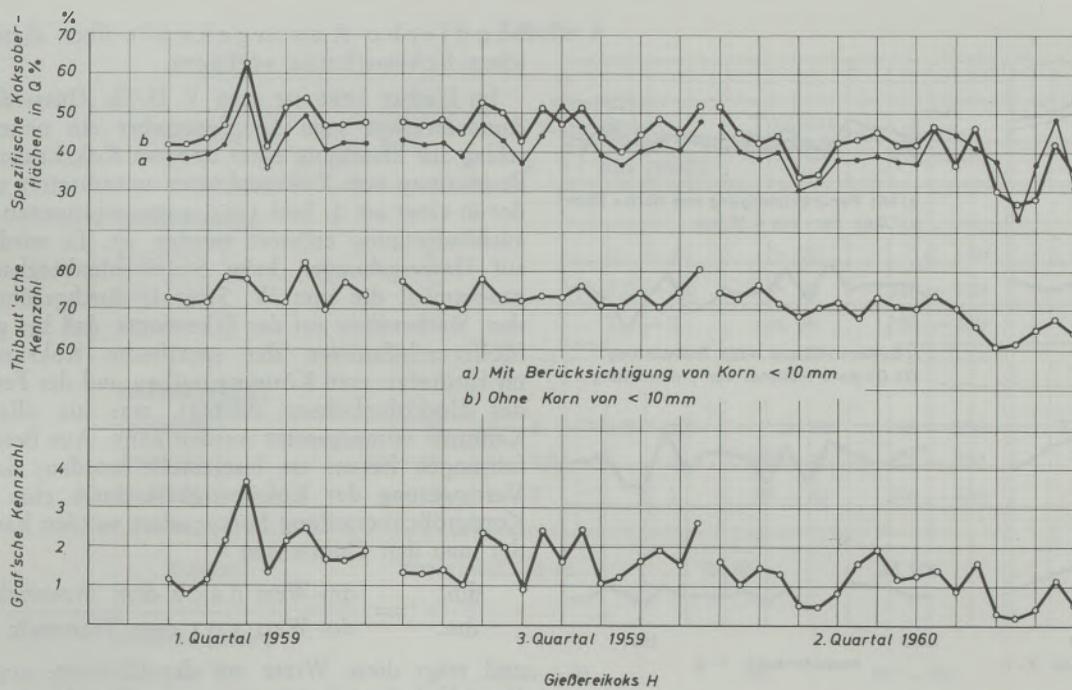


Abb. 18

Kokseinzeluntersuchungen aus 1959/1960

Wertzahl scheidet aus den Betrachtungen aus, da sie auch mit den Werten der Thibaut'schen und der Graf'schen Kennzahl nur wenig übereinstimmt, was seinerzeit auch zur Ablösung der Ilseder Wertzahl durch die Graf'sche Kennzahl führte, wie von F. Wesemann, U. Graf und H. Wartmann (5) beschrieben worden ist.

Die Frage, weshalb die Kennwerte für die spezifischen Koksoberflächen mit den modifizierten Graf'schen Kokskenzahlen praktisch parallel verlaufen, findet eine Erklärung durch die weitgehend gemeinsame Grundlage der Festlegung des Körnungsaufbaus nach der Trommelbeanspruchung. Da sich dieser Gleichlauf auf Untersuchungen über Zeiträume von

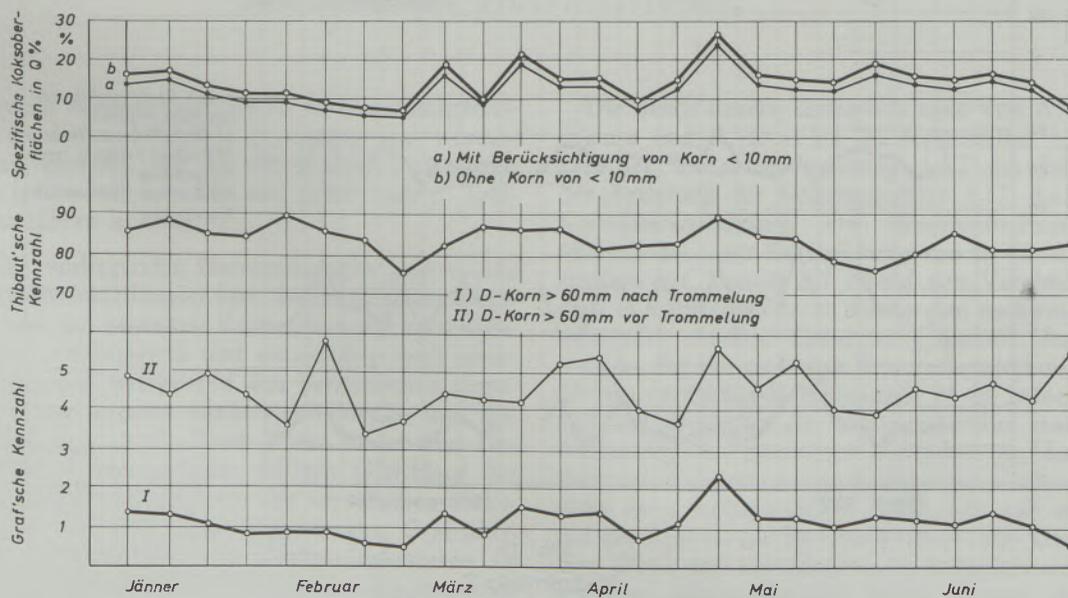


Abb. 19

Kokseinzeluntersuchungen aus 1967  
 Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen Koksoberflächen nach Dahlmann-Orths mit der umgewandelten Graf'schen Kokskenziffer und der Thibaut'schen Kennzahl

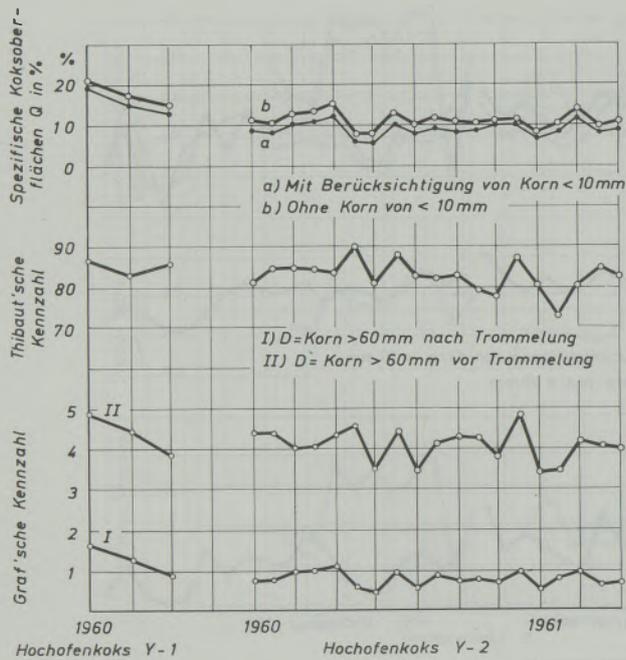


Abb. 20

Kokseinzeluntersuchungen aus 1960/1961  
 Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen Koksflächen nach Dahlmann-Orths mit der umgewandelten Graf'schen Kennziffer und der Thibaut'schen Kokskenzahl

mehr als einem Jahrzehnt erstreckt und auch zahlreiche, in ihrem Aufbau unterschiedliche Kokssorten herangezogen werden konnten, dürfte eine ver-

bindliche Aussagekraft über diese typischen Koksmerkmale vorliegen.

Im Herbst 1966 ist vom V. D. Eh. Düsseldorf mit Rundschreiben vom 16. September ein neuer Vorschlag zur Erstellung einer anderen Kokskenzahl zur Beurteilung von Koksqualitäten unterbreitet worden, der in einer am 2. Juni 1966 vorangegangenen Unterausschußsitzung erörtert worden ist. Es wird Bezug auf Untersuchungen beim Steinkohlenbergbauverein genommen, die von W. Simonis durchgeführt wurden. Sie beruhen auf der Erkenntnis, daß bei gleichen Möllerverhältnissen der spezifische Koksverbrauch im Hochofen vom Körnungsaufbau und der Festigkeit des Hochofenkokses abhängt, was als allgemeine Kenntnis vorausgesetzt werden kann. Aus Betriebserfahrungen heraus ist festgestellt worden, daß eine Verringerung der Koksfestigkeit durch eine andere Korngrößenverteilung kompensiert werden kann. Bildet man den Quotienten

$$\frac{dm_n}{dm_v} = \frac{\text{dm-Wert nach dem Trommeln}^*)}{\text{dm-Wert vor dem Trommeln}}$$

und trägt diese Werte auf der Ordinate gegen die M 40-Koksfestigkeitswerte auf der Abszisse auf, dann ergeben sich bei gleichen M 40-Werten unterschiedliche Werte für den Ausdruck  $dm_n/dm_v$ . Trägt man diese Werte in das Rosin-Rammler-Bennet-Koordinatennetz ein, so sind nach W. Simonis Linien gleichen spezifischen Koksverbrauchs bei konstanten Möllerverhältnissen zu erwarten.

Abgesehen von dem umfangreichen Rechnungsgang für jede einzelne Koksuntersuchung und der, wie sich aus der vorliegenden Untersuchung ergibt,

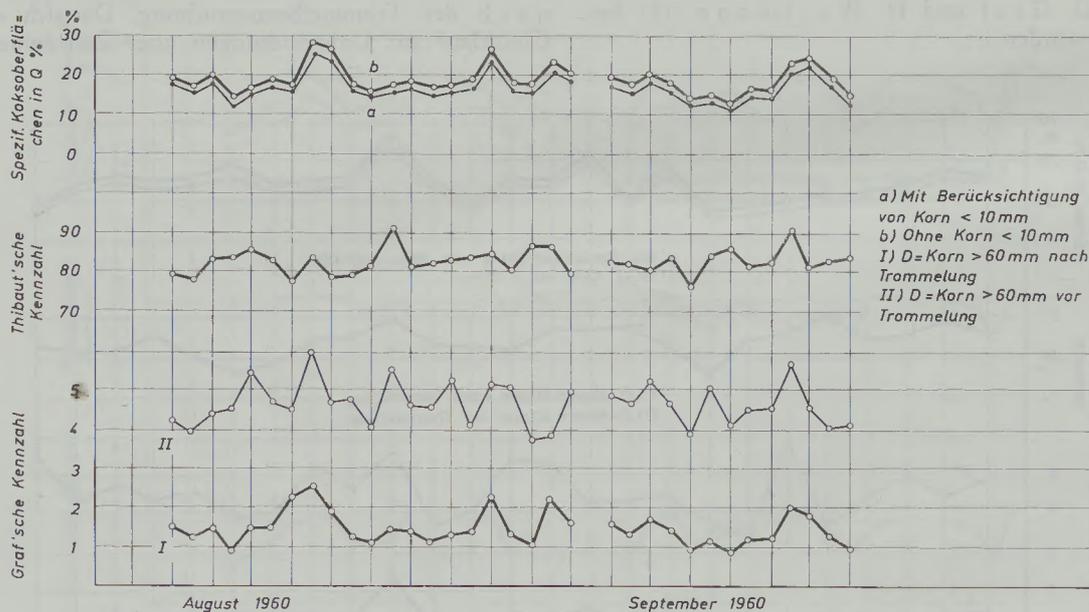


Abb. 21

Hochofenkoks Z  
 Kokseinzeluntersuchungen aus 1960  
 Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen Koksflächen nach Dahlmann-Orths mit der umgewandelten Graf'schen Kokskenzahl und der Thibaut'schen Kennzahl

\*)  $dm$  = mittlere Korngröße in mm.

Tabelle 3

Koksart	Dahlmann Q %	Grafsche Kennzahlen		Thibaut Kennzahl	neue Ilseeder Kennzahl
		k	km (mod)		
<b>Gießereikoks</b>					
Qualität 1	> 50	—	2 — 4	> 70	< 140
Qualität 2	> 40	—	1,5 — 2,5	> 60	140 — 150
Qualität 3	30 — 40	—	1 — 2	bis 60	150 — 180
<b>Hochfenkoks</b>					
Qualität 1	≥ 20	4 — 5	1,5 — 2,5	> 80	150 — 250
Qualität 2	10 — 20	3 — 4,5	1 — 2	75 — 85	250 — 350
Qualität 3	= 10	2 — 3	≤ 1	70 — 80	250 — 400
Koksart	Trommelf. M 40		M 80	M 100	
<b>Gießereikoks*)</b>					
Qualität 1	90 — 91		65	40 — 50	
Qualität 2	89		60	40	
Qualität 3	87		50	30 — 40	
<b>Hochfenkoks*)</b>					
Qualität 1	86 — 89		25 — 35	—	
Qualität 2	85 — 87		15 — 25	—	
Qualität 3	85 — 87		15 — 20	—	

\*) Nach DIN 51 712 bis Okt. 1967, ab Okt. 1967 nach DIN 51 717 (ISO).

**Bemerkung:** Bei einem streng klassischen Hochfennöller sind auch geringere Koksfestigkeitswerte noch tragbar, trotzdem sollten nach Beispielen aus Japan und den USA höhere Festigkeitswerte des Kokses angestrebt werden (siehe Winzer, Opitz (11)).

umstrittenen Aussagekraft des M 40-Koksfestigkeitswertes, werden auch hierbei Annahmen und Voraussetzungen gemacht, die in der Betriebswirklichkeit nicht in jedem Fall zutreffen und daher auch zu Fehlschlüssen führen können.

Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, sind die Koksgütermittlungen über die spezifischen Oberflächen und den gesamten Kornaufbau der verwendeten Kokse wirkungsvoll und entsprechen nach unseren Erfahrungen weitgehend den betrieblichen Gegebenheiten aus unseren Gießereiabteilungen und unserem Hochfennbetrieb. Diese These findet ihre Unterstützung in dem nahezu völligen Gleichlauf der Kurvenzüge für die Q-Werte der spezifischen Koksflächen mit denen der modifizierten Grafschen Kokskenzahlen, sowohl für Gießereikokssorten als auch für Hochfennkokse. Sie beinhalten den gesamten Körnungsaufbau nach der Trommelung und verlegen den Schwerpunkt ihrer Aussage von dem umstrittenen M 40-Festigkeitswert zu den nachgewiesenen, eindeutigeren M 80- und M 100-Werten.

Die durch neuere Untersuchungen von A. Dahlmann und K. Orth (6) festgestellte Abhängigkeit der Temperaturänderung  $\Delta ET$  des Eisens von der Änderung der Kokskenziffer  $\Delta Q$ , die in einer Korrelationsrechnung ein Bestimmtheitsmaß von 88,87 % bei einer Reststreuung von  $s_R = \pm 2,08^\circ C$  ergeben hat, konnte auf Grund von Vergleichsversuchen in 12 verschiedenen Gießereien nachweislich untermauert werden. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß der nach 100 Trommelumdrehungen über 40 mm verbleibende Kornanteil M 40 keinerlei Einfluß auf die Höhe der Eisentemperatur ausübt. Die Auffassung der genannten Verfasser (6), den M 40-Wert zur Bewertung von Koksen für Gießereizwecke nicht mehr heranzuziehen, deckt sich voll und ganz mit der Ansicht des Berichterstatters (10). Die in gleicher Weise auf verschiedene Hochfennkokssorten erstreckten Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Auffassung auch für Hochfennkokse gelten kann, im besonderen für Werke, die über keine Erzklassieranlagen verfügen. Man sollte daher für Gießereizwecke dem M 100-Wert und für Hochfennzwecke dem M 60

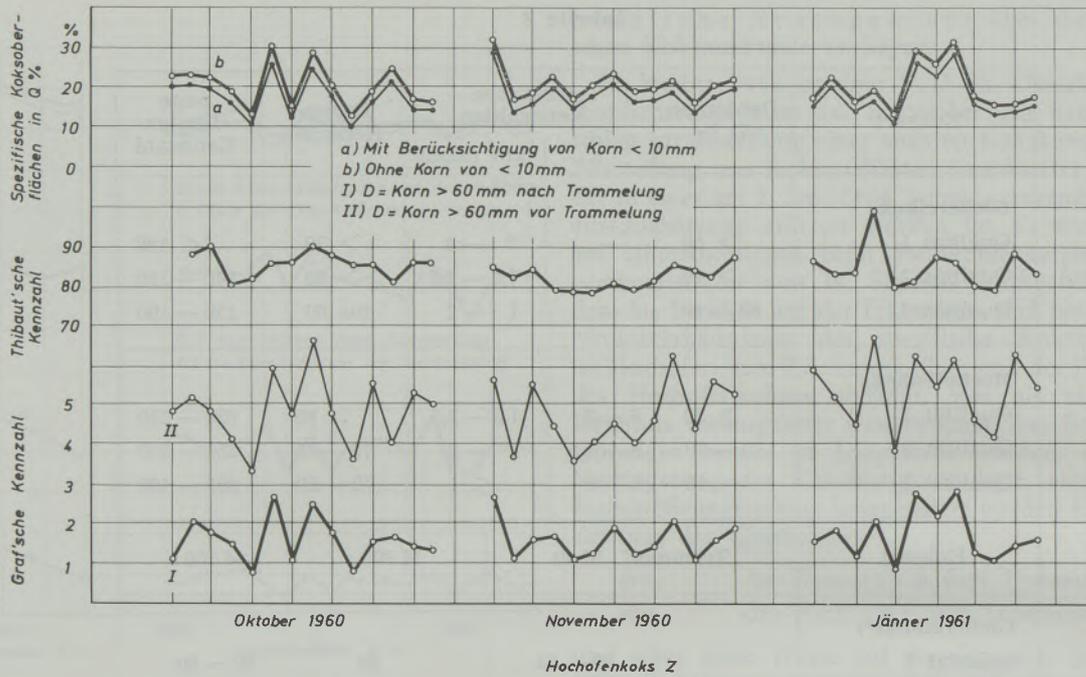


Abb. 22

Kokseinzeluntersuchungen aus 1960/1961

oder auch dem M 80-Wert die größere Bedeutung beimessen. Wegen des Gleichlaufes beider Kennzahlen nach Dahlmann-Orths und (modif.) Graf ist die Folgerung erlaubt, daß auch bei der modifizierten Graf'schen Kennzahl die Abhängigkeit der Temperaturänderungen von der Änderung der Kokskenziffer

$$k_m = \frac{A \cdot D / 100}{L + 3/4 S}$$

mit modifizierten Kornanteilen gegeben ist. Ein Vergleich mit Hochofen-Betriebsergebnissen bestätigt diese Annahme.

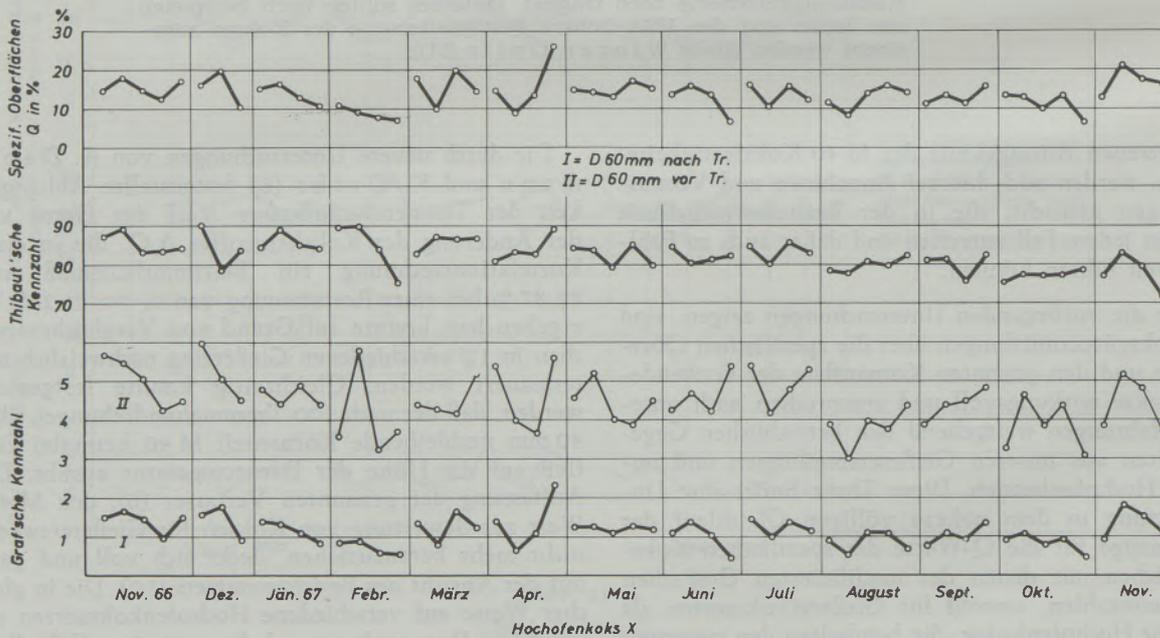


Abb. 23

Kokseinzeluntersuchungen aus 1966/1967  
 Vergleichende Gegenüberstellung der spezifischen Koksoberflächen nach Dahlmann-Orths mit der umgewandelten Graf'schen Kokskenziffer und der Thibaut'schen Kennzahl

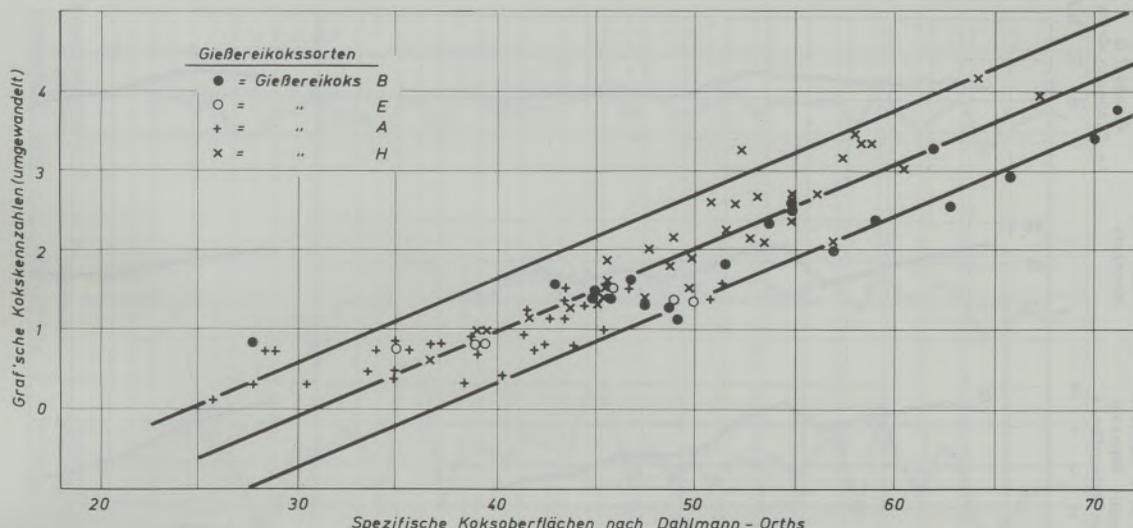


Abb. 24

Zusammenhang zwischen den spezifischen Koksflächen und den umgewandelten Graf'schen Kokskenzahlen

Damit wäre dem Betriebsmann von der Gießerei- und auch von der Hochofenseite eine vereinfachte Ermittlung der Koksqualitäten an die Hand gegeben. Einige charakteristische Abbildungen, Abb. 24 bis 27, sollen die vorstehend gemachten Ausführungen unterstreichen.

Abb. 24 zeigt in vereinfachender Form die beiderseitige Abhängigkeit der Q-Werte nach Dahlmann-Orths von der modifizierten Graf'schen Kennzahl für vier, in ihrem Schmelzverhalten zum Teil sehr verschiedene, Gießereikokssorten. Für drei verschiedene Hochofenkokssorten ist die Abhängigkeit der beiden Kennwerte in Abb. 25 wiedergegeben. Die folgende Abb. 26 gibt die verhältnismäßig gute Übereinstimmung des M 100-Koksfestigkeitswertes mit den spezifischen Oberflächen Q einerseits und mit der modifizierten Graf'schen Kennzahl  $k_m$  für Gießereikokse wieder. In gleicher Weise verdeutlicht der Koksfestig-

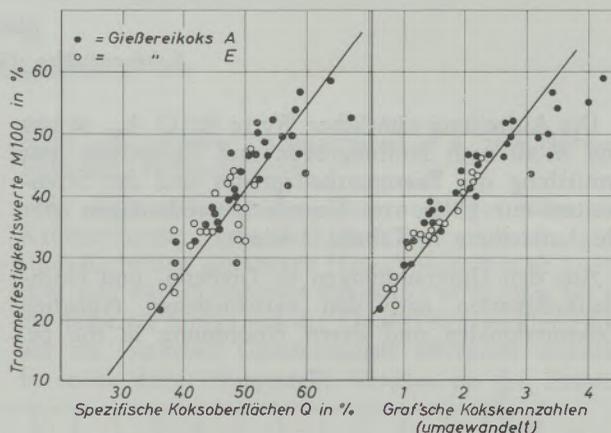


Abb. 26

Abhängigkeiten zwischen den spezifischen Koksflächen Q in % und den Graf'schen (umgewandelten) Kokskenzahlen einerseits und den Festigkeitswerten M 100 nach der Trommelung andererseits

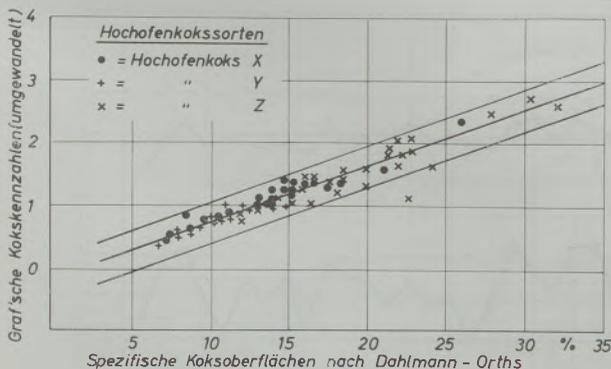


Abb. 25

Zusammenhang zwischen den spezifischen Koksflächen und den umgewandelten Graf'schen Kokskenzahlen

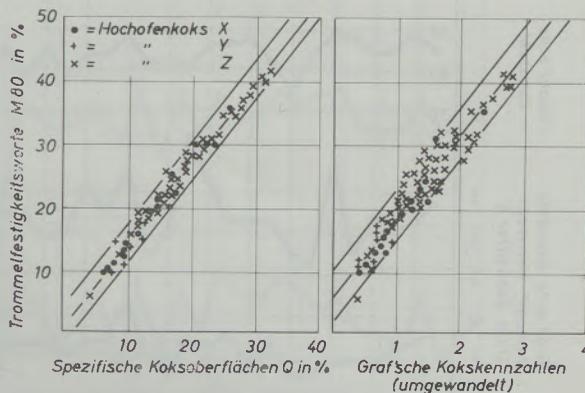


Abb. 27

keitswert M 80 die gute Übereinstimmung mit den Q-Werten und den Graf'schen  $k_m$ -Werten für Hochofenkokse in Abb. 27.

Abhängigkeiten zwischen den spezifischen Koksflächen Q in % und den Graf'schen (umgewandelten) Kokskenzahlen einerseits und den Festigkeitswerten M 80 nach der Trommelung andererseits

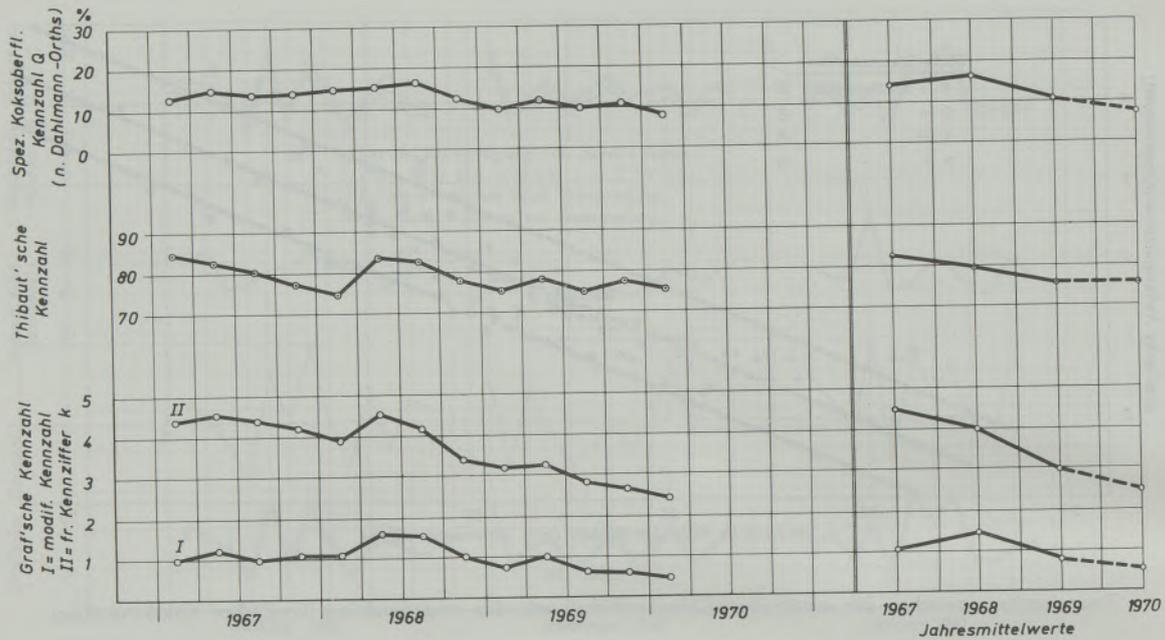


Abb. 28  
Kokskennzahlen (Hochföfenkokssorte X)

Die Aufteilung sämtlicher Werte für Q,  $k_m$ , M 100 und M 80 nach Einflußgrößen und Zielgrößen, mit Ermittlung des Bestimmtheitsgrades und der Streubreiten mit Hilfe von Korrelationsrechnungen gibt die Aufstellung in Tabelle 3 wieder.

Aus den Untersuchungen an Gießerei- und Hochföfenkokssorten nach den verschiedenen typischen Koksmerkmalen und deren Einordnung in die be-

kannten Kokskennzahlen mit Erweiterung auf die Dahlmann'sche Oberflächenbestimmung und eine modifizierte Graf'sche Kennzahl lassen sich folgende Richtwerte erkennen, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Die Verschlechterung der Brennstoffversorgung in den beiden letzten Jahren 1968/69 u. ff., verursacht durch zahlreiche Zechenstillegungen und Verminde-



Abb. 29  
Hochföfenkokssorte X

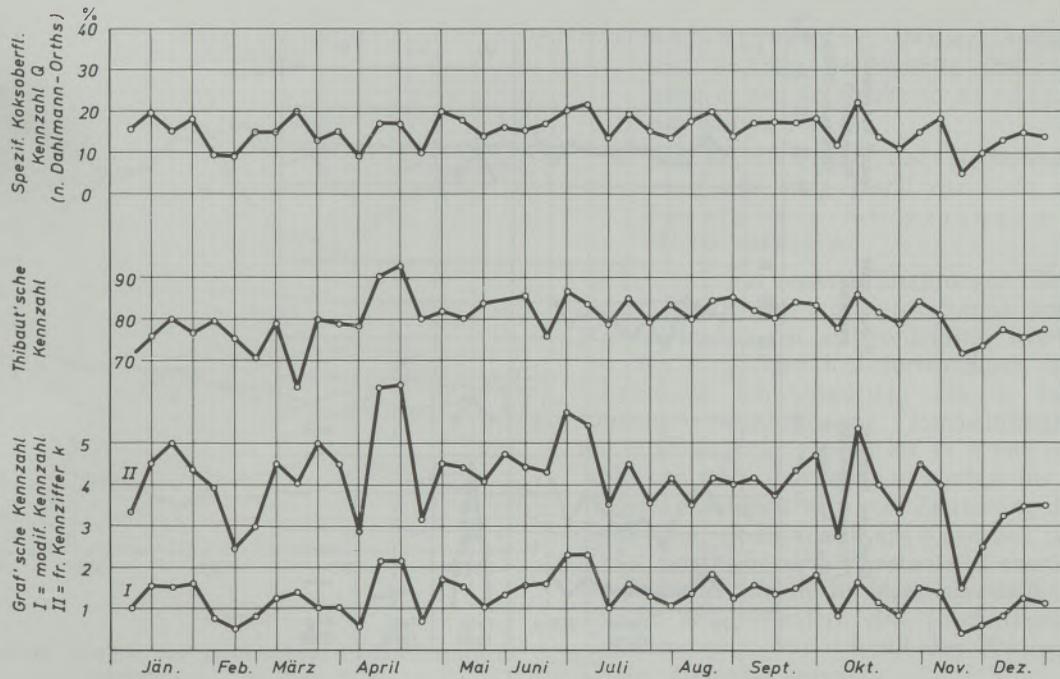


Abb. 30

Kokskennzahlen (Hochofenkoks X) 1968

rung der Kokereikapazitäten in der Bundesrepublik, sowie der erhöhte Bedarf in der Eisen- und Stahlindustrie, der nicht vorauszusehen war, haben zu einem Festigkeitsrückgang bei den Kokssorten geführt.

Die Qualitätsminderung ist auf die stärkere Inanspruchnahme der vorhandenen Kokereikapazitäten zurückzuführen. Die größere Nachfrage nach festen Brennstoffen erfordert eine erhöhte Bereitstellung von Hüttenkokssorten, wodurch das Schwergewicht

mehr auf geringere Garungszeiten, d. h. zum Hüttenkoks hin, verlagert wird.

In Weiterführung der Untersuchungen über die Kennzeichnung von Koksqualitätsmerkmalen (10) sind die beiden genannten Hauptkokssorten ab 1967, dem Jahr der allgemeinen Rezession in Europa, bis in die Jetztzeit hinein auf die Qualitätsentwicklung hin auf die typischen Gütemerkmale überprüft worden. Es sollte damit festgestellt werden, ob die Zusam-

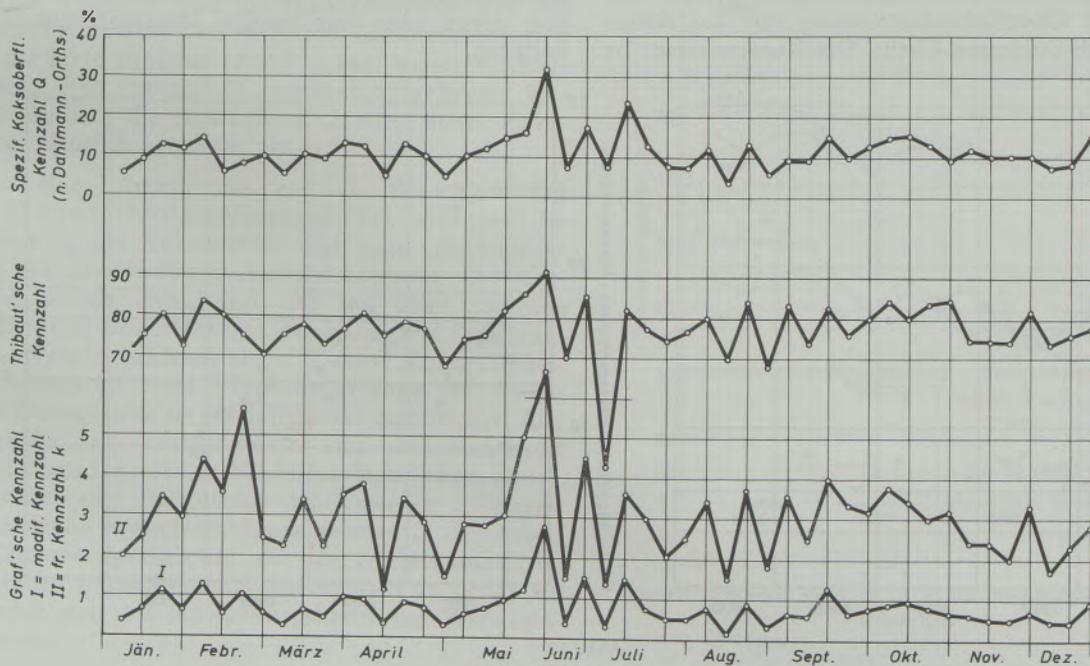


Abb. 31

Kokskennzahlen (Hochofenkoks X) 1969

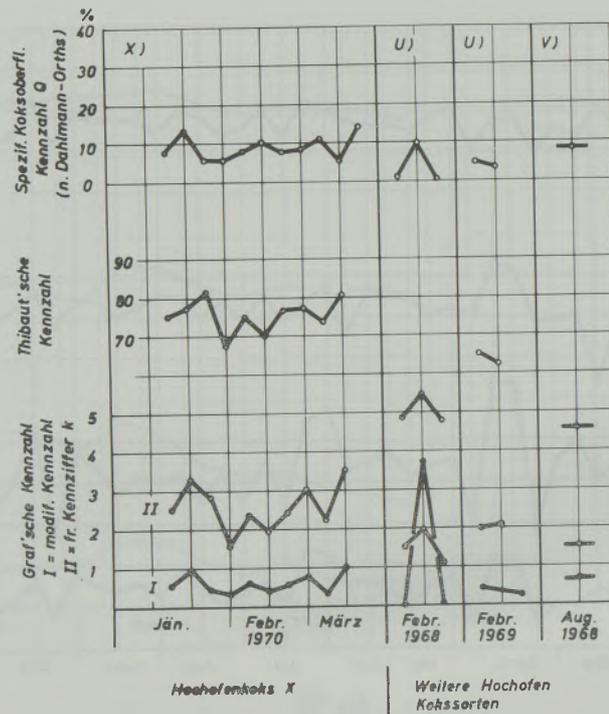


Abb. 32

Kokskennzahlen (Hochofenkoks)

menhänge zwischen den einzelnen Kokskennziffern auch unter den veränderten Herstellungsbedingungen die gleichen geblieben sind.

Die vergleichenden Untersuchungen für die Zeit von Anfang 1967 bis zum 1. Quartal 1970 zeigen tatsächlich die gleiche Übereinstimmung zwischen der modifizierten Graf'schen Kokskennzahl  $k_1$  und der spezifischen Oberflächenbestimmung mit der Kennzahl Q nach Dahlmann-Orths. Der Kurvenverlauf ist

gleichlaufend, während die Linienzüge für die bisher gebräuchliche Kokskennzahl k nach Graf und der Kennziffer nach Thibaut zum Teil gegenläufig verlaufen. In den Schaubildern, Abb. 28 bis 32, sind die genannten Kokskennzahlen quartals- bzw. jahresweise und monatsweise gegenübergestellt. Sie zeigen in anschaulicher Weise die ständige Qualitätsminderung der Hochofenkoksart X und zwei weiterer Kokssorten, von denen aber nur wenige Einzeluntersuchungen vorlagen.

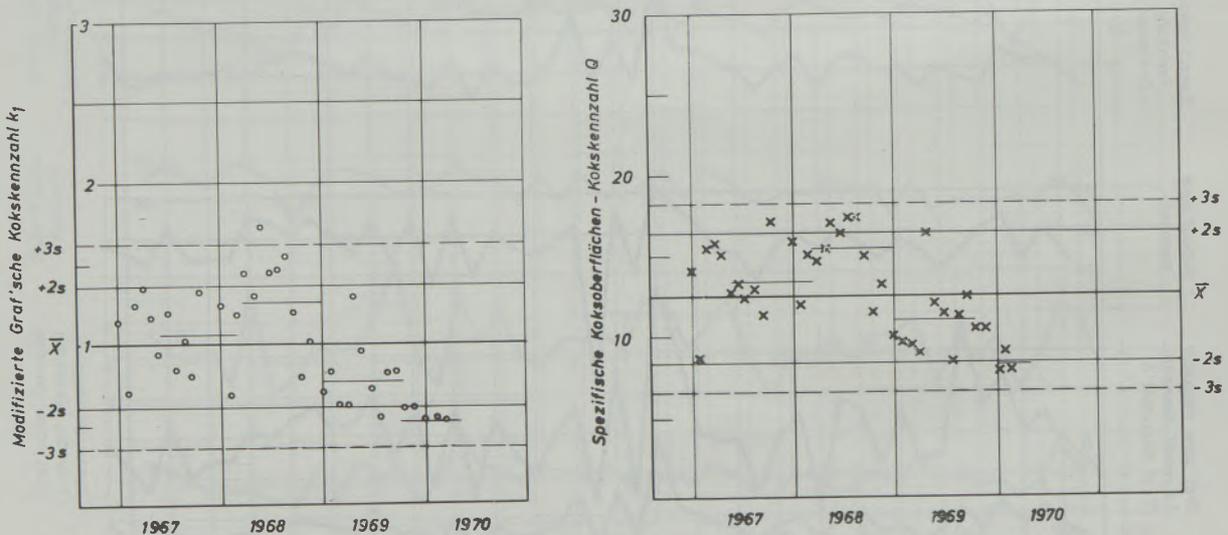


Abb. 33

Monats-Mittelwerte und Standardabweichung von Kokskennzahlen 1967/1970/I Hochofenkoks X, Qualitätsentwicklung einer Hochofenkoksart 1967 - 1970 mit Hilfe der modifizierten Graf'schen und der Dahlmann-Orths'schen Koks-Kennzahlen



Ungünstig auf den Wärmehaushalt des Ofens und damit auch auf die spezifischen Koksverbräuche wirkt sich überwiegend die Verringerung der Koksfestigkeiten aus. Sie stellen das beste Kriterium über die Qualitätsmerkmale von Hochofenkoks dar und sollten in viel stärkerem Umfang in Qualitätsabkommen zwischen Erzeugern und Verbrauchern verankert werden. Ansätze hierfür sind in Überlegungen bei den Fachgremien der Eisenhütten- und Gießereifachleute bereits zu verzeichnen.

Die in den vorliegenden Untersuchungen aufgezählten Wege zur Qualitätsbestimmung und -überwachung durch Ermittlung der modifizierten Graf'schen Kokskenziffer und gegebenenfalls der spezifischen Koksflächen nach Dahlmann-Orths aus den im Laboratorium gewonnenen Koksdaten können den Koksverbrauchern eine wertvolle Hilfe zur Koksbeurteilung bieten. Einen Überblick erhält man durch die tabellarische Gegenüberstellung in der Tabelle 3.

### Zusammenfassung

In einer Studie über die Entwicklung von Koksqualitäten verschiedener Herkunft sind durch Auswertung eines umfangreichen Analysenmaterials von etwa 6000 Koks Einzelproben aus 14 verschiedenen Gießereikokssorten und 4 verschiedenen Hochofenkokssorten typische Koksmerkmale zusammengestellt worden. Die Koksproben entstammen aus einem Zeitraum von mehr als 11 Jahren.

Die bisherigen Kennzeichnungen haben nicht befriedigt, weshalb die in der Fachliteratur beschriebenen Methoden einer nochmaligen Prüfung unterzogen wurden. Es zeigte sich, daß die bei der Bewertung von Hochofenkokssorten angewandten Kennzahlen, z. B. die Ilseder und die Thibaut'sche Wertzahl, auch bei Zuschnitt auf die anders gelagerten Gießereikoksverhältnisse nicht hinreichend aussagekräftig sind.

Hingegen gestattet die Anwendung der 1956 von F. Wesemann, U. Graf und H. Wartmann vorgeschlagenen und seither bei Hochofenkoks weitgehend angewandten Graf'schen Wertzahl bei Modifizierung der Wertmaße für die einzelnen Korngrößen auf die Schmelzbedingungen für Gießereikoks eine gute Aussagekraft über die Koksqualität. Die mit der umgewandelten Graf'schen Kennzahl  $k$  ermittelten  $k_m$ -Werte weisen eine gute Übereinstimmung mit dem Schmelzverhalten von Gießereikoks in den Kuppelofenbetrieben der Buderus'schen Eisenwerke auf und decken sich auch in gleicher Weise mit den erzielten Eisentemperaturen.

Die von A. Dahlmann in neuester Zeit angeregte Ermittlung der spezifischen Koksflächen, die der Bestimmung der Gesamtoberfläche  $Q$  als Quotient aus  $Osp. > 80$  mm und  $Osp. > 10$  mm Korn dient, haben in einer Großversuchsreihe eine gute Relation zu den erzielten Eisentemperaturen ergeben, so daß

die Aussage gemacht werden kann, je größer der Quotient  $Q$  wird, desto bessere Eisentemperaturen können mit diesem Koks erreicht werden, d. h. die damit verbundenen höheren Koksfestigkeiten und die Stückigkeit weisen auf eine gute Koksqualität hin.

Die Übertragung dieser Prüfmethode auch auf verschiedene Hochofenkokssorten haben eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der modifizierten Graf'schen Kennzahl und der Dahlmann'schen Bestimmung der spezifischen Koksflächen ( $Q$ -Werte) gebracht. Da sich dieser Gleichlauf der beiden Prüfmethode auf Untersuchungszeiträume von mehr als 11 Jahren erstreckt und zahlreiche, im Aufbau unterschiedliche, Kokssorten herangezogen werden konnten, dürfte eine verbindliche Aussagekraft über diese typischen Koksmerkmale vorliegen.

Eine Korrelationsrechnung hat einen Bestimmtheitsgrad von 91 bis 95 % bei einer Reststreuung von 1,25 bis 2,85 % ergeben.

Für die vorliegenden betrieblichen Verhältnisse hat sich die Ermittlung des  $M_{100}$ -Wertes für Gießereikokssorten und des  $M_{60}$ - bzw.  $M_{80}$ -Wertes für Hochofenkokssorten als wirklichkeitsnäher herausgestellt als der  $M_{40}$ -Trommelwert. Der  $M_{40}$ -Trommelwert hat bei beiden Hauptkokssorten die geringste Aussagekraft aufgewiesen.

Für eine rasche Kennzeichnung eines Gießereikokses sollte danach der  $M_{100}$ -Trommelwert, für Hochofenkokse der  $M_{60}$ - bzw.  $M_{80}$ -Trommelwert herangezogen werden, während für eine aufschlußreichere Kennzeichnung die Dahlmann'sche Koksflächenermittlung und die modifizierte Graf'sche Kennzahl angewandt werden. Damit dürften dem Betriebsmann aussagekräftige Prüfmethode an Hand gegeben sein, die ohne großen Zeitaufwand durchführbar sind.

### Summary

In this paper the typical characteristics of coke have been described, by evaluation of about 6000 single samples of 14 different types of foundry coke and 4 additional types of blast furnace coke of varying origin. The samples have been taken during a period of over ten years.

The system of characterization used until now has been unsatisfactory. The methods described in the literature were screened again. It was found that the

data used to characterize different types of blast furnace coke, for instance the Ilseder or the Thibaut numbers, even when modified for foundry coke conditions, are not sufficiently significant.

The Graf number, however, as suggested by F. Wesemann, U. Graf and H. Wartmann in 1956, now widely used for blast furnace coke types, is quite significant for foundry coke when modified values for the single grain sizes and melting condi-

tions are used. The km-values obtained with the converted Graf number k show good correlation with the melting behavior of foundry coke in the cupola furnace operation of BUDERUS-Eisenwerke and go parallel with the iron temperatures obtained.

As lately suggested by A. Dahlmann, the determination of the specific surface of coke serving the determination of the total surface Q as a ratio out of  $O_{sp. > 80 \text{ mm}}$  and  $O_{sp. > 10 \text{ mm}}$  grains, has shown good relation with the iron temperatures obtained, as was seen in a large scale trial series, so that the statement can be made, the higher the ratio Q, the better temperatures of iron can be obtained with that type of coke, i. e., the higher strength and coarseness of the coke indicate good quality.

Transposition of this testing method on different types of blast furnace coke showed a surprising correlation between the modified GRAF-number and the Dahlmann determination of the specific coke surfaces (Q-values). Since the results of the two methods were parallel during a period of over ten

years, and many types of coke of different structures were tested, a defined significance of these typical data for coke can be assumed.

The correlation calculation has given a degree of certainty of 91 to 95 % with a remaining deviation of 1,25 to 2,85 per cent.

For the operational conditions presented the determination of the M-100 value for types of foundry coke and of the M-80 value for blast furnace coke proved more realistic than the M-40 drum value. For the main types of coke, the M-40 drum value has proven to be least significant.

For quick characterization of foundry coke therefore the M-100 drum value, and for blast furnace the M-80 drum value should be used, while for more significant characterization the Dahlmann coke surface determination and the modified GRAF number should be used. With these, the operational manager has testing methods at hand, which can be performed with a minimum time effort.

### Résumé

Au cours d'une étude sur le développement de qualités de coke de différentes origines, on a établi des caractéristiques typiques du coke en interprétant de nombreux résultats d'analyses portant sur environ 6000 échantillons de coke appartenant à 14 types différents de coke de fonderie et à 4 types différents de coke de haut fourneau. Ces échantillons de coke ont été prélevés au cours d'une période de plus de dix années.

Les caractéristiques utilisées jusqu'à présent n'ont pas donné satisfaction, raison pour laquelle les méthodes décrites dans la littérature ont été soumises à une nouvelle vérification. Il s'est avéré que les indices utilisés pour l'estimation des cokes de haut fourneau, par exemple ceux de Ilseeder et de Thibaut, ne sont pas suffisamment significatifs, même si on les applique aux conditions des cokes de fonderie dont la disposition est différente.

Par contre, l'application de l'indice de Graf, proposé en 1956 par F. Wesemann, U. Graf et H. Wartmann et largement utilisé depuis pour les cokes de haut fourneau, permet, avec une modification des valeurs des mesures pour les différentes granulométries selon les conditions de fusion, d'obtenir pour les cokes de fonderie une bonne valeur significative pour la qualité du coke. Les valeurs de km obtenues avec l'indice de Graf k modifié, présentent une bonne corrélation avec le comportement de fusion du coke de fonderie dans les cubilots de l'usine sidérurgique Buderus et se recourent aussi de la même manière avec les températures de fonte obtenues.

La détermination des surfaces spécifiques du coke, récemment mise en application par Dahlmann, qui sert à déterminer la surface totale Q en tant que quotient de  $O_{sp. > 80 \text{ mm}}$  et  $O_{sp. > 10 \text{ mm}}$  des grains, a donné dans une série étendue d'essais, une bonne corrélation avec les températures de la fonte obtenues,

de sorte que l'on peut affirmer que, plus le quotient Q devient grand, plus on peut obtenir de meilleures températures de la fonte avec ce coke, c'est-à-dire que les résistances plus élevées du coke et les morceaux plus gros qui y sont liés, indiquent une bonne qualité du coke.

La transposition de cette méthode d'essai à d'autres sortes de cokes pour haut fourneau a montré une corrélation étonnante entre l'indice de Graf modifié et la détermination de la surface spécifique du coke d'après Dahlmann (indice Q). Etant donné que la similitude des deux méthodes d'essai s'étend sur des périodes de plus de 10 années et que l'on a pu examiner de nombreux types de coke présentant différentes structures, ces caractéristiques typiques du coke doivent présenter un degré de signification satisfaisant.

Un calcul de corrélation a eu pour résultat un coefficient de corrélation de 91 à 95 % avec une dispersion résiduelle de 1,25 à 2,85 %.

Pour les conditions d'exploitations existantes, il s'est avéré que la détermination de l'indice M 100 pour les cokes de fonderie et de l'indice M 80 pour les cokes de haut fourneau, est plus proche de la réalité que celle de l'indice M 40 de l'essai au tambour. L'indice M 40 de l'essai au tambour a présenté pour les deux types de coke, la plus faible valeur significative.

Pour une détermination rapide de qualité d'un coke de fonderie on doit par conséquent utiliser l'indice M 100 de l'essai au tambour et pour un coke de haut fourneau l'indice M 80, alors que pour avoir une caractéristique plus précise, on peut appliquer la mesure de la surface spécifique du coke d'après Dahlmann et l'indice de Graf modifié. L'utilisateur dispose ainsi de méthodes d'essai ayant une valeur significative qui peuvent être appliquées sans grandes pertes de temps.

## Literaturverzeichnis

1. Patterson, W., K. Löhberg u. A. Dahlmann, Gießerei Techn.-wissenschaftl. Beihefte (1960), H. 29, (Dissertation Dahlmann).
2. Mulcahy, B. P., Trans. Amer. Foundrymen Soc. 52 (1944), S. 819—45.
3. Patterson, W. u. F. Neumann, Gießerei 47 (1960), S. 131—36.
4. Stahleisen-Kalender 1962, S. 42—44 u. 1964, S. 40—41.
5. Wesemann, F., U. Graf u. H. Wartmann, Stahl u. Eisen 76 (1956), S. 133—44.
6. Dahlmann, A. u. K. Orths, Gießerei 53 (1966), S. 153—61.
7. Uhl, U., Gießerei 51 (1964), S. 62—68.
8. Gießerei Techn.-wissenschaftl. Beihefte (1960), 29.
9. Tschuchanow, S. F., Brennstoff-Chemie 36 (1957), S. 289—97.
10. Reinfeld, H., Gießerei 56 (1969), S. 503—08.
11. Winzer, G. u. W. Opitz, Glückauf 106 (1970), S. 74—79.

DK 669.183.213.42 : 621.928.9-182.3  
DEC D 76/K 232

## Schlackenammern mit ausfahrbaren Staubsammlern

Von J. S m e t a n a, Trinec, CSSR

*(Einleitung; Beschreibung der ausfahrbaren Schlackensammler und Betriebsweise; Zusammensetzung der Schlacke im Staubsammler; Gegenüberstellung der Reparatur- und Erhaltungskosten der 75-t-SM-Öfen, Konstruktion Maerz-Boelens mit und ohne ausfahrbare Schlackensammler.)*

*(Introduction; description of the slag chamber with mobile dust collector and its operation; composition of the slag in the dust collector; comparison of repair and maintenance costs of 75-ton-OH-furnaces Maerz-Boelens System with and without mobile dust collectors.)*

*(Introduction; description des chambres à crasses mobiles et leur exploitation; composition des scories dans les chambres à crasses; comparaison des frais de réparation et d'entretien de fours Martin de 75 t, du type Maerz-Boelens, avec ou sans chambres à crasses mobiles.)*

Der große Erfolg der Sauerstoffkonverter in den letzten 10 Jahren zwingt die SM-Stahlwerke, die Leistung ihrer SM-Öfen zu erhöhen, um die Umwandlungskosten zu senken. Neben den ökonomischen Faktoren muß jedoch auch gesorgt werden, daß man die Arbeitsbedingungen verbessert, da es immer schwieriger wird, die notwendigen Arbeitskräfte zu finden, welche die vielfach schwere Arbeit — zum Teil unter großer Hitzeeinwirkung — ausführen müssen.

Die vorerwähnten Anstrengungen der SM-Stahlwerke werden jedoch gerechtfertigt, wenn man die hohen Investitionskosten eines LD-Werkes berücksichtigt und weiters die gegenüber den SM-Öfen höheren Einsatzkosten in Rechnung stellt. Handelt es sich um ein relativ modernes SM-Stahlwerk, welches

noch nicht vollständig amortisiert ist, wiegen die Investitionskosten für ein neues LD-Werk noch schwerer.

Die in der Mitte der CSSR nahe der polnischen Grenze gelegenen Eisenwerke Trinec, welche schon 130 Jahre bestehen, wurden mit dem oben genannten Problem konfrontiert. Zwei relativ moderne SM-Stahlwerke mit einer Jahreserzeugung von 2,5 Millionen Tonnen sind noch nicht vollständig amortisiert, und der Neubau eines LD-Stahlwerkes kommt vorerst nicht in Frage, da jetzt auch wesentliche Investitionen auf der Walzwerkseite vorgenommen werden müssen.

Man sah sich also gezwungen, die bestehenden SM-Öfen umzubauen, um Leistung und Ökonomie

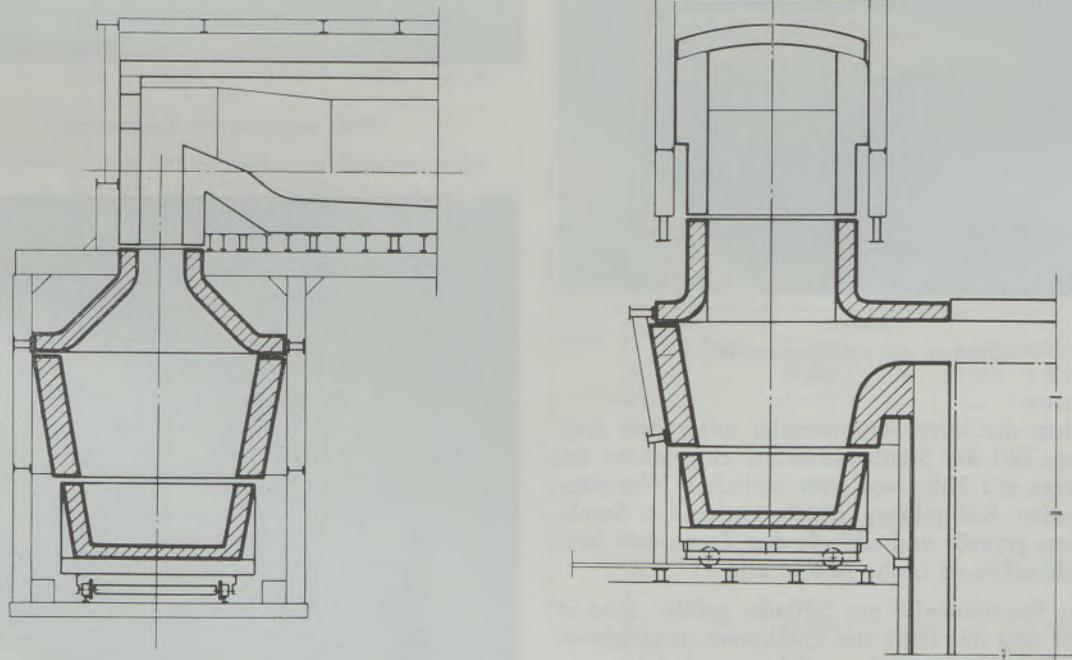


Abb. 1

Das Prinzip der geteilten Schlackenammer

zu erhöhen und Maßnahmen für eine Verbesserung der Arbeitsbedingungen zu treffen.

Günstigere Arbeitsbedingungen versprach man sich vom Einbau von ausfahrbaren Schlackensammlern, Konstruktion Maerz (siehe Abb. 1). Bereits Ende 1966 wurden im Stahlwerk 2 an den 75-t-SM-Öfen, System Maerz-Boelens, Nr. 10 und Nr. 11 die ausfahrbaren Staubsammler installiert. Auf Grund der guten Ergebnisse wurden 1967 auch die 75-t-Öfen, System Maerz-Boelens, Nr. 14 und Nr. 16 mit Staubsammlern ausgerüstet und Ende 1970 werden in allen sieben 75-t-Maerz-Boelens-Öfen des Stahlwerkes 2 Schlackenkammern mit ausfahrbaren Staubsammlern eingebaut sein.

Der stufenweise Einbau ermöglichte einen zweijährigen Vergleich von Öfen mit und ohne Staubsammler. Ferner wurde durch die lange Vergleichszeit gewährleistet, daß die Resultate nicht durch zufällige Betriebsschwankungen verfälscht waren.

### Beschreibung der ausfahrbaren Schlackensammler und Betriebsweise

Der Schlackensammler ist eine oben offene Kiste mit feuerfestem Futter, die lose auf einem einfachen Fahrgestell aufliegt und die nach dem Herausziehen mit dem Gießkran abgehoben und durch eine leere ersetzt werden kann (siehe Abb. 2).

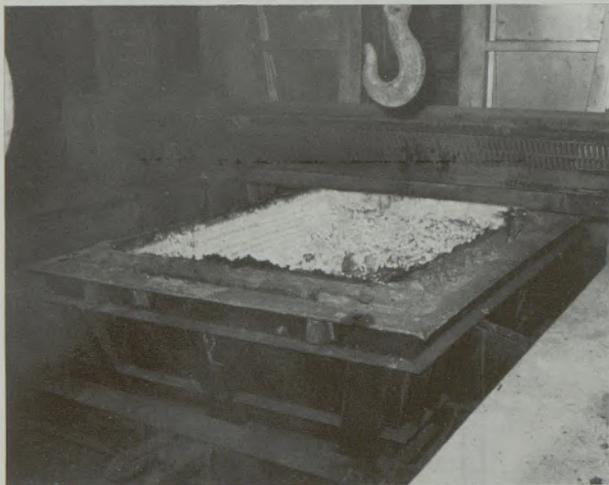


Abb. 2

Ausfahren des Schlackensammlers

Nachdem der leere Staubsammler unter dem feststehenden Teil des Staubabscheiders eingefahren ist, wird dieser mit Hilfe von vier einfachen Wagenhebern an den Kühlrahmen des feststehenden Staubabscheiders gepreßt und schließt den Trennspace luftdicht nach außen ab (siehe Abb. 3 und 4).

Ist der Staubsammler mit Schlacke gefüllt, wird er abgesenkt und mit Hilfe des Gußkranes ausgefahren. Der gefüllte Staubsammler wird weggehoben, eine leere Kiste auf den Rahmenwagen gesetzt und wieder eingefahren (siehe Abb. 5).



Abb. 3

Anpreßvorrichtung



Abb. 4

Dicht verschlossener Staubsammler

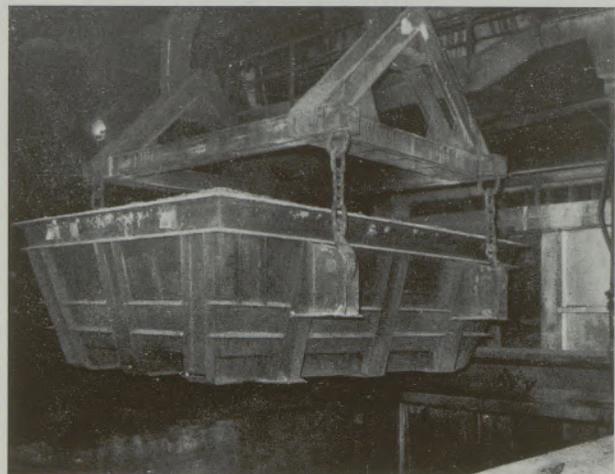


Abb. 5

Wechsel des Staubsammlers



Abb. 6  
Staubsammler, teilweise entleert

Tabelle 1

Zusammensetzung der Schlacke im Staubsammler beim Betrieb ohne O<sub>2</sub>-Gewölbelenzen

Proben	I	II	III	IV	V
Fe	38,81	43,88	30,83	34,09	34,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,14	51,55	39,10	46,50	41,55
FeO	7,53	10,28	4,49	2,03	6,81
SiO <sub>2</sub>	8,60	6,58	8,80	10,34	12,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,19	3,42	3,54	3,54	4,13
MnO	2,83	3,17	2,26	4,05	3,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,13	0,90	1,19	1,47	1,55
S	0,008	0,007	0,008	0,005	0,005
CaO	13,50	11,90	14,70	17,30	19,20
MgO	13,50	10,00	19,80	11,60	11,00

Zusammensetzung der Schlacke im Staubsammler beim Betrieb mit O<sub>2</sub>-Gewölbelenzen

Fe	31,50	51,90	47,82	49,68	54,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,00	52,60	52,40	55,80	65,30
FeO	20,30	19,60	14,39	13,72	11,58
SiO <sub>2</sub>	4,20	4,80	7,90	7,50	4,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,00	3,30	1,18	1,70	1,80
MnO	0,89	0,84	2,51	2,34	1,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34	0,35	1,00	0,96	0,37
S	0,56	0,65	0,40	0,34	0,24
CaO	6,50	5,30	11,00	9,10	4,50
MgO	13,10	13,00	7,90	7,00	9,00

Der Wechselvorgang dauert im Durchschnitt 15 bis 20 Minuten, kann jedoch auch in 10 Minuten bewerkstelligt werden. Das Wechseln selbst erfolgt, nachdem der kalte Einsatz in den Ofen gesetzt wurde, wobei auch die Beheizung des Ofens gedrosselt wird.

Die Schlackenmenge hängt in erster Linie vom Anteil des flüssigen Roheisens, der Beheizungsart und der O<sub>2</sub>-Zufuhr in das Bad ab. Bei einem Roheisensatz von etwa 50 % und Öl/Koksgasbeheizung muß ein Staubsammler alle 7 bis 10 Tage gewechselt werden. Die Schlackenreste werden nach dem Wechsel etwa 2 Tage abgekühlt und dann entleert. Die Schlacke ist nur leicht zusammengebacken und kann ohne Schwierigkeiten aus der Kiste entfernt werden (siehe Abbildung 6).

Der Schlackenanteil beträgt im Durchschnitt 17 kg/t Rohstahl. Die Schlacke wird in die Hochöfen eingesetzt, und in jüngster Zeit werden auch Versuche unternommen, die Schlacke als „Einsatzer“ für die SM-Öfen zu verwenden (Tabelle 1).

Anfänglich wurden die Staubsammler basisch ausgekleidet und zwar mit Mg-Steinen minderer Qualität und später mit gebrauchten basischen Steinen. Versuche mit Schamottesteinen brachten etwa gleiche Ergebnisse wie die gebrauchten basischen Steine, so daß man 1968 dazu überging, die Staubsammler mit

Tabelle 2

Reparaturkosten und Materialverbrauch der Schlackenammern mit ausfahrbaren Staubsammlern

	Kosten in Kcs	Material basisch		Schamotte	
		neu kg	alt kg	neu kg	alt kg
1967 I. 2 Öfen	4.068	—	1.430	—	—
II.	11.201	4.340	3.100	—	—
III.	20.339	—	12.760	—	—
IV.	14.240	—	9.490	—	—
V. 3 Öfen	22.661	3.100	12.090	—	—
VI.	20.370	—	12.590	—	—
VII.	24.953	11.400	4.030	—	—
VIII. 4 Öfen	33.328	—	21.700	—	—
IX.	29.542	18.600	—	—	—
X.	77.944	14.266	33.480	—	—
XI.	51.604	23.064	11.284	—	—
XII.	37.056	—	23.240	—	—
<b>Gesamtsumme</b>	<b>347.306</b>				
1968 I. 4 Öfen	17.307	—	3.480	14.060	—
II.	35.921	—	15.810	5.700	3.040
III.	17.942	—	—	10.950	—
IV.	2.361	—	—	2.850	—
V.	9.143	—	—	11.400	—
VI.	8.843	—	—	9.120	—
VII.	3.227	—	—	2.581	—
VIII.	—	—	—	—	—
IX.	7.793	—	—	8.550	—
X.	—	—	—	—	—
XI.	14.984	—	—	16.250	—
XII.	—	—	—	—	—
<b>Gesamtsumme</b>	<b>117.521</b>				

Schamottesteinen zuzustellen, da nicht genügend basisches Material verfügbar war.

Der verhältnismäßig geringe Verschleiß des ff-Materials in den Staubsammlern dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich nach den ersten Schmelzen ein Staub- und Schlackenbelag auf der Steinoberfläche bildet, welcher die Auskleidung gegen stärkeren Verschleiß schützt (Tabelle 2).

Die Kosten für die Reparaturen und das ff-Material konnten 1968 beträchtlich gesenkt werden. Der Grund hierfür liegt vor allem darin, daß während des ganzen Jahres vier SM-Öfen mit ausfahrbaren Staubsammlern in Betrieb waren. Dadurch konnten genügend Betriebserfahrungen gesammelt werden, um die Reparaturmethoden sowie die Zustellungs-technik zu verbessern. Außerdem wurden durch Verwendung von billigem Zustellungsmaterial Kosten gespart (Tabelle 3).

Die Stahlproduktion der mit ausfahrbaren Staubsammlern ausgerüsteten SM-Öfen betrug 1967 und 1968 3 73 3 784 t gute Blöcke, diejenige der vergleichbaren SM-Öfen ohne ausfahrbare Staubsammler 3 53 3 804 t gute Blöcke. Die Mehrerzeugung betrug also 19.980 t gute Blöcke, das sind 5,65 %. Die Erhaltungskosten sanken um 8,11 Kčs/t, das sind 13,16 %.

### Zusammenfassung

Der Vergleich von SM-Öfen der Konstruktion Maerz-Boelens mit und ohne ausfahrbare Schlackenammern im Stahlwerk 2 der Eisenwerke Trinec im Zeitraum von 2 Jahren ergibt folgende Ergebnisse:

Mehrerzeugung der Öfen mit ausfahrbaren Schlackenammern:

$$19.980 \text{ t gute Blöcke} = 5,65 \%$$

Verringerung der Erhaltungskosten der Öfen mit ausfahrbaren Schlackenammern:

$$\text{Kčs } 8,11/\text{t} = 13,16 \%$$

Der Hauptgrund für die Ausrüstung der SM-Öfen mit ausfahrbaren Schlackenammern war ursprünglich die Verbesserung der Arbeitsbedingungen, ohne daß man mit einer Erhöhung der Leistung bzw. Verringerung der Kosten gerechnet hätte.

### Summary

A comparison of OH furnace Maerz-Boelens System with and without mobile dust collectors in melting shop 2 of Trinec Iron and Steelworks during a period of 2 years gives the following results:

Increase of production of the furnaces with mobile dust collectors:

$$19.980 \text{ t good ingots} = 5,65 \%$$

Tabelle 3

Vergleich der Erhaltungskosten der 75-t-SM-Öfen, Konstruktion Maerz-Boelens, mit und ohne ausfahrbare Staubsammler

Öfen Nr. 10 und 11 mit ausfahrbaren Schlackensammlern		
	Kosten Kčs	Erzeugung Tonnen
1967 10	4,738.924	86.026
11	3,667.488	90.686
1968 10	5,961.406	99.875
11	5,627.603	97.197
Gesamtsumme 19,995.421		373.784
Öfen Nr. 12 und 13 ohne ausfahrbare Schlackensammler		
	Kosten Kčs	Erzeugung Tonnen
1967 12	6,741.584	81.325
13	4,960.485	84.763
1968 12	5,334.741	90.217
13	4,758.335	97.499
Gesamtsumme 21,795.145		353.804

Die verbesserten Betriebsresultate wurden erreicht durch:

1. Verringerter Staubansatz in der Gitterung und dadurch weitgehend gleichmäßige Zugbedingungen über die ganze Ofenreise, woraus eine erhöhte Jahresproduktion resultiert.
2. Geringerer Verschleiß der Schlackenammer-Seitenwände und vor allem der Ferroclipaufhängung über den Schlackenammern, da der feststehende Teil der Schlackenammer schlackenfrei bleibt und auch keine Sprengungen vorgenommen werden müssen.

Auf Grund dieser guten Ergebnisse werden 1970 die restlichen drei SM-Öfen mit ausfahrbaren Schlackensammlern ausgerüstet.

Decrease of maintenance costs of the furnaces with mobile dust collectors:

$$\text{Kčs } 8,11/\text{t} = 13,16 \%$$

Initially, the reason for installing slag chambers with mobile dust collectors in the OH furnaces, was an improvement of the working conditions. An increase of the production or a decrease of the costs were not expected.

The increased production has been obtained by:

1. Less dust deposits in the checkers and thus more or less the same draft conditions during the whole furnace campaign. The result of this being a higher yearly production.
2. Reduced wear of the slag-chamber side-walls and particularly the suspended port-ends because

the fix part of the chamber is not attacked by slag deposits and no blasts are required.

Due to these good results the remaining three OH furnaces will be equipped with mobile dust collectors in 1970.

### Résumé

La comparaison des fours Martin de type Maerz-Boelens avec ou sans chambres à crasses mobiles, de l'aciérie 2 de l'usine de Trinec, pendant une période de deux ans, a donné les résultats suivants:

Augmentation de production des fours à chambres à crasses mobiles:

$$19.980 \text{ t de bons lingots} = 5,65 \%$$

Abaissement des frais d'entretien des fours à chambres à crasses mobiles:

$$\text{Kčs } 8,11/\text{t} = 13,16 \%$$

La principale cause de l'équipement des fours Martin avec des chambres à crasses mobiles, a été initialement l'amélioration des conditions de travail, sans que l'on ait prévu une augmentation de production ou un abaissement des frais.

L'amélioration des résultats d'exploitation a été obtenue par:

1. Un plus faible dépôt de poussières dans les empilages permettant un tirage pratiquement régulier au cours de toute la campagne du four, ce qui a pour effet un accroissement de la production annuelle.
2. Plus faible usure des murs latéraux des chambres à crasses et principalement de la suspension ferro-clip au-dessus des chambres, car la partie fixe des chambres à crasses n'est plus attaquée par les scories et il n'est pas non plus nécessaire d'avoir recours au tir.

En raison de ces bons résultats, les autres fours Martin seront équipés, en 1969, de chambres à crasses à collecteurs mobiles.

DK 666.92.041.53 : 66.012.7  
DEC C 511

## Über die optimale Querschnittsleistung des Kalkschachtofens

Von Géza Balázsovics, Budapest

(Einfluß der Querschnittsleistung auf die Betriebswirtschaft; die Gestaltung der einzelnen Kostenfaktoren in Abhängigkeit von der Querschnittsleistung; Ermittlung der optimalen Querschnittsleistung bei einem umgebauten Ofen und bei Neukonstruktionen.)

(Influence of the output in correlation to the cross section on the economy of the operation; the development of the single cost items depending on the output per square unit of the cross section; determination of the optimal output per square unit of the cross section for a reconstructed furnace and for a newly designed furnace.)

(Influence de la production spécifique de section sur l'économie de l'exploitation; aspect des différents facteurs de prix en fonction de la production spécifique de section; détermination de la production spécifique de section optimale dans le cas d'un four reconstruit et d'un four neuf.)

### Einleitung

Die älteren Kalkschachtofen wurden für geringere Leistungen als die neuzeitlichen gebaut. Durch Modernisierung kann man den Durchsatz des alten Ofens erhöhen. Ein gutes Beispiel für solche Leistungssteigerung zeigt das Kalkwerk in Ashtabula. Hier wurde — nach einem Bericht von H. Eigen (1) — die Leistung des Kalkschachtofens bei unveränderten Schachtabmessungen von 92 Tato auf 320 Tato gesteigert, d. h. die Querschnittsleistung dieses Ofens stieg von 8,5 tato/m<sup>2</sup> auf 28 tato/m<sup>2</sup>.

Bei einer Produktionsvermehrung ist die Erhöhung der Produktionsfähigkeit unbedingt vorteilhafter, weil die Modernisierungskosten des Ofens immer geringer sind als die Investitionskosten eines neuen Ofens. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich bei größerer Erzeugung die spezifischen Lohnkosten vermindern.

Nachteilig ist jedoch, daß die elektrischen Energiekosten mit der Erhöhung der Querschnittsleistung sehr stark anwachsen. Da das Ziel der Leistungssteigerung eine Wirtschaftlichkeitsverbesserung des Betriebes sein soll, ergibt sich die Frage, wo die optimale Grenze der technisch zu erreichenden Querschnittsleistung liegt.

Wie schon erwähnt, beeinflussen die Preis-, Energiekosten- und Lohnverhältnisse die Wirtschaftlichkeit des Betriebes.

In Abhängigkeit dieser Faktoren kann man das Optimum der Querschnittsleistung bestimmen. Je nach der wirtschaftlichen Struktur der einzelnen Länder ändert sich der Wert der optimalen Querschnittsleistung, weil in einem Lande die Löhne, in einem anderen die Energiekosten höher liegen. Das bedeutet, daß eine wirtschaftliche Lösung, welche für das eine Land zutrifft, in einem anderen Land unwirtschaftlich sein kann. Dies tritt besonders zum Vorschein beim Vergleich zweier Länder mit unterschiedlicher Wirtschaftsstruktur.

### Die einzelnen Kostenfaktoren

Wenn wir erkennen wollen, welche Querschnittsleistung die optimalen Betriebsverhältnisse bei gege-

bener wirtschaftlicher Struktur zustande bringt, müssen wir die einzelnen Kostenfaktoren eingehend untersuchen.

#### a) Investitions- bzw. Modernisierungskosten

Die Umstellung auf größere Querschnittsleistung erfordert einen Umbau, der natürlich mit Kosten verbunden ist. Wie schon erwähnt, sind die Modernisierungskosten niedriger, als die Investitionskosten eines neuen Ofens, welcher neben dem alten Ofen nur eine bestimmte Produktionsvermehrung sichern würde. Der Ofenkörper, das Gebäude und die Hilfseinrichtungen stehen zur Verfügung und benötigen in Verbindung mit der Leistungssteigerung nur einen geringen Umbau. Hier können wir also mit einer Kostenersparung rechnen.

Da wir die Bedingungen des wirtschaftlichen Betriebes untersuchen, rechnen wir nicht mit den spezifischen Investitionskosten, sondern mit deren Amortisation. Die spezifische Amortisation bei einem neuem Ofen bezogen auf 1 t erzeugten Kalk sei Kosten/t Kalk „a<sub>1</sub>“, und bei der Modernisation „a<sub>2</sub>“.

Die Ersparung der spezifischen Amortisation bei der Modernisierung ist:

$$K_a = a_1 - a_2 \quad \text{Kosten/t Kalk.}$$

#### b) Lohn- und Regiekosten

Die Administrationskosten bleiben auch nach der Modernisierung unverändert. Darum sind die spezifischen Regiekosten umso kleiner, je größer die Leistung ist. Wenn bei dem alten Ofen die spezifischen Lohn- und Regiekosten „b“ Kosten/t Kalk betragen, sind die Kosten im Falle einer Querschnittsleistungserhöhung von E<sub>0</sub> auf E Tato/m<sup>2</sup>:

$$K_b = b \cdot \frac{E_0}{E} \quad \text{Kosten/t Kalk.}$$

#### c) Energiekosten

Aus der erhöhten Leistung ergibt sich, daß der Energieverbrauch der Beschickungs-, Austrag-, Fördermaschinen usw. proportional zu der passierenden

Menge des Erzeugnisses ist. Die spezifischen Stromkosten bei dieser Einrichtung sind also praktisch unverändert. Ihr Wert sei „ $c_1$ “ Kosten/t Kalk.

Die Gestaltung der Stromkosten des Rauchgasexhaustors bzw. des Luftgebläses entspricht jedoch nicht dieser Regel. Die Rauchgasmenge ist proportional zu der Ofenleistung, sie würde also noch nicht den spezifischen Stromverbrauch verändern. Der Strömungswiderstand der Schüttsäule aber — welcher dem Quadrat der Rauchgasgeschwindigkeit proportional ist — erhöht den spezifischen Stromverbrauch des Ventilators. Da die Rauchgasgeschwindigkeit zur Querschnittsleistung gerade proportional ist, gestalten sich die spezifischen Stromkosten des Ventilators nach der folgenden Formel:

$$c_2 \cdot \frac{E^2}{E_0^2} \quad \text{Kosten/t Kalk}$$

wobei  $c_2$  die spezifischen Stromkosten des Exhaustors vor der Modernisierung sind:

Dieser Zusammenhang gilt nur wenn der Exhaustor wirklich knapp dimensioniert wurde, die Drosselklappe also keinen bedeutenden Widerstand bildet.

Die elektrischen Stromkosten gestalten sich zu:

$$K_c = c_1 + c_2 \cdot \frac{E^2}{E_0^2} \quad \text{Kosten/t Kalk.}$$

#### d) Brennstoffkosten

Bei größeren Querschnittsleistungen nimmt der spezifische Wärmeverlust mit der Leistungssteigerung ab, da die Wandverluste unverändert bleiben. Die Verminderung der in der Vorwärm- und Kühlzone zurückgewonnenen Wärmemenge vernichtet jedoch diese günstige Wirkung. Die größere Durchlaufgeschwindigkeit des Kalkes vermindert nämlich die für den Wärmeaustausch zur Verfügung stehende Zeit. Die Veränderung der Zonenhöhe bei gegebenem Ofen würde den Umbau zu teuer gestalten.

Eine Gegenüberstellung dieser Überlegung führt zu der Folgerung, daß sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Wärmeverbrauch und der Querschnittsleistung feststellen läßt. Die Änderung des Wärmeverbrauchs kann demnach nicht bedeutsam sein. Darum können wir für die Berechnung annehmen, daß die spezifischen Brennstoffkosten „ $d$ “ Kosten/t Kalk praktisch unverändert bleiben.

#### e) Kalksteinkosten

Die spezifischen Kosten des Kalksteines ändern sich nicht. Ihr Wert sei „ $e$ “ Kosten/t Kalk. Dieser Kostenfaktor ändert sich nur im Falle, wenn die Technologie des Brennens im Interesse der Leistungssteigerung eine kleinere Kalksteinkörnung erfordern würde.

#### f) Die Kosten und der Verbrauch von feuerfestem Material

Neben der Wärmebeanspruchung fördert der Verschleiß des durchlaufenden Kalksteines auch den Ver-

brauch der Zustellung. Da diese Verschleißwirkung von der Menge des durchgehenden Einsatzes abhängt, ändern sich die spezifischen Wartungs- und Erneuerungskosten auch im Falle einer größeren Leistung nicht. Diese obige Voraussetzung unterstützt auch die Tatsache, daß man die Lebensdauer der Zustellung gewöhnlich bezogen auf die Menge des erzeugten Kalkes angibt. Sein Wert ist „ $f$ “ Kosten/t Kalk.

#### g) Der Kalkpreis

Den obigen Kosten steht der Preis des erzeugten Kalkes gegenüber. Dieser Wert ist unabhängig von der Leistung : „ $g$ “ Preis/t Kalk.

### Die Wirtschaftlichkeitsberechnung

Die Aufgabe des wirtschaftlichen Betriebes ist es, die kleinsten Selbstkosten bzw. den größten Gewinn zu erzielen. Die günstigste Querschnittsleistung vom Gesichtspunkt der Selbstkosten aus ist diejenige, bei welcher die vorher bestimmten Kostenfaktoren gemeinsam die möglichst niedrigsten Kostensummen ergeben.

Diese Kostensumme ist:

$$K = K_b + K_c + d + e + f - K_a \quad \text{Kosten/t Kalk.}$$

Die Investitionsersparung „ $K_a$ “ müssen wir als kostenmindernder Faktor berücksichtigen. Die einzelnen Werte eingesetzt, bekommt man:

$$K = b \cdot \frac{E_0}{E} + c_2 \cdot \frac{E^2}{E_0^2} - (a_1 - a_2) + c_1 + d + e + f \quad \text{Kosten/t Kalk.}$$

Faßt man diese Kostensumme als Funktion der Querschnittsleistung auf, kann man ihr Minimum durch Extremwertberechnung bestimmen.

Der Differentialquotient der Kostenfunktion nach der Querschnittsleistung ist:

$$\frac{dK}{dE} = -b \cdot \frac{E_0}{E^2} + 2c_2 \cdot \frac{E}{E_0^2}$$

Die Gleichung löst man, indem man den Differentialquotienten gleich Null setzt. Die minimalen Selbstkosten ergeben sich bei der folgenden Querschnittsleistung:

$$E = E_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{b}{2 \cdot c_2}} \quad \text{t/m}^2 \text{ 24 h} \quad [1]$$

Die erhaltene Querschnittsleistung gehört zum Minimumwert der Kostenfunktion, weil der zweite Differentialquotient ein positives Vorzeichen bei realem Werte von „ $E$ “ zeigt:

$$\frac{d^2 K}{dE^2} = 2b \cdot \frac{E_0}{E^3} + \frac{2c_2}{E_0^2}$$

ist größer als 0, wenn  $E > 0$ .

Da der Unterschied zwischen dem Kalkpreis und den Selbstkosten den Gewinn des Unternehmens ergibt, ist es zweckmäßig, die Querschnittsleistung zu

bestimmen, welche den maximalen Gewinn ergibt. Im allgemeinen stimmt dieser Wert nicht mit der oben abgeleiteten Formel [1] überein, da man nur bei einer wenig größeren Querschnittsleistung, als mit obiger Gleichung ermittelt — trotz der Selbstkostensteigerung — einen größeren Gewinn als Endergebnis bekommen kann. Wenn wir die günstigste Querschnittsleistung ermitteln wollen, müssen wir die Kosten in ihrem Absolutwert besitzen und sämtliche Faktoren mit der Ofenleistung multiplizieren. Die Gestaltung des Gewinns wird:

$$h = (g + a_1 - a_2 - b \cdot \frac{E_0}{E} - c_1 - c_2 \cdot \frac{E^2}{E_0^2} - d - e - f) \cdot E \cdot F \cdot n$$

wobei „F“ der Ofenquerschnitt und „n“ die Anzahl der Betriebstage eines Jahres sind.

Bildet man den Differentialquotienten der Funktion nach E:

$$\frac{dh}{dE} = (g + a_1 - a_2 - c_1 - 3 \cdot c_2 \cdot \frac{E^2}{E_0^2} - d - e - f) \cdot F \cdot n$$

Den Differentialquotienten mit 0 gleichgesetzt, bekommt man den Extremwert der Funktion:

$$E_{opt} = E_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{g + a_1 - a_2 - c_1 - e - d - f}{3 \cdot c_2}} \quad t/m^2 \text{ 24 h.} \quad [2]$$

Dieser Wert gehört zum Maximum der Gewinnfunktion, weil der zweite Differentialquotient — bei realem Werte von „E“ — negativ ist:

$$\frac{d^2h}{dE^2} = -6 c_2 \cdot \frac{E}{E_0^2}$$

< 0, wenn E und  $c_2$  größer sind als Null.

Bei der Planung eines neuen Ofens sind die Berechnungen ähnlich wie oben, nur lassen sich die Zusammenhänge nicht so einfach darstellen, da die Einflussfaktoren am Anfang noch nicht bekannt sind. Man rechnet hier so, als ob es sich um die Weiterentwicklung eines bekannten Ofens handelt und in der Praxis ist dies meistens auch tatsächlich der Fall. Zum Beispiel baut man in Japan ähnliche Kalkschachtofen wie in Ashtabula (2).

Hier muß man beachten, daß mit der Änderung der Ofenhöhe sich auch der Stromverbrauch und der Verschleiß der Zustellung ändert. Man muß hier also noch einen Korrektionsfaktor  $\frac{H}{H_0}$  anwenden, wobei

$H_0$  die Höhe des als Basis dienenden alten Ofens ist. Bei diesen hohen Querschnittsleistungen hat die Ermittlung der optimalen Zonenhöhe eine ganz entscheidende Bedeutung (3).

Die spezifischen Stromkosten des Exhaustors werden:

$$c_2 \cdot \frac{E^2 H}{E_0^2 H_0}$$

Die spezifischen Erneuerungskosten der Zustellung werden:

$$f \cdot \frac{H}{H_0}$$

Die spezifische Amortisation der Investition sei „a“ Kosten/t Kalk.

Die Brennstoffkosten „d“ muß man abhängig vom errechneten Wärmeverbrauch und dem örtlichen Brennstoffpreis bestimmen.

Die Betriebsselbstkosten des neuen Ofens werden:

$$K = a + b \cdot \frac{E_0}{E} + c_1 + c_2 \cdot \frac{E^2 \cdot H}{E_0^2 H_0} + d + e + f \cdot \frac{H}{H_0} \quad \text{Kosten/t Kalk.}$$

Der Differentialquotient der Kostenfunktion ist:

$$\frac{dK}{dE} = 2 c_2 \cdot \frac{E}{E_0^2} \cdot \frac{H}{H_0} - b \cdot \frac{E_0}{E^2}$$

Die zu den minimalen Selbstkosten gehörende Querschnittsleistung ist:

$$E = E_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{b}{2 c_2 \cdot \frac{H}{H_0}}} \quad t/m^2 \text{ 24 h} \quad [3]$$

Der Wert des Gewinnes ist folgender:

$$h = / gE - aE - bE_0 - c_1 E - c_2 \frac{HE^3}{H_0 E_0^2} - dE - eE - f \frac{HE}{H_0} / \cdot F \cdot n$$

Der Differentialquotient der Gewinnfunktion ist:

$$\frac{dh}{dE} = / g - a - c_1 - 3 \cdot c_2 \frac{HE^2}{H_0 E_0^2} - d - e - f \frac{H}{H_0} / \cdot F \cdot n$$

Die optimale Querschnittsleistung wird:

$$E = E_0 \sqrt[3]{\frac{g - a - c_1 - d - e - f \cdot \frac{H}{H_0}}{3 c_2 \frac{H}{H_0}}} \quad t/m^2 \text{ 24 h} \quad [4]$$

Die abgeleiteten Formeln zeigen, daß in den verschiedenen Ländern, bei abweichenden Preis- und Lohnverhältnissen, sich die optimalen Betriebsumstände bei ganz unterschiedlichen Querschnittsleistungen ergeben.

Bei der Ableitung der Formeln haben wir nur wirtschaftliche Gesichtspunkte betrachtet; es ist jedoch fraglich, ob die technischen Bedingungen die Verwirklichung der oben bestimmten Querschnittsleistung ermöglichen, was von Fall zu Fall zu untersuchen wäre. Diese Berechnungen und Überlegungen

haben jedoch den Vorteil, daß man Unterlagen über die anzustrebende Leistung erhält.

Je besser man sich dem Optimumwert nähert, desto günstiger wird die Wirtschaftlichkeit des Betriebes.

Die abgeleiteten Formeln gelten nur für die üblichen Gegenstromschachtofen. Bei Sonderbauarten (z. B. Querstromschachtofen) ändern sich sinngemäß die Zusammenhänge.

### Zusammenfassung

Die optimale Querschnittsleistung kann man bei Kenntnis der Einflußfaktoren bestimmen. Zur Berechnung des Optimumwertes ist es zweckmäßig, die Daten des zu modernisierenden Ofens oder bei Neukonstruktionen die eines im Betrieb befindlichen Ofens als Ausgangsbasis zu benutzen. Man faßt die gesamten Erzeugungskosten als Kostenfunktion auf. Ihr Wert ändert sich in Abhängigkeit von der

Querschnittsleistung. Die die minimalen Selbstkosten und den maximalen Gewinn ergebende Querschnittsleistung bestimmt man durch Extremwertberechnung. Im Allgemeinen stimmen diese Werte nicht miteinander überein. Der optimale Wert der anzustrebenden Querschnittsleistung bei den Kalkschachtofen kann in Abhängigkeit vom Wirtschaftsgefüge der einzelnen Länder ganz verschieden sein.

### Summary

The optimal output per square unit of the cross section can be determined if the single parameters are known. For the calculation of the optimal specific cross section output it is useful to take data of the existing furnace as a basis or in the case of a new design characteristic data of an existing furnace should be taken into consideration. The sum of the production costs is regarded as the function of cost. This value changes in dependence on the specific cross

section output. The determination of the output per square unit of the cross section which gives the lowest self costs and the maximum profit is done by peak factor calculation. Generally these values do not coincide. The optimum value of the output per square unit of the cross section of a lime shaft kiln can differ from one country to another, depending on the economic structure of the individual country.

### Résumé

La production spécifique de section optimale peut être déterminée si l'on connaît les facteurs qui influent sur elle. Pour le calcul de la valeur optimale, il est recommandé de se baser sur les données d'un four devant être modernisé ou, pour des constructions nouvelles, sur celles d'un four se trouvant en exploitation. On établit la somme des frais de production comme fonction des prix. Sa valeur varie selon la production spécifique de section. On détermine la

production spécifique de section donnant les prix de revient minimaux et le bénéfice maximal, au moyen d'un calcul de valeurs extrêmes. Généralement ces valeurs ne concordent pas. La valeur optimale de la production spécifique de section devant être recherchée dans les fours à chaux, peut être tout à fait différente selon la structure économique des différents pays.

### Literaturverzeichnis

1. Eigen, H., Der Hochleistungskalkschachtofen. Tonindustrie-Zeitung, 1959, S. 25 — 30.
2. Hoffmann, F., Stand der Ölfeuerungsstechnik bei Kalkschachtofen. Zement-Kalk-Gips, 1963, S. 227 — 236.
3. Balázsovics, G., Einige Gesichtspunkte zur Berechnung der Vorwärm- und Kühlzone von Kalkschachtofen. Radex-Rundschau, 1966, S. 163 — 169.

DK 621.74.047 : 669.18

DEC K 272

# Das Stranggießen als Produktionsverfahren in der Stahlindustrie

Von B. Tarmann, Kapfenberg

Mitteilungen aus den Entwicklungsabteilungen der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft

*(Das Prinzip des Stranggießens und die metallurgischen Grundlagen: die Erstarrungsbedingung, Gießleistung und Sumpflänge, Kernporosität, Seigerung, nichtmetallische Einschlüsse; derzeitiger Stand des Stahlstranggießens: Verfahren, Einrichtungen, Gießtechnik, Gießspiegel, Schlackenabdeckung und Schnorchel, Temperaturmessung, Folgieießen; Anwendungsbereich für das Stranggießen: Schmelzeinheiten und Stranggießanlage, Gießquerschnitte, Gießbarkeit von Stählen, Erzeugnisse aus Strangguß; Ergänzungen zum Stranggießen: Entgasung, unmittelbare Verformung; Gießleistung von Anlagen: Brammenanlagen, Knüppelanlagen, die Wirtschaftlichkeit; Ausblick: Produktionskurve und Folgerungen daraus.)*

*(Principle of continuous casting and metallurgical conditions: solidification conditions, rate of casting and length of liquid core, central porosities, segregation, non-metallic inclusions; present position of continuous casting of steel: processes, equipment, casting technology, surface of liquid metal in mould, slag blanket and snorkel, temperature measurements, casting of successive heats; field of application of continuous casting: melting units and continuous casting machine, cross sections of castings, castability of steels, products from continuously cast sections; supplementary equipment to continuous casting machines: degassing, direct forming; rates of casting of continuous casting machines: slab casting machines, billet casting machines, economical aspects; future aspects and conclusions therefrom.)*

*(Principe de la coulée continue et conditions métallurgiques: conditions de solidification, rendement de coulée et longueur du cratère liquide, porosité du coeur, ségrégation, inclusions non métalliques; état actuel de la coulée continue: procédé, installations, technique de coulée, surface du métal liquide, couverture de laitier et busette immergée, mesure de température, coulée successive; domaine d'application de la coulée continue: appareils d'élaboration de l'acier et installation de coulée continue, sections de coulée, aptitude à la coulée des aciers, produits obtenus à partir des barres de coulée continue; compléments apportés à la coulée continue: dégazage, déformation directe; production de coulée des installations: installations pour brames, installations pour billettes; économie; prévision: courbe de production et conclusions que l'on peut en tirer.)*

Die industrielle Produktion verlangt nach Erhöhung der Produktivität. Dabei helfen mechanisierte Verfahren, die die Werkstoffe in gleichbleibender Qualität und größeren Einheiten herstellen. Kontinuierliche Verfahren bringen dabei die besten Erfolge.

Die Rationalisierung in Stahlwerken hat auf der Schmelzseite mit dem LD-Tiegel und UHP-Lichtbogenofen Schmelzaggregate gebracht, die in zeitlich kurzem Zyklus flüssigen Stahl anbieten. Die notwendige Konsequenz ist es, ein Gießverfahren anzuschließen, das die Leistung der Schmelzaggregate verkraften und kostengünstig die Vorprodukte für die Weiterverarbeitung herstellen kann: das Stranggießen.

## 1. Das Prinzip des Stranggießens und die metallurgischen Grundlagen

1.1 Unter Stranggießen versteht man das Gießen in eine Durchlaufkokille, bei dem das Gießgut in eine Seite der Kokille zugeführt wird, während im gleichen Maße der meist nur randerstarrte Strang abgezogen wird. Das Gießprodukt entspricht im Querschnitt dem der Kokille und ist in der Länge ein Vielfaches der Kokillenlänge. Die Länge kann dabei über eine oder mehrere Schmelzen endlos sein. Auch das Endlosgießen über lange Zeiträume ist heute keine Utopie mehr.

1.2 Die Grundlagen für das Stranggießen von Stahl sind dessen physikalische Werte: spezi-

fische Wärme, Schmelzwärme, Wärmeleitfähigkeit. Verbunden mit den notwendigen Gießleistungen geben sie die Erstarrungscharakteristik für den Stahlstrang. Bei radialer Erstarrung einen langen, in einen sehr spitzen Winkel auslaufenden flüssigen Kern. Die Erstarrungslänge  $L$  läßt sich errechnen aus:

$$L = t \cdot v \quad \begin{array}{l} t = \text{Erstarrungszeit in min} \\ v = \text{Gießgeschwindigkeit m/min} \end{array}$$

und die Erstarrungszeit, auf eine einfache Formel gebracht, aus:

$$t = \left( \frac{s}{k} \right)^2 \quad \begin{array}{l} s = \frac{1}{2} \text{ Strangdicke in mm} \\ k = \text{Erstarrungskennzahl in mm/min} \end{array}$$

$k$  ist abhängig von der Primär- und Sekundärkühlung, die wiederum durch die Empfindlichkeit des Stahles bedingt ist. Aus der Erfahrung heraus liegt  $k$  zwischen 25 bis 29.

Aus der radialen Erstarrung im Verein mit dem langen flüssigen Kern resultiert die Kernporosität und die Kernseigerung. Die Art und Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse verdient ebenfalls Beachtung.

### 1.2.1 Kernporosität

Die Kernporosität ist eine Folge der radialen Erstarrung. Je nach dem Erstarrungsintervall treten die Unhomogenitäten im Zentrum in Form von fadenartigen bis zu stark v-förmig ausgeprägten Hohlräumen auf. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die zentrale

Porosität bei ausreichend großer Verformung während der Warmverarbeitung zum Verschweißen gebracht wird und damit am Endprodukt nicht mehr vorhanden ist.

### 1.2.2 Seigerungen

Eine Folge der radialen Erstarrung ist die Blockseigerung in für Stränge charakteristischer Form. Seigerungen mit stärkerer Abweichung von der Durchschnittsanalyse sind bei Strängen zwar auf einen geringeren Bereich als bei Blöcken ausgedehnt, dort allerdings in ausgeprägter Form. Versuche haben gezeigt, daß auch bei starker Ermäßigung der Fördergeschwindigkeit Sekundärlunker und die um sie herum liegenden starken Seigerungen nicht vermieden werden können. Erst bei einem starken Zurücknehmen der Fördergeschwindigkeit, so daß die Erstarrung nicht mehr zur Gänze oder vorwiegend radial sondern ausgeprägt axial erfolgt, ist hier eine Änderung zu erwarten. Eine so starke Zurücknahme ist jedoch beim Arbeiten mit Gießdüsen und einem Gießstrahl nicht mehr möglich, d. h. bei der derzeitigen Gießtechnik ist eine völlige Vermeidung von Unhomogenitäten ausgeschlossen.

Eine gewisse Beeinflussung der Stärke der Seigerung ist bei nicht zu großen Strangquerschnitten durch eine entsprechende Sekundärkühlung möglich. Versuche haben gezeigt, daß die günstigsten Verhältnisse erreicht werden, wenn die gerichtete Erstarrung bis gegen die Strangachse erzwungen wird. Dies ist jedoch nur durch eine schroffe Sekundärkühlung möglich, die wiederum die Gefahr von zu großen Kühlspannungen mit sich bringt.

### 1.2.3 Nichtmetallische Einschlüsse

Die Art der nichtmetallischen Einschlüsse ist vorwiegend schmelzenbedingt. Selbstverständlich müssen in der Gießtechnik Maßnahmen eingehalten werden, um eine Reoxydation des Stahles im Gießstrahl möglichst hintanzuhalten. Die Zwischengefäße müssen groß genug sein, um eine Abscheidung von nichtmetallischen Einschlüssen zu ermöglichen.

In der Verteilung der Einschlüsse sind gegenüber dem Block Unterschiede festzustellen. Dies gilt im besonderen für die Randzone, wo wegen der sehr raschen Randerstarrung die sich während der Erstarrung ausscheidenden Einschlüsse nicht mehr aufsteigen können. Während beim Block die dadurch stärker verunreinigte Randzone im Vergleich zur Blockdicke sehr gering ist, kann sie beim Strang bis etwa 25 mm tief sein, womit ein gegenüber dem Block wesentlich größerer Teil der Querschnittsfläche erfaßt wird. Die Lage der nichtmetallischen Einschlüsse wird zusätzlich sehr stark durch die Turbulenz des einfallenden Gießstrahles beeinflusst. Bei einem schlecht geführten Gießstrahl kommt es zu einer stark ungleichmäßigen Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse.

Die nichtmetallischen Einschlüsse spielen eine große Rolle bei den mit höheren Aluminium- und Titangehalten erschmolzenen Stählen, worunter z. B. die Feinkorn- und alterungsbeständigen sowie die titanstabilisierten nichtrostenden Stähle fallen.

## 2. Derzeitiger Stand der Stranggießtechnik

### 2.1 Verfahren

Im wesentlichen entspricht das Gießverfahren noch den Vorstellungen aus dem Beginn der Entwicklung. Der Stahl wird aus den Pfannen über Zwischengefäße in einem Gießstrahl den Kokillen zugeleitet. Der Strang wird in randerstarrtem Zustand aus der Kokille gezogen und in einer Sekundärkühlstrecke zur Durcherstarrung gebracht. Ein Walzenaggregat besorgt die Förderung des Stranges, der anschließend entweder autogen oder durch Scheren auf vorgegebene Längen geschnitten wird.

### 2.2 Gießanlagen

#### 2.2.1 Anlagenkonzeption

Mit fortschreitender Kenntnis über die Erstarrung von Strängen haben sich in Abhängigkeit von der Strangdicke die Grundmaße für Stranggießanlagen ergeben. In der Bauart werden unterschieden: Senkrechtanlagen, Senkrechtbiegeanlagen und Bogenanlagen.

In Senkrecht- und Senkrechtbiegeanlagen werden die Stränge in vertikalem Lauf zur Erstarrung gebracht und hiernach auf Walzlängen geschnitten, umgelegt und ausgefördert bzw. in die Abfuhrichtung gebracht, dann geschnitten und ausgefördert. Die Bauhöhen solcher Anlagen liegen zwischen 20 und 30 m. Sie können sowohl als Turmanlagen wie auch als Untergrundanlagen oder in einer Kombination der beiden Arten erstellt werden.

Bei Bogenanlagen wird die Erstarrung ganz oder teilweise in Kurvenbahnen vorgenommen. Bei den Bogenanlagen werden unterschieden:

- Kreisbogenanlagen, wobei der Bogen einen konstanten Radius hat,
- Ovalbogenanlagen, hier hat der Bogen zunehmenden Radius, und
- Anlagen, bei denen der Strang mit flüssigem Kern in eine Kurvenbahn gebogen wird.

Die Vorteile einer Vertikalanlage liegen in der Gleichmäßigkeit der Kühlbedingungen und daß der Strang weder einer Zug- noch einer Druckbeanspruchung vor der Durcherstarrung unterworfen wird. Der Vorteil der Bogenanlage liegt in der gegenüber der Vertikalanlage geringeren Bauhöhe und dem dadurch gegebenen geringeren ferrostatischen Druck im flüssigen Sumpf. Der Nachteil der Vertikalanlage liegt in der großen Bauhöhe; der Nachteil der Bogenanlage darin, daß die Bedingungen für die Kühlung an der Bogeninnen- und -außenseite unterschiedlich sind. Bogenanlagen mit gebogener Kokille und zu kleinem Radius bringen zusätzlich den Nachteil der ungleichmäßigen Verteilung von nichtmetallischen Einschlüssen im Bereich der Turbulenz des Gießstrahles. Die Anwendung gerader Kokillen schließt diesen Nachteil aus. Die gerade Kokille verlangt andererseits das Biegen der empfindlichen Strangschale, wobei zu

große Zugspannungen vermieden werden müssen, d. h. der anwendbare Radius für den Gießbogen ist querschnittsabhängig.

### 2.2.2 Anlagenteile

Die Zuflußregelung aus dem Verteiler in die Kokille geschieht bei kleinen Strangquerschnitten mit Düsendurchmesser und Füllhöhe, während bei mittleren und großen Querschnitten sich allgemein die Stopfensteuerung durchgesetzt hat. Bei der ersteren Regelungsart werden meist nur kurze Ausgüßdüsensteine verwendet, die aus höchstwertigen feuerfesten Materialien, wie Zirkonoxid und Zirkonsilikat oder mit hohen Anteilen dieser Produkte hergestellt werden. Bei Stopfensteuerung verwendet man längere Ausgüsse, um so einigermaßen noch eine Führung des Gießstrahles zu erzielen. Als Werkstoff wird hier vorwiegend hochwertige Schamotte mit einem hohen Anteil von Tonerde oder graphitierte Schamotte verwendet.

Für kleinere Querschnitte werden Rohrkokillen verwendet, die aus nahtlosen Rohren mit Wandstärken von 6 bis 12 mm hergestellt werden. Für mittlere und große Abmessungen hat sich die Plattenkokille behauptet. Große Platten werden mit Längs- oder mit Längs- und Querschlitz gefertigt, Flächenkühlung wird angewendet. Bei Platten geringerer Ausdehnung wird das Kühlwasser in Bohrungen geführt. Zur Erreichung eines möglichst geringen Verzuges und einer Standfestigkeit während des Gießvorganges werden die Kupferplatten durch entsprechend starke, gegebenenfalls auch verrippte Stahlplatten gestützt. Die Kanten werden zum Teil im rechten Winkel belassen, zum Teil mit Winkeln von 30° und 60° bzw. 45° abgeschrägt. Die Rohrkokillen für Quadrat- und Rechteckabmessungen haben abgerundete Kanten mit einem möglichst kleinen Radius.

Als Kokillenwerkstoff kommt ausschließlich Kupfer zum Einsatz. Bei hohen Ansprüchen wird eine aushärtbare Kupferlegierung (Chrom) verwendet. Zur Vermeidung einer Aufkupferung der Strangschale wird auf die Innenseite der Kokillen eine Schutzschicht (Cr, Mo und dergleichen) aufgebracht. Die Kokilllänge liegt allgemein um 700 mm, größere Längen bilden Ausnahmen. Hier ist auf das Gießen von unberuhigtem Stahl in Rußland hinzuweisen.

Die Streitfrage stationäre oder bewegte Kokille wurde eindeutig für letztere entschieden. An Bewegungsarten sind die ursprüngliche Junghans-Bewegung (langsam ab und schnell auf) und die sinusförmige schwingende Bewegung zu finden. Es hat den Anschein, daß die gleichförmige Bewegung in der Zukunft das Übergewicht bekommen wird. Einheitlich bei beiden Bewegungsarten ist, daß die Abwärtsbewegung der Stranggeschwindigkeit voreilt (negative strip).

Bei der Strangführung und -stützung ist zu unterscheiden zwischen Knüppel- und Brammen-, insbesondere Breitbrammenanlagen. Während bei ersteren die Strangführung in einer bestimmten Bahn die Hauptfunktion ist, tritt bei letzteren die Stützung der Strangschale gegen den ferrostatischen

Druck in den Vordergrund. Neben der Genauigkeit der Einstellung ist auch eine entsprechend kräftige Ausbildung die Grundvoraussetzung für das Funktionieren. Durch den Übergang auf Bogenanlagen wurde die Bedeutung der Führungselemente erweitert.

Die Einrichtungen für die Sekundärkühlung zählen nach wie vor zu den empfindlichsten Teilen einer Stranggießanlage. Verwendet werden Flachstrahl- und Vollkegeldüsen mit Mündungen von 1 bis 3 mm, die bei nicht ausreichend (mechanisch) reinem Wasser zu häufigen Störungen neigen.

Die Vorschubwalzen haben seit dem Übergang zu Bogenanlagen zusätzlich die Aufgabe des Richtens bekommen. Dementsprechend wurden Mehrwalzensysteme entwickelt. Üblicherweise wird mit zwei Walzenpaaren und einer Gegenrolle gearbeitet. Bei Mehrwalzensystemen gewinnt der Einzelantrieb gegenüber dem Verzweigetriebe an Bedeutung. Bei großen Brammenanlagen bewährt sich der Vielrollenantrieb (nach Mannesmann-Demag).

Während bei großen Querschnitten die mit Stranggeschwindigkeit mitlaufende autogene Schneideinrichtung sich behauptet hat, kommen bei Knüppelanlagen mitlaufende Scheren immer mehr in den Vordergrund. Vereinzelt sind stationäre Schneideinrichtungen geblieben. Sie sind lediglich bei Breitbrammenanlagen und nicht zu großen Schmelzeinheiten im Einsatz. Sie haben den Vorteil, daß bei gegebener Gesamtstranglänge die günstigsten Teillängen gewählt werden können.

Während bei Vertikalanlagen teilbare oder Gliederfahrbolzen eingesetzt werden, ist bei Bogenanlagen der Glieder-(Ketten) Fahrbolzen die allein verwendete Art. Um ihn nach Erfüllung seiner Funktion aus der Strangbahn zu bringen, gibt es verschiedene Lösungen, wie z. B. Hochlauf, Abheben, Führung unter dem Abfuhrrollgang.

## 2.3 Gießtechnik

Die Gießtechnik hat sich in vielen Belangen seit Beginn der Entwicklungszeit verändert, obwohl das Verfahrensprinzip unverändert geblieben ist.

### 2.3.1 Pfanne

Der Übergang auf Stopfenpfannen und damit auf das in Stahlwerken übliche Gerät verlangte eine entsprechende Technik des Pfannenmannes. Durch die vor allem bei größeren Anlagen eingeführte Stopfenregelung im Verteilergefäß konnte die Pfannentechnik an die beim Blockgießen insofern angepaßt werden, als nicht ein ständig gleichbleibender Strom aus der Pfanne notwendig ist, sondern der Verteiler wird diskontinuierlich von einem minimalen zu einem maximalen Stand gefüllt. Die Anwendung luftgekühlter Stopfen auch in Pfannen ermöglicht lange Gießzeiten, die bei großen Inhalten bis auf etwa eineinhalb Stunden ausgedehnt werden können.

Um die Temperaturschichtung in Pfannen vor Gießbeginn zu vermeiden, wird zumal bei großen Pfanneninhalten die Argonspülung angewendet. Durch sie wird nicht nur eine völlig gleichmäßige Temperatur-

verteilung in der Pfanne erzielt, sondern es ist auch möglich, die Stahltemperatur vor Gießbeginn in engen Grenzen einzustellen.

### 2.3.2 Verteilertechnik

In der Behandlung des Verteilers ist zu unterscheiden zwischen klein- und großräumigen. Bei kleinen Zwischengefäßen wird mit gestampften Zustellungen gearbeitet, während bei großen und dort, wo von den Strängen eine höhere Qualität verlangt wird, die Ausmauerung mit hochfeuerfesten Steinen überwiegt. Die Auftragung von Verschleißschichten hat sich dabei bewährt. Sie hat zu größeren Haltbarkeiten der Zustellung geführt und macht die Instandhaltung der Verteiler einfacher.

### 2.3.3 Gießspiegel

Die Entwicklung zeigt drei charakteristische Stufen. Zu Beginn des Stahlstranggießens wurde mit trockenen Kokillen gearbeitet.

Sehr bald wurde eine Kokillenschmierung eingeführt, von der eine ständige und gleichmäßige Ölzufuhr und -verteilung über die Kokillenfläche verlangt wird. Während anfangs pflanzliche Öle und vereinzelt Mineralöle (Trafoöl) verwendet wurden, wurden später von Ölfirmen Spezialöle entwickelt, die sich in der Produktion auch bewähren.

Ein entscheidender Schritt wurde mit der Verwendung von Gießpulvern bzw. Schlacken zur Abdeckung des Gießspiegels erzielt. Der frei in die Kokille fallende Gießstrahl und der freie Gießspiegel führten häufig zu Fehlern sowohl an der Oberfläche wie im Inneren der Stränge. Der Kontakt mit dem  $O_2$  der Atmosphäre und seine Hineinwirbelung durch den Gießstrahl in den Sumpf brachten eine Vermehrung der oxidischen Einschlüsse. Der Wärmeverlust des Gießspiegels durch Abstrahlung führte zu Häuten und Deckeln und damit zu Kaltschweißen. Eine Schutzgasatmosphäre durch Zufuhr von Argon oder Stickstoff brachte keine Erfolge sondern erwies sich, wenn das Gas nicht heiß eingebracht wurde, als störend.

Die Weiterentwicklung des Arbeitens mit abgedecktem Gießspiegel führte zum Gießen mit Eintauchausgüssen. Hiedurch wurden zwei Effekte erzielt:

- a) wurde der Kontakt der Atmosphäre im Gießraum mit dem Gießstrahl verhindert und
- b) konnte im flüssigen Sumpf eine gesteuerte Turbulenz bzw. Bewegung erreicht werden, die sich auf das Wandstärkenwachstum günstig auswirkt.

Bei großräumigen Querschnitten hat sich inzwischen die Gießtechnik mit abgedecktem Gießspiegel und Eintauchausgüssen voll durchgesetzt. Lediglich bei kleinen Querschnitten oder dort, wo an das Produkt keine Qualitätsansprüche gestellt werden, ist die billigere Methode des Gießens mit Öl beibehalten worden.

### 2.3.4 Temperaturmessung

Einen Fortschritt in der Gießtechnik des Stranggießens brachte die Vervollkommnung der Methoden

zur Temperaturmessung. Die Temperaturmessung mit Tips gibt die Temperatur als primäre Kenngröße für das Stranggießen. In letzter Zeit wird verschiedentlich bereits dazu übergegangen, die Temperatur im Zwischengefäß kontinuierlich zu messen, so daß auf Temperaturänderungen sehr rasch reagiert werden kann.

### 2.3.5 Gießautomatik

Eine automatische Zuflußregelung mit Isotopen wird auf Strangußanlagen vereinzelt angewendet. Global gesehen hat sie sich jedoch bislang nicht durchgesetzt. Für Knüppelanlagen mit hohen Gießgeschwindigkeiten ist die automatische Regelung meist zu träge, bei Breitbrammenanlagen wiederum ist die Erfassung des Flüssigkeitsstandes in der Kokille wegen der großen Massen, die durchstrahlt werden müssen (dickwandige Kokille, Stahlplatten, Kühlkasten etc.) sehr schwierig.

### 2.3.6 Verteilerheizung

In letzter Zeit sind bei Großanlagen erstmals während des Gießens heizbare Verteiler zum Einsatz gekommen, die die Gießtemperatur in sehr engen Grenzen halten. Diesen Entwicklungen kann in der Zukunft Bedeutung zukommen.

### 2.3.7 Folgegießen

Bei Großanlagen in Massenstahlwerken wurde zum Folgegießen über mehrere Schmelzen übergegangen. Die Entwicklung wird zwangsläufig zum kontinuierlichen Gießen über immer längere Zeiträume führen. Eine Voraussetzung hierzu sind gleichbleibender Gießquerschnitt und gleichbleibende Stahlzusammensetzung. Anlagen für das Folgegießen verfügen über Einrichtungen zu schnellem Pfannenwechsel und auch schnellem Verteilerwechsel. Dies wird so lange notwendig sein, als nicht länger haltbare Werkstoffe für die Regelorgane zur Verfügung stehen.

Die Vorteile des Folgegießens liegen in der besseren Ausnutzung der Strangußanlage und in dem höheren Ausbringen aus dem flüssigen Stahl. In Edelmetallwerken mit unterschiedlichem Schmelz- und Querschnittsprogramm sind die Voraussetzungen für das Folgegießen nicht gegeben.

## 3. Anwendungsbereich für das Stahlstranggießen

Bei Beurteilung des Anwendungsgebietes für das Stahlstranggießverfahren sind Stahlsorten, verlangte Gießquerschnitte, verlangte Gießleistungen, geforderter Gießzyklus und die aus Strängen hergestellten Endprodukte zu beachten. Allem voran muß jedoch die Überlegung gestellt werden, daß das Stranggießverfahren ein kontinuierlicher Erzeugungsprozeß ist, der wie alle kontinuierlichen Prozesse dann die günstigsten Ergebnisse bringt, wenn die Betriebsbedingungen keiner oder einer nur geringen Veränderung unterliegen.

### 3.1 Stranggußanlage und Schmelzeinheiten

Bei der Planung und beim Betrieb einer Stranggußanlage ist es notwendig, Schmelzleistung und Gießleistung gut aufeinander abzustimmen. Unterschieden muß hierbei werden, ob die Anlage kontinuierlich über mehrere Schmelzen oder auch längere Zeiträume hinweg oder diskontinuierlich arbeiten soll. Für die kontinuierliche Arbeit stehen schnell arbeitende Schmelzaggregate, wie der LD-Konverter oder der UHP-Lichtbogenofen, zur Verfügung. Bei den genannten Schmelzeinrichtungen kann der Arbeitszyklus weitgehend gleichbleibend gefahren werden. Der kontinuierliche Betrieb gibt die beste Auslastung der Stranggußanlage, verlangt jedoch außer dem genau eingehaltenen Arbeitszyklus bei den Schmelzaggregaten auch eine gleichbleibende Stahlzusammensetzung und die notwendigen Einrichtungen zum raschen Wechsel der Pfannen (Schmelzbehälter) und gegebenenfalls der Verteiler (Zwischengefäße). Für diese Arbeitsweise kann bereits heute schon überlegt werden, daß das Verteilergefäß zu einem Warmhalteofen ausgebaut wird, in den die neu ankommenden Schmelzen eingefüllt werden. Es erübrigt sich, darauf hinzuweisen, daß der vollkontinuierliche Betrieb nur für Massenstahlwerke in Frage kommen wird.

Im diskontinuierlichen Betrieb wird die Stranggußanlage zweckmäßig mit einem Ofen gekoppelt. Sind es mehrere Öfen, sollen sie gleiche Größe und Leistung haben, damit der Rhythmus der Schmelzaggregate mit dem der Stranggußanlage in Einklang gebracht werden kann.

Ungünstige Verhältnisse ergeben sich überall dort, wo aus Öfen unterschiedlicher Größe und Leistung die Stranggußanlage versorgt wird und wenn zusätzlich auch noch ein Unterschied in den Stahlsorten besteht. Diese Bedingungen sind meist in Edelstahlwerken gegeben. Hinzu kommt, daß die unterschiedlichen Stahlsorten auch zu unterschiedlichen Endprodukten verarbeitet werden, wofür meist wiederum ein unterschiedlicher Gießquerschnitt verlangt wird.

Die voll oder zumindest gut ausgelastete Stranggußanlage ergibt nicht nur die geringste Belastung mit Lohnstunden, sondern hat auch die geringste Störanfälligkeit und bringt qualitativ die besten Ergebnisse, da sie wegen der hohen Auslastung mit Meß- und Regelgeräten bestens ausgestattet werden kann und Stahl mit gleichbleibenden Eigenschaften angeliefert wird.

Die ursprüngliche Ansicht, daß die Stranggußanlage für kleine Schmelzgewichte die beste Eignung hat, hat sich im Lauf der Entwicklungsjahre als nicht richtig herausgestellt. Mittlere bis große Schmelzeinheiten werden mit geringeren Schwierigkeiten als vergleichsweise die kleinen verarbeitet.

### 3.2 Gießquerschnitt

Zur Betriebsreife wurden Brammen, Quadrat- und Rechteckstränge sowie Rundquerschnitte entwickelt. Bei den Brammen hat sich das Schwergewicht zu den Breitbrammen als Vormaterial für Breitband ver-

lagert. Das günstige Umfangquerschnittsverhältnis ergibt gute Erstarrungsbedingungen und auch gute Erstarrungsleistungen, woraus sich, verbunden mit den flächenmäßig großen Querschnitten, auch hohe Gießleistungen ergeben.

Bei den Knüppelquerschnitten sind zwar die Gießgeschwindigkeiten sehr hoch, da jedoch für die Verarbeitung meist sehr kleine Querschnitte verlangt werden, können derzeit die geforderten Gießleistungen nur mit Mehrstranganlagen erreicht werden. Die hohen Gießgeschwindigkeiten mit Sumpflängen bis zu 12 m haben ein unhomogenes Zentrum zur Folge, das bei Handels- und Qualitätsstählen nach der Verarbeitung nicht sehr stört. Bei höheren Qualitätsanforderungen kann nicht mit maximalen sondern nur mit Gießgeschwindigkeiten gefahren werden, die unter dem Durchschnitt liegen. Eine Ausnahme bilden hier, wie später noch näher erläutert wird, nur die rostbeständigen Stähle.

Rundquerschnitte werden ebenfalls betriebsmäßig gegossen. Hier ist hinzuweisen, daß Rundstränge empfindlicher auf die Kokillengeometrie, die Gießgeschwindigkeit und die Gießtemperatur reagieren. Produktionsanlagen für Rundstränge sind bislang Ausnahmen geblieben.

### 3.3 Die Gießbarkeit von Stählen und deren Qualität

Nach den heutigen Erkenntnissen eignet sich das Stranggießverfahren für Stähle mit niedrigem bis mittlerem Kohlenstoffgehalt. Hierher gehören die Massen- und Qualitätsstähle einschließlich der unlegierten und niedriglegierten Baustähle. Mit Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes und des Legierungsgehaltes werden die Verhältnisse ungünstiger und die Eignung damit davon abhängig, auf welcher Höhe die Qualitätsnorm im Hüttenwerk liegt.

Stähle mit höheren Kohlenstoffgehalten (Werkzeugstähle) bleiben bei der heutigen Art strangzugießen diesem Verfahren mit geringen Ausnahmen verschlossen. Die Ausnahmen liegen dort, wo es sicher ist, daß im Endprodukt die Mittelzone nicht beansprucht wird. Eine weitere Ausnahme ist gegeben für Werkzeugstahl in Form von Blech, wenn als Ausgangsquerschnitt ein Brammenquerschnitt mit maximal 100 mm Dicke verwendet wird. Hier muß hinzugefügt werden, daß solche Stähle mit stark eingeschränkten Gießgeschwindigkeiten gegossen werden müssen.

Aus dem Gebiet der hochlegierten Stähle eignet sich das Stranggießverfahren für die rost- und säurebeständigen Stähle, doch ist hier eine umfangreiche Erfahrung notwendig, die bei der Querschnittswahl beginnt und bis zur Verformung der stranggegossenen Brammen oder Knüppel reicht. Die austenitischen CrNi-Stähle machen weder in der Empfindlichkeit auf Abkühlung noch auch in der Homogenität des Zentrums Schwierigkeiten. Bei den rostbeständigen Chromstählen ist auf sorgsame Primär- und Sekundärkühlung zu achten, bei solchen mit höheren Kohlenstoffgehalten kann sich eine Zentrumsseigerung ungünstig auswirken.

In der Querschnittswahl für die rost- und säurebeständigen Stähle ist zu bedenken, daß wegen der verlangten hohen Oberflächengüte bei den Fertigerzeugnissen eine völlige Bearbeitung vor der Warmverformung notwendig sein kann und daß, um die relativen Verluste durch das Putzen gering zu halten, der Querschnitt daher nicht zu klein sein darf. Bei ganz hohen Ansprüchen an die Oberfläche im Fertigerzeugnis ist die zweihitzige Verformung, die ein Zwischenputzen erlaubt, von Vorteil.

Durch die neue Gießtechnologie mit abgedecktem Gießspiegel dürfte auch das Gießen von hitzebeständigen Stählen möglich werden. Eine Grundvoraussetzung für diese Stähle ist die Erfassung der richtigen Temperatur vor dem Abstich, da sich bei den Gießversuchen herausgestellt hat, daß die Temperaturtoleranz bei diesen Stählen für das Stranggießen sehr eng liegt.

Das Stranggießen von hochmanganhaltigen Stählen ist unter der Voraussetzung durchführbar, daß die Schmelze in einem Zustand vorliegt, der eine globulare Erstarrung zumindest im inneren Drittel gewährleistet. Bei einer transkristallinen Erstarrung bis zur Mitte sind Spaltungen bei der Warmformgebung kaum zu vermeiden.

Abschließend zu der Gießbarkeit von Stählen sind noch die Sonderstähle aus dem Gebiet der Handelsstähle zu behandeln. Unberuhigte Stähle gehören nach wie vor zu den kaum gießbaren Stählen und zwar deshalb, weil das Temperaturintervall, in dem eine Gießbarkeit gegeben ist, aber auch der zulässige Sauerstoffgehalt in sehr engen Grenzen liegen. Beim heutigen Stand der Entwicklung des Stranggießverfahrens können unberuhigte Stähle nur in sehr großen Querschnitten gegossen werden. Sie ergeben nur dann eine ausreichende Oberflächenqualität, wenn die Verformung in mehreren Hitzen erfolgt.

Stähle mit höherem Schwefelgehalt bis zu den Automatenstählen sind gießbar. Sie zeigen jedoch von einem Schwefelgehalt 0,020 % aufwärts große Empfindlichkeit gegen die Sekundärkühlung, da es wegen der Sulfidablagerung an den Korngrenzen sehr leicht zu Kühlspannungsrissen kommen kann.

Feinkornstähle bringen wegen der feinkörnigen Erstarrung für das Stranggießen günstige Voraussetzungen. Die Schwierigkeiten liegen bei solchen mit Zusätzen von Aluminium bei der Ausscheidung von nichtmetallischen Einschlüssen in der randnahen Zone. Bessere Verhältnisse ergeben sich, wenn man die Feinkörnigkeit durch andere Zusätze, wie z. B. Vanadin, Titan oder Tantal, erzielt.

Voll oder teilweise mit Aluminium beruhigte Schmelzen bringen beim Stranggießen dann gute Ergebnisse, wenn sie sorgfältigst erschmolzen sind und wenn eine Sauerstoffaufnahme während des Gießvorganges durch Verwendung von Schlacken am Gießspiegel und Taucheingüsse hintangehalten wird. Überfrischte Schmelzen führen wie auch bei den Alumi-

nium-Feinkornstählen durch  $Al_2O_3$ -Ausscheidungen in den Eingüssen zu Schwierigkeiten, die bis zum Abbruch des Gießens führen können.

Zusammenfassend zur Eignung von Stählen ist festzuhalten: Handels- und Massenstähle eignen sich in allen Querschnittsformen. Aus dem Edelstahlprogramm kann nur für einen Teil das Stranggießen beim heutigen Stand der Gießtechnik angewendet werden, und zwar für Baustähle, sofern die Endprodukte im wesentlichen nach den Festigkeitseigenschaften beurteilt werden oder wenn hinsichtlich der Zentrumsseigerungen und der Optik der Ätzscheiben nicht ein allzu strenger Maßstab angelegt wird. Weiters fallen unter den Begriff der Gießbarkeit die rost- und säurebeständigen Stähle und die hitzebeständigen Stähle, wenn eine Oberflächenbearbeitung im Kostenbild und im Betriebsablauf eingerechnet ist.

### 3.4 Erzeugnisse aus Strangguß

Für die Massen- und Handelsstahlseite kann global festgestellt werden, daß stranggegossenes Halbzeug für jede Art Enderzeugnis eingesetzt werden kann. Betriebsanlagen liefern bereits in namhaftem Umfang das Vormaterial für jede Art Blech und Band, Rundstahl und Profile sowie Draht. Auch für die Erzeugung von Eisenbahnschienen wird bereits stranggegossenes Material herangezogen.

Flachprodukte, wie Band und Blech, können aus stranggegossenen Brammen neben Handels- und Qualitätsstählen auch aus rost- und säurebeständigen Stählen und hitzebeständigen Stählen erzeugt werden. Für Werkzeugstähle gilt, daß die gewählte Brammendicke nicht zu groß sein darf, daß eine geringe Gießgeschwindigkeit eingehalten werden muß und daß auch die Verformung ausreichend groß gewählt wird.

Für Stabstahl aus unlegierten oder legierten Einsatz- und Vergütungsstählen gilt das vorher Gesagte für die Beurteilung der Qualität. Erleichtert wird die Beurteilung dann, wenn die aus Strang erzeugten Produkte im firmeneigenen Bereich bis zu einer Endstufe verarbeitet werden, wie dies z. B. bei Hüttenbetrieben der Fall sein kann, die mit stahlverarbeitenden Betrieben (Automobilfabriken) gekoppelt sind.

Für die Herstellung von Draht kann Strangguß herangezogen werden. Für Draht aus Stählen mit höheren C-Gehalten bis zu Klaviersaitendraht ist jedoch ein langsames Gießen mit sehr sorgfältiger Primär- und Sekundärkühlung vorzusehen. Hinzuzufügen ist, daß auch so hergestelltes Material strenger Beurteilung hinsichtlich Zentrumsseigerungen nicht standhält.

Für die Herstellung von Gesenkschmiedeteilen kann Strangguß im Gußzustand herangezogen werden, doch ist vorverformtes Material vorzuziehen. Ein Strang im Gußzustand kann wegen der zentralen Porosität zu erhöhtem Produktionsausschuß führen. Bei Verwendung von Rundsträngen kann die Unrundheit Schwierigkeiten verursachen. Vorverformtes Material ist im allgemeinen kerngedichtet und liegt auch hinsichtlich der Abmessungstoleranz günstiger.

#### 4. Ergänzungen zum Stranggießen

Beachtung verdienen im Zusammenhang mit der Anwendung des Stranggießverfahrens die Entgasung von Schmelzen und die unmittelbare Verformung von Strängen.

##### 4.1 Entgasung

Den immer höher werdenden Qualitätsansprüchen gerecht werdend, ist es notwendig, die Schmelzen zu entgasen. Wenn auch Vorschläge gemacht wurden, die Entgasung unmittelbar im Zusammenhang mit einer Stranggußanlage vorzunehmen, sind bisher praktische Ausführungen dieser Vorschläge nicht bekannt geworden. Verschiedentlich wird jedoch vorher entgaster Stahl vorteilhaft auf Stranggußanlagen gegossen. Eine zwangsweise Koppelung von Entgasung und Stranggußanlagen hängt im wesentlichen von den sich in der Zukunft entwickelnden Qualitätsansprüchen und Kundenwünschen ab.

##### 4.2 Unmittelbare Verformung

Brammenanlagen mit ihren großen Gießleistungen sind allenthalben in Massenstahlwerken bereits anzutreffen. Die Verbreitung von Knüppelanlagen mit mittleren oder großen Ofeneinheiten ist vergleichsweise geringer. Dies liegt darin, daß bei den für große Ofeneinheiten notwendigen Gießleistungen Vielstranganlagen erforderlich werden.

Die Oberflächentemperaturen der Stränge liegen im Bereich der Fördereinrichtungen üblicherweise zwischen 1000 und 1100 °C. Dies eröffnet die Möglichkeit, dem Stranggießprozeß unmittelbar einen Verformungsprozeß anzuschließen. Damit kann trotz großem Gießquerschnitt ein kleiner Knüppelquerschnitt den Verarbeitungsbetrieben zur Verfügung gestellt werden. Der zweite Vorteil einer unmittelbaren Verformung ist, daß Inhomogenitäten im Kern geschlossen werden können bevor beim Ablängen Ungängen im Kern mit der Atmosphäre in Berührung kommen können. Ein dritter Vorteil liegt darin, daß das Erzeugnis der kombinierten Anlage in Oberfläche und Gefüge bereits einem Walzknüppel gleichzusetzen ist, womit sich in der Weiterverarbeitung Vorteile ergeben.

Für den Sonderfall, daß der Strang vor seiner Durcherstarrung bereits einem Verformungsprozeß unterworfen wird, können sich Verbesserungen hinsichtlich der Blockseigerungen ergeben.

Die unmittelbare Verformung ist zwar für viele Belange betriebsreif, aber auch noch Entwicklungsgebiet. Dies gilt für Verformungstechnik wie Metallurgie und Einrichtungen. An verschiedenen Stellen werden Spezialmaschinen entwickelt, die auf die besonderen Verhältnisse bei der unmittelbaren Verformung abgestimmt sind.

Die unmittelbare Verformung wird in Zukunft auch für Brammenanlagen an Bedeutung gewinnen, weil sich durch die von außen nach innen steigenden Temperaturen günstige Bedingungen für das Dichten des Zentrums ergeben. Der Anschluß von Aufheizöfen und kontinuierlichen Walzgerüsten an Brammen-

anlagen zur Herstellung unterschiedlicher Querschnitte in Breite und Dicke ist möglich, insgesamt aber eine teure Lösung, deren wirtschaftlicher Erfolg sich nur bei Anlagen mit größter Leistung einstellen wird. Eine solche Ausrüstung verlangt auf alle Fälle eingehende Kalkulationen.

#### 5. Gießleistung von Stranggießanlagen

Die Gießleistung ist das Produkt aus Querschnitt und Gießgeschwindigkeit. Letztere wird begrenzt durch die Sumpflänge, die im Anlagenbau die Größe und damit die Kosten bestimmt und in metallurgischer Hinsicht nicht mehr als 10 bis 12 m betragen soll, um durchgehende Fadenlunker zu vermeiden.

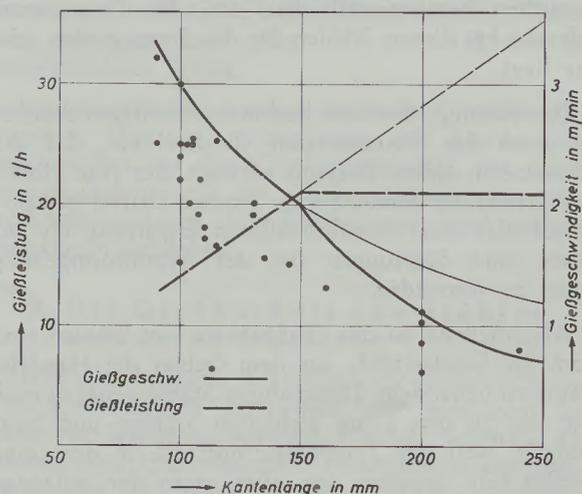


Abb. 1

Gießgeschwindigkeit und Gießleistung für Knüppel

Für Breitbrammenanlagen reicht die Gießleistung bei den üblichen Sumpflängen auch für mittlere und große Schmelzeinheiten aus. Sie liegen bei 70 bis 150 t/h. Für Knüppelanlagen ist eine Leistungssteigerung über die Gießgeschwindigkeit, ohne das Betriebsrisiko zu erhöhen und die Qualität der Produkte zu verschlechtern, nicht möglich, sondern nur über die Vergrößerung des Gießquerschnittes im Verein mit einer unmittelbaren Verformung. Dadurch werden Gießleistungen von 20 bis 40 t je Gießader möglich. Anlagen mit zwei bis vier Strängen bringen bereits Gießleistungen, die für mittlere Schmelzgrößen ausreichen.

Das Diagramm, in dem Gießgeschwindigkeiten und Gießleistungen dargestellt sind, zeigt auch die Abhängigkeit der Gießleistung von der Sumpftiefe. Der Knick in der Kurve bei 150 mm bedeutet, daß ab diesem Querschnitt die Sumpftiefe konstant ist, da aus metallurgischen Gründen ein längerer Sumpf nicht mehr zulässig ist. Für den Fall der unmittelbaren Verformung, bei dem eine Beschränkung durch die Sumpflänge nicht gegeben ist, gilt der obere Teil der Kurve, der damit auch praktisch zeigt, wie man durch Hinzufügen der unmittelbaren Verformung die Gießleistungen steigern kann.

## 6. Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit des Stranggießverfahrens steht nach den vorliegenden Betriebsergebnissen aller Art von Produktionsanlagen außer Zweifel. Die erwartete Verminderung der Produktionskosten war letzten Endes eine der Triebfedern für die Entwicklung des Verfahrens. Die Wirtschaftlichkeit ist begründet einmal in der Erhöhung des Ausbringens und andererseits in den geringeren Verarbeitungskosten bis zum Endprodukt. Das höhere Ausbringen liegt darin begründet, daß Abfall vom Beginn und Ende des Stranges nur einmal über eine große Länge vorliegt, während bei Blöcken dieser Abfall je Block auftritt. Das Ausbringen beim Stranggießen ist abhängig von der Gesamtstranglänge und von der Größe und Form des Querschnittes. Es steigt mit der Durchsatzleistung je Strang an. Bei Betriebsanlagen mit üblichen Schmelzengrößen liegt das Ausbringen von geschnittenen Strängen im Verhältnis zur flüssigen Anwaage bei der Strangußanlage bei 94 bis 99 %.

Die geringeren Verarbeitungskosten ergeben sich aus dem gegenüber Blöcken meist kleinerem Strangquerschnitt. Die Verarbeitungsstufe auf Block- oder Blockbrammenstraßen kann eingespart werden. Die günstigsten Verhältnisse für die Wirtschaftlichkeit des Stranggießens bringen Anlagen zum Gießen von breiten Brammen, die in einer einhitzigen Verformung auf Warmband gebracht werden. Bei diesen Anlagen können bei einer entsprechenden Beaufschlagung die Investitionskosten kurzfristig durch die Produktion eingespart werden.

Obwohl sich Unterschiede bei Querschnitten und auch bei den einzelnen Stahlzusammensetzungen ergeben, kann als grober Durchschnitt eine Ersparnis an Produktionskosten bis zum vergleichbaren Zwischen- und Endprodukt von 10 % gegenüber dem gleichen Erzeugnis aus Block genannt werden. Um den Verhältnissen in Edelstahlwerken gerecht zu werden, muß selbstverständlich für jede Stahlsorte und für jedes vergleichbare Enderzeugnis ein Kostenbild erstellt werden, wobei jedoch festzuhalten ist, daß eine Kostennadrechnung auch für das gleiche Produkt aus Block angestellt werden muß, um einen den Tatsachen entsprechenden Vergleich zu bekommen.

## 7. Ausblick

Das Stranggießverfahren wurde wegen der komplexen Probleme, die in metallurgischer, maschinenbaulicher, regeltechnischer und auch gießtechnischer Hinsicht zu lösen waren, nur zögernd als Produktionsverfahren eingeführt, wie die Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1

Jahr	Gesamterzeugung	Weltrohstahlerzeugung	Strangstahlerzeugung in % der Rohstahlerzeugung
1952	60	212.000	0,03
1953	110	238.000	0,05
1954	250	226.200	0,11
1955	350	272.800	0,13
1956	350	287.000	0,12
1957	360	296.000	0,12
1958	590	276.300	0,21
1959	1.060	308.400	0,34
1960	1.600	341.500	0,47
1961	2.050	354.400	0,58
1962	4.200	361.500	1,16
1963	4.900	388.000	1,26
1964	6.800	438.000	1,55
1965	9.000	459.468	1,96
1966	15.300	474.916	3,23
1967	26.500	498.100	5,32
1968	37.730	530.200	7,10

## Strangstahlerzeugung in 1000 t

In den letzten Jahren erfolgte der Anstieg jedoch stürmisch und nach dem Auftragsstand der Anlagenbaufirmen zu urteilen, wird die Zunahme in den nächsten Jahren die bisherige noch übertreffen. Auf dem Gebiet der Handels- und Qualitätsstähle ist das Stranggießen von Brammen, von Vorblöcken und Vorprofilen und von Knüppeln (durch Hinzufügen der unmitttelbaren Verformung) ein durchentwickeltes, betriebsreifes Verfahren. Hier wird sich die weitere Entwicklung im wesentlichen mit der Erweiterung der selbsttätigen Regeleinrichtung bis zur vollautomatischen Steuerung des Prozesses befassen.

Für das Gebiet der Edelstähle mit höchsten Qualitätsansprüchen, wie z. B. Seigerungsfreiheit, feinste Karbide bei gleichmäßiger Verteilung ist noch viel Arbeit zu leisten, um die Qualität von aus Blöcken hergestelltem Material zu übertreffen. Eine weitgehende Abkehr von der bisherigen Technologie wird notwendig sein.

Die Beispiele, die durch Hochleistungsanlagen in Rußland, Deutschland und USA gegeben sind, zeigen, daß das Stranggießen von Stahl höchste Produktivität gewährleistet und damit praktisch das Ende des Zeitalters der schweren Block- und Brammenstraßen bedeutet.

## Zusammenfassung

Einleitend wurde eine Darstellung des Prinzipes des Stranggießens und der Erstarrungsbedingungen gegeben. Die physikalischen Werte des Stahles, ver-

bunden mit den hohen Gießleistungen, ergeben die Erstarrungscharakteristik für den Strang mit einer Inhomogenität im Kern, gekennzeichnet durch Kern-

porosität und Kernseigerung. Die Randeinschlüsse bei hohen Aluminium- und Titangehalten gehen beim Strang relativ tiefer als beim Block.

Die Anlagen in ihrer Konzeption und in ihren Einzelteilen wurden beschrieben und es wurde auf die derzeitige Gießtechnik mit Schwerpunkt Behandlung des Gießspiegels eingegangen. Das Folgegießen gehört bereits zum technischen Stand.

Das Stranggießen eignet sich als kontinuierliches Verfahren für die Serienproduktion. An schnellgehenden Schmelzeinheiten stehen heute der Sauerstoffaufblaskonverter und der UHP-Elektroofen zur Verfügung. Zur Betriebsreife wurden Brammen, Quadrat-, Rechteck- sowie Rundquerschnitte entwickelt.

Gießbar sind alle Handels- und Qualitätsstähle, die in Serien erschmolzen werden. Eingeschlossen sind hier die aluminiumberuhigten Tiefziehstähle. Unberuhigte Stähle eignen sich nicht für das Stranggießen. Für den Bereich der Edelstähle sind als gießbar die rost- und säurebeständigen Stähle in allen Querschnitten zu nennen. Beschränkt geeignet sind die Einsatz- und Vergütungsstähle, wenn die Kernseigerung dabei in Kauf genommen wird. Für Werkzeugstähle ist das Stranggießen nur dann zu empfehlen, wenn Erzeugnisse daraus hergestellt werden, bei denen die geseigerte Mitte nicht zur Arbeitsfläche

bzw. Schneide wird. Stranggegossener Stahl kann für Blech und Band, Rundstahl, Profile und Draht verwendet werden. Zur Verwendung in Gesenkschmieden ist eine Vorverformung zweckmäßig. Für Erzeugnisse aus rostbeständigen Stählen, bei denen eine besondere Oberflächengüte verlangt wird, empfiehlt sich eine zweihitzige Verformung, die ein Zwischenputzen ermöglicht.

Als Ergänzungen zum Stranggießen gewinnen die Entgasung der Stähle vor dem Gießen und die unmittelbare Verformung an Bedeutung.

Die Gießleistungen von Breitenbrammenanlagen reichen bis zu großen Schmelzgewichten (300 t) aus. Für Knüppelanlagen kann durch die unmittelbare Verformung bei kleinem Lieferquerschnitt eine Gießleistung von 20 bis 40 t je Gießader erreicht werden. Im Durchschnitt bringt das Stranggießen, sinnvoll angewendet und bei ausreichender Produktionsmenge, eine Kostenersparnis von 10 % gegenüber dem aus Block hergestellten vergleichbaren Zwischenprodukt.

Das Stranggießverfahren hat sich nur langsam in der Stahlindustrie verbreitet. In den letzten Jahren erfolgte der Anstieg stürmisch. 1968 wurden mit 37,7 Millionen t bereits 7,1 % der Rohstahlerzeugung stranggegossen. Eine weitere rasche Aufwärtsentwicklung ist zu erwarten.

### Summary

In the introduction the principals of continuous casting and the conditions during solidification were described. The physical properties of steel together with the high casting rate influence the characteristics during solidification of the bar having an inhomogeneity in the core which is characterised by high porosity and high segregation. The inclusions on the outside area caused by high aluminium and titanium contents can be found further inside the bar compared with ingots.

The general arrangements of the plant were described and the present casting technology explained. Special attention was put on the treatment of the cast level. Casting in sequence is already technical routine.

Continuous casting is suitable for mass production. As steel melting units with high production rate the BOF vessels and the UHP arc furnace are available. For slabs, billets and bars continuous casting has been developed for big scale operation.

All commercial steel qualities and also alloyed steels which can be produced heat by heat can be processed by continuous casting. Deep drawing grades which are deoxydised by aluminium are included. Unkilled steel is not suitable for continuous casting. In the field of alloyed steels all stainless and acid resistant steels can be processed in continuous casting machines. Some restrictions exist for cementation

steels and heat treatable steels. Segregation in the core has to be accepted. For tool steel continuous casting can be recommended only in cases where the working edges of the tools are not made from the segregated core. Continuous casting can be applied for sheet steel and strip steel, round bar steel, section steel and wire steel. For die forging a predeformation is recommended. For products made of stainless steel with special surface properties a two stage deformation with surface cleaning after the first treatment is recommended.

Vacuum degasing is becoming more and more important as an additional treatment before continuous casting.

The capacity of continuous casting machines for slabs reaches 300 tons per heat. For billets the capacity can be brought up from 20 — 40 tons per line by immediate deformation in the case of small gross sections. The average savings of continuous casting designed properly for the wanted capacity compared to intermediate products made from ingots is approx. 10 %.

Continuous casting becomes more and more common practice in the steel industry. During the last years there was a rapid expansion. 1968 37,7 mill. tons steel were processed by continuous casting; this is a percentage of 7,1 % of the total raw steel production. A further fast expansion can be expected.

## Résumé

Dans l'introduction on a donné le principe de la coulée continue et des conditions de solidification. Les caractéristiques physiques de l'acier qui sont liées avec de forts rendements de coulée fournissent les caractéristiques de solidification de la barre présentant une inhomogénéité dans le coeur qui est déterminée par une porosité et une ségrégation dans ce dernier. Les inclusions superficielles, dans le cas de fortes teneurs en aluminium et en titane, sont logées plus profondément dans la barre de coulée continue que dans le lingot.

On a décrit les installations, aussi bien pour l'ensemble de leur conception que pour leurs détails et on a examiné de plus près la technique actuelle de coulée continue en traitant tout spécialement de la surface du métal liquide. La coulée successive appartient déjà à la technique courante.

La coulée continue peut être appliquée comme procédé continu dans la production en série. Comme appareils d'élaboration de l'acier à marche rapide, on dispose aujourd'hui des convertisseurs à oxygène et des fours électriques ultra-puissants. Au moment de la maturité des installations d'exploitation on a développé la fabrication de brames, de carrés, de rectangles et de ronds.

La coulée continue peut être appliquée à tous les aciers existant dans le commerce et aux aciers de qualité qui peuvent être élaborés en série. Ils comprennent également les aciers pour emboutissage profond calmé à l'aluminium. Les aciers non calmés ne peuvent pas être coulés en continu. Pour le domaine des aciers spéciaux, il faut mentionner comme aptes à la coulée continue les aciers inoxydables et résistant aux acides dans toutes les sections. L'aptitude à la coulée continue des aciers de cémentation

et de traitement est limitée, lorsqu'on tient compte de la ségrégation de coeur. Pour les aciers à outils la coulée continue ne peut être recommandée que si les produits que l'on désire fabriquer avec ces aciers n'auront pas comme surface de travail ou comme tranchant le centre ségrégué de la barre. L'acier coulé en continu peut être utilisé pour la production de tôles et de bandes, de ronds, de profilés et de fils. Pour l'emploi en estampage, une déformation préalable est recommandée. Pour les produits en acier inoxydable, dont on exige une qualité de surface particulière, on recommande une déformation avec deux chauffages, permettant un ébarbage intermédiaire.

Comme compléments de la coulée continue, le dégazage des aciers avant la coulée et leur déformation directe prennent de plus en plus d'importance.

Les productions de coulée des installations pour brames larges atteignent des poids de coulée importants (300 t). Pour les installations pour bilettes on peut obtenir par déformation directe, dans le cas de petites sections une production de coulée de 20 — 40 t par ligne. En moyenne la coulée continue appliquée judicieusement pour des volumes de production suffisants, apporte une économie de frais de 10 % par rapport au demi-produit analogue obtenu à partir du lingot.

Le procédé de coulée continue ne s'est répandu que lentement dans l'industrie de l'acier. Au cours des dernières années son expansion a été spectaculaire. En 1968 on a coulé en continu 37,7 millions de t d'acier, c'est à dire 7,1 % de la production d'acier brut. Il faut s'attendre à ce que l'expansion se poursuive très rapidement.

DK 669.018.25 : 620.186.8 : 620.187 : 620.183

## Ergebnisse bei der Untersuchung von Gefügeparametern über elektronenmikroskopische und lichtmikroskopische Aufnahmen an WC-, Co-, TiC-, TaC-Legierungen

Von W. Mader und K. F. Müller, Kapfenberg

*(Gegenüberstellung von Gefügeparametern von WC-TiC-TaC-Co-Legierungen aus licht- und ionenoptischen Aufnahmen; Untersuchung der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften, wie Koerzitivkraft, Vickershärte, Biegebruchfestigkeit und Dichte von den gefundenen Gefügekenntwerten wie Durchschnittskorngröße der Karbide und mittlerer Kobaltschichtdicke.)*

*(Comparison of the texture parameters from WC-TiC-TaC-Co-alloys of light- and ionmicroscope pictures; investigation on the relation between the physical properties as, for instance, coercive force, vickers hardness, transversale rupture strenght and density and the determined characteristic texture values as average grainsize and average thickness of cobalt sheet.)*

*(Comparaison des paramètres de structure des alliages de WC-TiC-TaC-Co, à partir d'images obtenues au microscope optique et au microscope ionique; étude de la relation entre les propriétés physiques, telles que la force coercitive; la dureté Vickers; la résistance à la flexion et la densité et les caractéristiques de texture déterminées telles que la grosseur moyenne des grains de carbure et l'épaisseur moyenne de la couche de cobalt.)*

### Einleitung

Die große Zahl an Untersuchungen und Veröffentlichungen (1) bis (25), über das Gebiet der Gefügeanalyse zeigt das Interesse und die Notwendigkeit, die Aussage und Reproduzierbarkeit bei der Beurteilung von metallographischen Gefügen durch die Einführung meß- und berechenbarer Kennwerte zu verbessern. Der Aufwand an Zeit und Kosten der zur Herstellung metallographischer Schiffe und zu deren Dokumentation mit Hilfe von Gefügebildern notwendig ist, steht im Gegensatz zu der unsicheren, in der Beschreibung beschränkten und vor allem schlecht vergleichbaren Auswertung durch visuelle Beobachtung. Dies läßt den Wunsch nach objektiven, meßtechnisch erfaß- und mathematisch beschreibbaren Gefügekenntwerten verständlich erscheinen und führte in allen Bereichen der praktischen Metallographie zur Entwicklung verschiedenster Verfahren und zur Konstruktion der dazu nötigen apparativen Hilfsmittel.

Bei der metallographischen Untersuchung von Hartmetall kommt erschwerend hinzu, daß diese Legierungen eine äußerst feine Körnung aufweisen, deren Beurteilung eine mikroskopische Vergrößerung an der Grenze des lichteoptischen Auflösungsvermögens verlangt. Dies führte bei Hartmetall zu einer Verlagerung der Forschung auf die Verwendung von Elektronen- bzw. Ionenmikroskopen und zum Bau der entsprechenden Zusatzeinrichtungen, die die Gefügeanalyse vollautomatisch unter Umgehung der Gefügefotos durchführen (14) bis (19), (23). Derartige Geräte ermöglichen die Gefügeanalyse in kürzester Zeit und mit bester Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, so daß solche Verfahren für die exakte wissenschaftliche Untersuchung herangezogen werden können. Durch den geringen Zeitaufwand sind sie aber auch für Routineanalysen prädestiniert. Demgegenüber steht zur Zeit noch die in vollem Fluß befind-

liche technische Entwicklung dieser Geräte (24), die zusammen mit den hohen Anschaffungskosten dazu führt, daß beim Ankauf derselben gegenwärtig noch mit gewisser Vorsicht vorgegangen werden muß.

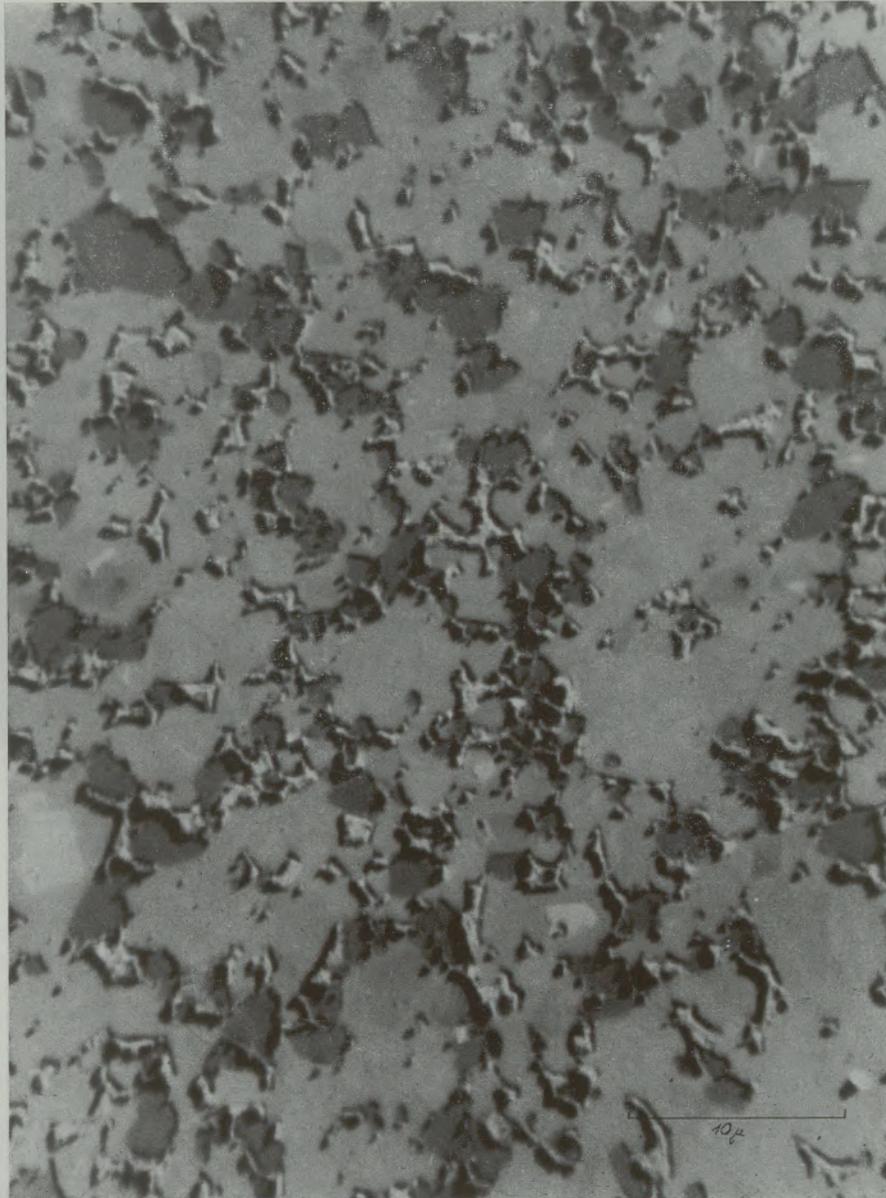
Es wurde daher versucht, in der Arbeit über die Gefügeanalyse von WC/Co-Legierungen zu zeigen (22), daß derartige Untersuchungen mit ausreichender Genauigkeit und vertretbarem Zeitaufwand auch mit Hilfe des üblichen Lichtmikroskopes und relativ einfachen Hilfseinrichtungen durchführbar sind. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die Durchschnittskorngröße eine untere Grenze von etwa  $1\mu$  nicht unterschreitet.

Es war naheliegend, TiC/TaC-haltige Legierungen, ebenfalls nach dieser Methode zu untersuchen, da diese Hartmetalltypen durch die vorhandenen Mischkristalle grobkörniger sind.

Im Folgenden soll über diese Untersuchungsverfahren berichtet werden, die zwar zeitaufwendiger sind als mit Hilfe der automatischen Geräte, jedoch für Kontrollen im Betriebslaboratorium derzeit vor allem ihrer guten Reproduzierbarkeit wegen immer verwendet werden können.

### Problemstellung

Wie in der Arbeit über WC/Co-Legierungen (22), bereits beschrieben, wurden die ersten Gefügeanalysen mit Hilfe des Lichtmikroskopes angestellt (1) bis (10). Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kamen andere Autoren (14) bis (19), zu der Auffassung, daß das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes für eine klare Aussage nicht ausreicht. Als Argumente führte man an, daß die Genauigkeit der auf diese Art erstellten Gefügeparameter nicht genügt, da der linearanalytische Co-Gehalt mit steigender Korngröße zunimmt. Bei feiner Körnung werden viele Co-Strecken lichtmikroskopisch nicht mehr aufgelöst, gehen daher

mit O<sub>2</sub> und HF geätzt

Ionen: Helium

Abb. 1

Balzers Metioskop KE 2

der Co-Zählung verloren und werden beim WC mitgezählt. In der oben zitierten Arbeit (22), konnte dagegen gezeigt werden, daß diese Auffassung für WC/Co-Legierungen nur dann Gültigkeit hat, wenn die auszumessenden Korngrößenbereiche unter  $1\ \mu$  liegen. Dabei wurden die lichtmikroskopisch erhaltenen Gefügeparameter mit denen aus elektronenmikroskopischen Gefügebildern verglichen und weitgehende Übereinstimmung festgestellt. Einen weiteren Hinweis für die Brauchbarkeit der Lichtmikroskopie lieferte die Gegenüberstellung der Gefügeparameter zu den Eigenschaftsdaten der Hartmetalle. Auch hier konnten die bisherigen Ergebnisse aus der Literatur bestätigt werden.

In der folgenden Untersuchung soll nun die Verwendung der lichtmikroskopischen Gefügeanalyse

für tripekarbidhaltige Hartmetalle unter den gleichen Gesichtspunkten überprüft werden. Eine Gegenüberstellung der Zusammenhänge zwischen den gefundenen Parametern und den Eigenschaftswerten aus den Versuchsdaten und solchen aus dem Schrifttum ist allerdings nicht möglich, da die Gefügeanalyse solcher Legierungen bisher nicht beschrieben wurde.

#### Vergleich der Gefügekennwerte aus ionenmikroskopischen und lichtmikroskopischen Aufnahmen

Die mit dem Ionenmikroskop KE II aufgenommenen Gefügebilder, die zur Schaffung einer Vergleichsbasis herangezogen werden sollten, wiesen trotz verschiedenartiger Ätzung und Präparation entweder eine

ungenügende Auflösung der Phasen in Einzelkörner (Abb. 1) oder eine zu schwache Kontrastierung der Mischkarbidphase zur Co-Phase auf, was das Auszählen dieser Aufnahmen sehr erschwerte (Abb. 2). Dagegen konnte die WC-Phase bei den meisten Ätzungen sehr deutlich herausgearbeitet werden, wodurch die gefügeanalytische Erfassung der  $\alpha$ -Phase in diesen Legierungen erleichtert wird. Eine ausgezeichnete, klare Differenzierung der einzelnen Phasen konnte mit dem von Balzers neu entwickelten Metioskop KE 3 erreicht werden (Abb. 3), wobei als besonders auffallend zu vermerken ist, daß die in der Abbildung sichtbare Gefügeentwicklung ohne Ätzung oder sonstige Schliffpräparation erreicht wurde (Abbildung 4). Aufnahmen dieser Art lassen sich sehr einfach und mit guter Genauigkeit ausmessen. Die

daraus gefundenen Gefügekenwerte wurden als Vergleichsbasis zur Kontrolle der lichtmikroskopisch erstellten Werte herangezogen.

Für die Präparation und Herstellung dieser Aufnahmen, Abb. 1 und 2, sei Herrn Dr. Warbichler des Zentrums für Elektronenmikroskopie in Graz, für die Abb. 3 und 4 Herrn Dr. Wegmann der Fa. Balzers, Lichtenstein, gedankt.

Um lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen überhaupt zur Auszählung bringen zu können, mußte ein Ätzverfahren gefunden werden, das eine klare Unterscheidung der drei vorhandenen Gefügebestandteile, nämlich  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ -Phase ermöglicht (25). Es wurden die verschiedensten Ätzlösungen auf ihre Eignung untersucht, doch konnte keine Ätzung gefunden wer-

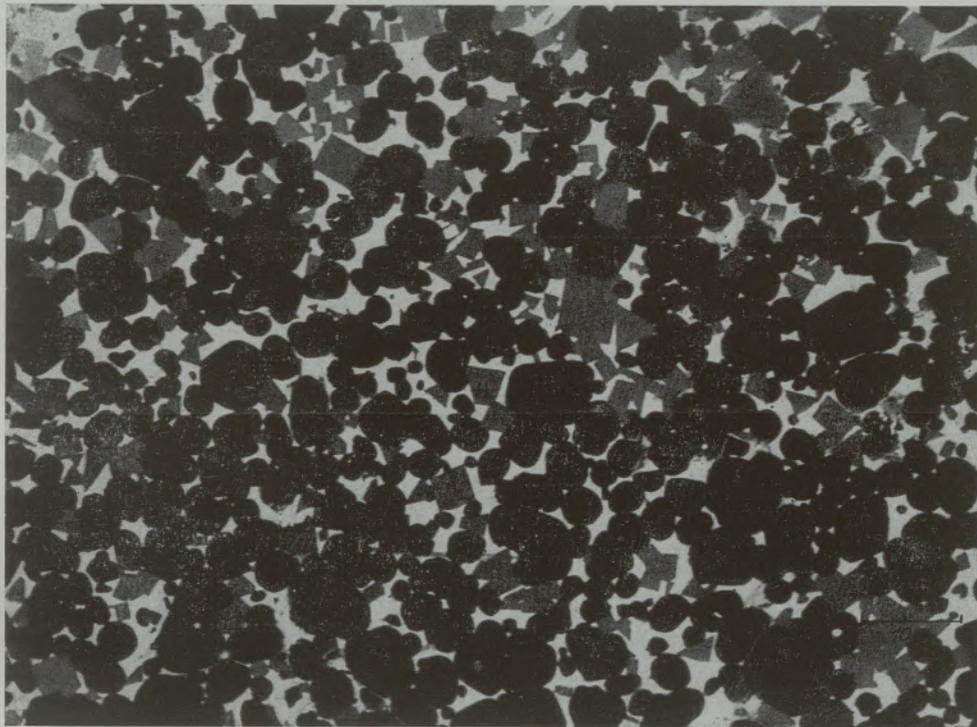


Probe elektrolytisch geätzt, karbonat

Abb. 2

Ionen: Helium

Balzers Metioskop KE 2



Release UV, Probe mechanisch poliert, ungeätzt

Abb. 3

Balzers Metioskop KE 3

den, die mit einer einmaligen Präparation des Schliffes eine ausreichende Phasendifferenzierung erbrachte. Die oben gezeigten metioskopischen Aufnahmen führten dann zur Entwicklung der nun kurz beschriebenen und angewandten Ätzmethodik. Dabei behandelte man zunächst zur Präparation des Schliffes die Oberfläche mit einer 10 %-igen KOH (Abb. 5), so daß die Karbidphase und die Co-Phase unterschieden werden konnte. Zur Differenzierung der WC/Mischkarbidphase wurde eine zweite Ätzung mit einer alkoholischen Sodalösung verwendet (Abb. 6).

Tabelle 1

Gegenüberstellung der Gefügekenwerte aus metioskopischen und lichtoptischen Aufnahmen

	Vol. % WC	Vol. % MC	Vol. % Co	d <sub>WC</sub> μ	d <sub>MC</sub> μ	l <sub>Co</sub> μ
Metioskop	13,7	72,9	13,4	1,56	2,51	1,11
Licht- mikroskop	14,3	72,9	12,8	1,58	2,53	1,14

Von der aus dem ersten Schliffbild gefundenen Anzahl und Gesamtsehnenlänge der Karbidphase wurde die aus dem zweiten Schliffbild ausgezählte  $\alpha$ -Phase abgezogen und dadurch die Gefügeparameter der

$\beta$ -Phase ermittelt. Die aus der Tabelle 1, zu entnehmenden Durchschnittskorngrößen zeigen eine brauchbare Übereinstimmung mit den Gefügekenwerten aus der Metioskopaufnahme.

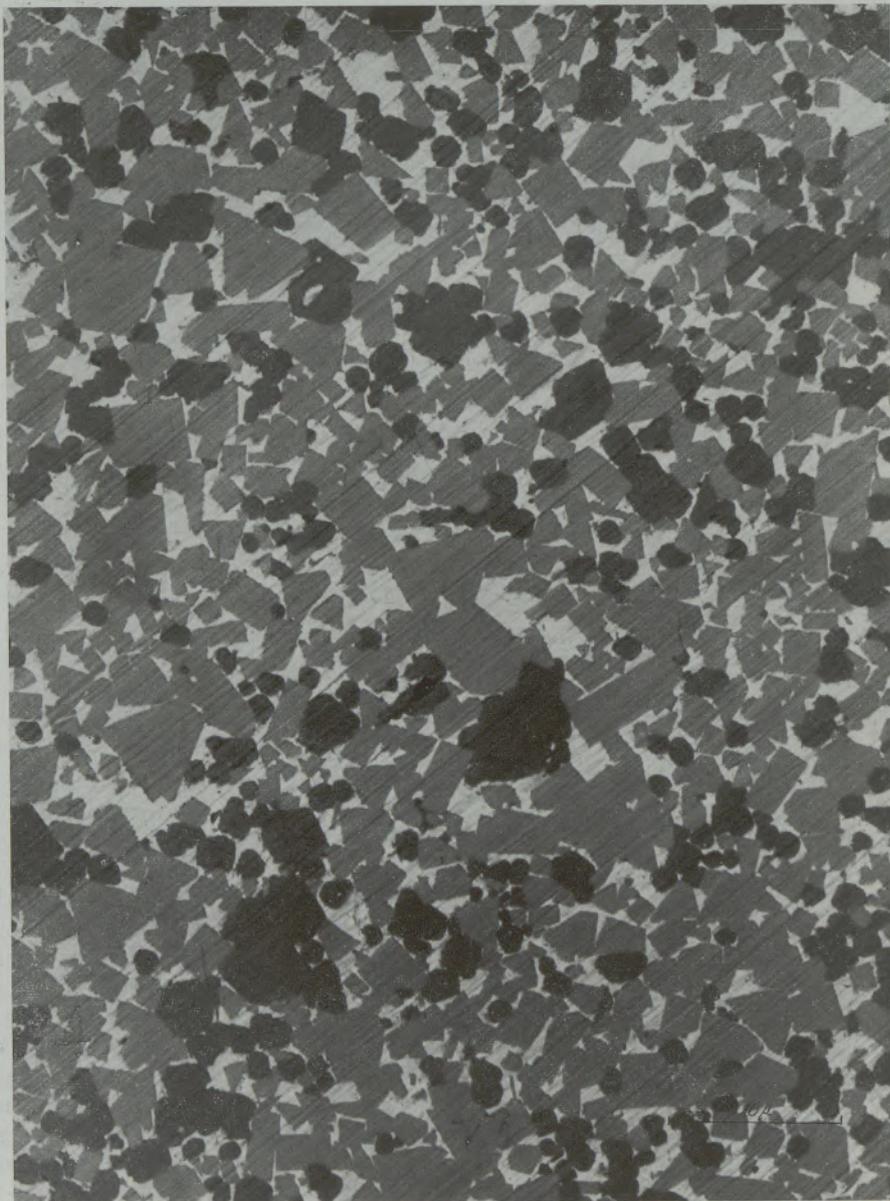
Als weitere Bestätigung der Verwendbarkeit von lichtmikroskopischen Aufnahmen für die Gefügeanalyse kann der Vergleich des aus den Parametern errechneten Co-Gehaltes zum theoretisch vorhandenen herangezogen werden. Im vorliegenden Fall ergab die Gefügeanalyse einen Co-Gehalt von 12,8 Vol.-%, das sind 11,2 Gew.-% gegenüber 11,0 % tatsächlichem Gehalt an Co.

Zur Beurteilung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Gefügeanalyse aus lichtmikroskopischen Aufnahmen kann die Streuung der Co-Werte herangezogen werden. Die aus 5 verschiedenen Ätzungen mit unterschiedlicher Durchschnittskorngröße ermittelte Streuung des Co-Gehaltes liegt bei  $\pm 0,8$  % absolut. Das entspricht einer Meßwertstreuung von 7,2 Rel.-%. Dieser Wert ist als durchaus brauchbar zu bezeichnen, da die Co-Weglänge als kleinster gemessener Parameter mit dem größten Meßfehler behaftet ist. Die Genauigkeit der Messung kann demnach als Routineuntersuchung ausreichend angesehen werden und liegt in der gleichen Größenordnung wie die Streuung der Gefügeanalyse von WC-Co-Legierungen (22). Sie ist sogar geringer als die Streuung mancher in der Hartmetalltechnik angewandter und eingeführter Untersuchungsmethoden, wie etwa die Prüfung der Biegebruchfestigkeit.

Tabelle 2

Versuchsergebnisse der Serie 1  
(Co-Gehalt konstant; Mahldauer variiert)

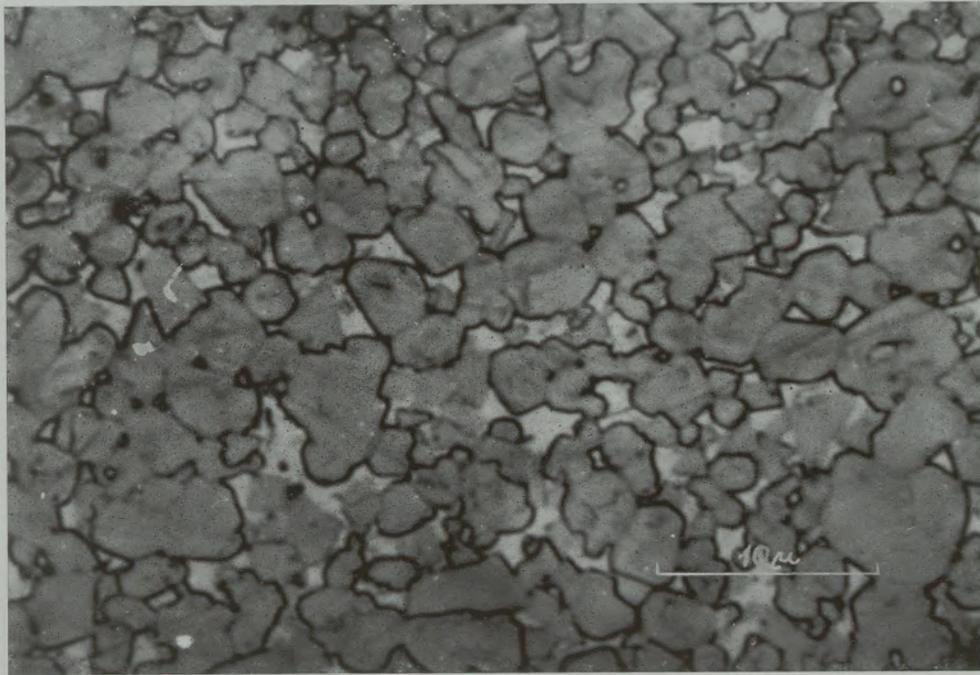
Mahldauer in h	Vol. % WC	Vol. % MC	Vol. % Co	d <sub>WC</sub> μ	d <sub>MC</sub> μ	l <sub>Co</sub> μ	HC Oe	HV <sub>50</sub> kp/mm <sup>2</sup>	BB kp/mm <sup>2</sup>	Dichte g/cm <sup>3</sup>
2	9,1	77,7	13,2	2,32	3,24	1,33	76	1372	145	10,26
4	13,2	75,1	11,7	1,63	2,61	1,28	78	1393	146	10,30
6	14,3	72,9	12,8	1,58	2,53	1,14	83	1426	166	10,24
8	14,6	73,4	12,0	1,54	2,52	1,09	88	1460	173	10,30
10	14,1	72,3	13,6	1,46	2,27	1,04	92	1484	152	10,32



Release UV, Probe mechanisch poliert, ungeätzt

Abb. 4

Balzers Metioskop KE 3



Ätzung: 10% — KOH

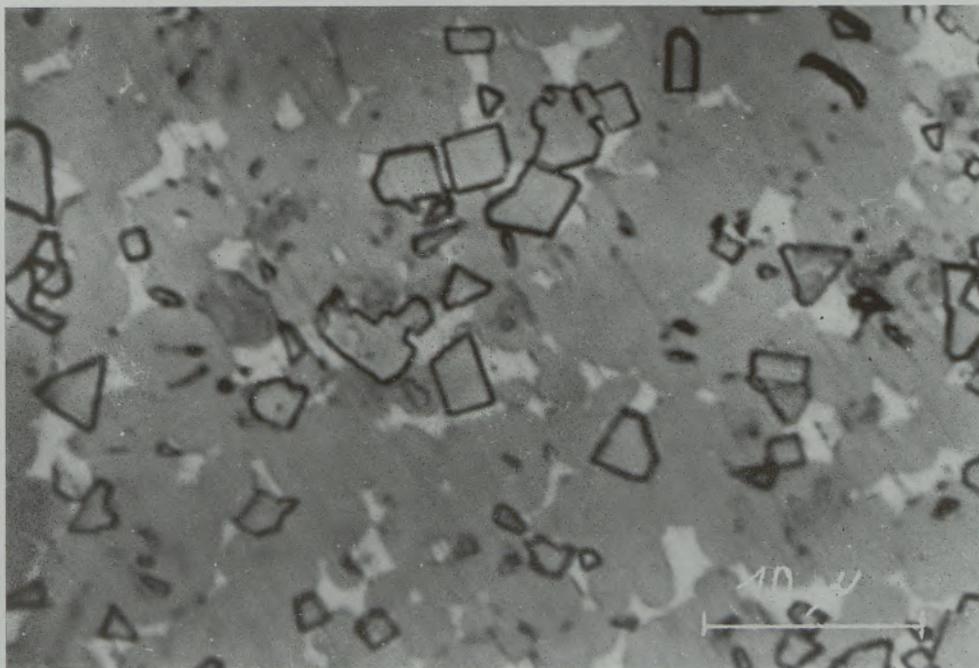
Abb. 5

Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme

**Zusammenhang zwischen den gefügeanalytisch gefundenen Parametern und den physikalischen Prüfdaten der dazugehörigen Hartmetall-Legierungen**

Die Präparation der Hartmetallschliffe sowie die Meßmethodik zur Ermittlung der Vickershärte, der Koerzitivkraft, der Biegebruchfestigkeit und der

Dichte ist bei der vorliegenden Arbeit dieselbe, wie sie für die Untersuchung von WC/Co-Legierungen beschrieben wurde (22). Zur Feststellung des Einflusses der differentiellen Körnung auf die metallurgischen Eigenschaften des Hartmetalls ist zunächst durch verschieden lange Mahlung die Korngröße variiert und



Ätzung: alkal. Sodalösung

Abb. 6

Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme

dabei alle übrigen Bedingungen konstant gehalten worden. In einer zweiten Versuchsreihe wurde dann der Co-Gehalt verändert und dafür die Mahlzeit gleichgehalten. Die Meßdaten und Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Dabei ist zunächst auffallend, daß der volumsmäßige Anteil der  $\alpha$ -Phase mit zunehmender Mahldauer größer wird, die Durchschnittskorngröße der  $\alpha$ -Phase nimmt dagegen ab. Das bedeutet: bei kurzer Mahlzeit und damit größerer Körnung läuft die Rekristallisation bevorzugt an den energetisch günstigeren großen Kristallkeimen ab, die dann in der Legierung zu wenigen aber großen  $\alpha$ -Kristalliten anwachsen. Im allgemeinen ließ sich erkennen, daß die Durchschnittskorngröße aller 3 Gefügephasen mit zunehmender Mahldauer, wie zu erwarten, abnimmt, daß aber der Anteil der  $\alpha$ -Phase anwächst, der der  $\beta$ -Phase dagegen wieder geringer wird und die  $\gamma$ -Phase gleich bleibt. Diese Feststellung wird später bei der zweiten Versuchsreihe diskutiert werden.

Der Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaftswerten, wie Vickershärte, Koerzitivkraft, Biegebruchfestigkeit, Dichte und Verschleißfestigkeit

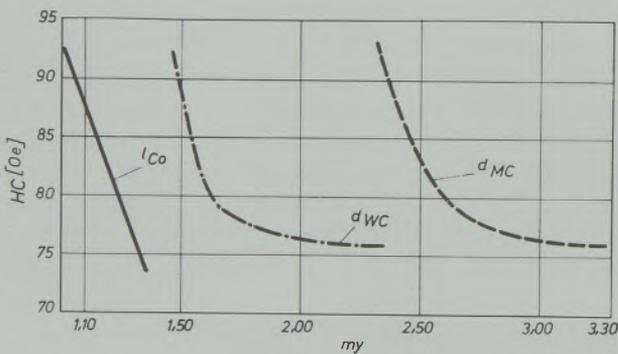


Abb. 7

Zusammenhang zwischen HV und mittlerer Korngröße

mit den Durchschnittskorngrößen der einzelnen Gefügephasen kann aus den folgenden Abb. entnommen werden (Abb. 7). Setzt man die Koerzitivkraft gegen die Gefügeparameter in Beziehung, so zeigt

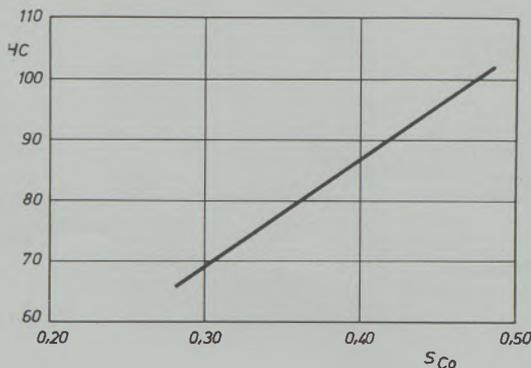


Abb. 8

Zusammenhang zwischen HV und  $S_{Co}$

sich, daß die freie Co-Weglänge in linearer Abhängigkeit zur Koerzitivkraft steht, während  $d_{WC}$  und  $d_{MC}$  einen nichtlinearen Verlauf nehmen. Errechnet man aus den Werten für die freie Co-Weglänge die spezifische Oberfläche der Co-Phase und trägt sie gegen die Koerzitivkraft auf, so ergibt sich eine Gerade, die der Formel  $HC = 216 S_{Co}$  entspricht (Abbildung 8). Die sich hier ergebende Gerade verläuft steiler als ihr Analogon bei den WC/Co-Sorten. Dies wird durch die feinere Körnung und den größeren Unterschied der spezifischen Oberfläche zwischen den einzelnen Mahlstufen verursacht (Abb. 9).

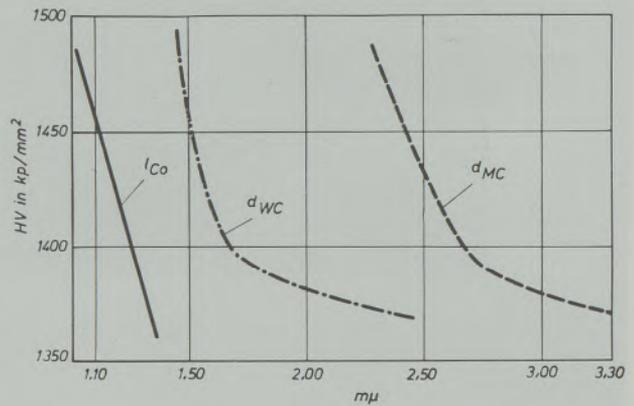


Abb. 9

Zusammenhang zwischen HV und mittlerer Korngröße

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man bei der Untersuchung der Abhängigkeit zwischen der Vickershärte und den einzelnen Korngrößenwerten; auch hier verläuft die Kurve mit der Co-Weglänge als Gerade.

Bei beiden Diagrammen kann beobachtet werden, daß die Korngrößen der Karbidphase zwischen den ersten beiden Aufmahlungspunkten besonders stark abnehmen, während sich die Co-Schichtdicke weniger verringert. Dies dürfte daran liegen, daß die Korngrößenabnahme bei der Mahlung nicht linear verläuft und keinen Einfluß auf die Co-Schichtdicke hat. Die Co-Schichtdicke ist abhängig von der Kornverteilung, die ihrerseits durch die Mahlung und Rekristallisation bei der Sinterung bestimmt wird. Obwohl es aus den Diagrammen den Anschein hat, als beeinflusse vor allem die Co-Schichtdicke die Eigenschaftswerte der Hartmetall-Legierungen, — der lineare Zusammenhang mit Koerzitivkraft und Vickershärte deutet darauf hin — so ist aus der vorangestellten Überlegung zu ersehen, daß die Kornverteilung und Durchschnittskorngröße der Karbidphase zumindest für die Vickershärte von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die in der nächsten Abbildung (Abb. 10) dargestellte Beziehung zwischen den Gefügeparametern und der Biegebruchfestigkeit zeigt den aus der Literatur bekannten (22) Kurvenverlauf mit einem Maximum bei ganz bestimmten Korngrößen. Im Gegensatz zu den WC/Co-Legierungen konnte bei der Be-

trachtung der Dichte kein Einfluß der Körnung gefunden werden, so daß man daraus den Schluß ziehen kann, daß dieses Biegebruchmaximum metallurgisch bedingt ist und nicht auf eine besonders geringe Porosität der Legierung zurückzuführen ist. Mit anderen

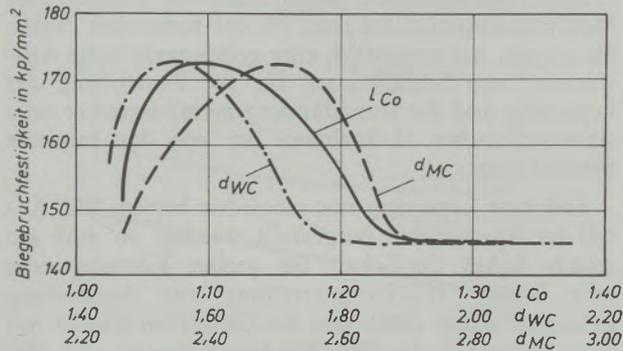


Abb. 10

Zusammenhang zwischen Biegebruchfestigkeit und mittlerer Korngröße

Worten, daß die Biegebruchfestigkeit bei gegebener chemischer Analyse, vor allem durch die Kornverteilung bestimmt wird.

Trägt man die errechneten Durchschnittskorngrößen gegen die Mahldauer auf, so ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie im Diagramm gemäß Abb. 7, 9 und 11. Der Zerkleinerungseffekt ist bei Mahlbeginn bekanntlich größer und nimmt dann laufend ab. Eine Ausnahme stellt auch hier die mittlere Co-Schichtdicke dar, die linear mit der Mahldauer kleiner wird. Die höhere Abnahme der Karbidkorngröße gegenüber der Co-Schichtdicke könnte darauf hinweisen, daß zu Beginn der Mahlung durch Teilung der Körner zwar die Durchschnittskorngröße verringert wird, die Korngrößenverteilungsbreite aber noch nicht im selben Maße zunimmt. Erst gegen Ende des Mahlprozesses, wobei sich der Mahleffekt hauptsächlich als Kornabrieb auswirkt, nimmt die Verteilungsbreite zu, wobei sowohl die Korngröße des Karbides als auch die im Gefüge festgestellte Co-Schichtdicke abnimmt.

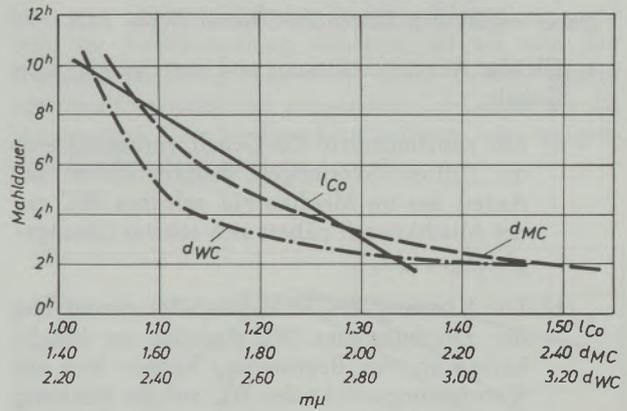


Abb. 11

Abnahme der mittleren Korngröße mit der Mahldauer

Es wurde nun der Einfluß der Mahlung auf die Korngröße der verschiedenen Phasen behandelt und die Auswirkungen dieser auf die physikalischen Daten beschrieben. Im nun folgenden Abschnitt wird der Einfluß eines differierten Bindemetallgehaltes auf die Gefügeparameter und damit auf die Eigenschaftswerte untersucht.

Dazu sind Proben mit der gleichen Karbidanalyse aber steigendem Co-Gehalt der gleichen Mahl- und Sinterbehandlung ausgesetzt und, wie bereits beschrieben, gefügeanalytisch ausgewertet worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Betrachtet man die Auswirkung des zunehmenden Bindemetallgehaltes, so kann festgestellt werden, daß der Anteil der Co-Phase, wie zu erwarten, zu und die prozentuellen Anteile der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase abnehmen. Der Volumsanteil der  $\alpha$ -Phase nimmt aber deutlich stärker ab, als es dem steigenden Bindemetallanteil entsprechen würde. Gleichzeitig verschiebt sich die Co-Schichtdicke und die Korngröße der Karbidphase infolge des hohen Co-Gehaltes bzw. der dadurch bedingten besseren Rekristallisationsmöglichkeit zu höheren Werten, die Korngröße der Mischkarbidphase nimmt aber überraschenderweise ab.

Zur Diskussion dieser Feststellung seien nochmals die analogen Daten aus der ersten Versuchsserie zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 3

Versuchsergebnisse der Serie 2 (Mahldauer konstant; Co-Gehalt variiert)

Gew. % Co	Vol. % WC	Vol. % MC	Vol. % Co	d <sub>WC</sub> µ	d <sub>MC</sub> µ	l <sub>Co</sub> µ	HC Oe	HV <sub>50</sub> kp/mm <sup>2</sup>	BB kp/mm <sup>2</sup>	Dichte g/cm <sup>3</sup>
5	16,1	78,0	5,9	1,47	3,04	0,97	108	1679	142	10,49
7	14,6	77,5	7,9	1,47	2,74	1,05	100	1596	160	10,40
9	14,0	75,7	10,3	1,51	2,53	1,13	92	1532	170	10,33
11	13,4	73,8	12,8	1,58	2,41	1,24	82	1426	169	10,26
13	12,8	72,7	14,5	1,62	2,41	1,31	80	1341	166	10,19

Dabei ergibt sich folgendes Schema (Abb. 12):

1. Gleiche Ausgangskörnung und ansteigender Co-Gehalt.
  - a) Mit zunehmendem Co-Gehalt verbessert sich das Diffusionsvermögen, dadurch nimmt der Anteil des im Mischkarbid gelösten WC zu, der Mischkristall nähert sich seinem Lösungsgleichgewicht.
  - b) Die Körnung des Mischkristalles nimmt mit der Erhöhung des WC-Anteiles im Mischkarbid ab. Als Begründung könnte hier ein Kornfeinungseffekt des WC auf die Körnung des Mischkarbides angenommen werden.
  - c) Mit steigendem Co-Gehalt sinkt der WC-Anteil, da mehr WC im Mischkristall gelöst wird. Die Korngröße der  $\alpha$ -Phase steigt an, da bei gleicher Ausgangskörnung infolge des zunehmenden Co-Gehaltes ein besseres Rekristallisationsvermögen gegeben ist.

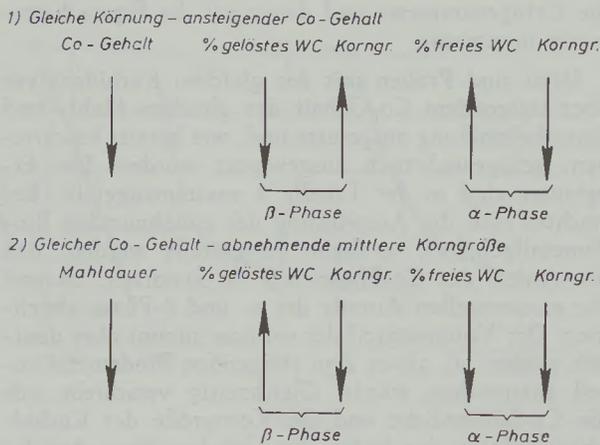


Abb. 12

Schematische Darstellung des Einflusses der Versuchsbedingungen auf WC-Bilanz

2. Gleicher Co-Gehalt, abnehmende Durchschnittskorngröße.
  - a) Mit kleinerem Durchschnittskorn wird das Mischkarbid WC-ärmer. Dies widerspricht der Theorie, daß ein feines Korn bessere Diffusionseigenschaften aufweist. Dieses regelwidrige Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß bei feiner Ausgangskörnung zwar mehr WC von der  $\beta$ -Phase gelöst wird, aber auch mehr zur Ausscheidung gelangt, da das Angebot an Kristallisationskeimen bei feiner Ausgangskörnung größer ist. Daher kommt es zu einer rascheren Rekristallisation des WC und der  $\alpha$ -Phasenanteil im Gefüge nimmt zu, die Korngröße der  $\alpha$ -Phase aber ab. der zweite Teil des Schemas (Abb. 12) bestätigt dies.

- b) Die Abnahme der Mischkarbidkörnung kann damit begründet werden, daß der im Schema festgestellte Kornfeinungseffekt bei größerem WC-Anteil im Mischkristall überdeckt wird.

Durch Kombination dieser Schemata ergeben sich Modifikationsmöglichkeiten für die technische Praxis, die zeigen, wie wesentlich eine gefügeanalytische Auswertung von Schlibfbildern für die Beurteilung der Legierung und die Durchführung metallurgischer oder sintertechnischer Maßnahmen ist, wie das folgende Beispiel zeigt:

Soll eine Legierung mit möglichst hohem WC-Anteil im Mischkarbid hergestellt werden, so muß ein relativ hoher Co-Gehalt bei grober Körnung oder sehr breiter WC-Kornverteilung zur Anwendung gelangen, damit durch den Co-Gehalt im Verein mit dem Feinanteil der WC-Ausgangskörnung viel WC vom Mischkristall gelöst wird. Die Wiederausscheidung wird dann durch das Angebot von wenigen aber groben Kristallkeimen gebremst. Naturgemäß erreicht man den gewünschten Effekt, wenn auch nicht im gleichen Ausmaß, auch dann, wenn eine der beiden Maßnahmen aus anderen metallurgischen Überlegungen nicht zur Anwendung kommen kann.

Der Einfluß, der durch den differenten Co-Gehalt verschobenen Gefügeparameter auf die physikalischen Eigenschaften ist in den nächsten Abbildungen wiedergegeben (Abb. 13, 14, 15).

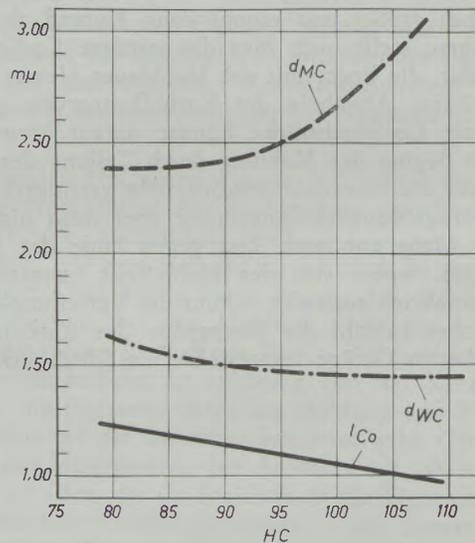


Abb. 13

Zusammenhang zwischen HC und mittlerer Korngröße

Die dabei erhaltenen Kurven entsprechen bei der Koerzitivkraft, der Vickershärte und Biegebruchfestigkeit im wesentlichen den bei der ersten Versuchsreihe behandelten (Abb. 7, 9 und 10). Die Eigenschaftswerte stehen mit der Co-Schichtdicke im linearschnittskorngröße des WC schwach gekrümmte und mit der des Mischkarbides stark gekrümmte Kurven

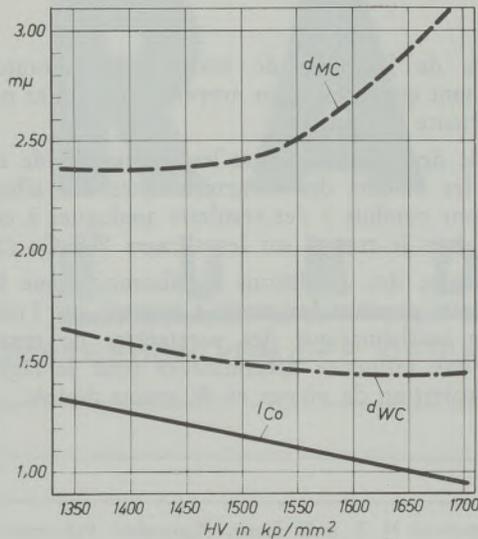


Abb. 14

Zusammenhang zwischen HV und mittlerer Korngröße

ergeben. Das bei der Biegebruchfestigkeit auch hier einen Zusammenhang, während sie mit der Durchauftretende Maximum ist gegenüber den in den ersten Versuchsserien erhaltenen Korngrößen verschoben,

was beweist, daß die Biegebruchfestigkeit mehr von der Kornverteilung abhängig ist als von den Durchschnittskorngrößenwerten. Die Dichte nimmt verständlicherweise mit steigendem Co-Gehalt ab, die gemessenen Verschleißmarken nehmen mit steigendem Bindemetallgehalt zu.

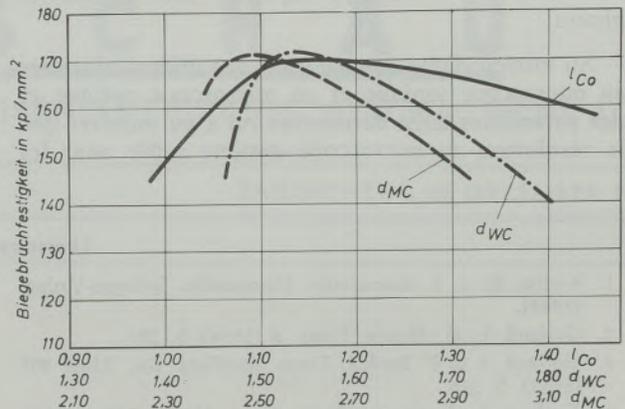


Abb. 15

Zusammenhang zwischen Biegebruchfestigkeit und mittlerer Korngröße

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an die Ergebnisse bei der Untersuchung von WC/Co-Legierungen (22), der Legierungstyp WC, TiC, TaC, Co in gleicher Weise untersucht und behandelt. Für die Ermittlung der Gefügeparameter war es für diesen komplizierten Legierungstyp notwendig, geeignete Ätzverfahren für die lichtmikroskopische Erfassung der verschiedenen Phasen zu entwickeln.

Durch einen Vergleich der aus ionenmikroskopisch und lichtoptisch erarbeiteten Gefügebildungen ermittelten Parameter konnte gezeigt werden, daß die lichtoptische Auflösung für die Ansprüche der Gefügeanalyse im Betriebslaboratorium ausreicht, solange eine Durchschnittskorngröße von  $1\ \mu$  nicht unterschritten wird.

Die Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen den Gefügeparametern und den Eigenschaftswerten der geprüften Legierungen führten zu ähnlichen Resultaten, wie sie bei der Arbeit über WC/Co-Legierungen (22) ermittelt werden konnten.

Der Einfluß der bei den Versuchen variierten Herstellungsbedingungen ließ erkennen, daß die mathematische Erfassung der Gefügeparameter für die Einstellung einer gewünschten Phasen- und Kornverteilung von ausschlaggebender Bedeutung ist.

### Summary

In accordance with the results of investigations on WC and Co alloys (22), the paper deals with the same type of investigation conducted on the alloy WC, TiC, TaC and Co. For the evaluation of the structure of this complicate type of alloy, it was necessary to develop suitable etching methods for the light microscopic determination of the various phases.

By comparison of the parameters, obtained from ion-microscopic and light-microscopic metallographical photographs it has been shown that the dissolution meets the requirements of the microscopic

inspection in routine laboratories as long as the average grain size is not less than  $1\ \mu$ .

The investigations regarding the relations between the structural parameters and the properties of the tested alloys showed similar results as have been obtained in the investigations regarding WC/Co alloys (22).

The influences of the manufacturing conditions, which have been varied for the investigation, have shown that the mathematical coordination of the structural parameters is of decisive importance for the adjustment of the desired phase and grain distribution.

## Résumé

Dans le travail qui précède on a, en s'appuyant sur les résultats de l'étude des alliages de WC/Co (22), étudié et traité de la même manière le type d'alliage de WC, TiC, TaC-Co. Pour déterminer les paramètres de texture, il a fallu pour ce type d'alliage complexe, développer des méthodes d'attaque appropriées pour l'examen au microscope optique des différentes phases.

Au moyen d'une comparaison des images obtenues au microscope ionique et au microscope optique et des paramètres ainsi déterminés on a pu montrer que la résolution au microscope optique suffit pour les

exigences de l'analyse de texture au laboratoire d'usine, tant que la grosseur moyenne des grains n'est pas inférieure à 1  $\mu$ .

L'étude des relations entre les paramètres de texture et les valeurs des caractéristiques des alliages étudiés ont conduit à des résultats analogues à ceux obtenus dans le travail sur les alliages WC/Co (22).

L'influence des conditions d'élaboration que l'on a fait varier pendant les essais a montré que l'interprétation mathématique des paramètres de texture possède une influence déterminante pour le réglage d'une répartition de phases et de grains désirée.

## Literaturverzeichnis

1. Kieffer, R. u. F. Benesovsky, Hartmetalle, Springer-Verlag, (1965).
2. Gurland, J., G. Metals, Trans. 6 (1954), S. 285.
3. Gurland, J. u. P. Bardzil, Trans. metallurg. Soc. AIME 203 (1955), S. 316.
4. Gurland, J., Trans. metallurg. Soc. AIME 212 (1958), S. 452.
5. Gurland, J., Trans. Amer. Soc. Metals 50 (1958), S. 1063.
6. Gurland, J., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Eng. 215 (1959), S. 601.
7. Nislinatsu, C. u. J. Gurland, Trans. Amer. Soc. Metals 52 (1960), S. 469.
8. Gurland, J., Powder Metallurgy, New York 1961, S. 661 — 82.
9. Gurland, J., Trans. metallurg. Soc. AIME 227 (1963), S. 1146.
10. Gurland, J., Gernkont. Ann 147 (1963), S. 4.
11. Fischmeister, H. F. u. M. E. Möller, Z. Metallkd. 50 (1959), S. 478.
12. Fischmeister, H. F., Gernkont Ann 147 (1963), S. 200.
13. Fischmeister, H. F., Prakt. Metallographie 2 (1965), S. 251.
14. Fischmeister, H. F. u. E. Exner, Planseeber. Pulvermet. (1965), S. 178.
15. Fischmeister, H. F. u. E. Exner, Prakt. Met. 3 (1966), S. 18.
16. Exner, H. E., Struktur und Eigenschaften der Hartlegierung Leoben 1964, Mont. Hochschule, Dr. mont. Diss.
17. Exner, H. E., Mater. Prüfung 7 (1965), S. 375.
18. Exner, H. E. u. H. F. Fischmeister, Archiv Eisenhüttenwesen (1966), S. 417.
19. Exner, H. E. u. H. F. Fischmeister, Archiv Eisenhüttenwesen (1966), S. 499.
20. Zaikova, A. V. u. I. S. Sur, Phys. Metals Metallogr. 10 (1960), Nr. 3, S. 37 (engl. Übersetzung).
21. Saltykov, S. A., Stereometrische Gefügeanalyse, Moskau 1958.
22. Mader, W. u. K. F. Müller, Prakt. Metallographie 11 (1968), S. 616.
23. Hillnagen, E. u. G. Willbrand, Prakt. Met. 3 (1969), S. 135.
24. Dörfler, G., Prakt. Metallographie 3 (1969), S. 144.
25. Mader, W. u. K. F. Müller, Planseeber. 16 (1968), S. 39 — 44.

127,  
297/9

# 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 DEZEMBER 1970

### INHALT

	Seite
Über die Modernisierung mischgasbeheizter SM-Öfen <i>Von W. Deilmann, Neunkirchen/Saar</i> . . . . .	301
Die Entschwefelung von Roheisen durch Einblasen von Calciumcarbid und Kalkstickstoff mit Zusätzen <i>Von W. Maschlanka, Kehl am Rhein,     H. Knahl und A. Freißmuth, Trostberg</i> . . . . .	314
Einfluß des Glühverlustes von Branntkalk auf die Dimensionierung und Konstruktion des Kalkschachtofens <i>Von G. Balázsovics, Budapest</i> . . . . .	324
Untersuchungen zur Geochemie der Verunreinigungen in atmosphärischen Niederschlägen im Stadtgebiet von Wien <i>Von E. Schroll und H. Krachsberger, Wien</i> . . . . .	331
Beitrag zur analytischen Bestimmung des Cers in hochlegierten Wolfram-hältigen Stählen <i>Von E. Peisteiner, Ternitz</i> . . . . .	342



# RADEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEBER VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A.G.

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 669.183.211 : 662.762 : 666.763.4 : 669.183.212.212  
 DEC K 22/E 14

## Über die Modernisierung mischgasbeheizter SM-Öfen

Von W. Deilmann, Neunkirchen/Saar

(Erörterung der Unterschiede der Öl- und Mischgasbeheizung; Planung des Ofenumbaues; Einsatz der zweckmäßigsten Steinqualitäten; Durchführung des Ofenumbaues; Ergebnisse des Maerzofenbetriebes; Überwindung von Einführungsschwierigkeiten; Beseitigung der Explosionsgefahr im Unterofen.)

(Discussion of the differences of oil- and mixed gas firing; planning of the furnace reconstruction; use of the most suitable brick brands; furnace reconstruction; results of the Maerz furnace operation; solving of running in problems; overcoming of the explosion danger in the super-structure of the furnace.)

(Explication des différences entre le chauffage au mazout et le chauffage au gaz mixte; planification de la reconstruction du four; emploi des qualités de briques les plus appropriées; exécution de la reconstruction du four; résultats de l'exploitation du four Maerz; comment on surmonte les difficultés de mise en marche; élimination du danger d'explosion dans l'infrastructure.)

### Einleitung

Leistung, Wärmeverbrauch und Produktivität des regenerativ beheizten Flammofens werden in erster Linie durch den Wärmeübergang im Herdraum bestimmt, der wiederum hauptsächlich von der Aerodynamik der Flamme abhängig ist.

Da die Flammenführung im wesentlichen durch die Kopfbauart des Ofens beeinflusst wird, ist die Erhöhung der Ofenleistung an die meist empirisch verlaufene Entwicklung dieses Ofenteils geknüpft. Für die Beheizung mit kalorienarmen Brennstoffen ist diese Entwicklung durch die Namen Siemens, Friedrich, Moll und Maerz gekennzeichnet — um nur einige wichtige herauszugreifen.

Eine erhebliche Verbesserung der Wärmeausnutzung und der Ofenleistung konnte erst durch den Übergang auf kalorienreiche, gasförmige oder flüssige Brennstoffe erreicht werden, die die Einführung düsenförmiger Brenner ermöglichten. Diese Entwicklung ist noch keineswegs abgeschlossen, wie die Arbeiten der Arbeitsgemeinschaften „Öl-Sauerstoffbrenner“ und „Flammenbeheizter Herdofen“ zeigen (1).

In Neunkirchen werden die SM-Öfen mit einem Mischgas aus Gicht- und Koksgas beheizt, weil die örtlichen Verhältnisse den Übergang auf Starkgas- oder Ölbeheizung noch nicht zulassen. Es mußten daher Wege gesucht werden, um die Wärmeausnutzung der Mischgasbeheizung zu verbessern und Anschluß an den Leistungsstand moderner, ölbeheizter SM-Öfen zu finden. Wenn dieses Ziel auch nur bis zu einem gewissen Grade zu erreichen ist, so dürften die dazu angestellten Überlegungen, die sich daraus ergebenden Konsequenzen für einen Umbau der Öfen und ihre Realisierung von allgemeinem Interesse sein. Da sie außerdem die Möglichkeiten zur Modernisierung von Mischgasöfen erkennen lassen, sind sie im nachfolgenden Bericht zusammengefaßt.

Zunächst scheint es aber notwendig, die Unterschiede der Mischgas- und der Ölbeheizung zu erörtern.

\*) Vortrag vor dem Stahlwerksausschuß der Eisenhütte Südwest, am 4. März 1970, in Neunkirchen.

### Erörterung der Beheizungsprobleme

Verbrennungstechnische Vorgänge werden üblicherweise nach dem feuerungstechnischen Wirkungsgrad beurteilt, der als das Verhältnis von der im Herdraum verbliebenen Wärme zum Wärmeangebot des Ofens definiert ist (2). Seine Abhängigkeit von der Luft-, bzw. Gas- und Luftvorwärmung ist in Abb. 1 für beide Beheizungsarten bei gleichen Voraussetzungen dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß die Vorwärmung bei der Mischgasbeheizung wirkungsvoller ist, ja daß von einer bestimmten Vorwärmtemperatur ab, der feuerungstechnische Wirkungsgrad für die Mischgasbeheizung den der Ölbeheizung übertrifft. Einen oberflächlichen Hinweis hierauf geben die niedrigeren Kamintemperaturen der Mischgasöfen. Anerkanntermaßen ist aber der Wärmeverbrauch bei Öl-öfen geringer und die mit dieser Beheizungsart erzielten Ofenleistungen wesentlich höher als die mischgasbeheizter Öfen. Der feuerungstechnische Wirkungsgrad macht aber auch nur Angaben darüber, wieviel von der zur Verfügung gestellten Wärme im Herdraum verblieben ist und nicht, wie diese Wärme ausgenutzt wurde. Um darüber eine Aussage machen zu können, müssen die im Herdraum herrschenden Wärmeübergangsverhältnisse untersucht werden, die in

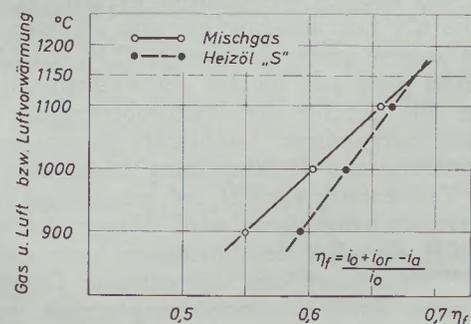


Abb. 1

Feuerungstechn. Wirkungsgrad ( $\eta_f$ ) in Abhängigkeit von der Vorwärmung der Brennstoffe

(Für Mischgas: Vorwärmtemp. Gas = Vorwärmtemp. Luft, Rauchgastemp. beim Verlassen des Herdraumes = 1675 °C)

Tabelle 1

## Verbrennungstechnische Daten

Brennstoffart	Heizwert kcal/Nm <sup>3</sup> bzw. kg	Brennstoffmenge pro 1 Gcal	Luftbedarf Nm <sup>3</sup> /Gcal	Abgasmenge Nm <sup>3</sup> /Gcal	theor. Verbr.-Temp. °C	Unbrennbare Bestandteile %	
1. Öl	9900	101 kg	1060	1115	2340	ca. 3	
2. Mischgas	2400	416 Nm <sup>3</sup>	977	1305	1980	ca. 45	
3. Gasbestandteile:						spez. Gewicht kg/Nm <sup>3</sup>	
H <sub>2</sub>	2570	390	930	1120	2210	0.089	
CO	3020	330	790	950	2420	1.251	
CH <sub>4</sub>	8550	117	1110	1230	2040	0.717	
<b>Gasanalysen</b>							
Gasart	Heizwert kcal/Nm <sup>3</sup>	% CO	% H <sub>2</sub>	% CH <sub>4</sub>	% C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	% CO <sub>2</sub>	% N <sub>2</sub>
1. Gichtgas	900	23.7	4.2	0.9	—	15.7	55.4
2. Koksgas	4300	7.2	64.2	23.2	3.0	2.7	1.4
3. Mischgas	2400	16.9	25.9	11.7	1.5	9.3	34.7

der Hauptsache von der Temperatur, der Leuchtkraft und dem Impuls der Flamme abhängen. Für den Vergleich ist also die Beeinflussung dieser Faktoren durch die beiden Beheizungsarten von Interesse. Die verbrennungstechnischen Daten hierzu sind in der Tabelle 1 gegenübergestellt.

Infolge des etwa 45 % betragenden Anteils an unbrennbaren Bestandteilen und des daraus resultierenden größeren Abgasvolumens muß die Temperatur der Mischgasflamme niedriger sein als die der Ölflamme und damit auch der ausnutzbare Anteil an Hochtemperatur-Wärme. Auch hinsichtlich der Leuchtkraft ist das Mischgas dem Öl unterlegen. Die Ursache für die Helligkeit der Flamme liegt ja in der Abspaltung von C-Skeletten bei der Verbrennung schwerer Kohlenwasserstoffe, die bis zum Zutritt der Verbrennungsluft auf die Temperatur des Rauchgases erhitzt und dadurch weißglühend werden (3). Während das Öl fast ausschließlich aus schweren KW-Stoffen besteht, reicht der geringe C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>-Gehalt des Mischgases nicht aus, um bei der Verbrennung eine Flamme mit der für die Wärmeübertragung durch Strahlung notwendigen Leuchtkraft zu erzielen. C-Skelettbildung und Rußabspaltung treten aber auch bei der Verbrennung von CH<sub>4</sub> auf, wenn es auf höhere Temperaturen vorgewärmt wird. Wegen des relativ hohen CH<sub>4</sub>-Gehaltes des Mischgases kann auch bei dieser Beheizungsart eine ausreichende Leuchtkraft der Flamme durch Gasvorwärmung erzielt werden, die hier also nicht nur zur Erhöhung der fühlbaren Wärme, sondern auch wegen der Wärmeübertragung durch Strahlung notwendig ist.

Der Anteil der Wärmeübertragung durch Konvektion, der ja für die optimale Wärmeausnutzung von

Bedeutung ist, ist außer vom Brennerwinkel, vom Flammenimpuls abhängig. Zur Erzielung höchster Ofenleistungen muß der Flammenimpuls eine von der Höhe der zugeführten Wärmemenge abhängige Größe haben (4). Da er proportional der Brennstoffgeschwindigkeit ist, läßt sich bei der Ölbeheizung wegen der düsenförmigen Brennerbauart und der zur Verbrennung notwendigen Druckzerstäubung diese Größe leicht erreichen. Bei der Beheizung mit Mischgas, das ja nur mit geringem Druck zur Verfügung steht, ist daher die Höhe des vergleichbaren Flammenimpulses und damit auch der Anteil an konvektiver Wärmeübertragung etwa um eine Zehnerpotenz niedriger. Zudem müssen die Brennerquerschnitte, von denen ebenfalls die Brennstoffgeschwindigkeit abhängt, groß sein, um in der Abgasperiode die zur Gasvorwärmung notwendige Abgasmenge aufnehmen zu können.

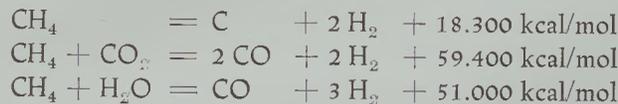
Die Mischgasbeheizung ist also in allen für den Wärmeübergang wichtigen Größen der Beheizung mit Öl unterlegen und es erhebt sich hier die Frage, durch welche Maßnahmen eine Verbesserung dieser Verhältnisse überhaupt möglich ist. Lassen sich beispielsweise durch kalorienreiche Gasmischungen Vorteile erzielen (5)?

Das Mischungsverhältnis des aus Gicht- und Koksgas bestehenden Mischgases ergab sich bei den mit natürlicher Luftzuführung arbeitenden Öfen aus der Zielsetzung, im Herdraum mit vorgewärmter Luft eine vollständige Verbrennung bei guter Flammenführung zu erreichen. Dabei sollten die Gichtgasüberschüsse weitgehend verwertet werden. Der günstigste Heizwert dieses Mischgases lag bei 2000 bis 2100 kcal/Nm<sup>3</sup>. Bei den mit Ventilatorwind und künstli-

chen Kaminzügen betriebenen Öfen können aber auch kalorienreiche Gasmischungen verbrannt werden. Zudem ist durch die ständige Senkung des Koksverbrauches im Hochofen die anfallende Gichtgasmenge stark zurückgegangen und sein Heizwert so reduziert worden, daß es ohne Verschneiden mit höherwertigen Gasen als Energieträger kaum noch nutzbar ist.

Im Mischgas ist aus wärmetechnischen und technologischen Gründen der CO-Gehalt ein wichtiger Bestandteil, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, da als Folge des geringeren Luftbedarfes bei der Verbrennung die höchste Flammentemperatur damit erzielt wird und sein hohes spezifisches Gewicht eine für den Wärmeübergang günstige auf dem Bad liegende Flamme erzeugt. Für die effektive Mischgaszusammensetzung ist aber nicht allein die Ausgangsanalyse maßgebend, weil beim Durchströmen der aufgeheizten Gaskammern die CO- und H<sub>2</sub>-Gehalte durch die Kammereaktionen mehr als verdoppelt werden (6).

Von diesen sehr verwickelten Reaktionen sollen hier die des CH<sub>4</sub>, das ja für die Leuchtkraft des Mischgases besonders wichtig ist, betrachtet werden:



Der für die C-Skelettbildung wichtige CH<sub>4</sub>-Zerfall tritt merklich bei Temperaturen von über 900 °C auf und ist erst bei etwa 1200 °C nahezu vollständig. In diesem Temperaturbereich treten aber auch schon Reaktionen des CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit CH<sub>4</sub> auf, die zwar das durchaus erwünschte CO liefern; sie verhindern aber auch die C-Abspaltung und tragen damit zur Entleuchtung der Flamme bei. Da in den vorgewärmten Kammern außerdem noch die Boudouard- und die Wassergasreaktionen ablaufen, ergeben sich die Gesamtgehalte an CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O aus den Gleichgewichten zwischen all diesen Reaktionen. Die Ausnutzung der Kammereaktionen, durch die der Heizwert des Mischgases durch Aufnahme der Reaktionswärmen um mehr als 5 % erhöht werden kann, verlangt aber ein ausreichendes Kammervolumen, in dem diese Reaktionswärme aus der Abgaswärme gespeichert werden kann. Damit wird die große Bedeutung der Unterofendimensionierung für die Mischgasbeheizung deutlich. Bei unzureichenden Heizflächen des Gasgitters kann die notwendige Flammehelligkeit nur noch durch besonders niedrige H<sub>2</sub>O-Gehalte des Mischgases und extrem hohe Gaskammertemperaturen erreicht werden.

Aus dieser Betrachtung ergeben sich für die optimale Mischgaszusammensetzung folgende Richtlinien:

Um einen möglichst hohen CO-Gehalt zu erreichen, wird das Gichtgas, aus dem ja in erster Linie das CO des Mischgases herrührt, trotz des hohen Ballastes von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> auch heute noch die Hauptkomponente des Mischgases sein. Wegen des C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>-Gehaltes ist ein möglichst großer Koksgasanteil im Mischgas wünschenswert. Sein Mischungsanteil kann aber mit Rücksicht auf das spezifische Gewicht nur bei etwa 35 % liegen. Wir arbeiten zur Zeit mit einem

Mischgas, das einen Heizwert von etwa 2400 kcal/Nm<sup>3</sup> hat. Diese Heizwerterhöhung war aber nur nach Einsatz eines Zündbrenners im Unterofen möglich, über den noch zu sprechen ist.

Die Leuchtkraft der Flammen ließe sich auch noch durch Erhöhung des C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>-Gehaltes im Koksgas, z. B. durch Aufgabe von Altölen beim Verkoken, verbessern. Diese Möglichkeit ist aber begrenzt, da die Rußabscheidung des Gases bei der Verbrennung für andere Verwendungszwecke durchaus unerwünscht ist und zudem die Sicherheit beim Verkoken gefährdet würde. Die Verbesserung der Leuchtkraft der Flamme durch Karburierung des Mischgases mit Teeröl ist bereits ein erster Schritt zur Ölbeheizung und soll daher aus dieser Betrachtung ausgeklammert werden.

Die verbrennungstechnischen Bedingungen der Mischgasbeheizung für eine gute Wärmeübertragung – Leuchtkraft, Temperatur und Impuls der Flamme – lassen sich aber durch Einleiten von O<sub>2</sub> in die Mischgasflamme verbessern. Über den Betrieb mit dieser Arbeitsweise und die damit erzielten Ergebnisse in Neunkirchen wurde bereits ausführlich berichtet (7). Dabei wurde festgestellt, daß zur Ausschöpfung der möglichen Ofenleistungen bei dieser Arbeitsweise die Ofenzustellung ganzbasisch sein muß.

Außer durch verbrennungstechnische Maßnahmen ist die Leistung des SM-Ofens durch Erhöhung des zeitlichen Wärmeangebotes zu steigern. Dazu müssen aber auch ausreichende Möglichkeiten zur Zufuhr der Verbrennungsluft und zur Ableitung der Rauchgase vorhanden sein. Beim klassischen Mischgasofen war die Wärmebeaufschlagung dadurch begrenzt, daß die vorgewärmte Verbrennungsluft nur durch den Auftrieb der Kammern und die Injektorwirkung des Gastromes zugeführt und die Rauchgase durch den natürlichen Kaminzug abgeleitet wurden. Da die durch den Kaminzug abgeleiteten Rauchgasmengen meist größer als die zugeführten Gas- und Luftmengen waren, bildete sich ein leichter Unterdruck unter dem Gewölbe aus, der einen aerodynamischen Schutz des Gewölbes vor Überhitzung bewirkte und sogar bei saurer Gewölbezustellung gute Haltbarkeiten ermöglichte. Wenn auch mit der durch die Ofentüren einströmenden Kaltluft zusätzliche Gasmengen verbrannt werden konnten, so ließen sich damit doch Wärmebeaufschlagungen von 400.000 kcal/m<sup>2</sup>h, wie sie heute bei Ölöfen normal sind, nicht erreichen. Der Wärmeverbrauch bei dieser Betriebsweise erreichte zwar gute Werte, doch sind die damit erzielbaren Ofenleistungen für heutige Verhältnisse völlig unzureichend. Eine Erhöhung der Wärmebeaufschlagung und damit der Ofenleistung erfordert auch beim Mischgasofen den Einsatz von Verbrennungsluftventilatoren und Kaminsaugzuggebläsen. Bei dieser Betriebsweise können ausreichende Ofenhaltbarkeiten aber nur mit ganzbasischer Ofenzustellung erzielt werden.

Somit wird sowohl aus verbrennungstechnischen als auch aus technologischen Gründen der Umbau des klassischen Mischgasofens auf basische Gewölbezustellung notwendig, um zufriedenstellende Ofenleistungen erreichen zu können.

### Planung des Ofenumbaues

Aufgrund dieser Überlegungen müssen zur weiteren Steigerung der Ofenleistung und zur Erhöhung der Produktivität bei den in Neunkirchen vorhandenen SM-Öfen die saure durch eine basische Gewölbezustellung ersetzt und Verbrennungsluftventilatoren sowie Kaminsaugzüge eingesetzt werden. Wegen der sprunghaften Volumenänderung des Silikamaterials beim Anheizen und Abkühlen des Ofens verlangte die saure Gewölbezustellung eine flexible Oberofenarmierung. Das doppelt so hohe spezifische

Gewicht des basischen Materials erfordert demgegenüber eine stabile Konstruktion. Bei dem hierzu notwendigen Oberofenumbau kann der Herdraum gleichzeitig nach modernen Gesichtspunkten geändert werden.

Die Herdraumgeometrie, die für die Flammenführung beim klassischen, gasbeheizten SM-Ofen von wesentlicher Bedeutung ist, hat bei den heutigen impulsreicheren Flammen nur noch wenig Einfluß auf den Ofengang. Ohne eine Verschlechterung der Ofenleistung befürchten zu müssen, können daher beim Umbau des Oberofens die Voraussetzungen für ein-

Tabelle 2  
Gegenüberstellung der Ofenabmessungen

	SM-Ofen	Maerzofen
<b>1. Herdraum:</b>		
Herdfäche	11.000 x 3.820 = 42 m <sup>2</sup>	11.000 x 4.000 = 44 m <sup>2</sup>
Abstand Schaffpl.-Gew. Scheitel	1950	2200
Herdraumvol. oberhalb Schaffpl.	84 m <sup>3</sup>	98 m <sup>3</sup>
Vorderwandstärke	450	500
Rückwandstärke	450	500
Rückwandneigung	7°	—
Gewölbespannweite	5400	5600
Gewölberadius	5400	Neig. z. Vorderw. 25° Neig. z. Rückw. 11°
Gewölbesteinlänge	300/450	375/450
<b>2. Brennerköpfe:</b>		
Gaszugquerschnitt	0.384 m <sup>2</sup> (800 x 560)	0.351 (600 x 650)
Gaszuglänge	4280	3170
Gaszugneigung	12°	12°
Luftschachtquerschnitt	2 x (800 x 600) = 0.96	2 x (800 x 800) = 1.28 m <sup>2</sup>
Abst. Luftschachttachsen	2520	2800
Luftzugquerschnitt	0.965 m <sup>2</sup>	<u>Brennraum</u> Länge: 150 Breite: 2600 Vol. ca. 9.0 m <sup>3</sup> Neig. Spiegelw. 15° Winkel Gew./ Luftsch. 113°
<b>3. Unterofen:</b>	Luft	Gas
Umsteuerung	Siemensklappe	Forterventil
Schlackenammerquerschnitt	1552 x 3450 = 5360	1552 x 3450 = 5360
Höhe der Feuerbrücke	276	299
Querschnitt Einströmöffng. F <sub>1</sub>	1.620 m <sup>2</sup>	1.395 m <sup>2</sup>
Gittervolumen (l x b x H)	8460 x 3000 x 3135	4280 x 3745 x 3135
Verhältnis Luft zu Gas	80,3 : 50,5	1,6 : 1
Gittersystem	Ovalsteine RC 80,	Kanalweite 80 <sup>2</sup>
Heizfläche	1241,0 m <sup>2</sup>	796,3 m <sup>2</sup>
Gittergewicht	75,9 t	47,7 t
freier Gitterquerschnitt F <sub>2</sub>	6,25 m <sup>2</sup>	4,0 m <sup>2</sup>
F <sub>1</sub> : F <sub>2</sub>	0,26	0,35
Schlankheitsgrad = $\frac{H}{V \times b}$	0,58	0,72

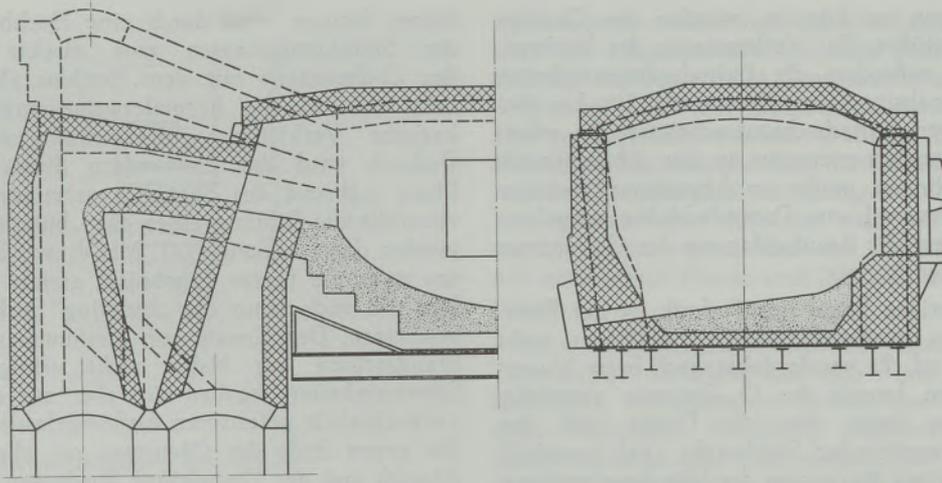


Abb. 2

Anderung des Ofenprofils nach dem Umbau auf MAERZ-Köpfe

fache und schnelle Ofenzustellung, für gleichmäßige Haltbarkeit der einzelnen Ofenteile und für schnell durchzuführende Heißreparaturen verwirklicht werden. Gleichzeitig kann dabei die Oberofenkonstruktion so gewählt werden, daß die spätere Weiterentwicklung des Ofens zur Ölbeheizung ohne größere Umbauarbeiten möglich wird. Ein Herdraum, der diesen Forderungen Rechnung trägt, nähert sich weitgehend dem Kastenprofil, wie es heute ja auch bei modernen Öfen angewandt wird. Als Brennerausführung werden die Maerzköpfe den zeitgemäßen Vorstellungen am ehesten gerecht, da sie keine neben- oder übereinanderliegenden Gas- oder Luftzuführungsorgane haben, die bei Verschleiß und Durchbrennen der Trennwände schwierige und unangenehme Heißreparaturen erfordern.

Mit der Planung der Oberofenkonstruktion wurde die Firma Maerz-Ofenbau beauftragt, die mit ihren Entwürfen allerdings an die Platzverhältnisse und Abmessungen der Ofenbühne gebunden war. Da eine Änderung der Unteröfen nicht vorgesehen war, mußte die neue Oberofenkonstruktion an die vorhandenen Unteröfen angepaßt und angeschlossen werden.

Die Abmessungen der Maerzöfen sind in der Tabelle 2 denen der Siemensöfen gegenübergestellt und in Abb. 2 sind die Profile der beiden Ofentypen verglichen.

Daraus ist zu ersehen, daß die Dimensionen des Herdraumes nur unwesentlich verändert wurden. Die Herdbreite wurde durch Versetzen von Vorder- und Rückwand um insgesamt 0,25 m vergrößert und damit Haltbarkeit und Flammenlage verbessert. Die Rückwand wurde oberhalb der Herdschüssel senkrecht ausgeführt, um nicht zu weit in den Gießkranbereich zu gelangen.

Aus Haltbarkeitsgründen wurde auch der Gewölbescheitel um 0,25 m höher gelegt. Er verläuft in der Ofenlängsachse waagrecht. Da die Frage nach der zweckmäßigsten Gewölbekonstruktion auch bis heute noch nicht eindeutig beantwortet werden kann (8), wurde wegen der größeren Betriebssicherheit und der

einfacheren Zustellungsweise die Form der Trapezhängendecke gewählt. Die Neigung der Trapezseiten ist über dem Abstich wegen der hier höheren Beanspruchung etwas flacher als zur Vorderwand hin. Da in der Abschrägung zur Vorderwand hin eine geringere nutzbare Gewölbesteinlänge vorhanden ist, tritt hier ein voreilender Verschleiß auf, der durch Einsatz längerer Hängesteine aufgefangen wird. Durch diese Anordnungen wird das Herdraumvolumen um etwa 15 m<sup>3</sup> größer und damit der etwas höheren Wärmebeaufschlagung gerecht.

Die wesentlichsten Änderungen der Ofenkonstruktion betreffen die Ofenköpfe, vor allem die Luftzuführungsorgane, wie schon der Vergleich der Ofenprofile zeigt. Da sie den Haupteinfluß auf den Ofengang haben, sollen sie hier ausführlicher besprochen werden. Während beim SM-Ofen durch Richtung und Querschnitt der Gas- und Luftzüge die Flammenführung leicht überschaubar festgelegt ist, münden beim Maerzofen die Luftschächte und der Gaszug in einen Brennraum. Die Flammenführung wird hierbei dadurch erreicht, daß der aufsteigende Luftstrom an dem zum Spiegel hin abgeschrägten Brennraumgewölbe auf den Gasstrom zu abgelenkt wird und dort ohne größere Rauchgasmengen anzuzugeln die Verbrennung einleitet (9). Der Winkel zwischen Brennraumgewölbe und Luftschachtachsen beträgt bei uns 113°, der des Gaszuges 6°. Er wurde aber mittlerweile auf 12° vergrößert. Durch die Ausbildung des Brennraumes entsteht aber gegenüber dem SM-Ofen eine Verkürzung des Gaszuges, dessen Auswirkung auf die Flammenführung zunächst durch Verkleinerung des Gaszugquerschnitts ausgeglichen werden sollte. Über die dabei eingetretenen Schwierigkeiten wird noch zu sprechen sein.

Da aber mit Impulsverstärkung durch O<sub>2</sub>-Zusatz gearbeitet wird, konnte nahezu der gleiche Gaszugquerschnitt wie beim SM-Ofen beibehalten werden. Unvermeidbare Querschnittsverengungen mit ihren für die Flammenführung unangenehmen Folgen entstehen aber durch die für den Mischgasbetrieb typischen Ablagerungen in den Gaszügen. Um sie

besser beseitigen zu können, wurden die Gaszüge abhebbar ausgeführt. Zur Verbesserung der Verbrennung wurden außerdem die Luftschachtquerschnitte und ihr Achsenabstand vergrößert (10). Um bei diesen vergrößerten Luftschachtquerschnitten die erforderliche Gaskammertemperatur in der Abgasperiode erreichen zu können, mußte im Abgaskanal zwischen Gas- und Luftventil ein Drosselschieber eingebaut werden, mit dem die Beaufschlagung der Gaskammer gesteuert werden kann.

Für den heutigen Stand der Technik ist der Flammenimpuls des mischgasbeheizten SM-Ofens nicht mehr ausreichend. Er wurde daher auch beim Maerzofen durch den Impuls des  $O_2$ -Zusatzes verstärkt. Beim SM-Ofen lagen dazu die Düsen nach den Erfahrungen französischer Stahlwerke (11) innerhalb des Gaszuges, etwa 20 cm von der Mündung entfernt. Es muß hier allerdings erwähnt werden, daß in den französischen Stahlwerken die Impulsverstärkung hauptsächlich durch Wasserdampf- oder Preßluftzusatz erfolgte.

Nach den neueren Arbeiten des internationalen Flammenforschungsinstitutes von Yjmuiden soll der  $O_2$ -Zusatz aber im Flammenkern erfolgen, um unverdünnt durch Rezirkulationsgase wirken zu können (12). Beim Maerzofen wurde daher die  $O_2$ -Düse etwa 1 m vor der Gaszugmündung unmittelbar vor den Luftschächten angeordnet. Durch die damit erreichten Ofenleistungen, auf die später noch eingegangen wird, lassen sich die Untersuchungsergebnisse von Yjmuiden bestätigen.

Entscheidend für die Haltbarkeit der Ofenzustellung ist der Einsatz der zweckmäßigsten Steinqualität. Die verwirrende Vielzahl der angebotenen, verschiedensten Steinqualitäten läßt vermuten, daß bei den stark wechselnden Betriebsverhältnissen die Verschleißursachen und die ihnen zugrunde liegenden Reaktionen, vor allen aber die Auswirkungen der einzelnen Einflußfaktoren und ihre gegenseitige Überlagerung noch nicht ausreichend übersehen werden. Nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse beruhen die zum Verschleiß führenden Beanspruchungen nicht allein auf thermischen Wirkungen. Verwickelte physikochemische Umsetzungen zwischen Ofenatmosphäre und Steinmaterial verursachen Lösungsvorgänge, Schmelzpunktniedrigungen und Volumensänderungen, die durch Bildung dichter Zonen zum gefürchteten „bursting“, den cm-starken Abplatzungen von Steinpartien, führen. Verstärkt werden diese Erscheinungen durch den großen Temperaturgradient des Steines, der auf einer Entfernung von etwa 50 cm einen Temperaturabfall von nahezu  $2000^\circ C$  bis auf etwa  $200^\circ C$  bewältigen muß. Daher muß auch heute noch die geeignetste Steinqualität durch Betriebsversuche ermittelt werden. Aufgrund der Erfahrungen mit Maerzöfen wurden bei uns zunächst an den am höchsten beanspruchten Stellen — an der Gaszugmündung, in den Spiegeln und oberen Luftschachtzonen — MgCr-Steine, hergestellt aus elektrisch geschmolzenem Vormaterial mit etwa 6 %  $Cr_2O_3$ , eingesetzt.

Zur Zustellung des Hauptgewölbes wurden innenblecharmierte „Simultansteine“ vorgesehen. Bei

diesen Steinen wird durch eine Hochbrandsinterung der Steinkomponenten eine direkte Verbindung des Cr-Erzanteils mit dem Periklas ( $MgO$ ) ermöglicht, so daß die normalerweise angewandte silikatische Verkittung eingeschränkt werden kann. Dadurch wird das Einwandern dieser silikatischen Phase während des Betriebes vermieden und damit ebenfalls die Bildung einer das „bursting“ begünstigenden dichten Zone (13). Mit diesen Steinen konnten zwar die besten Ergebnisse erzielt werden, doch ließ sich auch damit das „bursting“ nicht vollständig beseitigen. Der Einsatz von blechummantelten Hochbrandsteinen war bisher nicht erfolgreich. Ernste Schwierigkeiten ergaben sich aber mit den aus einer 18/8-Qualität gefertigten Aufhängelaschen der Steine, die gegen Ende der Ofenreise vor allem über dem Abstich und der Eingubrinne durch den auf dem Gewölbe abgelagerten Staub korrodiert waren und abrisen. Als Ursache hierzu wurde die Reaktion des für die Warmfestigkeit notwendigen Ni-Gehaltes mit



Abb. 2a

Querschnitt durch eine Aufhängelasche nach 1400 Chargen  
Interkristalline Korrosion durch eingewanderte Sulfidphase

dem S-Gehalt des Staubes angesehen (Abb. 2a) Durch Einsatz einer Ni-ärmeren Legierung (4 % Ni, 25 % Cr) konnten diese Schwierigkeiten zwar verringert aber nicht behoben werden (14). Da der Korrosionsschutz bei diesen extremen Bedingungen, bei den unvermeidbaren Staubablagerungen und bei den im Laufe der Ofenreise steigenden Außentemperaturen der Steine nicht viel länger als ein Jahr reicht, soll die Haltbarkeit der Gewölbesteine auf diesen Zeitraum abgestimmt werden. Außerdem sind Versuche mit Ni-freien Qualitäten vorgesehen.

In der Rückwand wurden zunächst Spezial-Mg-Steine mit besonderer TWB eingesetzt, die hier allerdings nicht überzeugen konnten. Eine Verbesserung brachte auch hier der Einsatz von Simultansteinen. Die besten Haltbarkeiten erreichten wir mit einem gebrannten Simultanstein in einem Format, das eine feste Einspannung erlaubt (Abb. 3.) Die guten Ergebnisse dieser Zustellungsweise beruhen wohl darauf, daß die Steine nicht durch das Gewicht der darüber befindlichen Steine belastet werden. Obwohl durch die senkrechte Ausführung ein

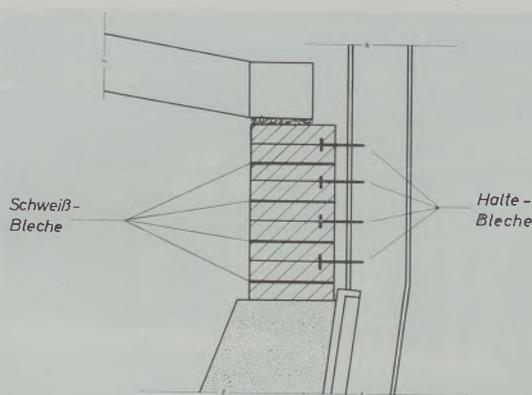


Abb. 3  
Rückwandzustellung MAERZ-Ofen

Anhaften während des Betriebes angeworfener Dolomitmischungen nahezu unmöglich wird, brauchen bei den Zwischenreparaturen meist nur die Schlackenzone mit Abstich und Eingußrinne erneuert zu werden. In einer ähnlichen Konstruktion sind auch Spiegel und Vorderwand zugestellt.

Der Oberofenumbau erforderte auch eine Anpassung der Unterofenzustellung. Gegenüber dem SM-Ofen herrschen wegen der direkten Einmündung der Luftschächte in den Herdraum beim Maerzofen und wegen des erhöhten Kaminzuges wesentlich höhere Temperaturen in den Luftschlackenkammern, so daß auch hier eine basische Zustellung erforderlich wird. Es darf hier schon vorweggenommen werden, daß aus diesem Grunde die Schlackenmenge in den Luftschlackenkammern mehr als doppelt so groß ist, wie die der Gasschlackenkammern. Daher wird in der Zeit zwischen den einzelnen Reparaturen ein zusätzliches Räumen der Luftschlackenkammern erforderlich. Um beim Schlackenräumen ohne Bedenken mit Wasserkühlung arbeiten zu können, wurden die unteren zwei Drittel der Kammerhöhe mit Hartschamottesteinen — wie es auch in den USA üblich ist (15) — und das obere Drittel in MgO-Steinen zugestellt. Obwohl die hier eingesetzten Hartschamottesteine mit etwa 65 %  $Al_2O_3$  eine DFB von etwa 1600 °C haben, kam es bereits nach 220 Chargen zur vollständigen Zerstörung des Steines. Die Ursachen hierfür können nur Kontaktreaktionen mit den darüber eingesetzten MgO-Steinen sein, die bei den in der Luftschlackenkammer herrschenden Temperaturen nicht erwartet und die sicherlich durch die geringen Kammerbreiten begünstigt wurden. Anstelle der Hartschamottesteine wurden CrMg-Steine mit hoher TWB verarbeitet, die sich sehr gut bewährten. Da die Temperaturverhältnisse in der Gasschlackenkammer durch den Umbau nicht verändert wurden, wurde die Zustellung in Silikamaterial beibehalten. Lediglich die Kammeraußenwände werden heute in Schamotte  $A_0$  ausgeführt. Wegen der besseren Gasdichtigkeit wurden die Gasschächte anfangs ganz in Silikamaterial zugestellt. Beim ersten Gaszugwechsel zeigte sich aber am Übergang vom basisch zugestellten Gaszug zum Gasschacht trotz einer Chromitzwischenlage ein starker Verschleiß

durch Kontaktreaktionen, vornehmlich auf der Schlagseite des Abgasstromes. Zu ihrer Beseitigung mußte auch die Außenseite des Gasschachtes und der darunterliegende Teil der Kammeraußenwand in CrMg-Steinen zugestellt werden. Während bei der sauren Zustellung des Gasschachtes die Schlacke in der Gasschlackenkammer noch so flüssig anfiel, daß sie zum Teil während des Betriebes nach außen abgezogen werden konnte, ist sie nach der Zustellungsänderung nur noch latent flüssig und läßt sich nicht mehr entfernen.

Beim Mischgasbetrieb muß der Gasdichtigkeit der Trennwände zwischen der Gas- und Luftseite im Unterofen, vor allem im Bereich der Schlackenkammern, besondere Beachtung geschenkt werden, da Gasdurchbrüche hier zum vorzeitigen Abstellen des Ofens führen können. Weil sich das Silikamaterial bei höheren Temperaturen mit einer gasdichten Glasur überzieht, ist es zur Trennwandzustellung am besten geeignet. Die Temperaturen in der Luftschlackenkammer erreichen bei den FeO-haltigen Abgasen aber den Silikaschmelzpunkt, so daß die Silikazustellung der Trennwand nur auf der Gasseite möglich ist. Zur Erhöhung der Gasdichtigkeit wird daher zwischen das saure Mauerwerk der Gasseite und das basische der Luftkammer eine etwa 60 mm starke Stampfmassenschicht eingebracht, in die noch 1-mm-starke Bleche eingesetzt werden. Die so zugestellte Trennwand ist bisher trotz der höheren Temperatur in der Luftschlackenkammer im wesentlichen gasdicht geblieben. Kleine Gasdurchbrüche lassen sich aber ohne Schwierigkeiten mit basischer Spritzmasse auf der Luftseite abdichten.

#### Durchführung des Ofenumbaus

Die Umbaudauer sollte den Rahmen einer Generalreparatur nicht überschreiten. Um das erreichen zu können, mußte zur Organisation und Überwachung des Umbauablaufes ein Terminplan aufgestellt werden. Eine tabellarische Zusammenstellung aller für den Ofenumbau notwendigen Einzelarbeiten zeigte schon, daß der für den Seiffert-Krüger-Saugzug notwendige Einbau einer Venturidüse in den Kamin die längste Zeit beanspruchte. Eine Abkürzung durch Einsatz einer größeren Anzahl von Maurern war

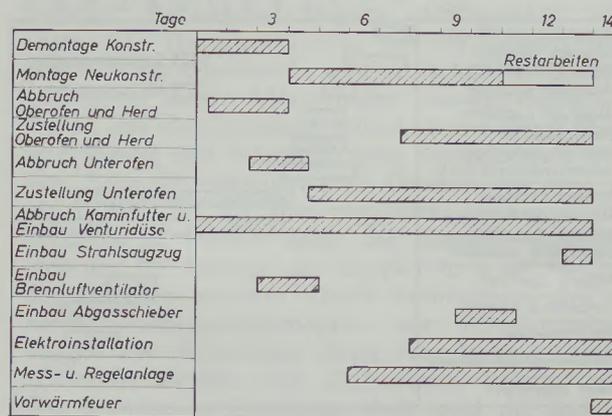


Abb. 4

Terminplan für den Umbau auf MAERZ-Köpfe

wegen der Enge des Arbeitsplatzes im Kamin nicht möglich. Durch bevorzugte Transportbedienung ließen sich lediglich die unvermeidbaren Leerlaufzeiten auf ein Mindestmaß abkürzen. Damit konnte auch die Gesamtreparaturdauer nur bis auf die hierzu notwendige Zeit reduziert werden, wenn es gelingt, in der gleichen Zeit alle übrigen Reparaturarbeiten durchzuführen. Abb. 4 zeigt, daß sich die übrigen Arbeiten so in einen Terminplan einfügen ließen, daß sie den Zeitraum des Kaminbaues nicht überschritten. Nur die elektrischen Arbeiten und die an der Meß- und Regelanlage konnten zum Teil noch während der Anwärmzeit abgeschlossen werden.

Da das Hauptgewicht bei den Schlosser- und Maurerarbeiten lag und diese sich teilweise gegenseitig stark behinderten, wurden ein detailliertes Arbeitsfolgediagramm (Abb. 5) für diese Arbeitsbereiche entwickelt, bei dem die eingesetzten Zeiten Durchschnittszeiten früherer Reparaturen waren. Die wichtigsten Folgearbeiten, deren Beginn jeweils den Abschluß der vorhergehenden Arbeit voraussetzte, waren dabei die Demontage der Oberofenkonstruktion, der Ausbruch der Schlackenammern und das Mauern des Unterofens. Diese Arbeitsstellen mußten bevorzugt besetzt und versorgt werden. Mit dem Arbeitsfolgediagramm konnten Vorbereitung und zeitgerechte Bereitstellung des benötigten Materials sowie die richtige Besetzung der Arbeitsstellen gut durchgeführt werden. Durch Vergleich mit dem augenblicklichen Stand der Arbeiten ließen sich Verzögerungen frühzeitig erkennen und durch Umdispositionen ausgleichen. In den meisten Fällen waren so die vorgegebenen Zeiten einzuhalten, und der Ofen konnte bereits 15 Tage nach Abstich der letzten Charge wieder in Betrieb genommen werden.

Die Zeit, die vom Beginn der Planung ab bis zur Ausführung des ersten Ofenumbaues insgesamt benötigt wurde, betrug ein halbes Jahr.

**Ergebnisse des Maerzofenbetriebes**

Der Umbau des ersten SM-Ofen auf basische Gewölbezustellung mit Maerzköpfen wurde im Februar 1968 durchgeführt. Wegen der damit erzielten

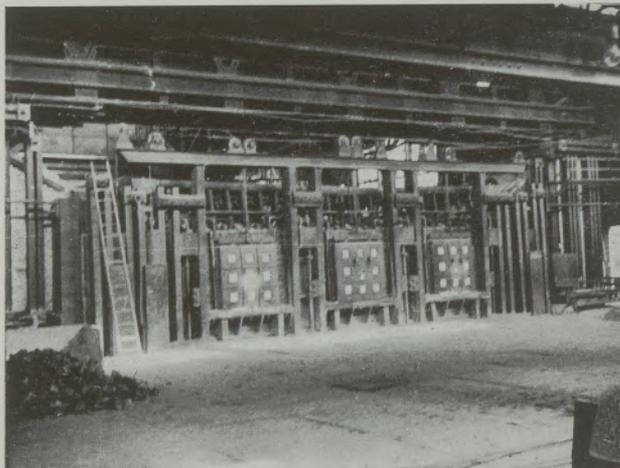


Abb. 6

Ofen vor dem Umbau mit Siemensköpfen

guten Ergebnisse wurden die beiden restlichen Öfen im August und Oktober 1968 in der gleichen Weise umgebaut. Die Abb. 6 und 7 zeigen den Ofen vor und nach dem Umbau, wobei die geänderte Brennerausführung deutlich sichtbar ist.

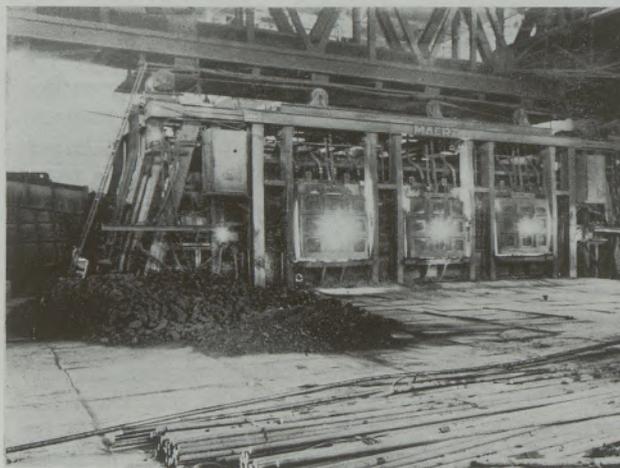


Abb. 7

Ofen nach dem Umbau mit Maerzköpfen

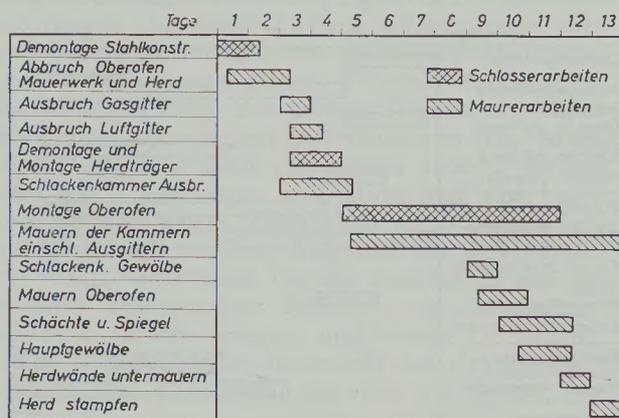


Abb. 5

Arbeitsfolgediagramm für Schlosser- und Maurerarbeiten

Mit der Ofenleistung läßt sich am besten nachweisen, in welchem Maße das Ziel des Ofenumbaues — die Erhöhung der Produktion erreicht wurde. Dazu sind im nächsten Diagramm (Abb. 8) die mit dem Maerzofen erreichten Ofenleistungen beim Einsatz von Thomas-Roheisens vom Jänner 1969 denen des SM-Ofen vom Jänner 1966 gegenübergestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß beim Maerzofen die durchschnittliche Ofenleistung um etwa 2 t/h, also um etwa 15 % gestiegen ist. In beiden Jahren fiel in diesen Monat die Reparatur des Ofen 1. Beim Maerzofen ist während dieser Reparaturzeit eine weitere Erhöhung der Ofenleistung um nochmals 20 % eingetreten. Das zeigt, daß beim Maerzofen noch Leistungsreserven vorhanden sind, die wegen der unzureichenden Kapazität der Hilfs- und Nebeneinrichtungen nicht ausgenutzt werden können. Zum Nachweis, daß

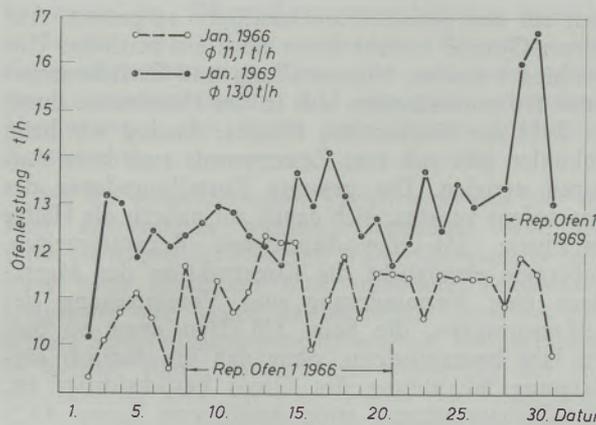


Abb. 8

Ofenleistung bei Einsatz von Thomas-Roheisen in den Monaten Jänner 1966 und Jänner 1969

diese Leistungssteigerungen aber nicht auf einer Verbesserung der Betriebsverhältnisse beruhen, wird im nächsten Diagramm (Abb. 9) die Häufigkeitsverteilung der Chargiergeschwindigkeiten, die ja den größten Einfluß auf die Ofenleistung hat, für die beiden Referenzperioden dargestellt. Wie gut erkennbar ist, sind sie in den beiden Zeiträumen nahezu deckungsgleich. Zur Bestätigung der Überlegenheit

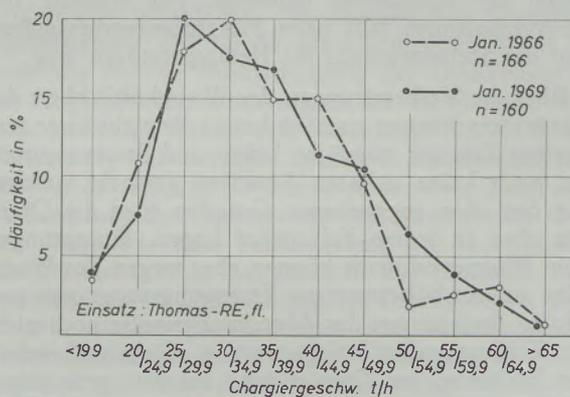


Abb. 9

Vergleich der Chargiergeschwindigkeiten in den Monaten Jänner 1966 und Jänner 1969

des Maerzofenbetriebes werden noch die Ofenleistungen der Monate Juni 1966 und 1969 verglichen (Abb. 10). Auch in diese Monate fiel die Reparatur des Ofen 1. Hier wird in der Zeit des Zwei-Ofenbetriebes die Steigerung der Ofenleistung beim Maerzofen noch deutlicher sichtbar, während sie für den SM-Ofen kaum in Erscheinung tritt. Auch das nächste Diagramm (Abb. 11), das die Entwicklung der monatlichen Durchschnittsleistung darstellt, zeigt, daß eine analoge Leistungssteigerung wie bei den beiden ersten Ofenumbauten, nach dem Umbau des dritten Ofens nicht mehr eintrat. Die Ofenleistung ist also nicht mehr der engste Querschnitt der Betriebskapazität.

Wie bereits erwähnt, wird beim Mischgasofen durch Ablagerungen von Flugstäuben in den Gaszügen und der dadurch verursachten verringerten Wärmebeaufschlagung die Ofenleistung vermindert. Durch die Konstruktion der abnehmbaren Gaszüge beim Maerzofen ist die notwendige Säuberung der Gaszüge relativ schnell und leicht durchzuführen und damit ein gleichmäßiger Ofengang zu erreichen. Der richtige Zeitpunkt hierzu läßt sich durch laufende Überwachung der Zug- und Druckverhältnisse im

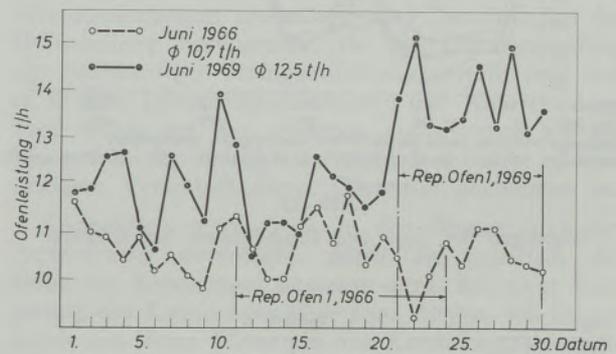


Abb. 10

Ofenleistung bei Einsatz von Thomas-Roheisen in den Monaten Juni 1966 und Juni 1969

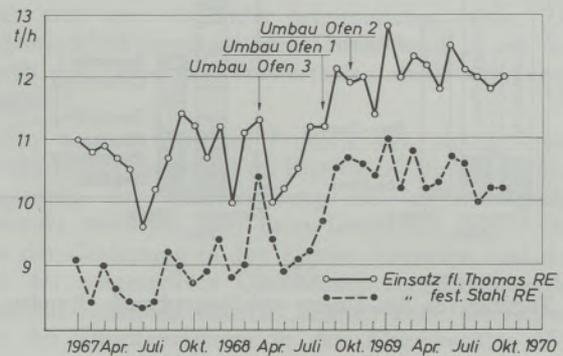


Abb. 11

Entwicklung der monatlichen  $\phi$ -Leistung für die Arbeitsweise mit  $O_2$ -Zusatzbeheizung

Unterofen erkennen, die einmal wöchentlich bei der gleichen Wärmebeaufschlagung durchgeführt wird (Abb. 12). Der Druckanstieg bei der Gaszuführung oberhalb des Gitterwerks gibt an, wann der Gaszugquerschnitt durch Ablagerungen soweit verkleinert wurde, daß die Gaszufuhr behindert und damit Flammenführung und Wärmeübergang verschlechtert wurden. Beim Überschreiten eines Druckes von etwa 10 bis 12 mm WS für eine zugeführte Gasmenge von 4000 Nm<sup>3</sup>/h werden daher die Gaszüge abgenommen und die Ansätze, die zu etwa 70 % aus Fe-Oxiden bestehen, entfernt. Durch Ausmauerung des inneren Gaszuggewölbens mit Forsteritsteinen konnte das Ausbrechen dieser sehr harten Ansätze erleichtert werden. Der Zeitaufwand beträgt etwa drei Stunden je Ofenseite; doch wird die dadurch verlorene Schmelzzeit durch die Verbesserung des Ofenganges schnell wiedergewonnen.

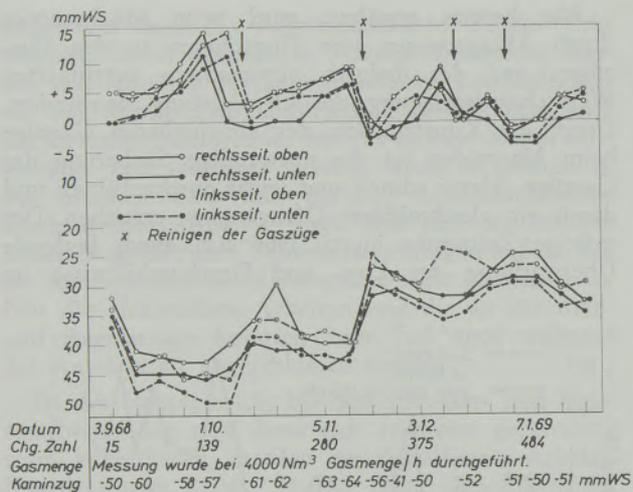


Abb. 12

Messungen der Zug- und Druckdifferenz am Gasgitter

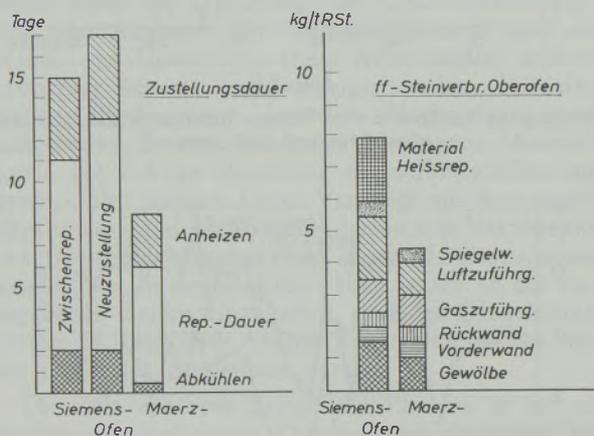


Abb. 13

Vergleich von Rep.-Dauern und Steinverbrauch Oberofen

Ein weiteres Ziel des Ofenumbaus, die Erhöhung der Ofenausnutzung, wurde sowohl durch Verkürzung der Reparaturzeiten als auch durch Steigerung der Ofenhaltbarkeit erreicht. Im linken Diagramm der Abb. 13 sind die Reparaturdauern für beide Zustellungsweisen verglichen. Da bei der basischen Zustellung keine Volumensprünge des Materials beim Abkühlen auftreten, kann hierbei die Abkühlzeit wegfallen und sofort das Räumen der Schlacken-kammern durch Einsatz eines Gradallgeräts durchgeführt werden. Bereits drei Schichten nach Abstellen des Ofens kann mit dem Mauern im Unterofen begonnen werden. Die Konstruktion des Maerzofens erlaubt darüber hinaus in viel stärkerem Maße als der SM-Ofen das gleichzeitige Nebeneinanderarbeiten im Ober- und Unterofen, ohne gegenseitige Behinderung und ohne erst auf die Fertigstellung eines anderen Ofenteiles warten zu müssen. Das wesentliche Verbundstück zwischen Ober- und Unterofen, der abnehmbare Gaszug, kann außerhalb des Ofens als Wechselaggregat unabhängig von der Reparatur fertiggestellt werden und wird gegen Reparaturen nur

noch auf den gemauerten Gasschacht aufgesetzt. Aus diesem Grunde besteht kaum noch ein zeitlicher Unterschied zwischen Neuzustellung und Zwischenreparatur. Sie unterscheiden sich in der Hauptsache durch die Zahl der eingesetzten Maurer. Analog wie beim Abkühlen läßt sich eine Zeitersparnis auch beim Anheizen erzielen. Die gesamte Zustellungsdauer des Maerzofens verkürzt sich damit auf nahezu die Hälfte der beim SM-Ofen benötigten Reparaturzeiten. Außerdem ermöglicht die Konstruktion des Maerzofens eine Verminderung und Vereinfachung der Heißreparaturen, die beim SM-Ofen etwa 60 Std. pro Jahr beanspruchten, ohne daß die dadurch getretene Abkühlung des Ofens berücksichtigt ist. Die Ofenausnutzung stieg damit von knapp 85 % für den SM-Ofen im Jahre 1966 um etwa 2 % auf etwa 87 % für den Maerzofen im Jahre 1969 (2 % Feiertagsruhe, 2 % Warmreparaturen).

Als Kennziffer für die Ofenhaltbarkeit wird normalerweise die Gewölbehaltbarkeit angegeben, die nach Umbau auf vollbasische Zustellung von etwa 900 Chargen auf über 1500 Chargen angestiegen ist, also um mehr als 50 %. Ein indirekter Nachweis für die bessere Haltbarkeit ist die Verminderung des Steinverbrauchs für den Oberofen, die im rechten Diagramm der Abb. 13 dargestellt ist. Für den Maerzofen ist trotz des höheren Steingewichtes wegen der besseren Haltbarkeit der Gewölbesteinverbrauch gesunken, gleichfalls der für die Luftzuführungsorgane wegen der einfacheren Bauweise. Für normale Betriebsverhältnisse fällt beim Maerzofenbetrieb außerdem der Steinverbrauch für Heißreparaturen weg.

Über die Verbesserungen der Wirtschaftlichkeit des Maerzofens können nach so kurzer Betriebsdauer und in einer Zeit der ständigen Lohn- und Preissteigerungen noch keine sicheren Aussagen gemacht werden. Aus den eben angegebenen Gründen wird die Ofenrate aber in jedem Fall tiefer liegen. Einsparungen beim Wärmeverbrauch können aber wegen des Wechsels auf ein höherwertiges Erzeugungsprogramm und infolge Änderungen der Abrechnungsweise noch nicht mit Zahlenangaben belegt werden; doch muß wegen der Erhöhung der Ofenleistung bei nur geringfügig erhöhter Wärmebeaufschlagung und wegen der Ver-

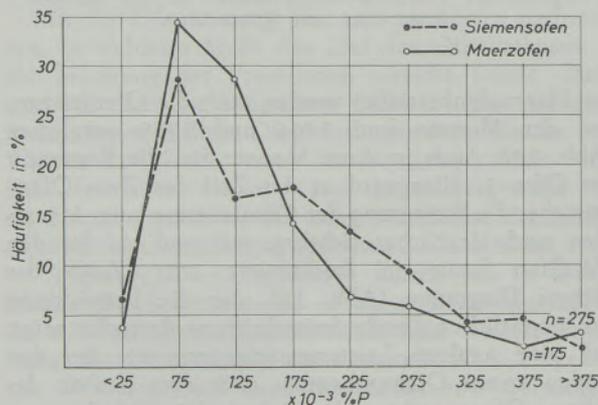


Abb. 14

P-Gehalte der Einlaufproben beim Einsatz von Thomas RE

besserung der Wärmeübergangsverhältnisse eine Erniedrigung des Wärmeverbrauchs eintreten. Eine Kostendegression tritt allein schon wegen der erhöhten Kapazitätsauslastung und der damit verbundenen Verringerung der fixen und unterproportionalen Kosten ein.

Auf die metallurgischen Verhältnisse soll hier nur kurz eingegangen werden. Gegenüber dem SM-Ofen ist wegen der besseren Wärmeübergangsverhältnisse beim Maerzofen eine schnellere Temperatursteigerung und wegen des basischen Gewölbes eine höhere Schmelzbadtemperatur möglich. Um zu zeigen, in welcher Weise dadurch eine Änderung der Entphosphorung beim Einschmelzen für die Arbeitsweise mit Thomas-RE eingetreten ist, werden im nächsten Diagramm (Abb. 14) die P-Gehalte der Einlaufproben beim SM- (November 1967) und beim Maerzofenbetrieb (Mai 1969) gegenübergestellt. Die leichte Verbesserung der Entphosphorung beim Maerzofen deutet darauf hin, daß bei dieser Arbeitsweise die Bedingungen des „Ferritwegs“ für die Schlackenbildung verbessert wurden (16). Für die übrigen metallurgischen Arbeiten ist der heißere Ofengang des Maerzofens nur günstig. Zu erwähnen ist allerdings noch, daß der C-Abbrand beim Einschmelzen etwas höher ist.

Obwohl Umbau und Inbetriebnahme des Maerzofens planmäßig verliefen, traten einige Einführungsschwierigkeiten auf, die nach kurzer Betriebsdauer Änderungen erforderten. Die wesentlichste betraf die Gaszuführung. Die Größe des Gaszugquerschnitts ist nicht nur für die Beaufschlagung der Gaskammer in der Abgasperiode, sondern auch für die Flammenführung und ihren Impuls von Bedeutung. Die durch die Verkürzung des Gaszuges erwartete Verschlechterung der Flammenführung beim Maerzofen sollte durch eine Verbesserung des Flammenimpulses ausgeglichen werden. Dazu war eine Verkleinerung des Gaszugquerschnitts auf  $0,22 \text{ m}^2$  vorgesehen. Der hierdurch eingetretene starke Druckanstieg im Gaszug führte aber zu sehr starken Gasstauungen und Undichtigkeitsverlusten, die bei der weiteren Verengung des Gaszuges durch Flugstaublagerungen zu erheblichen Leistungseinbußen führten. Durch Vergrößerung des Gaszugquerschnitts auf  $0,35 \text{ m}^2$  konnten diese Schwierigkeiten behoben und der angegebene Leistungsanstieg erzielt werden.

Zur Verbesserung der Flammenführung bei Beheizung ohne Impulsverstärkung wurde der Winkel der Gaszugsole auf  $12^\circ$  erhöht.

Das Abdichten der Gaszüge und -schächte ist aber bis heute noch nicht befriedigend gelungen. Vor allem lassen sich die Fugen der blechummantelten Gaszüge von außen nur schwer verdichten. Um die Anzahl der Fugen zu verringern, wurde das anfangs vorgesehene Zwischenstück mit dem Gaszugknie vereinigt.

In den Mörtelfugen des Mauerwerks entstehen durch die ständige Umkehr der Abgasrichtung und der hierbei auftretenden Temperaturwechsel feine Risse, durch die Gas vor allem nach der Drucksteigerung durch die Flugstaublagerungen entweicht. Da

diese Schwierigkeiten beim Generatorgasbetrieb nicht auftreten, werden die Gasschächte heute bei der Reparatur von innen mit Teer gestrichen, womit auch eine zeitweise Verbesserung der Dichtigkeit erreicht wurde.

Eine weitere Schwierigkeit bereitete die Wasserkühlung der Gaszugmündung und Luftschächte. Infolge der unvermeidbaren Schlammablagerung kam es hier zum vorzeitigen Durchbrennen der Kühlrohre, was nicht immer rechtzeitig zu erkennen war. Dadurch konnte Wasser unbemerkt auf den Herd oder in die Schlackenammern laufen und dort Zerstörungen der ff-Zustellung hervorrufen. Da die Gaszugmündung mit hochwertigen Steinqualitäten zugestellt sind und es in den Luftschächten ohnehin zur Ansatzbildung kam, wurde bei den weiteren Zustellungen auf die Wasserkühlung verzichtet, ohne daß es bisher zu vorzeitigem Verschleiß dieser Ofenteile gekommen ist.

Änderungen waren auch an den Wassertassen der Forterventile notwendig, durch die praktisch die Höhe des Kaminzuges begrenzt wird. Bei einer Steigerung des Kaminzuges über etwa 70 mm WS hinaus wurde aus ihnen Wasser in den Kaminkanal gesaugt. Die mittleren Wassertassenschächte konnten aber nur um etwa 5 cm erhöht werden, ohne daß der Umstellvorgang dadurch behindert wurde. Eine Umänderung des üblichen Forterventilmehanismus, die eine weitere Erhöhung der Wassertassenschächte zuläßt, erwies sich aber als nicht betriebssicher genug. Das Wärmeschluckvermögen des Ofens wird damit also durch die Höhe der Wassertassen des Forterventils begrenzt.

Ein weiteres wichtiges Problem des Mischgasofens ist die Explosionsgefahr im Unterofen. Da bei der Umsteuerung der Abgasrichtung ein unvermeidlicher Kontakt zwischen dem beim Umstellen unmittelbar aus der Gasleitung in den Kamin ziehenden und dem aus der umgestellten Gaskammer zurückströmenden Gas mit Frischluft eintritt, können beim Überschreiten der Zündtemperatur in den Abgaskanälen Verpuffungen und Explosionen auftreten, die auf verschiedenen Werken schon zum Einsturz der Kamine führten. Bei dem natürlichen Kaminzug der SM-Öfen war diese Explosionsgefahr durch Festlegung der Umstellreihenfolge nahezu vollständig zu beseitigen. Die zur Erhöhung der Ofenleistung in die Kamine eingebauten Saugzuggebläse führten zwangsläufig zu Temperaturerhöhungen in den Abgaskanälen. Deshalb kommt es beim Maerzofen, der ja mit einer kalorienreicheren und damit  $\text{H}_2$ -reicheren Gasmischung betrieben wird, zu Überschreitung der Zündtemperatur im Abgaskanal. Die Explosionsicherheit ist daher durch die Umstellreihenfolge nicht mehr zu garantieren und die Verbrennung der Rückstromgase muß beim Zusammentreffen aber vor dem Mischen von Gas und Luft durch einen Zündbrenner eingeleitet werden. Dieser Zündbrenner ist unmittelbar unterhalb des Forterventils eingebaut. Er kann allerdings nur wirksam werden, wenn genügend Verbrennungsluft für die zurückströmenden Gase zur Verfügung steht. Bei dieser Arbeitsweise müssen deshalb Gas und Luft zusammen umgestellt werden und außer-

dem um die Zündflamme herum genügend Öffnungen zum Ansaugen von Luft vorhanden sein. Zudem muß darauf geachtet werden, daß die Zündflamme nicht durch den Kaminzug ausgelöscht wird. Hierzu ist eine elektrische Zündvorrichtung vorgesehen. Da bei den aus der Kammer zurückströmenden Gasen

bereits die Rußabspaltung eingetreten ist, kann die richtige Einstellung des Zündbrenners daran erkannt werden, daß beim Umstellvorgang keine schwarze Rauchfahne am Kamin sichtbar wird. Auf diese Weise läßt sich beim Maerzofen die Explosionsgefahr beim Umstellen beseitigen.

### Zusammenfassung

Die Unterschiede zwischen der Mischgas- und der Ölbeheizung von SM-Öfen wurden erörtert und dabei die besseren Wärmeübergangsbedingungen für die Ölbeheizung festgestellt. Da in NE aus örtlichen Gründen der Übergang auf Ölbeheizung noch nicht möglich ist, wird die Wärmeausnutzung der Mischgasbeheizung durch  $O_2$ -Zusatzverbrennung, durch Einsatz von Verbrennungsluftventilatoren und Kaminsaugzuggebläsen verbessert. Um dabei gute Ofenhaltbarkeiten zu erreichen, muß die saure Gewölbezustellung der SM-Öfen durch eine basische ersetzt werden. Bei dem hierzu notwendigen Umbau der Oberöfen konnte gleichzeitig eine Modernisierung des Herdraumprofils durchgeführt werden. Der neue Herdraum nähert sich weitgehend dem Kastenprofil und bietet Vorteile bei der Zustellung und den Heißreparaturen. Die Brenner wurden in Maerzköpfe umgebaut, die keine neben- oder übereinanderliegenden Gas- und Luftzuführungsorgane haben, so daß das unangenehme Durchbrennen der Trennwände nicht mehr auftreten kann. Die  $O_2$ -Winkeldüse wurde vor die Luftschachtmündung gelegt, damit der  $O_2$  unverdünnt durch Rezirkulationsgase dem Flammenkern zugesetzt werden kann.

Die für die Ofenhaltbarkeit wichtigen Fragen des Ofenzustellungsmaterials wurden eingehend besprochen. Durch Termin- und Arbeitsfolgepläne ließen sich die Umbauarbeiten so durchführen, daß sie den Rahmen einer Generalreparatur nicht überschritten.

Der Umbau erbrachte eine Steigerung der Ofenleistung von etwa 15 %. Damit wird die Grenze der Betriebskapazität erreicht. Produktionserhöhungen traten auch durch die Verbesserung der Ofenausnutzung um etwa 2 % ein. Durch Verkürzung der Zustellungsarbeiten und Erhöhung der Haltbarkeit trat eine Verringerung der Ofenrate ein. Die Verbesserung des Wärmeverbrauchs und der Wirtschaftlichkeit können noch nicht durch Zahlenangaben belegt werden.

Einführungsschwierigkeiten ergaben sich bei den Gaszugquerschnitten, der Wasserkühlung an der Gaszugmündung und den Luftschächten, sowie an den Forterventilen. Sie ließen sich weitgehend überwinden. Problematisch bleibt weiterhin die Gasdichtigkeit der Gaszuführungsorgane. Durch Einsatz eines Zündbrenners im Unterofen konnte die Explosionsicherheit beim Umstellen verbessert werden.

### Summary

The differences between mixed gas and oil fired open hearth furnaces have been discussed and it was noticed that the conditions for heat transfer are in favour of the oil firing. At NE it is presently — because of local reasons — not possible to change over to oil firing and therefore the efficiency of mixed gas firing was improved by addition of oxygen to the combustion air, installation of combustion air fans and ID waste gas fans. To achieve good lining life the silica lining had to be replaced by basic lining. At the reconstruction of the furnaces a change of the furnace profile to a modern one was made. The new furnace profile comes close to a box-shape which offers many advantages for relining and hot repairs. The portends have been changed to Maerz-design having no gas or air ducts side by side or above, avoiding the danger of wearing through of the partition walls. The angular oxygen nozzle was placed before the end of the air duct to avoid dilution of oxygen by circulating waste gases.

The refractory material which is an essential factor for the lining life of the furnace has been discussed thoroughly. By establishing logic diagrams for all activities and events it was possible to keep the reconstruction period in the same time range as a general repair.

After the reconstruction the output of the furnace could be increased by appr. 15 %. An increase of production was also achieved by a 2 % improved efficiency of the furnaces. By a reduction of the relining time and an increase of the lining life the furnace costs could be lowered. The improved heat economy has not yet been evaluated by figures.

Start up troubles gave the gas ducts, the water cooling of the gas ducts and air ducts mouths. The Forter-valves also caused some troubles but this problem could be solved. Permanent difficulties are caused by gas leakage of the gas ducts. By the installation of a gas-igniter-burner the danger of explosions in the super structure of the furnace could be minimized.

## Résumé

On a donné des explications pour les différences existant entre le chauffage au gaz mixte et au mazout des fours Martin et on a établi que les conditions de transmission de chaleur sont meilleures dans le cas du chauffage au mazout. Etant donné qu'à Neunkirchen le passage au chauffage au mazout n'est pas encore possible pour des raisons locales, l'utilisation de chaleur, au cours du chauffage au gaz mixte, est améliorée par la combustion supplémentaire d' $O_2$ , par l'installation de ventilateurs à air de combustion et au moyen de soufflantes pour la cheminée d'évacuation. Pour obtenir en même temps de bonnes durées de vie du four, le revêtement acide de la voûte doit être remplacé par un revêtement basique. Au cours de la reconstruction de la superstructure nécessaire à cet effet, on a pu également moderniser le profil du laboratoire. Le nouveau laboratoire se rapproche beaucoup du profil en coffre et présente des avantages aussi bien pour la pose du revêtement que pour les réparations à chaud. Les brûleurs ont été installés dans des têtes Maerz qui ne possèdent pas d'organes d'apport de gaz et d'air situés les uns auprès des autres ou les uns au-dessus des autres, de sorte que la percée par combustion des murs de séparation ne peut plus se produire. La lance à  $O_2$  d'angle a été placée devant les ouvertures de l'entrée d'air, afin que l' $O_2$  puisse être ajouté sans dilution par les gaz de recirculation, dans le noyau de la flamme.

Les problèmes de réfractaires essentiels pour la durée de vie du four ont été discutés en détail. Grâce à des planifications de délais et de travaux, la reconstruction a été réalisée dans un cadre qui n'a pas dépassé celui d'une réparation générale.

La reconstruction a entraîné une augmentation du rendement du four d'environ 15 %. On a ainsi atteint la limite de la capacité d'exploitation. Des augmentations de production d'environ 2 % ont également été réalisées par amélioration de l'usure du four. La diminution de la durée des travaux de revêtement et l'augmentation de la durée de vie du four ont entraîné un abaissement des frais d'entretien. L'amélioration de l'utilisation de chaleur et de la rentabilité ne peut pas être encore confirmée par des données numériques.

Des difficultés de mise en route ont été rencontrées dans les conduites de gaz, dans le système de refroidissement à l'eau à la sortie de la conduite de gaz et dans les montées d'air et dans les vannes Forster. Ces difficultés ont été pour la plupart surmontées. Ce qui reste encore problématique est l'étanchéité aux gaz des organes d'amenée de gaz. L'installation d'une veilleuse dans l'infrastructure permet d'assurer une meilleure sécurité contre l'explosion lors de l'inversion.

## Literaturverzeichnis

- Mund, A. u. H. W. Kreutzer, Leistungssteigerung des SM-Ofens durch verbesserte Schmelztechnik, Stahl und Eisen 1967, S. 74—88.
- Pachaly, E., H. W. Kreutzer u. G. Schnürch, Stahlerzeugungsverfahren im Umbruch, die Zukunft der Herdschmelzverfahren, I. Der flammenbeheizte Stahlschmelzofen, Eisenhüttentag 1968.
- Schmidt, W., Arbeitsgemeinschaft zur Erprobung des Breitflammpfens, „Technik und Forschung“ Nr. 167 (39), 1969, S. 703—704.
- Schicke, H., Die Bestimmung des feuerungstechn. Wirkungsgrades von SM-Öfen, Neue Hütte 1961, S. 712—716.
- Rummel, K., Vom Wesen der Flamme, Stahl u. Eisen 1941, S. 364—371.
- Kissel, R., L. Septier, G. Husson u. S. Terrat, Der Impuls der Flamme, Theorie und Anwendung beim SM-Ofen, Berg- u. Hüttenmännische Monatshefte 1963, S. 130—136.
- Kessels, K., Die Bewertung von Heizgasen, Umschaubericht Stahl u. Eisen 1949, S. 567—568.
- Mund, A., Phys. und mech. Betrachtungen über die Verbrennung im SM-Ofen, Umschauber. Stahl u. Eisen 1949, S. 706—711.
- Larsen, B. M. u. C. Siddal, Bewertung versch. Brennstoffe für den SM-Ofen, Umschauber. von U. Plöger, Stahl u. Eisen 1958, S. 1067—1071.
- Rose, G. E. u. E. M. Wasburn, Verwendung von Mischgas aus Hochofen- und Koksgas bei den SM-Öfen der Wisconsin-Stahlwerke, Stahl u. Eisen 1931, S. 70—71.
- Heiligenstaedt, W., Die Umwandlung des Mischgases im SM-Ofen, Stahl u. Eisen 1931, S. 1045—1056.
- Deilmann, W. u. E. Klimanek, Über das Einleiten von  $O_2$  in die Flamme von Mischgasöfen, Radex-Rundschau 1966, S. 269—279.
- Pottgiesser, H., SM-Ofengewölbe oder Hängedecke, Vortrag vor dem Unterausschuß SM-Betrieb, 28. 6. 1968 in Dillingen.
- Bartu, F., Die Leistungssteigerung von SM-Öfen unter besonderer Berücksichtigung der Bauart Maerz, Hutn. Listy 1965, S. 320—326.
- Schmidt, W., Die Brennerabmessungen von Maerz-Öfen, Stahl u. Eisen 1953, S. 1640—1644.
- Septier, L., S. Terrat, R. Kissel u. J. 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 Metallurgie, Febr. 1959, S. 179—202.
- Chedaille, J., Etude expérimentale de l'Influence sur le Transfert de Chaleur, de l'Injection d'Oxygène pur sous une Flamme industrielle d'Huile, Journée d'Etudes sur les Flammes, Paris Nov. 1965.
- Czeke, A., Wirtschaftl. Ausnutzung von SM-Ofenwänden vom Standpunkt der Wandverluste und der Haltbarkeit, Neue Hütte 1961, S. 718—722.
- Longin, H., Über die Qualität der Laschen von Hängesteinen, Radex-Rundschau 1961, S. 561—565.
- Halm, L., Les produits réfractaires en Siderurgie aux Etats Unis IRSID Juin 1963, S. A 1—A 29.
- Trömel, G., J. Willems, W. Ullrich u. W. Rudak, Einfluß der Betriebsweise beim bas. SM-Verfahren auf die metallurgischen Vorgänge, Stahl u. Eisen 1963, S. 1226—34.

DK 669.162.267.6 : 661.842.621 : 661.54

## Die Entschwefelung von Roheisen durch Einblasen von Calciumcarbid und Kalkstickstoff mit Zusätzen

Von W. Maschlanka\*), Kehl am Rhein, H. Knahl und A. Freibmuth, Trostberg

*(Entschwefelung von Roheisen; Entwicklung von Entschwefelungsgemischen auf Basis Calciumcarbid, Kalkstickstoff und gasabspaltenden Zusätzen; Bedeutung der Einblastechnik für die Wirksamkeit des Verfahrens; Lanzenausführung; Verhalten der Entschwefelungsmittel; Temperaturverlust; Verhalten und Handhabung der Entschwefelungsschlacke; Wirksamkeit der untersuchten Entschwefelungsmittel; Wirtschaftlichkeit und Flexibilität des Verfahrens.)*

*(Desulphurization of pig iron; development of desulphurization-mixtures based on calcium-carbide, calciumcyanamide and mixtures of these media with gas-evolving additives; influence of the fluidisation-system for the effectiveness of the process; design of lances; behaviour of the desulphurization agents; loss of temperature; behaviour and handling of the desulphurization slag; effectiveness of the desulphurization agents investigated; economy and adaptability of the process.)*

*(Désulfuration de la fonte; développement de mélanges désulfurants à base de carbure de calcium; de cyanamide calcique et d'additions de dissociation de gaz; importance du mode d'insufflation pour l'efficacité de procédé; tracé des lances; comportement des agents de désulfuration; abaissement de température; comportement et manipulation des laitiers de désulfuration; efficacité des agents de désulfuration examinés; rentabilité et souplesse du procédé.)*

### 1. Einleitung

Die Forderung nach besseren technologischen Eigenschaften nahezu aller Stahlqualitäten und nach höherer Wirtschaftlichkeit der Stahlerzeugungsverfahren setzt möglichst tiefe Schwefelgehalte im Roheisen voraus. Bei den Sauerstoffaufblasverfahren, die ständig an Bedeutung gewinnen, ist eine Entschwefelung nur in begrenztem Umfang möglich, so daß die Schwefelkonzentration des einzusetzenden Roheisens den Schwefelgehalt des Stahles wesentlich beeinflusst.

Die Tendenz zum Bau großer Hochofen und die Steigerung der Leistung in den bestehenden Anlagen verlangen einen Hochofenprozeß mit möglichst geringen Schlackenmengen und niedrigen Schlackenbasizitäten. Dadurch steigen die Schwefelgehalte im Roheisen an.

Die Nachentschwefelung des Roheisens gewinnt daher immer mehr an Bedeutung. Weite Verbreitung hat die Entschwefelung des Roheisens mit Soda gefunden. Sie weist jedoch einige grundsätzliche Nachteile auf:

- a) die Treffsicherheit ist nicht groß; tiefe Schwefelendgehalte (unter 0,020 %) sind nur mit hohem Aufwand zu erreichen,
- b) die Wirkung wird von der Roheisenzusammensetzung beeinflusst,
- c) der Verschleiß der feuerfesten Zustellung ist hoch,
- d) die alkalische Rauchentwicklung ist gesundheitsschädlich und bei der Lagerung der sulfidischen Schlacke treten Probleme auf.

Aus diesen Gründen war man bemüht, verbesserte bzw. neue Verfahren zu entwickeln. Diese Arbeiten

strebten in erster Linie eine höhere Ausnutzung der festen Entschwefelungsmittel an. Von den neuen Entwicklungen haben sich nur das Tauchlanzen-, das Schüttel- und Wirbelpfannenverfahren stärker durchsetzen können (1) bis (4).

Als Entschwefelungsmittel fanden beim Tauchlanzenverfahren bisher Feinkalk und Gemische aus Feinkalk und Soda Verwendung; bei der Schüttelpfanne wurden hauptsächlich Kalk und gekörntes Calciumcarbid eingesetzt. Das Umrührverfahren — Hohlkörper-Quirl und Vollkörper-Quirl — erreicht eine gute Ausnutzung des Entschwefelungsmittels, die jener der Schüttelpfanne gleichzusetzen ist (5), (6), und hat deshalb ebenfalls Eingang in die Gießerei- und Stahlindustrie gefunden. Dabei hat sich das gekörnte Calciumcarbid (0,3 — 0,7 mm) als Entschwefelungsmittel sehr gut bewährt.

Die Entschwefelung von Roheisen durch Einblasen von Calciumcarbid ( $\text{CaC}_2$ ) und Kalkstickstoff ( $\text{CaCN}_2$ ) wurde schon mehrmals untersucht (7), (8). Die ausführlichste Untersuchung führten J. N. Hornak und E. J. Whittenberger (7) durch. Die Ergebnisse waren bemerkenswert; allerdings wurden bei diesen Arbeiten die Faktoren Kornfraktion und Förderluftmenge nicht genügend beachtet. Die relativ hohe Förderluftmenge von 30 bis 45 l/kg  $\text{CaC}_2$  weist darauf hin, daß bei einer günstigeren Abstimmung dieses Verhältnisses der Wirkungsgrad von  $\text{CaC}_2$  noch gesteigert werden kann.

Das Tauchlanzenverfahren bietet gegenüber der Schüttelpfanne den Vorteil größerer Flexibilität. Die Entschwefelung kann in den Transportpfannen vorgenommen werden, wobei der gesamte Zeitaufwand und der Temperaturverlust geringer sind als bei Verfahren, die eine Umfüllung aus der Transportpfanne in das Behandlungsgefäß erfordern. Das Tauchlanzenverfahren wurde bereits in die Praxis eingeführt. H. Pohl und W. Maschlanka (9) beschreiben eine Betriebsanlage, die Roheisen vorwiegend mit

\*) Herr Dr. Maschlanka war während der Durchführung dieser Versuche Betriebsleiter im Hochofenwerk Bochum der Fried. Krupp-Hüttenwerke AG.

Kalk entschwefelt. Es wurden größere Versuchsserien mit Gemischen aus Kalk und Soda durchgeführt, jedoch wird Soda wegen der erwähnten Nachteile nicht mehr zugesetzt. Obwohl der mehrjährige Betrieb bewiesen hat, daß mit Feinkalk im Tauchlanzenverfahren große Mengen an Roheisen entschwefelt werden können, befriedigte der Einsatz von CaO nicht ganz. Die Staub- und Flammenentwicklung konnte durch eine Entstaubungsanlage beherrscht werden. Der Einsatz von Kalk ergab sehr große Schlackemengen; durchschnittlich mußten 2,3 % Entschwefelungsmittel eingeblasen werden, die nach der Behandlung entweder aus der Pflanze oder dem Mischer zu entfernen waren. Zusätzlich wird die Gesamtbilanz durch den Roheisenverlust, der mit der großen Schlackenmenge verknüpft ist, beeinträchtigt.

Aus diesen Gründen wurde ein Untersuchungsprogramm aufgestellt, das zu einem wirksameren Entschwefelungsmittel für das Einblasverfahren führen sollte.

## 2. Versuchsdurchführung

Die Einblasversuche wurden an der Betriebsanlage, deren Einzelheiten H. P o h l und W. M a s c h l a n k a beschrieben haben (9), durchgeführt. Die vollpneumatische Anlage zeichnet sich durch einen sehr geringen spezifischen Fördergasbedarf aus, er liegt zwischen 5 und 8 l Luft/kg Fördergut. Da bei den zu untersuchenden Entschwefelungsmitteln mit einem geringeren Verbrauch als bei Feinkalk zu rechnen war, mußten einige Änderungen an der Anlage vorgenommen werden. Die Fördermenge wurde von 100 kg/min auf 20 – 40 kg/min gedrosselt.

### 2.1. Änderungen an der Anlage

Eine Anzahl von Versuchen zeigte, daß die Betriebsanlage nicht mit hinreichender Gleichmäßigkeit fördert. Deshalb wurde eine Versuchsanlage (10) aufgestellt und an das vorhandene Einblssystem ange-

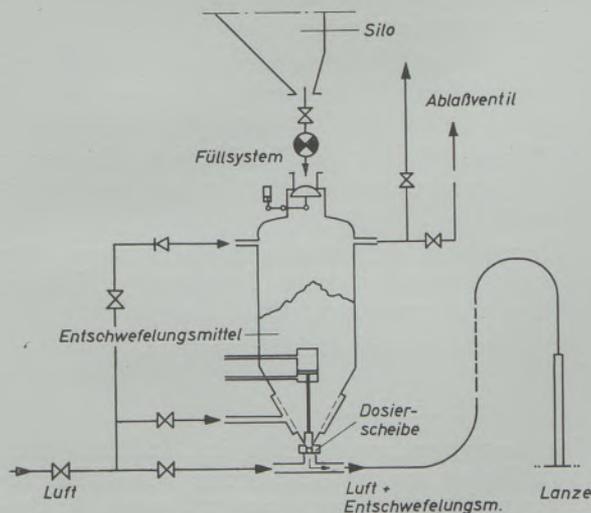


Abb. 1

Prinzip der Versuchs-Förderanlage

geschlossen. Bei dieser Anlage konnte der Förderdruck auf etwa 4 atü gesteigert werden.

Dadurch verringerten sich die Druckschwankungen merklich, die sich bei kleineren Fördermengen schneller bemerkbar machen als bei großen. Außerdem wurde das Zulaufen der Lanzenöffnungen infolge dieser Druckschwankungen im Fördergasstrom wirksam unterbunden. Die vorhandene Naßentstaubung wurde abgeschaltet, da verhindert werden sollte, daß Carbidaustaub mit Wasser in Berührung kommt (Abb. 1).

### 2.2. Abänderung der Lanze

Die Einblaslanze mußte an die zu untersuchenden Entschwefelungsmittel angepaßt werden. Die vier Öffnungen der Kalkblaslanze waren zu groß. Die Berechnungen und Versuche haben ergeben, daß bei gekörntem Carbid mit vier Austrittsöffnungen von 12 mm  $\phi$  betriebssicher und wirksam eingeblasen werden kann. Bei technischem Kalkstickstoff und beim Gemisch aus technischem Kalkstickstoff und 30 % Zusatz genügten zwei Öffnungen mit 12 mm  $\phi$ . Bei Feincarbid mit 10 bis 15 % Zusatz wurden Lanzen mit 3 x 12 mm  $\phi$  Öffnungen verwendet (Diese Angaben beziehen sich auf einen Förderdruck von 3,5 bis 4 atü).

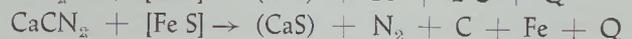
Die feuerfeste Ummantelung der Lanzen bestand aus einer handelsüblichen Stampfmasse. Bei den Versuchen konnten in der Regel fünf Behandlungen mit einer Lanze durchgeführt werden.

### 2.3. Entschwefelungsmittel

Als Entschwefelungsmittel für das Tauchlanzenverfahren kommen bevorzugt Kalk, Calciumcarbid und Kalkstickstoff infrage. Da eine Feststoffreaktion von der verfügbaren Oberfläche des Mittels abhängt, wurde besonderer Wert auf die Körnung gelegt.

Die Körnung des Carbids ( $\text{CaC}_2$ ) bzw. Kalkstickstoffs ( $\text{CaCN}_2$ ) liegt im Bereich  $< 63 \mu$ . Der Zusatz ist ein chemisch ausgefälltes Produkt, in dem die hohen Anteile an Calciumcarbonat und Kohlenstoff so abgestimmt sind, daß im Bad Kohlenmonoxid entwickelt wird. Die Bildung dieses Gases intensiviert die Durchmischung wegen der erhöhten Badbewegung und sichert die reduzierende Atmosphäre.

Die Entschwefelungsreaktionen laufen ab gemäß den Beziehungen:

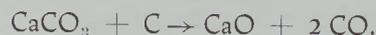


+ Q bedeutet exotherme Reaktion

[ ] = gelöst in Eisen

( ) = in Schlacke

Daneben bewirkt bei den Gemischen der Zusatz den Ablauf der Reaktion



die die reduzierende Atmosphäre sichert und weiters die zur Baddurchmischung notwendige Förderluftmenge vermindert.

Tabelle 1

Anzahl der untersuchten Schmelzen, geordnet nach Anfangsschwefelgehalt

Bereiche des Ausgangs-S-Gehaltes	Summe	Carbid 0,3 — 0,7 mm	Gemisch I	Gemisch II	Gemisch III	Kalkstickstoff
0,020 — 0,030 % S	47	27	8	6	2	4
0,031 — 0,050 % S	112	39	29	16	18	10
0,051 — 0,065 % S	26	7	6	7	5	1
0,066 — 0,080 % S	8	5	0	3	0	0
über 0,080 % S	11	4	1	4	2	0
	204	82	44	36	27	15

Gemisch I:  $\text{CaC}_2$  + ZusatzGemisch II:  $\text{CaC}_2$  +  $\text{CaCN}_2$ Gemisch III:  $\text{CaCN}_2$  + Zusatz

#### 2.4. Roheisen

Die Entschwefelungsversuche wurden bei Stahlroheisen durchgeführt. Die Analysen schwankten in den folgenden Bereichen:

C	4,0 — 4,3 %
Si	0,6 — 1,0 %
Mn	0,8 — 2,0 %
P	0,08 — 0,12 %

Die Behandlung erfolgte in offenen Transportpfannen, die durchschnittlich 40 t Roheisen enthielten. Die Pfannen für die Versuche wurden dem Abstich willkürlich entnommen. Bedingt durch den relativ lang dauernden Umlauf hatten die Pfannen vor dem Füllen unterschiedliche Temperaturen.

#### 2.5. Handhabung der Entschwefelungsmittel

Bei der Handhabung der Entschwefelungsmittel nimmt das Calciumcarbid eine Sonderstellung ein, da bei Feuchtigkeitseinfluß Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) gebildet wird. Es sind daher besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich, um die Acetylenentwicklung zu verhindern. Die Versuche sollten mit normaler Preßluft durchgeführt werden. Trotz der adiabatischen Veränderung der Preßluft — bei der Feuchtigkeit abgeschieden wird — muß mit einer gewissen Restfeuchtigkeit gerechnet werden. Außerdem enthält die Preßluft Nebel, der vom vorhandenen Wasserabscheider nicht abgetrennt werden kann. Deshalb wurde ein Silika-Gel-Trockner zwischen Wasserabscheider und Förderanlage eingebaut, um sicherzustellen, daß die  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Konzentration nicht über die Gefahrgrenze von 2,5 Vol.-% ansteigt. Als Sicherheitsgrenze wurden 1,5 Vol.-%  $\text{C}_2\text{H}_2$  angenommen (16). In der Preßluft sind 20 % relative Feuchtigkeit bei 15 °C anzunehmen, das sind 3 g Wasser je  $\text{Nm}^3$  Luft (13). Bereits dieser Wert ergibt rechnerisch  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Konzentrationen, die — bei den gegebenen Betriebsbedingungen — unterhalb der Gefahrgrenze liegen.

Bei 1 g  $\text{H}_2\text{O}$  in 1  $\text{Nm}^3$  bilden sich theoretisch 0,062 Vol.-%  $\text{C}_2\text{H}_2$ , d. h. bis zur Sicherheitsgrenze von 1,5 Vol.-% besteht ein Sicherheitsfaktor von 25, dessen Wert bei Trocknung auf 0,5 g  $\text{H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$  Luft verdoppelt wird.

Die Wasser- und Acetylenkonzentration wurde immer wieder stichprobenweise mit geeichten Prüfröhrchen überwacht. In keinem Fall wurden mehr als 0,3 Vol.-%  $\text{C}_2\text{H}_2$  festgestellt, d. h. bis zur Sicherheitsgrenze von 1,5 Vol.-% bestand stets eine fünffache Sicherheit. Die technisch verfügbaren Lufttrockner entfeuchten die Luft auf 0,15 g/ $\text{Nm}^3$ ; die Regenerierung bzw. Umschaltung erfolgt selbsttätig.

### 3. Versuchsplanung

Die Zielsetzung bei den Versuchen lautete:

- Ermittlung des Aufwandes an Entschwefelungsmittel je Einheit des zu entfernenden Schwefels (kg/0,01 % S. t RE) in Abhängigkeit vom Ausgangsschwefelgehalt.
- Erreichbarer Entschwefelungsgrad bei unterschiedlichen Entschwefelungsmittelmengen in Abhängigkeit vom Ausgangsschwefelgehalt.
- Wirtschaftlichkeit des Tauchlansenverfahrens in Abhängigkeit von der Art des Entschwefelungsmittels.
- Ermittlung der optimalen Bedingungen, wie Lanzendimensionierung, Durchsatz je Zeiteinheit, Fördergasdruck, Handhabung.
- Temperatur- und Roheisenverluste.

#### 3.1. Probenahme

Die Ausgangsschwefelgehalte des Roheisens wurden an Proben aus der Abstichrinne beim Füllen der Pfannen und aus der Pfanne unmittelbar vor der Entschwefelung entnommen. Die Rinneneisenproben dienten nur zur Orientierung, ob eine Entschwefelung notwendig ist. In die Auswertungen wurden nur

die Pfannenproben einbezogen. Die Probenahme erfolgte mit einer Tauchkokille, die mit einem Holzdeckel verschlossen war. Nach der Entschwefelung wurden Proben sowohl unmittelbar an der Anlage als auch im Stahlwerk beim Umfüllen in den Mischer genommen. Die Stahlwerksproben hatten in der Regel um 0,003 bis 0,004 % niedrigere S-Gehalte als die unmittelbar im Anschluß an die Entschwefelung entnommenen Proben. Aus den zahlreichen Vergleichsuntersuchungen muß geschlossen werden, daß beim Transport noch eine weitere Abscheidung der sulfidhaltigen Reaktionsschlacken erfolgt. Die Auswertungen enthalten im allgemeinen die im Stahlwerk entnommenen Proben.

Bei einigen Schmelzen wurde unmittelbar nach dem Einblasen Schlacke entnommen und der Eisenanteil bestimmt.

### 3.2. Verhalten der Stoffe beim Einblasen

Die nachstehend geschilderten Eigenschaften beziehen sich auf offene Transportpfannen, die Verhältnisse bei Torpedopfannen dürften günstiger sein. Eine gute Entschwefelungswirkung beim Einblasen hängt u. a. maßgeblich von der Gleichmäßigkeit der Förderung des Entschwefelungsmittels ab. Eine gleichmäßige Zufuhr des Entschwefelungsmittels vermeidet auch Druckschwankungen im Leitungssystem, die ein Zulegen der Lanzenöffnungen zur Folge haben können. Bei den Entschwefelungsstoffen mit gasabspaltenden Zusätzen ist eine gleichmäßigere Zufuhr besonders wichtig. Bei stoßweiser Förderung kommt es zur Abspaltung großer Gasanteile, die eine starke Badbewegung auslösen können. Calciumcarbid mit der Körnung 0,3 bis 0,7 mm neigt bei dem Förderungssystem mit Sinterplatte zum stoßweisen Durchfluß, der durch höhere Drücke im Fördergefäß (z. B. 6 atü) eingeschränkt werden kann. Bei dieser Fraktion sind die Staubentwicklung und die Badbewegung während des Einblasens sehr gering.

Feincarbid mit einer Körnung unter  $63 \mu$  ist sowohl mit als auch ohne Zusatz gut zu fördern, es staut an Widerständen im Leitungssystem nicht auf; die Staubentwicklung ist gering, die Badbewegung ist bei un-

gleichmäßiger Förderung groß; auch hier ist ein relativ hoher Förderdruck bei kleinen Austrittsquerschnitten günstig.

Technischer Kalkstickstoff neigt am stärksten zum Stau und in der Folge zum Verstopfen der Leitungen. Kalkstickstoff erfordert eine sehr gute Fluidisierung, d. h. ein relativ hohes Verhältnis von Fördergas je kg Fördergut. Die Staubentwicklung ist verhältnismäßig groß und man benötigt daher einen Deckel auf der Behandlungspfanne. Das Gemisch III, technischer Kalkstickstoff mit 30 % Zusatz ist besser fließfähig als reiner Kalkstickstoff. Es bewirkt eine geringere Staubentwicklung, jedoch eine sehr starke Badbewegung, die weitgehend geschlossene Reaktionsräume bei der Anwendung voraussetzt. Das Verhalten der Stoffe beim Einblasen ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Bei allen Versuchen wurde eine Einblasdauer von 5 bis 7 min angestrebt. Diese Zeitspanne entsprach dem Blasvorgang mit Feinkalk an der gleichen Anlage. Ein möglichst geschlossenes Behandlungsgefäß (Torpedo- oder offene Pfanne mit Deckel) ist empfehlenswert.

### 3.3. Temperaturverlust

Bei einer größeren Anzahl von Versuchen wurde der Temperaturverlust durch Messen unmittelbar vor und nach der Behandlung mit Tauchthermoelementen bestimmt. Die Temperatur des Roheisens vor dem Einblasen lag im Bereich von 1260 bis 1360 °C, je nach Füllung der Pfanne und vorhergehender Pfannentemperatur. Im Durchschnitt betrug der Temperaturverlust (bei allen untersuchten Entschwefelungsmitteln) 20 °C.

### 3.4. Entschwefelungsschlacke und Roheisenverluste

Bei der Entschwefelung des Roheisens bildet sich aus der schon vorhandenen Pfannenschlacke und aus den Reaktionsprodukten des Entschwefelungsmittels eine basische Schlacke, die bei den Roheisentemperaturen zum größten Teil fest ist. Bei der Betrachtung des gesamten Entschwefelungsprozesses ist diese auf der Pfanne verbleibende Schlacke außerordentlich wichtig. Durch die Turbulenz beim Einblasvorgang

Tabelle 2

Das Verhalten der Entschwefelungsmittel beim Einblasen in offene Pfanne, Tauchtiefe 60 — 110 cm

Nr.	Stoff	Gleichmäßigkeit bei der Förderung	Badbewegung	Staubentwicklung
1a	feines techn. Carbid	gut	gering	gering
1b	Carbid 0,3 — 0,7	mäßig	sehr gering	sehr gering
2	Kalkstickstoff	gut	mittel	mittel — stark
3	Gemisch I	sehr gut	mittel	gering
4	Gemisch II	gut	gering	gering
5	Gemisch III	sehr gut	mittel bis stark	mittel

gelangen bis zu 50 % Fe in Form von Granalien in die Schlacke; es ist daher wesentlich, daß die Schlackenmenge möglichst niedrig gehalten wird. Die hier untersuchten Entschwefelungsmittel bedingen durch die relativ niedrigen spezifischen Verbrauchszahlen eine geringe Schlackenmenge. Es kommt noch hinzu, daß bei einem Teil der eingesetzten Stoffe erhebliche Mengen an Gas abgespalten werden, wodurch eine weitere Senkung der Schlackenmenge erfolgt. Bei dem Gemisch III beträgt z. B. die Verminderung der Schlackenmenge durch Gasabspaltung über 30 %, so daß hier trotz etwas höherem spezifischen Verbrauchs eine geringere Schlackenmenge und damit auch ein geringerer Roheisenverlust entsteht. Die eingeblasene Menge an Entschwefelungsgemisch bewegte sich bei den Versuchen zwischen 3 und 8 kg/t RE. Durch die Gasabspaltung ist die entstehende Schlackenmenge mit Sicherheit niedriger. Da im Durchschnitt etwa 45 % Fe in der Schlacke enthalten ist, muß man daher mit Roheisenverlusten von etwa 1 bis 4 kg/t RE rechnen.

Die entstehende Schlacke war in allen Fällen locker und krümelig und ließ sich gut von der Pfanne entfernen. Eine Ansatzbildung an den Pfannen war nicht festzustellen.

Die Überprüfung des Auslageverhalten der Entschwefelungsschlacke — in Anlehnung an das VDEh-Prüfblatt zur Untersuchung des Auslageverhalten von Schlacken — ergab, daß der Gesamtschwefelgehalt im Auszug mit dem der normalen Hochofenschlacke vergleichbar ist. Er lag bei den untersuchten Proben bei max. 2,75 g/kg. Der pH-Wert des Auszuges liegt mit durchschnittlich 12,6 etwas höher als bei der Hochofenschlacke.

#### 4. Ergebnisse mit den einzelnen Entschwefelungsmitteln

##### 4.1. Entschwefelung mit Calciumcarbid 0,3 bis 0,7 mm

Bei den Einblasversuchen wurde vom gekörnten Carbid mit der Körnung 0,3 bis 0,7 mm ausgegangen, da in der Literatur Entschwefelungsergebnisse beim Einsatz dieser Körnung bekannt geworden sind, nach denen es sich beim Einsatz in der Schüttelpfanne und bei den Rührerverfahren sehr gut bewährt hat (17). Außerdem besitzt dieses Carbid einen hohen  $\text{CaC}_2$ -Gehalt von 77 bis 80 %.

In Abb. 2a sind die Entschwefelungsgrade in Abhängigkeit vom Ausgangsschwefelgehalt  $S_A$  dargestellt. Die Ergebnisse sind in drei Gruppen zusammengefaßt und gelten für folgende Mengenbereiche:

2,5 bis 4 kg/t      4 bis 6 kg/t      6 bis 8 kg/t

Abb 2b zeigt — über  $S_A$  als Abszisse im gleichen Maßstab wie Abb. 2a — den Aufwand in kg für 0,01 % S, bezogen auf eine Tonne Roheisen. In dieser Darstellung erhält man eine direkte Aussage über die Wirksamkeit einer Behandlung, die mit den anderen Entschwefelungsmitteln Vergleiche zuläßt.

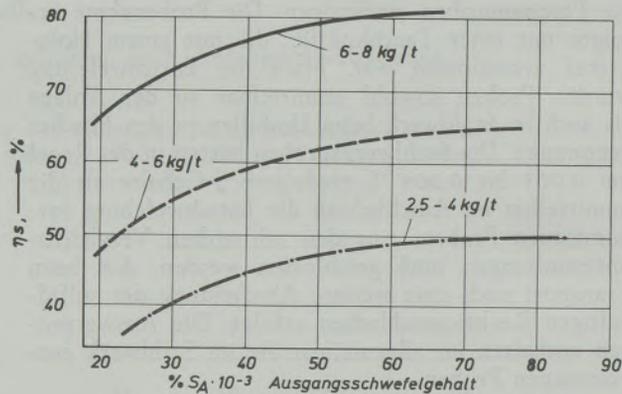


Abb. 2a

Abhängigkeit des Entschwefelungsgrades vom Anfangsschwefelgehalt und von der eingeblasenen Carbidmenge (0,3 bis 0,7 mm  $\phi$ )

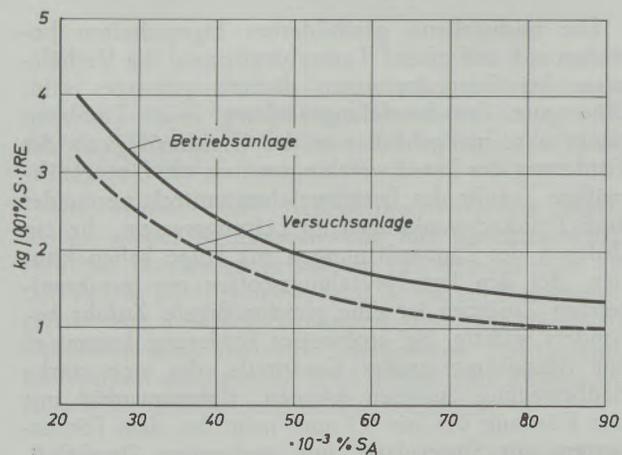


Abb. 2b

Aufwand an Carbid (0,3 bis 0,7 mm  $\phi$ ) je 0,01 % S · t RE, in Abhängigkeit vom Anfangsschwefelgehalt

Erwartungsgemäß kann durch größere Carbidmengen der Entschwefelungsgrad verbessert werden. Mit 4 bis 6 kg  $\text{CaC}_2$ /t RE kann im Bereich von  $S_A = 0,040$  bis  $0,050$  % eine Entschwefelung um 50 bis 60 % erreicht werden. Der spezifische Verbrauch steigt mit abnehmendem Anfangsschwefelgehalt an.

In Abb. 2b ist eine zweite spezifische Verbrauchskurve eingezeichnet. Diese Kurve gibt die Ergebnisse wieder, die mit der Versuchseinblasanlage (System IRSID) erreicht wurden. Die Ergebnisse mit der Betriebsanlage waren häufig uneinheitlich. Sie förderte die Stoffe nicht hinreichend gleichmäßig. Außerdem war der Förderdruck offensichtlich zu gering, da die Lanzenöffnungen häufig zuliefen. Die Versuchsanlage förderte mit höherem Druck; dadurch konnten die Lanzenöffnungen verkleinert und ein Blasstrahl mit höherer Austrittsgeschwindigkeit erzeugt werden. Die Ergebnisse von 13 Versuchen mit gekörntem Carbid zeigten, daß durch die Verbesserung der Förderbedingungen der spezifische Verbrauch gesenkt werden kann.

#### 4.2. Entschwefelung mit Carbid + Kalkstickstoff

Die zur Entschwefelung benötigten Mengen an gekörntem Carbid zeigten, daß grundsätzliche Verbesserungen notwendig sind, um zu vertretbaren Gesamtschwefelungskosten zu kommen. Ein Weg war eine Änderung des Förderprinzips, die beim gekörnten Carbid 0,3 bis 0,7 mm bereits eine beträchtliche Verbesserung des spezifischen Verbrauchs ergab. Parallel zu diesen Überlegungen konnte der Eindruck gewonnen werden, daß eine weitere Verbesserung durch ein Entschwefelungsmittel mit sehr feinem Korn erzielt werden kann. Aufgrund dieser Überlegungen wurden die Versuche mit einem feingemahlten Gemisch aus 80 % technischem Calciumcarbid und 20 % technischem Kalkstickstoff aufgenommen. Da die Wirkung einer Entschwefelung mit festen Stoffen vom Ausmaß der Durchmischung mit dem Bad abhängt, wurde von der Abspaltung des Stickstoffs eine Intensivierung der Reaktion erwartet.

In Abb. 3a sind die Entschwefelungsgrade in Abhängigkeit vom Ausgangsschwefelgehalt dargestellt.

Die Ergebnisse sind in zwei Mengengebiete eingeteilt:

- 2,5 bis 3,5 kg/t Re und
- 3,6 bis 5,0 kg/t RE.

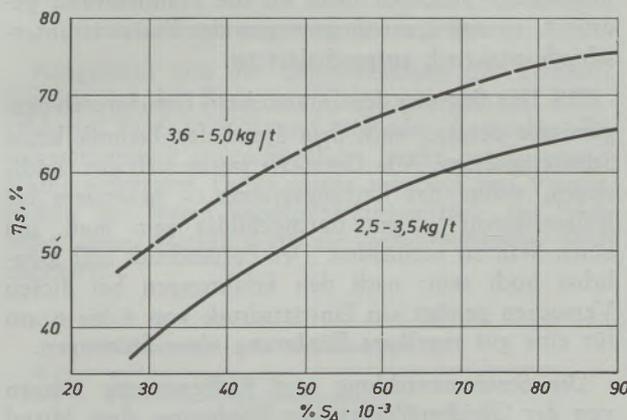


Abb. 3a

Abhängigkeit des Entschwefelungsgrades vom Anfangsschwefelgehalt und der eingeblasenen Menge, Carbid + Kalkstickstoff

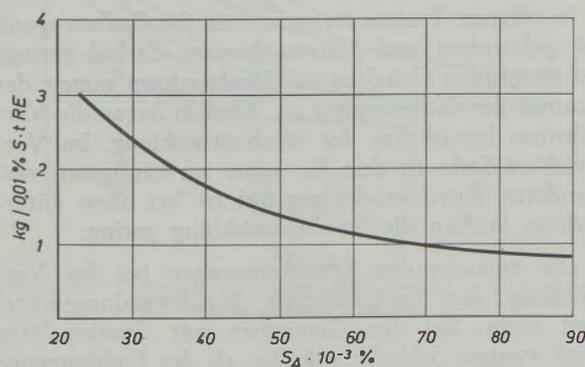


Abb. 3b

Spezifischer Verbrauch an Entschwefelungsmittel, Carbid + Kalkstickstoff je 0,01 % S · t RE

In Abb. 3b ist der spezifische Verbrauch je 0,01 % S · t RE für das Gemisch Carbid + Kalkstickstoff über den Anfangsschwefelgehalt als Abszisse dargestellt. Bei höheren Anfangsschwefelgehalten nimmt der spezifische Verbrauch ab.

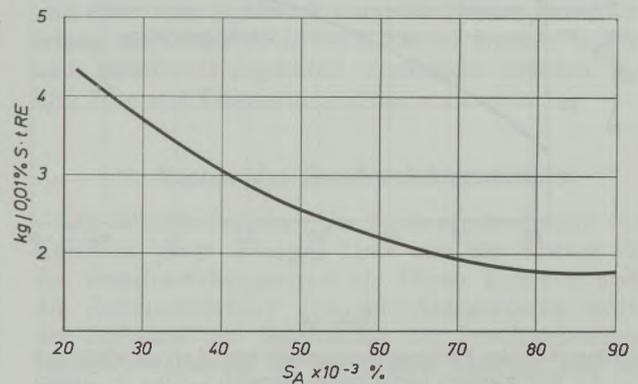


Abb. 4

Spezifischer Verbrauch an Entschwefelungsmittel je 0,1 % S · t RE, Gemisch Kalkstickstoff + 30 % Zusatz

#### 4.3. Entschwefelung mit Kalkstickstoff und 30 % Zusatz (Gemisch III)

Aus mehreren Hinweisen in der Literatur (7), (14), (15) ist bekannt, daß Kalkstickstoff zur Entschwefelung von Roheisen verwendet werden kann. Ausgedehnte Versuche mit einem Gemisch aus Kalkstickstoff mit 30 % Zusatz erwiesen sich als spezifisch wirksamer als die Verwendung von technischem Kalkstickstoff (12).

Bei diesen Versuchsserien wurde der technische Kalkstickstoff mit der Betriebsanlage und das Gemisch mit der Versuchsanlage eingeblasen.

Es liegen zu wenige Versuchsergebnisse vor, um ein Schaubild über den Zusammenhang zwischen Ausgangsschwefelgehalt, Einblasmenge und Entschwefelungsgrad durch Zusammenfassung in Gruppen zu erhalten. Mit 5 bis 6 kg/t RE kann beim Gemisch III eine Entschwefelung von 45 bis 55 % erreicht werden. Durch größere Einblasmengen lassen sich höhere Entschwefelungsgrade einstellen. In Abb. 4 ist der spezifische Bedarf an Entschwefelungsmittel je 0,01 % S · t RE für das Gemisch III dargestellt. Die Werte der einzelnen Versuche ordnen sich in einem Streuband gut ein; beide Stoffe lassen sich durch Kurven charakterisieren.

Die Versuchsergebnisse beim Einblasen von technischem Kalkstickstoff sind etwas schlechter als jene mit dem Gemisch. Da jedoch eine andere Einblasanlage verwendet wurde, können die Ergebnisse nur mit Einschränkung verglichen werden.

#### 4.4. Entschwefelung mit Feincarbid

Die Versuche mit den feingemahlten Gemischen brachten eine wirksame Verminderung des spezifischen Verbrauchs. Im Anschluß an die Entschwefelung mit gekörntem Carbid wurde Feincarbid mit und ohne Zusatz untersucht. Die Ausnutzung des

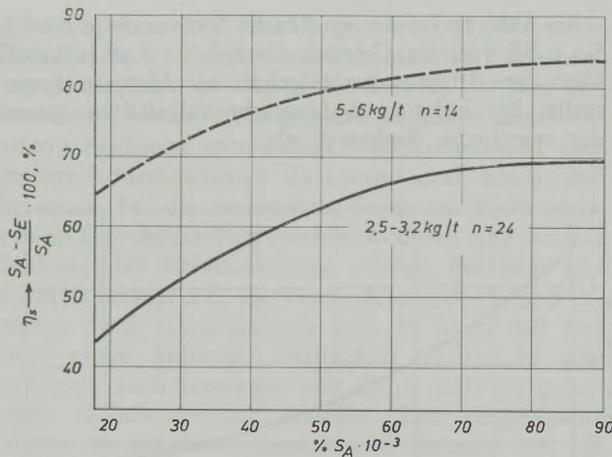


Abb. 5a

Abhängigkeit des Entschwefelungsgrades vom Anfangsgehalt und von der eingeblasenen Carbidmenge (Gemisch I,  $\text{CaC}_2$  + Zusatz)

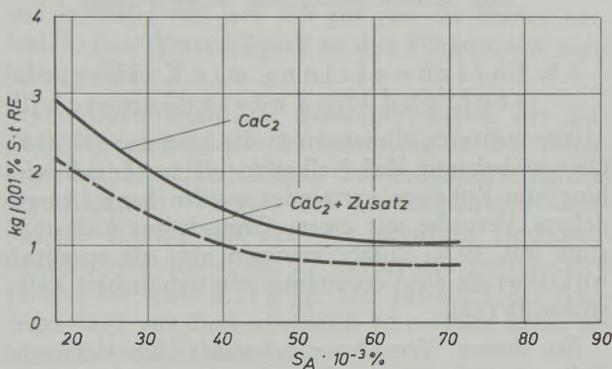


Abb. 5b

Spezifischer Verbrauch an Entschwefelungsmittel je 0,01 % S · t RE, in Abhängigkeit vom Anfangs-S-Gehalt (Gemisch I,  $\text{CaC}_2$ )

Feincarbids sollte durch den Zusatz des Gasabspalter erhöht werden. Der Zusatz wurde zunächst auf 10 bis 15 % beschränkt. In einer weiteren Versuchsserie wurde ein Gemisch aus Feincarbid mit 3 bis 5 % Zusatz erprobt.

In Abb. 5a sind die Entschwefelungsgrade für das Feincarbid mit Zusatz in Abhängigkeit vom Ausgangsschwefelgehalt dargestellt. Die Ergebnisse sind in zwei Gruppen aufgeteilt:

- 2,5 bis 3,2 kg Carbid-Gemisch/t RE
- 5,0 bis 6,0 kg Carbid-Gemisch/t RE

In Abb. 5b — mit der gleichen Abszisse wie Abbildung 5a — ist der spezifische Verbrauch an Entschwefelungsmittel in kg je 0,01 % S · t RE dargestellt. In dieser Darstellung ist eine Trennung nach dem Anteil an Zusatz getroffen worden. Beim Gemisch I mit 10 bis 15 % Zusatz ist der spezifische Verbrauch etwas geringer als beim Feincarbid.

## 5. Erörterung der Versuchsergebnisse

Die Wirksamkeit eines Entschwefelungsmittels kann durch Angaben über den spezifischen Verbrauch zur Einstellung eines bestimmten Endschwefelgehaltes und die Treffsicherheit des Verfahrens gekennzeichnet werden. Hinzu kommt noch die Anpassung des Verfahrens an den vorhandenen Produktionsablauf. Eine wichtige Rolle bei der Beurteilung eines Verfahrens können noch die Begleiterscheinungen, wie Roheisenverluste, Staubeentwicklung und Schlackenlagerung, spielen. Das Einblasverfahren zur Entschwefelung von Roheisen kann bei den offenen Pfannen und Torpedopfannen unmittelbar angewendet werden. Umfüllen oder Abschlacken vor der Behandlung ist nicht notwendig. Das Entschwefelungsmittel kommt direkt mit dem Roheisen in Berührung, eine Verdünnung des Mittels oder Abschwächung der entschwefelnden Wirkung tritt nicht ein. Ein Verschleiß der feuerfesten Zustellung der Behandlungspfannen ist praktisch ausgeschlossen, da das nicht verbrauchte Entschwefelungsmittel sich mit der Schlacke umsetzt; d. h. die Basizität des Mittels wird abgebaut. Zum Unterschied von anderen Behandlungsverfahren wird das Entschwefelungsmittel praktisch nicht an die Pfannenwand gedrückt, so daß Korrosion wegen der Basizitätsunterschiede praktisch ausgeschaltet ist.

Die Handhabung der untersuchten Entschwefelungsgemische bereitet nach dem Stand der Technik keine Schwierigkeiten. Alle Gemische lassen sich gut fluidisieren, wobei das Leitungssystem — besonders bei Kalkstickstoff — gut durchgebildet sein muß, um einen Stau zu vermeiden. Der Förderdruck soll möglichst hoch sein; nach den Erfahrungen bei diesen Versuchen genügt ein Eintrittsdruck von 5 bis 6 atü für eine gut regelbare Förderung ohne Störungen.

Die Staubeentwicklung und Badbewegung hängen von der Gleichmäßigkeit der Förderung, dem Mittel und der Pfannenart ab. Gleichmäßiges Ausfließen des Mittels mit dem Fördergas verhindert die stoßweise Badbewegung, ein Umstand, dem bei den gasabspalternden Gemischen besondere Bedeutung zukommt.

In offenen Transportpfannen ist die Badbewegung bei gekörntem und feingemahlenem Carbid gering; bei steigenden Gehalten an Gasabspaltern nimmt das Ausmaß der Badbewegung zu. Ähnlich liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Staubeentwicklung. Im Vergleich zu Soda als dem bis heute am häufigsten verwendeten Entschwefelungsmittel ist bei allen untersuchten Stoffen die Staubeentwicklung gering.

Die entstehenden Schlackenmengen bei der Verwendung der beschriebenen Entschwefelungsmittel sind klein. Bei den Gemischen mit Gasabspaltern wird weniger Schlacke gebildet als der Einblasmenge entsprechen würde. Aufgrund der geringen Schlackenmenge bleiben die absoluten Roheisenverluste gering. Bei den geschlossenen Pfannen, in denen die Schlacke

relativ lange warm bleiben kann, dürfte ein Teil der Granalien beim anschließenden Transport weitgehend ausgefällt werden. Die Handhabung der krümeligen Entschwefelungsschlacke bereitet keine Schwierigkeiten. Unter Umständen besteht die Möglichkeit, die Entschwefelungsschlacken beim Sinterprozeß — Herstellung eines selbstgehenden Möllers — einzusetzen. Dadurch könnten die Granalien vollständig zurückgewonnen werden. Das Sulfid wird oxydiert, so daß der Schwefel aus dem Kreislauf ausscheidet.

Bei der Lagerung der Entschwefelungsschlacke dürften sich keine Probleme ergeben, da CaS eine sehr stabile Verbindung ist; die Zerlegung des Sulfides läuft erheblich langsamer ab als die des Na<sub>2</sub>S.

Aus den Versuchen geht hervor:

1. Das wirksamste Entschwefelungsmittel ist Feincarbid mit gasabspaltendem Zusatz. Es zeigt außerdem den engsten Streubereich von allen untersuchten Stoffen.
2. Die Wirksamkeit eines gegebenen Entschwefelungsmittels hängt vom Förderverfahren ab. Es muß eine gleichmäßige Förderung gegeben sein.
3. Durch Zusatz eines gasabspaltenden Stoffes wird die Wirkung des Entschwefelungsmittels verbessert.

### 6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ausgehend von der Entschwefelung mit Feinkalk wurden auf der Basis von Calciumcarbid und Kalkstickstoff fünf, in Körnung und/oder chemischer Zusammensetzung unterschiedliche Stoffe zur Entschwefelung eingesetzt. Dabei wurde aufgrund von Vorversuchen den festen Entschwefelungsmitteln zur Erhöhung ihrer Wirksamkeit ein gasabspaltender Stoff zugesetzt.

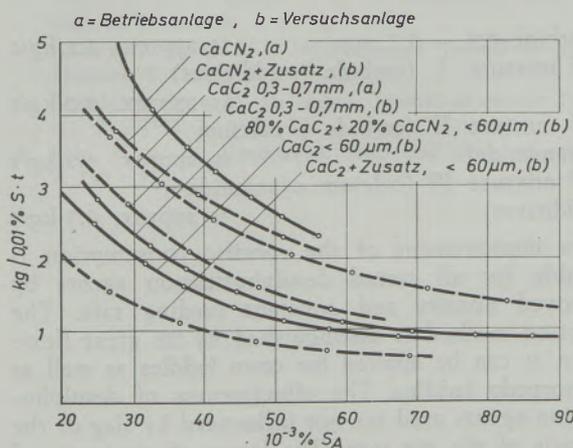


Abb. 6

Spezifischer Verbrauch an Entschwefelungsmittel in kg/0,010 ‰ S · t RE in Abhängigkeit von S<sub>A</sub>

Die in den Abb. 2 bis 5 wiedergegebenen Einzelergebnisse sind in Abb. 6 zusammengefaßt, wobei in Abhängigkeit vom Ausgangsschwefelgehalt S<sub>A</sub> der

Aufwand an Entschwefelungsmittel in kg je 0,010 ‰ S für 1 t Roheisen für die untersuchten Stoffe angegeben ist.

Unter Berücksichtigung eines bei normalen Betriebsbedingungen im Hochofen erreichbaren Schwefelgehaltes im Roheisen von 0,045 ‰ (S<sub>A</sub> = 0,045 ‰) und einer vom Stahlwerk vorgeschriebenen Entschwefelung auf 0,020 ‰ (S<sub>E</sub> = 0,020 ‰) ergeben sich je nach Entschwefelungsmittel Verbräuche zwischen 2,5 und 7 kg je t Roheisen.

### 7. Kosten des Entschwefelungsmittels

Die Wirtschaftlichkeit der Nachentschwefelung von Roheisen hängt in erster Linie von den Kosten für das Entschwefelungsmittel ab. Hinzu kommen noch die Roheisenverluste und die Anlagekosten sowie der Aufwand zur Beseitigung der Entschwefelungsschlacke, Verschleiß an feuerfestem Material und Instandhaltungskosten für die Anlage.

Ausgehend von den Ergebnissen der beschriebenen Versuche wurde der Kostenaufwand für die untersuchten Entschwefelungsmittel berechnet. Abb. 7 zeigt diese Kosten je t Roheisen in Abhängigkeit vom Anfangsschwefelgehalt S<sub>A</sub>, wobei ein Endschwefelgehalt S<sub>E</sub> von 0,020 ‰ zugrundegelegt wurde.

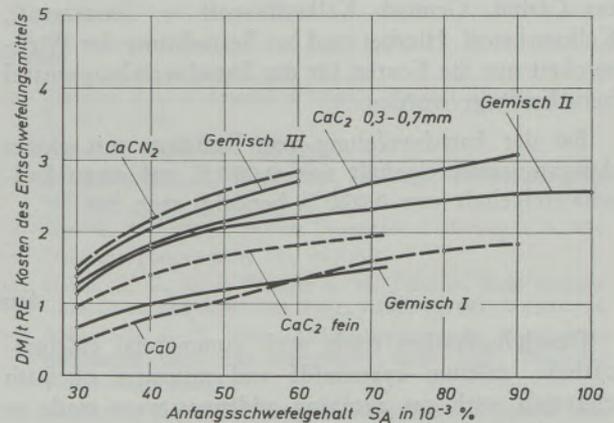


Abb. 7

Kosten des Entschwefelungsmittels in Abhängigkeit von S<sub>A</sub> bei einer Entschwefelung auf 0,020 ‰, Einblasverfahren mit Tauchlanze

Es ergibt sich aus dieser Darstellung, daß bei den in den meisten Werken üblichen Schwefelgehalten im Roheisen von etwa 0,045 ‰ (S<sub>A</sub> = 0,045 ‰) bei den untersuchten Stoffen mit Kosten für das Entschwefelungsmittel zwischen 1,— und 2,— DM/t Roheisen zu rechnen ist, so daß sich die Gesamtkosten für die Nachentschwefelung auf unter 3,— DM/t Roheisen stellen werden.

In Abb. 7 wurde nach den Betriebserfahrungen ebenfalls die Kostenkurve für Kalk eingetragen. Obwohl diese Kosten an der unteren Grenze der untersuchten Stoffe liegen, muß betont werden, daß bedingt durch den wesentlich höheren spezifischen Verbrauch und die damit verbundenen höheren Handhabungs-

kosten, Schlackenmengen und Roheisenverluste die Gesamtkosten für die Nachentschwefelung bei Verwendung von Kalk zu wesentlich höheren Werten verschoben werden.

Die Versuche wurden von der Knapsack AG, Knapsack bei Köln, durch Beistellung des Calciumcarbid

in der Körnung 0,3 — 0,7 mm freundlicherweise unterstützt, wofür die Verfasser danken.

Ferner danken wir den Fried. Krupp-Hüttenwerken AG in Bochum für die Unterstützung bei den Versuchen und die Genehmigung dieser Veröffentlichung.

Der Fa. Polysius AG in Neubeckum danken wir für die Beistellung der Versuchsförderanlage.

### Zusammenfassung

An einer Betriebsanlage zum Entschwefeln von Roheisen durch Einblasen von gebranntem Kalk wurden — nach einigen Abänderungen an der Lanze — Entschwefelungsversuche mit technischem Calciumcarbid, technischem Kalkstickstoff und mit Gemischen beider Stoffe mit gasabspaltenden Zusätzen durchgeführt. Ein Teil der Versuche wurde mit einer Pilotanlage gefahren, die eine gleichmäßige Förderung der Gemische gestattete.

Bei den gegebenen Arbeitsbedingungen konnten mit dem Gemisch aus Feincarbid und 10 bis 15 % gasabspaltendem Zusatz die besten Ergebnisse erzielt werden. Die übrigen untersuchten Stoffe lassen sich aufgrund ihrer Wirksamkeit wie folgt ordnen: Feincarbid, Gemisch Feincarbid + Kalkstickstoff, gekörntes Carbid, Gemisch Kalkstickstoff + Zusatzstoff, Kalkstickstoff. Hierbei sind bei Betrachtung der Wirksamkeit nur die Kosten für das Entschwefelungsmittel berücksichtigt worden.

Bei der Entschwefelung von Roheisen mit einem Ausgangsschwefelgehalt von 0,050 % auf einen Endschwefelgehalt von 0,020 % benötigt man bei

Carbid 0,3 bis 0,7 mm	ca. 4,8 kg/t
Gemisch I (Carbid + Zusatz)	ca. 3,0 kg/t
Gemisch II (Carbid + Kalkstickstoff)	ca. 4,5 kg/t
Gemisch III (Kalkstickstoff + Zusatz)	ca. 6,5 kg/t

Eine Verbesserung des spezifischen Verbrauches ist bei allen Entschwefelungsmitteln durch verbesserte Lanzen und möglichst gleichmäßige Förderung erreichbar. Das Einblasverfahren zeichnet sich durch hohe Einsatzflexibilität aus, es kann sowohl bei offenen Pfannen als auch Torpedopfannen eingesetzt werden. Die verwendeten Entschwefelungsmittel werden in ihrer Wirksamkeit durch eventuell vorhandene Schlacke oder die Roheisenzusammensetzung nicht beeinflusst. Die Roheisenverluste und die Staubbentwicklung sind gering; bei entsprechend durchgebildeten Anlagen können sie noch weiter verringert werden.

Diese Versuche haben — ebenso wie andere Untersuchungen (6), (17) — gezeigt, daß bei Entschwefelung von Roheisen und Gußeisen in jenen Fällen, wo für die Behandlungsdauer betriebsbedingt Grenzen gesetzt sind, auf den Einsatz von Calciumcarbid nicht verzichtet werden kann, wenn S-Gehalte kleiner als 0,020 % erreicht werden sollen.

### Summary

Desulphurization trials with commercial calcium-carbide, calcium cyanamide and mixtures of both materials with gas evolving additives were made at a production unit for desulphurization of pig iron by injecting of powdered lime after some alterations of the nozzle had been made. Part of the trials were made at a pilot plant which allowed a constant supply of the mixture.

At the given operating conditions the best result could be obtained with a mixture of powdered carbide and 10 — 15 % of gas evolving additives. All other materials which were tested can be ranked according to their effectiveness as follows: Fine-carbide, fine-carbide calcium cyanamide mixture, coarse carbide, mixture of calcium cyanamide and additives, calcium cyanamide. For the evaluation of efficiency only the costs for desulphurization have been taken into consideration.

For desulphurization of pig iron having an initial sulphur content of 0,050 % and a final sulphur analysis of 0,020 % the necessary quantities of

carbide 0,3 — 0,7 mm	is approx. 4,8 kg/t
of mixture I (carbide + additives)	is approx. 3,0 kg/t
of mixture II (carbide + calcium cyanamide)	is approx. 4,5 kg/t
of mixture III (calcium cyanamide + additives)	is approx. 6,5 kg/t

An improvement of the specific consumption is possible for all tested desulphurization agents by improved nozzles and constant feeding rate. The injection method is distinguished by its great flexibility, it can be applied for open laddles as well as for torpedo laddles. The effectiveness of desulphurization agents used are not influenced by slag or the analysis of the pig iron. The losses of pig iron and dust formation are neglectable; they can be even more reduced at well designed plants.

Like other investigations (6), (17) — these tests have shown that in such cases where for the desulphurization of pig iron or cast iron only a limited time period is available the use of calcium carbide can not be abandoned if sulphur contents below 0,020 % are strived for.

## Résumé

Sur une installation industrielle de désulfuration de la fonte par insufflation de chaux calcinée, on a effectué, après avoir apporté quelques modifications à la lance, des essais de désulfuration au moyen de carbure de calcium technique, de cyanamide calcique technique et de mélanges de ces deux substances avec des additions de dissociation des gaz. Une partie de ces essais a été conduite sur une installation pilote permettant un apport plus régulier des mélanges.

Dans les conditions de travail données on a obtenu les meilleurs résultats avec un mélange constitué de carbure fin et de 10 — 15 % d'addition de dissociation de gaz. Les autres substances examinées peuvent être classées suivant l'ordre d'efficacité: carbure fin, mélange de carbure fin + cyanamide calcique, carbure en grains, mélange cyanamide calcique + addition, cyanamide calcique. Lors de l'étude de l'efficacité, on n'a tenu compte que des frais se rapportant à l'agent de désulfuration.

Pour la désulfuration de fonte à teneur initiale en soufre de 0,050 %, que l'on abaisse à une teneur finale en soufre de 0,020 %, on utilise

carbure 0,3 — 0,7 mm	environ 4,8 kg/t
mélange I (carbure + addition)	environ 3,0 kg/t

mélange II (carbure + cyanamide calcique)	environ 4,5 kg/t
mélange III (cyanamide calcique + addition)	environ 6,5 kg/t

Une amélioration de la consommation spécifique peut être obtenue pour tous les agents de désulfuration au moyen de lances perfectionnées et en assurant un apport de substance aussi régulier que possible. Le procédé d'insufflation est caractérisé par une grande souplesse d'application et il peut être utilisé aussi bien pour les poches ouvertes que pour les poches tonneaux. Les agents de désulfuration employés gardent leur efficacité même en présence de laitier ou dans le cas de variation de la composition de la fonte. Les pertes de fonte et le développement de poussières sont faibles, dans des installations de construction appropriée, ils peuvent être encore réduits.

Ces essais ont montré, de même que d'autres études (6), (17), que lors de la désulfuration de fonte (brute) et de fonte de moulage, on ne peut, dans les cas où il existe des limites de durée de traitement dictées par les conditions d'exploitation, renoncer à l'emploi de carbure de calcium si l'on veut obtenir des teneurs en soufre inférieures à 0,020 %.

## Literaturverzeichnis

- Esche, W. v. d., H. Hauke u. I. Kopinek, *Stahl u. Eisen* 83 (1963), S. 270 — 281.
- Tunder, S. u. L. Höhle, *Gießerei* 48 (1961), S. 488 — 61.
- Köbel, J. u. E. H. K. Müller, *Gießerei* 52 (1965), S. 457 — 61.
- Kalling, B. u. S. Eketorp, *Blast Furnace and Steel Plant* 55 (1967), S. 494 — 97 u. 513.
- Östberg, J. E. *Gießerei* 53 (1966), S. 816 — 18.
- Schulz, H. P., J. Mandel u. K. D. Haverkamp, *Stahl und Eisen* 88 (1968), Nr. 7, S. 321 — 326.
- Hornak, J. N. u. E. J. Whittenberger, *Journal of Metals Transact.* 8 (1956), S. 425 — 29.
- Baumer, S. D. u. P. M. Hulme, *Journal of Metals Transact.* 3 (1953), S. 313 — 18.
- Pohl, H. u. W. Maschlanka, *Stahl und Eisen* 87 (1967), S. 190 — 95.
- Trentini, B. u. a., *Journal of Metals Transact.* (1964), Nr. 11, S. 885 — 890.
- Hütte, 1. Band, 27. Auflage, S. 625.
- Schokkenbroek, J. Hoogovens Ijmuiden, persönliche Mitteilung.
- Gmelin, 8. Auflage, System Sauerstoff, Lieferung 4, S. 824.
- Deutsche Patentschrift Nr. 837 705.
- Hatch, G. G., G. E. Wanger u. M. Trottier, *Blast Furnace, Coke Oven and Raw. Mat. Proc.*, AIME (1955), S. 120 — 24.
- Nabert, K. u. G. Schön, *Sicherheitstechnische Kennzeichen brennbarer Gase und Dämpfe*, 2. erw. Aufl., Deutscher Eich-Verlag, Berlin.
- Gleisberg, D., *Gießereicarbid-Taschenbuch*, Knapsack AG, Knapsack bei Köln, 1968.

DK 666.924.1 : 666.92.046 : 66.041.53  
DEC E 1.E 2/H 171

## Einfluß des Glühverlustes von Branntkalk auf die Dimensionierung und Konstruktion des Kalkschachtofens

Von G. Balázsovics, Budapest

*(Einfluß des Glühverlustes auf die Reaktionswärme und den Steinverbrauch; die das Maß des Glühverlustes beeinflussenden Faktoren; die Rekarbonatisierung des Kalkes an der Grenze der Brenn- und Kühlzone; die Bedeutung und Dimensionierung der Nachentsäuerungszone.)*

*(Influence of the loss on ignition on the heat reaction and limestone consumption; factors influencing the loss on ignition; recarbonatesation of lime at the boundary area of calcination and cooling zone; the importance and sizing of the post-calcining zone.)*

*(Influence de la perte à la cuisson sur la chaleur de réaction et sur la consommation du calcaire; facteurs exerçant une influence sur l'importance de la perte à la cuisson; recarbonatation de la chaux à la limite entre la zone de cuisson et la zone de refroidissement; importance et dimensions de la zone de décarbonatation.)*

### Einleitung

Der Zweck des Kalkbrennens ist die Herstellung von CaO. Im Kalkstein kann man immer Beimengungen finden, die im Kalk beim Brennen zurückbleiben und dadurch den CaO-Gehalt des Kalkes vermindern. Der CaO-Gehalt des Kalkes hängt also in erster Linie von der Reinheit des Kalksteins ab.

Außer dem erwähnten Faktor treten beim Kalkbrennen auch solche Erscheinungen auf, welche den freien CaO-Gehalt des Kalkes weiter vermindern. In der Analyse des Branntkalkes treten immer einige Prozente Glühverlust in Erscheinung. Dieser Glühverlust besteht in der Praxis aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Das Kohlendioxid und Wasser verbinden sich mit dem Kalziumoxid. Sie vermindern mit ihrem Platzbedarf nicht nur das prozentuale Verhältnis des CaO im Kalk, sondern binden auch chemisch eine gewisse CaO-Menge, wodurch die verwertbare, freie CaO-Menge im Kalk noch kleiner wird, als der bei der Analyse gemessene Wert. Die gewöhnlichen Meßmethoden zeigen nur die aus dem CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Platzbedarf bedingte verminderte Wirkung. Die zweite, aus der chemischen Verbindung stammende verminderte Wirkung ist nur rechnerisch bestimmbar. Beim Aufstellen der Wärme- und Stoffbilanz wird diese sekundäre Wirkung in der Praxis außer acht gelassen, wodurch vom Gesichtspunkt der wärmetechnischen Verhältnisse und des Steinverbrauchs ein falsches Bild entsteht.

Dem aufgeworfenen Problem kann man sich von zwei Seiten nähern. Bei im Betrieb befindlichen Kalkbrennanlagen kann man den tatsächlichen Zustand durch eine entsprechende Umwertung der Analyse des hergestellten Kalkes bestimmen. Bei noch zu projektierenden Anlagen steht nur die Zusammensetzung des anzuwendenden Kalksteins zur Verfügung und man muß die Bedingungen zur Sicherung des zu erreichenden CaO-Gehaltes durch zweckmäßige Dimensionierung schaffen.

Um dieser Forderung zu genügen, muß man die Faktoren näher untersuchen, welche die Größe des

den Glühverlust bedingenden CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehaltes beeinflussen.

### Die Bestimmung der tatsächlichen Verhältnisse auf Grund der Kalkanalyse

Bei im Betrieb stehender Anlage ist die Zusammensetzung des hergestellten Kalkes von Fall zu Fall bestimmbar. Außer dem Glühverlust bestimmt man auch den CO<sub>2</sub>-Gehalt des Kalkes. Die Menge des Hydratwassers ergibt sich aus der Differenz von Glühverlust und Kohlendioxid.

Die nachstehende Formel bestimmt die Menge des freien Kalziumoxids (CaO<sub>f</sub>).

$$\text{CaO}_f = \text{CaO} - (1,2742 \cdot \text{CO}_2 + 3,1122 \cdot \text{H}_2\text{O}) \quad \dots \dots \% \quad [1]$$

Der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Kalkes weist darauf hin, daß CaCO<sub>3</sub> im Kalk anwesend ist. Da die Brenn- und Kühlzone in gleicher Weise zum Hauptwärmesystem des Kalkofens gehören, ist es vom Gesichtspunkt des Wärmeverbrauches ganz gleich, ob das CO<sub>2</sub> aus dem Kalkstein unzerlegt zurückbleibt oder in der Kühlzone aus einer nachträglichen CO<sub>2</sub>-Aufnahme stammt. Den Wärmeanspruch der Dissoziation muß man also mit Berücksichtigung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Kalk bestimmen.

Die Reaktionswärme ist:

$$Q_R = 7,53 \cdot [\text{CaO} - 1,2742 \cdot \text{CO}_2] \quad \dots \dots \text{kcal/kg Kalk} \quad [2]$$

In der Wärmebilanz spielt auch die bei der Dissoziation freiwerdende CO<sub>2</sub>-Menge eine Rolle:

$$V_{\text{CO}_2} = \left[ \frac{\text{CaO}}{1,2742} - \text{CO}_2 \right] \cdot \frac{0,2241}{44,01} \quad \dots \dots \text{Nm}^3/\text{kg Kalk} \quad [3]$$

Den Wert der bei der Wärmeaufnahme mitwirkenden Hydratationswärme kann man dem gemessenen H<sub>2</sub>O-Gehalt entsprechend bestimmen:

$$Q_H = 8,60 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \dots \text{kcal/kg Kalk} \quad [4]$$

Die obigen Zusammenhänge setzen voraus, daß die gemessene Zusammensetzung im Kalkofen entstand und eine weitere Rekarbonatisierung, bzw. Hydratation im Freien nicht stattfand. Bei Vorbereitung der Probeentnahme und Messung muß man dafür sorgen, daß die tatsächliche Lage diesen Voraussetzungen entspricht.

Den Ausbrenngrad des Kalkes kann man mit den in der Kalkanalyse bestimmten Werten ausdrücken:

$$\varphi = \frac{\text{CaO} - 1,2742 \cdot \text{CO}_2}{\text{CaO}} \cdot 100 \dots \dots \% \quad [5]$$

Bei Aufstellung der Stoffbilanz muß man ein wesentliches Moment vor Augen halten: Das an den Kalk gebundene Wasser stammt nicht aus dem Kalkstein, sondern aus der umgebenden Luft. Dementsprechend wird der trockene Steinverbrauch:

$$S = 1,7848 \cdot \text{CaO} + 2,0917 \cdot \text{MgO} + \text{R}_2\text{O}_3 \dots \dots \text{kg/100 kg Kalk} \quad [6]$$

Bei der Nachrechnung unter Beachtung des Ausbrenngrades ( $\varphi$ ) ergeben sich nicht 100 kg Kalk, jedoch ist die Lücke durch den im Kalk gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt gedeckt.

Zur Demonstration des oben Gesagten sei ein Rechenbeispiel gezeigt:

Kalkanalyse:	CaO	90,7 %
	MgO	1,0 %
	$\text{R}_2\text{O}_3$	3,6 %
	$\text{CO}_2$	3,7 %
	$\text{H}_2\text{O}$	1,0 %

Der Ausbrenngrad des Kalkes:

$$\varphi = \frac{90,7 - 1,2742 \cdot 3,7}{90,7} \cdot 100 = 94,8 \%$$

Der (trockene) Steinverbrauch:

$$S = 1,7848 \cdot 90,7 + 2,0917 \cdot 1,0 + 3,6 = 167,7 \text{ kg/100 kg Kalk}$$

Bei der Nachrechnung ergibt sich die folgende Kalkzusammensetzung:

CaO	$0,948 \cdot 90,7$	= 86,0 kg
$\text{CaCO}_3$	$1,7848 \cdot 0,052 \cdot 90,7$	= 8,4 kg
MgO		1,0 kg
$\text{R}_2\text{O}_3$		3,6 kg
		99,0 kg
$\text{H}_2\text{O}$ aus der Luft		1,0 kg
		100,0 kg

Bei 1000 kcal/kg Kalk spezifischem Wärmeverbrauch ist der Ofenwirkungsgrad:

$$\eta = \frac{7,53 [90,7 - 1,2742 \cdot 3,7]}{1000} \cdot 100 = 64,8 \%$$

und nicht, wie man dies manchmal lesen kann:

$$\eta = \frac{7,53 \cdot 90,7}{1000} \cdot 100 = 68,5 \%$$

oder noch unrichtiger:

$$\eta = \frac{753}{1000} \cdot 100 = 75,3 \%$$

### Die Umstände der Rekarbonatisierung

Bei einer zu projektierenden Anlage steht gewöhnlicherweise nur die Analyse des Kalksteines zur Verfügung; und eventuell die Forderung, wieviel  $\text{CaO}$ -Gehalt man im Branntkalk sichern soll.

Da der Kalkstein im Laufe der Dissoziation in bedeutendem Maß an Gewicht verliert, und die Beimengungen im allgemeinen mit unverändertem Gewicht in den Kalk gelangen, steigt das prozentuale Verhältnis der Beimengungen. Deshalb könnte der  $\text{CaO}$ -Gehalt des Kalkes den Wert des  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes im Steine auch dann nicht erreichen, wenn man ein  $\varphi = 100$  %igen Ausbrand produzieren könnte.

Ein 100 %iges Ausbrennen des Kalkes ist jedoch in der Praxis aus mehreren Gründen gar nicht möglich. Ein Teil des im Laufe des Ausbrennens freiwerdenden  $\text{CO}_2$  bleibt in den Poren des Kalkes zurück. Die Temperaturverhältnisse in der Brennzone ermöglichen keine Rekarbonatisierung, aber die Temperaturen in der Kühlzone — wo der Kalk längere Zeit verweilt — sind für die Rekarbonatisierung sehr günstig. Die verhältnismäßig kleine  $\text{CO}_2$ -Menge wird von dem  $\text{CaO}$  bei günstiger Temperatur sofort gebunden (1). Die in den Poren zurückbleibende und dort rekarbonatisierende  $\text{CO}_2$ -Menge (bezogen auf 1 kg Kalk) ist:

$$1960 \cdot 0,5 \cdot 0,0007 \cdot \frac{273}{800 + 273} = 0,18 \text{ g/kg Kalk}$$

wobei 1960 g/ $\text{Nm}^3$  das spezifische Gewicht des  $\text{CO}_2$ ,  $\frac{273}{800 + 273}$  das Mengeverhältnis des Gases bei 800 + 273 Normal — und bei 800 °C Temperatur 0,0007  $\text{m}^3/\text{kg}$  der spezifische Rauminhalt des Kalkes 0,5 das ungefähre Volumenverhältnis zwischen den Poren und dem Kalk ist.

Die für das Abkühlen des Kalkes verbrauchte Luft enthält im Durchschnitt 0,03 %  $\text{CO}_2$ . Diese verhältnismäßig geringe Menge von  $\text{CO}_2$  wird von dem Kalk durch seine intensive Berührung mit der Kuhl-luft an großer Oberfläche gebunden. Bei ungefähr 1  $\text{Nm}^3$  verbrauchter Kuhl-luft beträgt die  $\text{CO}_2$ -Menge:

$$1960 \cdot 0,0003 = 0,59 \text{ g/kg Kalk.}$$

Wenn man voraussetzt, daß im Laufe des Brenn-vorganges das  $\text{CO}_2$ -Gas vollkommen entwichen ist, dürfte der Kalk nur etwa 0,077 %  $\text{CO}_2$  enthalten. In der Praxis stoßen wir aber wenigstens auf 1 % — oft noch mehr —  $\text{CO}_2$ -Gehalt.

Im nicht vollkommen ausgebrannten Kalk konzentriert sich das  $\text{CO}_2$  in dem rohen Kern (2).

1 %  $\text{CO}_2$  in einem etwa 93 % CaO-haltigem Kalk entspricht:

$$\varphi = \frac{93 - 1,2742}{93} \cdot 100 = 98,6\%$$

Der Halbmesser des Kalksteinkernes nach (3) ist:

$$r = R \sqrt[3]{1 - \varphi}$$

In diesem Falle

$$r = 0,24 R.$$

Dementsprechend ist der Durchmesser des rohen Steinkernes ungefähr ein Viertel der ursprünglichen Kalksteinabmessung, das heißt er besitzt eine bedeutende Abmessung. Da es aus Erfahrung im Kalk einer gut betriebenen Kalkanlage keine großen rohen Kerne gibt und das  $\text{CO}_2$  in gleichmäßiger Verteilung vorkommt, ist es sicher, daß der Kalkstein zuerst 100 %ig zerfiel und erst dann eine neuere  $\text{CO}_2$ -Aufnahme auftrat. Die feine gleichmäßige Verteilung charakterisiert nämlich die Rekarbonatisierung (4).

Wie vorher gezeigt, rechtfertigt die Wiederaufnahme des  $\text{CO}_2$  aus der Kühlluft und aus dem in den Poren zurückbleibenden Gas nur 0,077 %  $\text{CO}_2$ -Gehalt. Da in der Brennzone die Temperatur- und Druckverhältnisse die Möglichkeit der Rekarbonatisierung ausschließen, muß man die Erklärung der Erscheinung in der Kühlzone bzw. in dem zwischen der Kühl- und Brennzone befindlichen Abschnitt suchen.

Im koksbeheizten Schachtofen können einige noch unverbrannte Stücke des ungleichmäßig zerkleinerten Kokes in die Kühlzone gelangen. Dieser entwickelt in seiner Umgebung eine hohe Temperatur. Das bei der Verbrennung der zerstreuten Koksstückchen entstehende  $\text{CO}_2$ -Gas kann etwas abseits — in kälterer Umgebung — die Rekarbonatisierung des Kalkes hervorrufen.

Im gasgefeuerten Schachtofen stößt das mit Überdruck eingblasene Gas gegen die Steine und strömt unweit der Gasdüse in alle Richtungen, also auch in die Kühlzone. Dieser Gasstrom gelangt erst nach einem gewissen Umweg in die Hauptstromrichtung. Inzwischen vermischt sich das Gas mit der Verbrennungsluft und entwickelt nach Entzündung dieses Gasgemisches Wärme. Da das Gemisch von Gas und Luft zwischen den Steinen unvollkommen ist und das Gas infolge des konzentrierten Einblasens nur langsam die Phase des brennbaren Gemisches erreicht, fällt ein Teil des Wegs, den das Gas nimmt, unbedingt in den Temperaturbereich unter  $850^\circ\text{C}$ . Hierdurch ist eine Aufnahme des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes aus dem Heizgas durch den Kalk möglich.

Bei Erdgas- und Ölfeuerung tritt ebenfalls eine teilweise Rekarbonatisierung des Kalkes auf, obwohl das Erdgas beim Einblasen in den Ofen kein  $\text{CO}_2$ -Gas enthält und die Ölgastemperatur beim Einblasen im allgemeinen höher als  $850^\circ\text{C}$  ist. Wegen der hohen Verbrennungstemperatur dieses Gases ver-

wendet man jedoch eine Rauchgasumwälzung. Wenn dieses umgewälzte Rauchgas aus dem Nebenwärmesystem stammt — d. h. seine Temperatur unter  $850^\circ\text{C}$  liegt — ist eine Rekarbonatisierung des Kalkes in der Umgebung des Gaseintrittes immer möglich.

Die obigen Überlegungen zeigen, daß man den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Kalkes dadurch vermindern kann, wenn man den konzentrierten Brennstoff und das kalte umgewälzte Rauchgas von der Grenze der Brenn- und Kühlzone fernhält. Solche Konstruktionen werden bei den Kalköfen mit Gleichstrom-Brennzone angewandt. In der Gleichstrom-Brennzone kühlt sich das Rauchgas nicht unter  $850^\circ\text{C}$  ab, da der Wärmeentzug bei einer Temperatur über  $850^\circ\text{C}$  auftritt.

Wenn sich die Kühlluft im unteren Teil der Gleichstrom-Brennzone mit den Rauchgasen vermischt, kühlt sich die Mischungstemperatur unter den kritischen Wert ab und die Bedingung der Rekarbonatisierung ist wieder erfüllt. Darum ist es zweckmäßig, zwischen Gleichstrom-Brennzone und Kühlzone eine Pufferzone zu legen. Dieser Pufferraum verhindert die Vermischung der zwei Medien zwischen der Kalkfüllung im Schacht und wirkt so als Nachentsäuerungszone.

Der Kalk enthält  $\text{CO}_2$  auch bei Anwendung einer Nachentsäuerungszone. Wenn das  $\text{CO}_2$  weder mit dem Brennstoff noch mit der Verbrennungsluft in den Kalk gelangt, so gibt es nur eine Möglichkeit: das  $\text{CO}_2$  kann nur mit dem Kalk in die Kühlzone gelangen.

Aus der Brennzone ankommender Kalk enthält einen rohen, unzerlegten Kern. Der Wärmeinhalt der überhitzten Kalkhülle kann — zwischen gewissen Grenzen — den Wärmeverbrauch zur Zerlegung des rohen Kernes decken. Das in dem rohen Kern

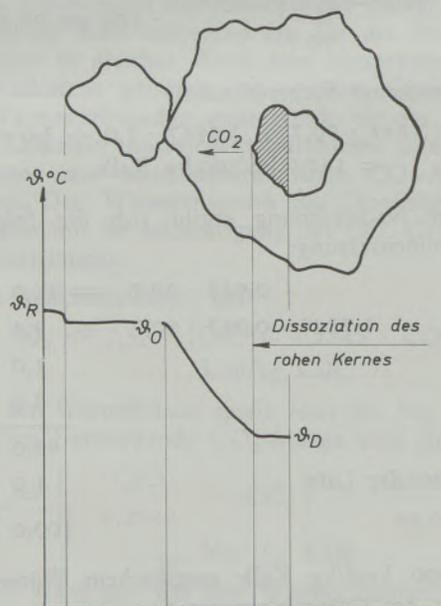


Abb. 1

An der unteren Grenze der Brennzone hält im Inneren der größeren Kalkstücke die Zerlegung des Karbonatkernes noch an

konzentrierte CO<sub>2</sub> kann nach seinem Freiwerden in den kälteren Kalkstücken seiner Umgebung — oder auch in seiner inzwischen abgekühlten Kalkhülle — eine Rekarbonatisierung hervorrufen. Diesen Vorgang veranschaulichen Abbildungen 1 — 4.

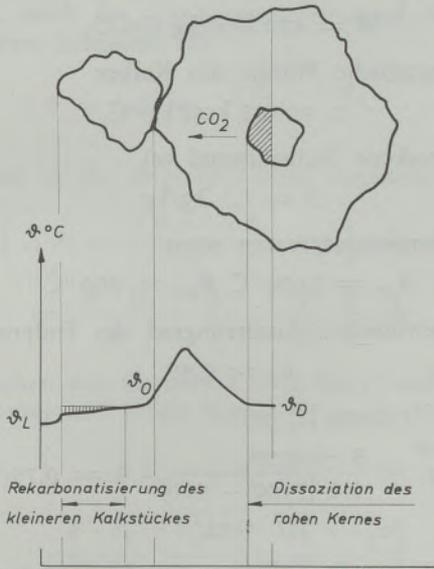


Abb. 2

Im oberen Teil der Kühlzone hält die Zerlegung des Karbonatkernes noch an. Das entstandene CO<sub>2</sub> verursacht in den umgebenden kleineren Kalkstücken eine Rekarbonatisierung

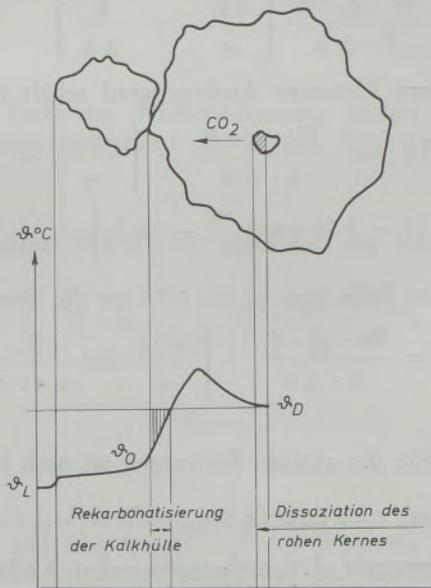


Abb. 3

Im Inneren der größeren Kalkstücke hält die Zerlegung noch an. In der Nähe der Kalkoberfläche jedoch hat sich die Kalkhülle zu solcher Temperatur abgekühlt, bei welcher die Rekarbonatisierung zustandekommen kann

Von dem skizzierten Punkt in Abb. 3 geschieht der zur Zerlegung gebrauchte Wärmeentzug nicht mehr zu Lasten der Kalkhüllenwärme. Die wärme-

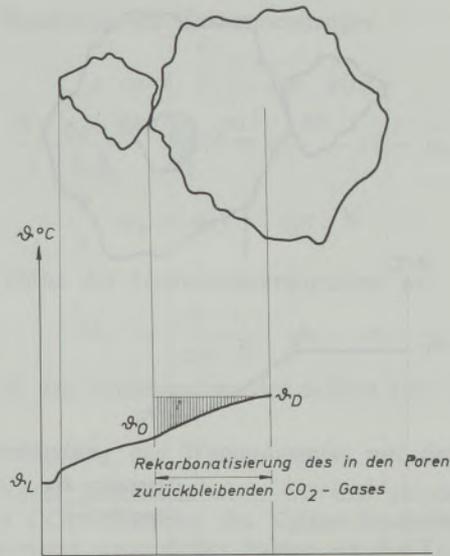


Abb. 4

Die Zerlegung des Karbonatkernes ist beendet. Wärmeentziehung wird nur durch die Kühlluft verursacht

entziehende Wirkung der Dissoziation des Karbonatkernes hält bei der neuerlichen Verbindung des bei der Dissoziation entstandenen CO<sub>2</sub> freiwerdenden Wärmemenge das Gleichgewicht. In dieser Phase vermindert sich der Wärmeinhalt der Kalkhülle nur um die an die Kühlluft abgegebene Wärmemenge, während sich das im Kern gebliebene CO<sub>2</sub> gleichmäßig in dem ganzen Kalkstück verteilt.

### Die Bedeutung und Dimensionierung der Nachentsäuerungszone

Im Falle einer sich der Brennzone unmittelbar anschließenden Kühlzone bleibt der größte Teil des freiwerdenden CO<sub>2</sub>-Gases — infolge der in kalter Umgebung auftretenden Rekarbonatisierung — im Kalk zurück, wenn auch der Karbonatkern selbst (in der Kühlzone) zerfällt. Bei der Nachentsäuerungszone ist die Lage ganz anders. Da die Umgebung keine Kühlwirkung auf die Oberfläche des Kalkstückes ausübt, tritt nur im Inneren jenes Kalkstückes eine Wärmeentziehung auf, dessen Kern unzerlegtes Karbonat enthält. Die wärmere Umgebung schließt die Rekarbonatisierung des Kalkes aus. Das heißt, das bei der Dissoziation entstehende CO<sub>2</sub> entfernt sich aus dem Kalk.

Die kleineren Kalkstücke, welche in vollkommen ausgebranntem Zustand in die Nachentsäuerungszone gelangen, können den größeren Stücken noch Wärme abgeben. Wenn das Gewicht der kleineren Kalkstücke annähernd das A-fache der über einen rohen Kern verfügbaren Kalkstücke beträgt, kann man behaupten, daß die elementare Wärmegehaltsänderung der ausgebrannten Kalkmenge

$$dQ = [A + \varphi] \cdot q_1 \cdot c_1 \cdot d\theta_m \quad \text{ist.}$$

Der elementare Wärmeverbrauch der Dissoziation ist:

$$dQ = - W \cdot q_2 \cdot d\varphi.$$

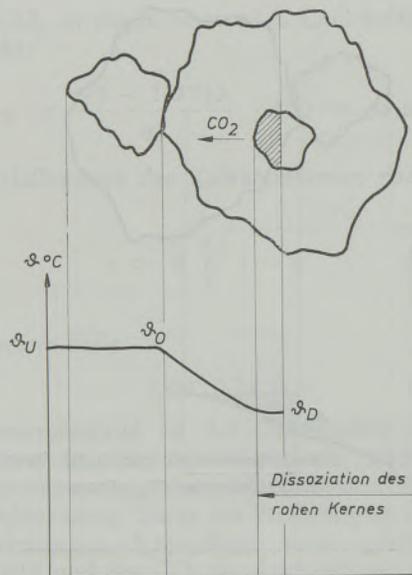


Abb. 5

Temperaturverteilung im nachentsäuernden Kalk und in seiner Umgebung. Keine Rekarbonatisierung

Da die Wärmegehaltsänderung des gebrannten Kalkes den Wärmeverbrauch der Dissoziation deckt, sind diese beiden elementaren Wärmemengen gleich.

Nach Ordnen der Veränderlichen ist:

$$\frac{q_1 \cdot c_1}{q_2 \cdot W} \cdot d\vartheta_m = - \frac{d\varphi}{A + \varphi}$$

Da  $\frac{q_2}{q_1} = S$  ist, bekommt man:

$$\frac{c_1}{S \cdot W} \cdot d\vartheta_m = - \frac{d\varphi}{A + \varphi}$$

Während die mittlere Temperatur der Kalkhülle und der Umgebung von  $\vartheta_{m1}$  auf  $\vartheta_{m2}$  sinkt, erhöht sich der Ausbrenngrad des Kalkes infolge Zerlegung des Karbonatkernes von  $\varphi_1$  auf  $\varphi_2$ .

Die Gleichung in den oben beschriebenen Grenzen integriert:

$$\frac{c_1}{S \cdot W} \cdot [\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}] = \ln \frac{A + \varphi_2}{A + \varphi_1} \quad \dots \quad [7]$$

Wenn man Kalk mit einem Ausbrenngrad von  $\varphi_2$  bekommen will, muß der aus der aktiven Brennzzone kommende Kalk mindestens einen Ausbrenngrad von  $\varphi_1$  haben. Diesen Wert durch die Gleichung [7] ausgedrückt:

$$\varphi_1 = \frac{A + \varphi_2}{e^{\frac{c_1}{S \cdot W} \cdot [\vartheta_{m1} - \vartheta_{m2}]}} - A \quad \dots \quad [8]$$

Beispiel: Wenn das Gewicht des über einen rohen Kern verfügbaren Kalkes 25 % des gesamten

Kalkes beträgt, der aus der aktiven Brennzzone in die Nachentsäuerungszone gelangt, ist:

$$A = \frac{1 - 0,25}{0,25} = 3$$

Die Reaktionswärme

$$W = 422 \text{ kcal/kg CaCO}_3$$

Die spezifische Wärme des Kalkes

$$c_1 = 0,2 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

Der trockene Steinaufwand sei

$$S = 1,7 \text{ kg/kg}$$

Die Temperaturgrenzen seien

$$\vartheta_{m1} = 1100 \text{ } ^\circ\text{C}, \vartheta_{m2} = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Der gewünschte Ausbrenngrad des Endproduktes

$$\varphi_2 = 0,99$$

Nach Gleichung [8] ist:

$$\varphi_1 = \frac{3 + 0,99}{e^{0,2 [1100 - 900]} \cdot 1,7 \cdot 422} - 3 = 0,75$$

Wendet man in Kalkofen eine Nachentsäuerungszone an, ist die aktive Brennzzone so zu dimensionieren, daß das Kalkstück mit den größten Abmessungen über einen Ausbrenngrad von  $\varphi_1$  verfügt. Der die Brennzeit bestimmende Zusammenhang (5) gehört zum Ausbrenngrad  $\varphi = 100\%$

$$T_{100} = \frac{W \cdot q_2 \cdot R}{3 \cdot \Delta \vartheta} \left[ \frac{1}{\alpha} + \frac{R}{2 \lambda} \right] \quad \dots \quad h$$

Für einen kleineren Ausbrenngrad erhält man:

$$T_{\varphi_1} = \frac{W \cdot q_2 \cdot R}{3 \cdot \Delta \vartheta} \cdot \left[ \frac{\varphi_1}{\alpha} + \frac{R}{2 \lambda} [3 - 3(1 - \varphi_1)^{2/3} - 2\varphi_1] \right] \quad \dots \quad h \quad [9]$$

Z. B. im Falle von  $\varphi_1 = 0,75$  ist die Brennzeit:

$$T_{75} = \frac{W \cdot q_2 \cdot R}{3 \cdot \Delta \vartheta} \cdot \left[ \frac{0,75}{\alpha} + \frac{R}{6,45 \lambda} \right] \quad \dots \quad h$$

Die Höhe der aktiven Brennzzone ist nach H. E i g e n (6)

$$H_B = 0,045 \cdot E \cdot T_{\varphi_1} \quad \dots \quad m$$

Die Brennzeit des nachentsäuernden Kalkes bestimmt man wie folgt: Der Temperaturunterschied im Kalkstück vermindert sich von  $\Delta \vartheta_1$  auf  $\Delta \vartheta_2$ , bis der Ausbrenngrad sich von  $\varphi_1$  auf  $\varphi_2$  erhöht. Den Takt der Zerlegung des Karbonats bestimmt die Intensität der sich in der Kalkhülle abspielenden Wärmeleitung:

$$4 \cdot \pi \lambda \cdot \frac{\Delta \vartheta}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}} \cdot dt = W \cdot q_2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr$$

Nach Vereinfachung wird:

$$\Delta \vartheta \cdot dt = \frac{W \cdot \varrho_2}{\lambda} \cdot \left( r - \frac{r^2}{R} \right) \cdot dr$$

Wenn man voraussetzt, daß der Temperaturunterschied von  $\Delta \vartheta_1$  auf  $\Delta \vartheta_2$  im Zeitraum  $t_1$  linear abnimmt, wird der Temperaturunterschied in einem beliebigem Zeitpunkt ( $t$ ):

$$\Delta \vartheta = \Delta \vartheta_1 - \frac{\Delta \vartheta_1 - \Delta \vartheta_2}{t_1} \cdot t$$

Diesen in die obige Gleichung eingesetzt, ergibt:

$$\begin{aligned} \left( \Delta \vartheta_1 - \frac{\Delta \vartheta_1 - \Delta \vartheta_2}{t_1} \cdot t \right) \cdot dt &= \\ &= \frac{W \cdot \varrho_2}{\lambda} \cdot \left[ r - \frac{r^2}{R} \right] \cdot dr \end{aligned}$$

Zwischen den Grenzen  $t = 0$  bis  $t_1$  und  $r = r_1$  bis  $r_2$  integriert, erhält man:

$$\Delta \vartheta_1 \cdot t_1 - (\Delta \vartheta_1 - \Delta \vartheta_2) \frac{t_1}{2} = \frac{W \cdot \varrho_2}{\lambda} \cdot \left[ \frac{r_1^2 - r_2^2}{2} - \frac{r_1^3 - r_2^3}{3R} \right]$$

Die Zeitdauer der Nachentsäuerung:

$$t_1 = \frac{W \cdot \varrho_2}{\lambda} \cdot \frac{\frac{r_1^2 - r_2^2}{2} - \frac{r_1^3 - r_2^3}{3R}}{\Delta \vartheta_1 - \frac{\Delta \vartheta_1 - \Delta \vartheta_2}{2}} \dots \dots h \quad [10]$$

Am Ende der Nachentsäuerung nähert sich die Oberflächentemperatur stark der Reaktionstemperatur:

$$\Delta \vartheta_2 \approx 0$$

In diesem Fall ist der Zeitbedarf der Nachentsäuerung:

$$t_1 = \frac{2 \cdot W \cdot \varrho_2}{\lambda \cdot \Delta \vartheta_1} \cdot \left( \frac{r_1^2 - r_2^2}{2} - \frac{r_1^3 - r_2^3}{3R} \right) \dots \dots h \quad [11]$$

Bei Beachtung des Zusammenhanges

$$\begin{aligned} r &= R \sqrt[3]{1 - \varphi} \text{ wird:} \\ t_1 &= \frac{W \cdot \varrho_2 \cdot R^2}{\lambda \cdot \Delta \vartheta_1} \cdot \left[ (1 - \varphi_1)^{2/3} - (1 - \varphi_2)^{2/3} - \frac{2}{3} (\varphi_2 - \varphi_1) \right] \dots \dots h \quad [12] \end{aligned}$$

Die Höhe der Nachentsäuerungszone ist:

$$H_N = \frac{E \cdot t_1}{24 \cdot K} \dots \dots m$$

wobei K das Schüttgewicht des Kalkes ist.

### Die Verbindung des Wasserdampfes mit dem Kalk

Im Vorhergehenden haben wir uns ausschließlich mit der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme des Kalkes beschäftigt. Ein nicht weniger wesentlicher Faktor ist die Teilnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  im Glühverlust. Da das Kalkhydrat sich nur unter  $540^\circ\text{C}$  bilden kann, ist es klar, daß die  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme des Kalkes nur in der Kühlzone geschehen kann. Die Auswirkung dieses Vorganges auf die Dimensionierung der Kühlzone und auf die Gestaltung des Wärmeverbrauchs beschreibt eine frühere Abhandlung (7).

Die Wassermenge im Glühverlust hängt von der Menge und dem Wassergehalt der Kühlluft ab. Da die Verminderung des Dampfgehaltes der Kühlluft zu kostspielig wäre, ist es zweckmäßig, den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Kalkes durch Senkung der Kühlluftmenge zu verringern. Es ist deshalb erwünscht für die Abkühlung des Kalkes nur die unbedingt notwendige Luftmenge anzuwenden (etwa  $0,75 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Kalk). Der sich ergebende kleine Temperaturunterschied macht eine längere Kühlzone notwendig, bzw. der Kalk entweicht bei einer höheren (etwa  $70^\circ\text{C}$ ) Temperatur aus dem Ofen. Damit muß man aber rechnen, wenn man den Glühverlust vermindern will. Die zur Verbrennung benötigte Luftmenge ist in der Regel größer als die zur Abkühlung des Kalkes. Die Differenzmenge zwischen Kühl- und Verbrennungsluft kann man unmittelbar in die Brennzonen einführen. Bei einer zweckmäßigen Anordnung dieser eingeblasenen Luftmenge ist auch gleichzeitig eine bessere Vermischung der Brennstoffe mit der Verbrennungsluft gesichert.

### Zusammenfassung

Zwischen dem  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Branntkalkes und den Umständen des Brennens bestehen bestimmte Zusammenhänge. Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt hängt von der Kühlluftmenge ab. Den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Kalkes bestimmt der verbrauchte Brennstoff, die an-

gewandte Ofenkonstruktion und die Zeitdauer des Brennens. Die Zusammenhänge für die Dimensionierung der Nachentsäuerungszone und der aktiven Brennzonen sind in Ableitungen und Formeln gezeigt.

### Summary

Certain relations exist between the  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  content of the calcined lime and the burning conditions. The  $\text{H}_2\text{O}$  content depends on the quantity of cooling air. The  $\text{CO}_2$  content is influenced by the fuel which is consumed, by furnace design and the

length of the burning period. The correlations between the post-calcining zone and the active burning zone are shown by derivatives of functions and formulas.

## Résumé

Il existe des relations déterminées entre la teneur en  $\text{CO}_2$  et la teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  de la chaux calcinée et les conditions de calcination. La teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  dépend de la quantité d'air de refroidissement. La teneur en  $\text{CO}_2$  de la chaux est déterminée par le

combustible utilisé, la construction du four et la durée de calcination. On montre, à l'aide de raisonnements et de formules, les expressions concernant les dimensions de la zone de post-décarbonatation et de la zone de cuisson.

## Literaturverzeichnis

1. Wuhrer, J. u. T. Langauer, Über die Rekarbonatisierung von Branntkalk, TIZ-Zbl. 1957, S. 332 — 335.
2. Lahl, W., Über die Verteilung der Restkohlenensäure in gebranntem Kalk, Magnesit und Dolomit, TIZ-Zbl. 1956, S. 76 — 78.
3. Balázsovcics, G., Die wärmetechnische Analyse des Kalkbrennverfahrens, Radex-Rundschau 1958, S. 72 — 81.
4. Guthmann, K., Entwicklung und Stand der Kalkbrennöfen, Radex-Rundschau 1952, S. 141 — 160.
5. Balázsovcics, G., Vereinfachte Berechnung der Entsäuerungszeit beim Kalkbrennen, Radex-Rundschau 1959, S. 492 — 500.
6. Eigen, H., Der Hochleistungskalkschachtofen, TIZ-Zbl. 1959, S. 25 — 30.
7. Balázsovcics, G., Einige Gesichtspunkte zur Dimensionierung der Vorwär- und Kühlzone von Kalkschachtofen, Radex-Rundschau 1966, S. 163 — 169.

DK 614.7 (436.14) : 551.578.11 : 543.42.064 : 351.777  
DEC D 343

## Untersuchungen zur Geochemie der Verunreinigungen in atmosphärischen Niederschlägen im Stadtgebiet von Wien

Von E. Schroll und H. Krachsberger, Wien

(Probenahme von Gesamtniederschlagsproben; meteorologische Daten der Sammelperiode; Lokalitäten der Probenahme im Raum von Wien; spektrochemisches Analysenverfahren; Analyse von Spurenelementen (Ag, Ba, Co, Cr, F, Ga, Ge, J, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn); Korrelationen (K/Na-Diagramm, Pb/J-Diagramm); Klassifikation der geochemischen Komponenten im Gesamtniederschlag; chemische Vollanalyse des Gesamtniederschlags und Mineralinhalt.)

(Sampling of the total precipitation; meteorological data of the period of sampling; localities of sampling in the region of Vienna; method of spectrochemical analysis; analysis of trace elements (Ag, Ba, Co, Cr, F, Ga, Ge, J, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn); correlations (K/Na-diagram, Pb/J-diagram); classification of the geochemical components of the total precipitation; chemical analysis and mineral content of the total precipitation.)

(Prélèvement d'échantillons de précipitations totales; données météorologiques de la période de prélèvement; localités de prélèvement des échantillons dans la région viennoise; procédé d'analyse spectrochimique; analyse de traces (Ag, Ba, Co, Cr, F, Ga, Ge, J, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn); corrélations (diagramme K/Na, diagramme Pb/J); classification des constituants géochimiques dans la précipitation totale; analyse chimique complète de la précipitation totale et de la teneur en minéraux.)

### Einleitung

Untersuchungen der chemischen Beimengungen in der Luft und in den Niederschlägen sind von Bedeutung für die Agrikulturtechnik, Bautechnik, Medizin und Raumplanung. Der anthropogene Einfluß von Industriezonen und Großsiedlungen auf die natürliche Reinheit der Luft ist dabei von grundlegendem Interesse. Neben der Hydrosphäre, der Bio- und Pedosphäre ist die mengenmäßig sehr kleine Atmosphäre in ihrem geochemischen Haushalt wohl am stärksten von den Auswirkungen der Anthroposphäre betroffen. Solche Luftverunreinigungen treten in Form von Gasen, Flüssigkeiten und Stäuben auf. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, in erster Linie das geochemische Verhalten von Spurenelementen, wie z. B. B, Ba, Cl, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, J, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Sn, Ti, V u. a., zu studieren.

Um eine integrierende Information über den gegenwärtigen Stand einiger luftverunreinigender Stoffe in der Atmosphäre einer Großstadt wie Wien zu gewinnen, wurde die gemeinsame Sammlung von Staub und atmosphärischem Niederschlagswasser gewählt. Um einen Vergleich mit den Verhältnissen außerhalb Wiens in einer relativ reinen Umgebung zu erhalten, wurde auch eine Meßstelle im südlichen Wiener Wald herangezogen.

Die vorliegenden Untersuchungen stützen sich zum Teil auf vorhergehende Arbeiten, die gleichfalls das Thema der Luftverschmutzung im Wiener Raum zum Gegenstand gehabt haben, wie z. B. Steinhauser (1960, 1961, 1964, 1967), Baumann-Kadanschedling-Wagner (1966), Schedling (1967), Bangerl-Steinhauser (1959).

### Art der Probenahme

Zum Sammeln der Niederschlagsproben wurde das in den VDI-Richtlinien angeführte Hibernia-Gerät

verwendet, an dem eine geringe Modifizierung vorgenommen worden war. Die nach oben verjüngten Trichter, die das Herauswehen bereits eingefallenen Staubes bei starkem Wind verhindern sollen, wurden beibehalten; ebenso die wirksame Auffangöffnung von etwa 500 cm<sup>2</sup>. Anstelle von Zinkblechtrichtern wurden aber Trichter aus Polyäthylen verwendet — wie schon Löbner (1963) vorgeschlagen hat, da Verfälschungen der Analysenergebnisse durch Korrosionsprodukte aus dem Trichtermaterial selbst vermieden werden sollten. Als Maßnahme gegen Verunreinigungen bei Vogelanzug, wurden die Trichter mit einer Krone aus Kunststoff versehen (Abb. 1).

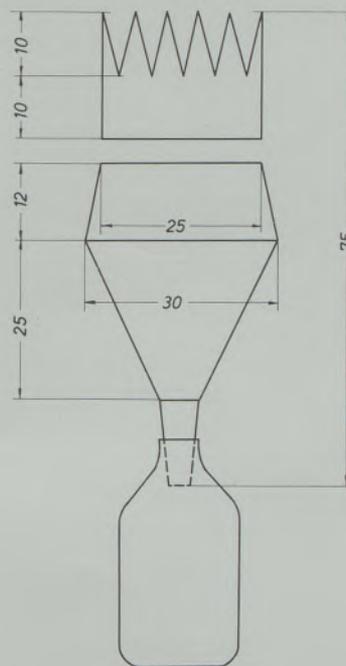


Abb. 1

Muster eines Auffangtrichters (Maße in cm)

Als Sammelbehälter dienten Fünfliterflaschen aus Polyäthylen. Da zur Durchführung vollständiger Analysen größere Mengen Untersuchungsmaterial gebraucht werden, wurden jeweils vier Sammelgeräte in einem kistenartigen Holzgestell, das mit Betongewichten beschwert wurde, zu einer Sammeleinheit zusammengefaßt. Bei der Konstruktion der Sammeleinheiten wurden Metallteile ausgenommen. Zur Befestigung der Gefäße, Trichter und Beschwerungen wurden Nylonschnüre verwendet. Die Sammelgeräte sind in Abb. 2 und 3 in Aktion abgebildet.

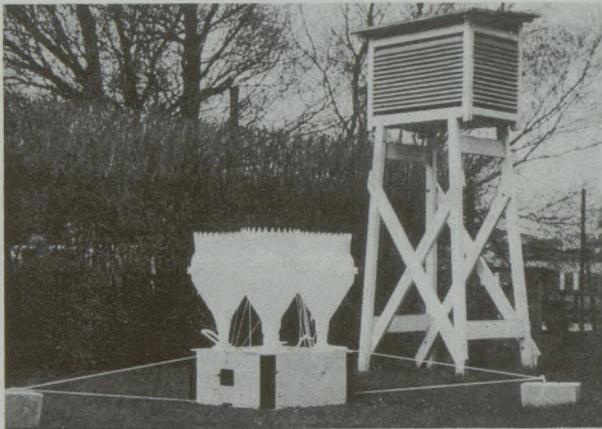


Abb. 2

Sammelbrett mit vier Hibernia-Trichtern auf dem Gelände der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung, Wien 22, Kaisermühlen

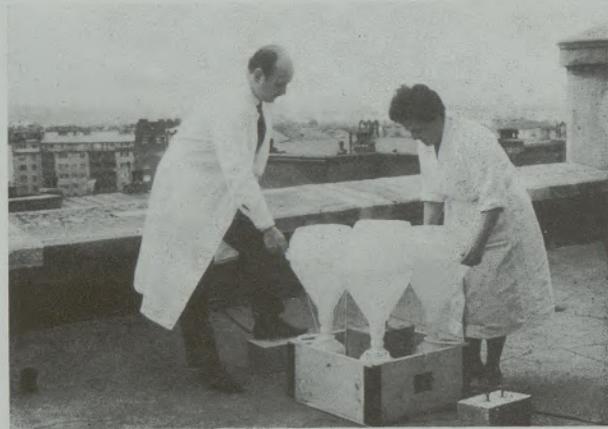


Abb. 3

Sammelgeräte am Dach von Objekt 16 des Arsenal

### Zeit der Probenahme

Die Probeaufsammlungen wurden im Jahre 1965, 1966 und 1967 durchgeführt. Nach Vorstudien wurden die Zeiträume für die Probeaufsammlung auf die Dauer eines Jahres innerhalb der vier Jahreszeiten so verteilt, daß die Hibernia-Geräte einen Monat lang exponiert werden konnten. Zur Gewinnung größerer Probemengen, die für Vollanalysen des Gesamtabdampfrückstandes notwendig waren, wurde der Aufsammlungszeitraum und die Zahl der Sammeleinheiten verdreifacht.

Tabelle 1

Meteorologische Daten

	Anzahl der Regentage	Gesamtniederschlag mm	Häufigste Windrichtung
November 1965	15	25,4	8 Tage W 4 Tage NW 4 Tage SE
Feber 1966	13	53,7	6 Tage W 5 Tage SE 5 Tage WSW
Mai 1966	8	51,5	9 Tage W 5 Tage SW 4 Tage ESE
September 1966	12	61,4	10 Tage W 5 Tage SSE 5 Tage N
September — November 1967	33	133,0	38 Tage W 16 Tage SSE 9 Tage WNW

**Erste Sammelperiode:**

1. Chemische Analyse der löslichen Anteile und Teilanalyse des unlöslichen Anteiles des Gesamtniederschlages.
2. Spektrographische Spurenanalyse des Abdampfrückstandes des Gesamtniederschlages:  
Vier Aufsammlungen in den Monaten:

- I. November 1965
- II. Feber 1966
- III. Mai 1966
- IV. September 1966

Gesamtvolumen des gesammelten Niederschlages maximal etwa je 10 l.

**Zweite Sammelperiode:**

Chemische Vollanalyse des Gesamtniederschlages (Gesamtabdampfrückstand Staub-Niederschlag) über drei Monate: September, Oktober und November 1967. Gesamtvolumen des gesammelten Niederschlages etwa je 100 l. Die wichtigsten meteorologischen Daten der Aufsammlungsperioden sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

**Ort der Probenahme**

Im Stadtgebiet von Wien (mittlere Seehöhe etwa 175 m) wurden fünf Meßstellen eingerichtet (siehe Planskizze Abb. 4).

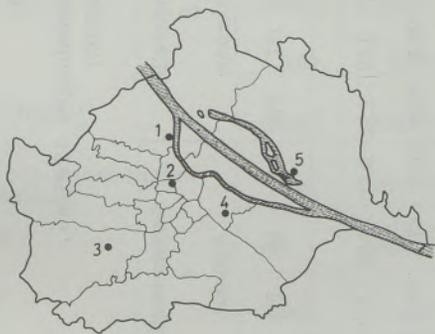


Abb. 4

Stadtplan von Wien mit den fünf Probenahmepunkten

Als Vergleichsmeßpunkt in einem ausgesprochen ländlichen Milieu wurde der Ort Rehgras bei Weißenbach an der Triesting (Seehöhe etwa 350 m) gewählt.

Die fünf Meßstellen des Stadtgebietes waren folgende:

1. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik, Wien 19., Hohe Warte 38.  
Locker verbautes Stadtgebiet. Kein Großemittent.  
Aufstellungsort der Probesammelgefäße: Erdboden.
2. Neues Gebäude der Universität Wien, Wien I., Universitätsstraße 7.

Dichtverbautes Stadtgebiet. Emissionsquellen: Hausbrand und Heizungsanlagen einiger in unmittelbarer Nähe liegender größerer öffentlicher Gebäude. Verkehr. Kein Industrieemittent.  
Aufstellungsplatz: Dach.

3. Gartenbauschule Schönbrunn, Wien 13., Grünbergstraße 24.  
Locker verbautes Stadtgebiet mit anschließender großer Grünfläche. In unmittelbarer Nähe kein Großemittent.  
Aufstellungsplatz: Erdboden.

4. Wien-Arsenal, Wien 3., Arsenal Objekt 16.  
Starke Emissionsquellen sind im Nordosten das in der Nähe liegende Fernheizkraftwerk, sowie im Südwesten der Ost- und Südbahnhof. Ferner müssen die im Arsenalgelände befindliche Baufertigteilfabrik als auch der Hausbrand der umliegenden Häuser als zusätzliche Emittenten in Betracht gezogen werden. Die Sammelgeräte wurden am Turm des Objekts 16 aufgestellt.

5. Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung des Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wien 22., Kaisermühlen, Dampfschiffhafen.  
Inmitten großer Grünflächen. Als Emittenten kommen einige in der Nähe liegende Industriebetriebe in Betracht.  
Aufstellungsplatz: Erdboden.

6. Rehgras bei Weißenbach a. d. Triesting, NÖ.  
Aufstellungsort inmitten ausgedehnter Wald- und Wiesenflächen in der Nähe eines Mustergrundes in der Umzäunung einer dort vorhandenen meteorologischen Station. In der näheren Umgebung kein nennenswerter Emittent.  
Geologisches Milieu: Kalkalpine Trias und Kreide.

**Untersuchungsverfahren:**

Die chemischen Analysen wurden nach den üblichen Methoden der Naßanalytik durchgeführt. Die Bestimmung der Alkalien erfolgte flammenfotometrisch, die des Jods nach dem katalytischen Cer(IV)-Arsen (III)-Verfahren.

Chlorid und Jodid wurden jeweils in der klaren Lösung bestimmt. Alle anderen Bestimmungen für die beiden Vollanalysen erfolgten nach Aufschluß der eingedampften, trockenen Probe.

Gesamtabdampfrückstand: Nach Einengen am Sandbad und Trocknung im elektrischen Trockenschrank bei  $180 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Glühverlust: im elektrischen Muffelofen bei  $650 \pm 50^\circ\text{C}$ .

Jodid: Katalytische Cer(IV)-, Arsen(III)-Methode.  
Chlorid: Maßanalytisch.

Fluorid: Bestimmungsmethode nach VDI 2452.

Aluminium, Eisen, Mangan und Titan: Kolorimetrisch.

Tabelle 2

Analysen periodischer Aufsammlungen 1965/66  
Werte in Prozenten

	Sammelstelle 1 Hohe Warte				Sammelstelle 2 Universität				Sammelstelle 3 Schönbrunn				Sammelstelle 4 Arsenal				Sammelstelle 5 Alte Donau				Sammelstelle 6 Rehgras	
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	III	IV
	Gesamtabdampfückstand g/m <sup>2</sup> (unfiltriert)	4,81	4,87	5,83	6,78	5,92	8,80	5,87	5,88	4,84	4,67	9,50	1,72	6,51	9,96	7,40	4,91	7,36	5,63	4,49	2,65	2,09
Filtarrückstand ‰*)	66,5	68,4	85,3	83,3	64,2	66,8	78,3	76,6	72,8	72,1	89,1	50,6	60,9	67,1	80,4	73,0	68,3	77,1	82,3	68,0	74,8	67,9
Glühverlust ‰ (unfiltriert)	43,0	35,9	53,2	25,2	30,5	36,0	41,8	31,2	42,7	36,1	62,2	19,8	33,9	36,9	49,9	16,6	56,8	38,7	60,3	41,6	67,2	48,7
Glührückstand ‰ (unfiltriert)	57,0	64,1	46,8	74,8	69,5	64,0	58,2	68,8	57,3	63,9	37,8	80,2	66,1	63,1	50,1	83,4	43,2	61,3	39,7	58,4	32,8	51,3
Glührückstand ‰ (Filtrat)	33,5	31,6	14,7	16,7	35,8	33,2	21,7	23,4	27,2	27,9	10,9	49,4	39,1	32,9	19,6	27,0	31,7	22,9	17,7	32,0	25,2	32,1
Fe ‰ (Aufschluß unfiltriert)	1,26	1,61	1,01	1,14	2,35	1,97	1,61	2,02	1,6	1,5	0,96	2,22	2,02	2,05	1,47	1,88	0,69	2,04	0,75	1,20	0,64	1,35
Cl ‰ (Filtrat)	2,16	1,98	1,60	1,47	2,03	2,30	2,52	2,81	1,65	1,77	1,19	5,74	2,14	1,72	1,92	2,33	1,59	1,06	1,54	3,72	1,85	2,82
I ppm (Filtrat)	18	111	109	47	36	101	157	25	44	116	124	111	28	313	120	91	15	52	227	n. b.	365	45
Ca, löslich ‰ (Filtrat)	6,96	6,91	3,9	4,02	7,81	7,62	5,96	5,8	5,61	5,86	2,4	10,2	8,86	8,08	4,91	6,8	6,17	5,14	3,64	5,88	4,35	4,62
Ca, HCl (1 : 1)-löslich ‰ (Filtarrückstand)	1,06	0,84	1,19	0,73	0,77	1,12	2,26	0,65	0,79	0,74	1,02	2,04	0,91	0,76	2,16	1,38	0,46	0,64	2,63	1,0	2,01	1,86
SO <sub>4</sub> ‰ (Filtrat)	19,12	18,1	8,26	9,33	20,55	19,8	10,62	12,68	14,62	16,7	5,08	26,17	22,58	19,4	9,79	15,83	15,65	13,3	10,5	16,8	11,52	15,32
Na ‰ (Filtrat)	0,62	0,73	0,26	0,31	0,93	0,55	0,33	0,45	1,14	0,87	0,44	1,54	1,04	0,63	0,29	0,78	0,58	0,43	0,51	1,52	0,73	1,28
K ‰ (Filtrat)	1,85	0,26	0,98	0,72	0,86	0,20	0,33	0,58	1,40	0,44	0,20	3,95	1,37	0,18	0,33	0,93	6,63	0,18	1,56	3,2	2,74	3,21

\*) ‰ jeweils auf Gesamtabdampfückstand bezogen!

**Tabelle 3**  
Analysen periodischer Aufsammlungen 1965/66  
Werte in g/m<sup>2</sup>

	Sammelstelle 1 Hohe Warte				Sammelstelle 2 Universität				Sammelstelle 3 Schönbrunn				Sammelstelle 4 Arsenal				Sammelstelle 5 Alte Donau				Sammelstelle 6 Rehgras	
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	III	IV
	Gesamtabdampfrückstand g/m <sup>2</sup> (unfiltriert)	4,81	4,87	5,83	6,78	5,92	8,80	5,87	5,88	4,84	4,67	9,50	1,72	6,51	9,96	7,40	4,91	7,36	5,63	4,49	2,65	2,09
Filterrückstand g/m <sup>2</sup>	3,20	3,33	4,97	5,65	3,80	5,87	4,60	4,50	3,53	3,37	8,46	0,87	3,97	6,68	5,95	3,58	5,03	4,34	3,69	1,80	1,56	1,12
Glühverlust g/m <sup>2</sup> (unfiltriert)	2,06	1,76	3,10	1,72	1,80	3,16	2,46	1,84	2,06	1,70	5,91	0,34	2,27	3,67	3,69	0,83	4,18	2,18	2,71	1,10	1,40	0,81
Glührückstand g/m <sup>2</sup> (unfiltriert)	2,75	3,11	2,73	5,06	4,12	5,64	3,41	4,04	2,78	2,97	3,59	1,38	4,24	6,29	3,71	4,08	3,18	3,45	1,78	1,55	0,69	0,84
Glührückstand g/m <sup>2</sup> (Filtrat)	1,61	1,54	0,86	1,13	2,12	2,93	1,27	1,38	1,31	1,30	1,04	0,85	2,54	3,28	1,45	1,33	2,33	1,29	0,80	0,85	0,53	0,53
Fe mg/m <sup>2</sup> (Aufschluß unfiltriert)	61,5	78,4	59,4	78,4	137,8	173,8	95,4	118,7	78,4	70,0	91,2	38,2	131,4	203,5	108,1	93,3	50,9	114,5	33,9	31,8	13,4	23,3
Cl mg/m <sup>2</sup> (Filtrat)	103,9	97,5	93,3	99,6	118,7	201,4	148,4	165,4	80,6	82,7	106,0	99,0	139,9	171,7	142,0	114,5	116,6	61,5	70,0	99,6	38,2	46,6
J mg/m <sup>2</sup> (Filtrat)	0,09	0,54	0,64	0,32	0,21	0,89	0,92	0,15	0,21	0,54	1,18	0,19	0,18	3,12	0,89	0,45	0,11	0,29	1,02	n. b.	0,76	0,07
Ca löslich mg/m <sup>2</sup> (Filtrat)	335,0	337,1	226,8	273,5	462,2	672,0	349,8	341,3	271,4	273,5	226,8	176,0	576,6	805,6	364,6	335,0	453,7	290,4	163,2	156,9	91,2	76,3
Ca HCl (1 : 1)-löslich mg/m <sup>2</sup> (Filterrückstand)	50,9	40,3	70,0	50,9	44,5	97,5	133,6	38,2	38,2	33,9	97,5	36,0	59,4	76,3	161,1	67,8	33,9	36,0	118,7	27,6	42,4	31,8
SO <sub>4</sub> mg/m <sup>2</sup> (Filtrat)	920	890	481	634	1217	1749	623	746	708	782	481	449	1471	1927	725	778	1153	738	471	445	314	254
Na mg/m <sup>2</sup> (Filtrat)	29,7	36,0	14,8	21,2	55,1	48,8	19,1	27,6	55,1	40,3	42,4	27,6	67,8	61,5	21,2	38,2	42,4	23,3	23,3	40,3	14,8	21,2
K mg/m <sup>2</sup> (Filtrat)	89,0	12,7	57,2	48,8	50,9	17,0	19,1	33,9	67,8	21,2	19,1	67,8	89,0	17,0	23,3	46,6	487,6	10,6	70,0	84,8	57,2	53,0
pH (Originalprobe)	5,85	4,95	6,4	5,75	5,65	5,7	6,5	6,0	5,35	5,0	6,4	5,05	5,65	5,95	6,2	5,7	6,15	5,75	6,3	5,45	5,4	5,1

Kieselsäure, Sulfat, Calcium und Magnesium: Gewichtsanalytisch.

Natrium und Kalium: Flammenfotometrisch.

Karbonat: Gravimetrisch nach Austreiben der Kohlensäure mit Salzsäure und Absorption.

Die Spektralanalysen der Abdampfrückstände wurde mit einem 3,4 m Ebert-Gitterspektrographen (Jarrel-Ash) mit einem 15.000 Strich/Zoll-Gitter (Blaze 3000 Å) in der ersten Ordnung bei einer Dispersion 5 Å/mm im Wellenbereich 2400 – 4700 Å unter Verwendung der Kohlenbogenmethode (Anregung im Gleichstromdauerbogen 220 V/12 A mit anodischer Schaltung) analysiert. Die Abdampfrückstände wurden jeweils mit zwei Teilen spektralreinem Kohlenpulver vermischt. Bei der Erstellung der Matrix für die Eichprobenherstellung wurde die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials berücksichtigt. Zur quantitativen Auswertung der Spektren stand ein Jarrel-Ash-Mikrophotometer zur Verfügung. Infolge der verringerten Helligkeit im tieferen Ultraviolett konnte As und Be nicht mehr mit ausreichender Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Zur Kontrolle wurden Blei und Zink in den beiden Großproben außerdem auch polarographisch bestimmt.

Um etwaige Verunreinigungen aus dem Trichter- oder Flaschenmaterial bei Aufsammeln der Proben ausschließen zu können, wurden Polyäthylenproben nach vorsichtigem Veraschen auf anorganische Verunreinigungen untersucht. Bei einem Glührückstand von 0,09 % und einem Schwermetallanteil unter 0,1 % im Glührückstand selbst dürfte mit dem Herauslösen nennenswerter Mengen aus dem Flaschenmaterial nicht gerechnet werden. Spektralanalytisch wurden nachgewiesen: in Konzentrationen sicher unter 0,1 % B, Pb, Zn, Cr und Sn; Ag wurde überhaupt nicht festgestellt. Von den Schwermetallen liegt nur Kupfer in Gehalten zwischen 0,1 – 1 % vor. Der Absolutgehalt je Element übersteigt in einer einzelnen Flasche auf keinen Fall 100 µg. Die gleichen Polyäthylenflaschen haben sich übrigens auch bei der Analyse von Mineralwasser bewährt.

#### Analysenergebnisse

Die Analysenergebnisse wurden in den vorstehenden Tabellen (Tabelle 2 bis 5) dargestellt.

#### Diskussion der Ergebnisse

##### a) Allgemeine Beobachtungen

Im Aerosol der Stadt- und Industriatmosphäre sind an anorganischen Bestandteilen mehr als 30 Elemente nachgewiesen worden. Zu den häufigsten Elementen gehören: Si, Ca, S, Cl, Al, Mg, Na, J, Fe, P; zu den selteneren: F, Br, J, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Mo, Pb, Zn, Ga, Ge, Sn, Ba, Ag (As, Be, Cd, Hg, Sb) u. a. Das Vorkommen relativ hoher Mengen an Blei, Kupfer, Zink und Mangan in Großstadtstaub ist bekannt (World Health Organization 1961/64).

Die Auswertung der Analysen dieser Untersuchungsreihe in Wien zeigt im Vergleich mit bekannten

Tabelle 4

Vollanalysen von Gesamtniederschlagsproben

Gesamtrückstand	Standort: Neues Universitäts- gebäude Wien I.		Standort: Rehgras bei Weißbach, N. Ö.	
	5,03 gr/m <sup>2</sup> /Monat		2,86 gr/m <sup>2</sup> /Monat	
	%	mg/m <sup>2</sup> /M	%	mg/m <sup>2</sup> /M
SiO <sub>2</sub>	26,4	1327,9	9,95	284,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,46	123,7	0,53	15,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,20	311,9	2,28	65,2
TiO <sub>2</sub>	0,34	17,1	0,07	2,0
MnO	0,02	0,9	0,01	0,27
CaO	11,82	594,5	10,72	306,6
MgO	0,50	25,2	1,94	55,5
Na <sub>2</sub> O	1,27	63,9	2,35	67,2
K <sub>2</sub> O	1,43	71,9	5,90	168,7
SO <sub>3</sub>	15,04	756,5	10,34	295,7
CO <sub>2</sub>	1,0	50,3	3,1	88,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	10,1	1,57	44,9
Cl	1,16	58,3	1,55	44,3
F	0,23	11,6	0,23	6,6
J	0,0012	0,06	0,0024	0,06
Pb	0,083	4,2	0,004	0,11
Glühverlust	31,4	1579,4	49,9	1427,1
Summe:	99,55 %	5007,5	100,45 %	2872,8

Daten aus nordamerikanischen oder europäischen Städten, wie Helsinki (1962), ähnliche Ergebnisse.

Nach dem Jahresgang kann man grundsätzlich zwei Gruppen von Probenahmelokalitäten unterscheiden (vergl. Steinhauser/Chalupa (1966)).

1. Orte mit Maxima in den Gesamtrückständen im Winterhalbjahr („Stadt-Typ“),
2. Orte mit Maxima in den Gesamtrückständen im Sommerhalbjahr („Land-Typ“).

Beim „Landtyp“ wären, abgesehen von Rehgras/Triestingtal, im Stadtgebiet von Wien die Probenahmestellen Hohe Warte und Schönbrunn einzureihen, beim „Stadttyp“ die Beobachtungsstationen im Arsenal, am Universitätsgebäude und in Kaisermühlen an der Alten Donau.

Der „Stadttyp“ tendiert selbstverständlich zu Maximalwerten. An Gesamtrückständen wurde bis zu 10 g/m<sup>2</sup> im Februar 1966 im Arsenal gemessen. Da die Filterrückstände vor allem Ruß und andere Verbrennungsprodukte von Brennstoffen enthalten, so zeigen derartige Proben auch sehr hohe Filterrückstände und Glühverluste der unfiltrierten Gesamtprobe. Die Glührückstände erreichen mit rund 3,3 g/m<sup>2</sup> Höchstwert. Die Gehalte an Eisen sind mit 2 % zunehmend hoch. Im Arsenal wurde als Maximalwert 203,5 mg/m<sup>2</sup> Fe festgestellt.

Tabelle 5  
Spurengehalte in Abdampfrückständen in ppm (g/t)

Element	Sammelstelle 1 Hohe Warte				Sammelstelle 2 Universität				Sammelstelle 3 Schönbrunn				Sammelstelle 4 Arsenal				Sammelstelle 5 Alte Donau				Sammelstelle 6 Rehgras	
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	III	IV
Ag	1,5	1,6	4,2	3,4	5,1	6,4	6,8	5,0	19	1,6	1,6	0,4	5,6	4,9	18	7,2	9,2	7,2	1,2	1,0	0,5	0,3
B	36	44	82	90	50	70	82	85	38	23	68	26	92	56	21	92	180	42	63	16	70	27
Ba	54	145	150	180	155	115	1480	1000	780	130	105	28	1050	90	98	640	230	66	120	78	125	66
Co	< 3	10,5	5,8	5,4	8	11	10	6,8	5,4	7,8	6	3	12	10	10,5	8,4	5	5	< 3	< 3	< 3	< 3
Cr	4	21	42	36	46	37	70	34	34	29	19	45	42	36	5	37	32	14	29	10	22	6
Cu	6	55	50	48	115	220	110	58	50	50	24	65	105	115	650	68	20	38	16	24	32	6
Ga	2,6	4,6	6,4	8,4	4,8	6,7	11,5	4,9	5,2	4,2	4,3	1	7,6	7,2	8,5	7,2	3	4,6	3,5	2,6	3,9	1
Ge	1	5	2	4	3	4	3	3	5	4	2	< 1	5	7	4	3	2	2	1	2	1	< 1
Mn	90	290	460	540	390	550	440	330	330	240	290	70	580	660	35	430	72	530	82	70	100	52
Mo	< 1	3	2	2	2	3	2	3	?	4	< 1	< 1	3	5	5	3	5	2	2	3	4	< 1
Ni	11,5	88	42	33	60	122	53	56	52	57	23	56	64	73	240	52	27	38	20	33	39	16
Pb	27	260	200	140	130	190	185	280	160	230	70	780	460	330	520	190	145	360	100	68	110	49
Sn	6,7	15,5	13	17	22	19,5	30	17	65	27	12	6	34	24	29	20	20	48	4,6	5,6	6,2	1,9
Sr	9	29	76	92	102	70	500	42	58	30	49	8,5	95	107	9	88	300	37	64	18	40	10
Ti	220	2100	800	820	1900	1500	3000	850	1200	2800	2500	560	2100	2300	75	1200	990	1600	2500	400	750	550
V	16	50	30	43	78	110	68	47	36	52	16	17	70	66	14	38	30	22	30	9	27	16
Zn	740	3400	2150	1750	1700	2600	3000	3200	1800	2250	2400	1150	3200	2000	5000	2100	380	2000	1600	3000	600	320

In allen Proben wurde bis zu folgenden Konzentrationen nicht nachgewiesen:

- As < 300 ppm
- Be < 30 ppm
- Bi < 3 ppm
- Sb < 30 ppm
- Tl < 3 ppm

Tabelle 6

Vergleich mit mittleren Gehalten in Landpflanzen und Böden (nach B o w e n (1966)) und in magmatischen Gesteinen (nach T a y l o r (1964))

Elemente	Landpflanzen (Trocken- substanz)	Böden	Rehgras (Mittelwert)	50 % Landpflanzen + 50 % Boden (A)	Anreiche- rungskoeff- fizient Rehgras/A	Magmatische Gesteine*) (B)	Maximale Konzent- ration Wien	Wien, maximaler Anreicherungskoeffizient	
								gegenüber A	gegenüber B
Ag	0,06	0,1	0,4**)	0,08	5	0,06	18	22,5	30
B	50	10	32	30	1	12	92	3	7,5
Ba	14	500(361)***)	86	257	0,3	483	1.480	5,8	3,1
Ca	18.000	13.700	60.000	16.000	3,7	32.900	n. b.	—	—
Cl	2.200	100	23.400	1.150		153	37.700	38	246
Co	0,5	8 (15)	4	4,3	0,9	17	12	3	0,7
Cr	0,23	100 (58)	14	50	0,3	69	70	1,4	1
Cu	14	20 (46)	19	17	1,1	40	650	38	16
Fe	140	38.000	10.000	19.000	0,5	34.900	23.500	1,2	0,7
Ga	0,06	30	2	15	0,3	16	11,5	0,8	0,6
Ge	< 0,X(?)	1	< 1	< 1	~ 1	1,5	7	< 7	4,7
J	0,4	5	45**)	2,7	17	0,5	313	116	627
K	14.000	14.000	29.150	14.000	2,1	25.000	66.300	4,8	2,6
Mg	3.200	5.200	4.300	4.200	1	16.700	n. b.	—	—
Mn	630	850 (999)	76	740	0,1	777	660	0,9	0,9
Mo	0,9	2	≤ 2	1,5	~ 1	1,7	5	3,3	3
Na	1.200	6.300	10.000	3.750	2,7	21.600	18.400	4,1	0,7
Ni	3	40 (41)	25	22,5	1,1	50	240	10	4,8
Pb	2,7	10 (16)	45**)	6	7,5	15	850	142	57
S	3.400	700	44.500	2.050	22	263	76.500	37	291
Sn	< 0,3	10	4	5	0,8	2,3	65	13	28
Sr	26	300 (172)	25	163	0,15	345	500	3	1,5
Ti	1	5.000 (7300)	650	2.500	0,26	4.400	3.000	1,1	0,7
V	1,6	100 (125)	11	51	0,2	97	110	2	1,1
Zn	100	50	460	75	6	60	5.000	66	84

\*) Umgerechnet auf Granit: Basalt = 2 : 1    \*\*) Ohne Maximalwert    n. b. = nicht bestimmt

\*\*\*) In Klammern Durchschnittsgehalte einiger österreichischer Bodentypen (19 Proben) nach A. R. Assareh (unveröffentlicht)

Der Niederschlag erreicht bei der Universität mit  $201,4 \text{ mg/m}^2$  Chlorid und im Arsenal mit  $1927 \text{ mg/m}^2$  Sulfat den maximalen Wert. Jedoch sind mit hohen Sulfatgehalten keine sauren pH-Werte verbunden, da in solchen Proben auch das Calcium durch Höchstwerte vertreten ist.

Bei den Alkalimetallen dominiert im Winterhalbjahr das Natrium ( $\text{Na} > \text{K}$ ). Die Elemente Ge, Mo, Ni und V erreichen maximale Werte nur im Winterhalbjahr. Zu allen Jahreszeiten sind die Konzentrationen an Ag, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, J, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, V und Zn beim „Stadttyp“ meist um das Eineinhalb- bis Dreifache gegenüber den beiden Sammelstellen in den Grünlandzonen des westlichen Stadtgebietes erhöht. In Einzelfällen stößt man auch bei manchen Schwermetallen, wie Ag, Cu, Mo, Ni, Sn oder Zn auf erratisch hohe Werte. Ohne weitere Beobachtungsreihen kann im Einzelfall keine einwandfreie Erklärung abgegeben werden. Für eine statistische Auswertung ist, um den Zufall auszuschalten, das Datenmaterial sicherlich noch zu klein. Durch die Art der Versuchsdurchführung ist eine experimentelle Kontamination aber unwahrscheinlich.

Die zwei Proben der Beobachtungsstation von Rehgras fern der Großstadt lassen erkennen, daß die Größenordnung der Luftverschmutzung im Stadtgebiet selbst im „Landtyp“ noch den Faktor 2 – 3 und im „Stadttyp“ sogar 3 – 5 oder mehr erreichen. Dies stimmt mit der allgemeinen Erfahrung insofern überein, als der Verschmutzungsgrad der Meeresluft mit 1 angesetzt bei der Landluft 10, der Kleinstadtluft mit 35 und der Großstadtatmosphäre mit 150 (im Maximum sogar X000) angegeben wird.

Der „Landtyp“ ist durch allgemein hohe Kaliumgehalte in den Vegetationsmonaten gekennzeichnet ( $\text{K} > \text{Na}$ ). Wahrscheinlich spielt auch das Verbrennen von Unkraut und Holz mit eine Rolle. In Rehgras tritt der Einfluß des Kalium besonders hervor.

An binäre Korrelationsdiagrammen kann man ablesen, daß manche Elemente nicht an den Ort, sondern vielmehr an die Zeit der Aufsammlung gebunden sind.

Am besten zeigt dies das K/Na-Diagramm (Abb. 5). Im Wintermonat Februar wird der Natrium- und Kaliumhaushalt des Gesamtniederschlages von der atmosphärischen Komponente allein bestimmt. Das K/Na-Verhältnis stimmt denn auch mit Werten für Wien überein, die Steinhauser (1964) gegeben hat.

Im letzten Sommermonat September wird das K/Na-Verhältnis eher von Mineralstäuben regiert. Das K/Na-Verhältnis ist dann, wie die Abbildung zeigt, mit dem der Tongesteine vergleichbar. In Herbst- und Frühjahrsmonaten sind die größten Streuungen zu beobachten, wobei offenbar mehr die biogene Komponente zur Geltung kommt.

Auch aus dem Pb/I-Diagramm (Abb. 6) ist ein jahreszeitlicher Einfluß ersichtlich. Für das Wintermonat erhält man wieder das kleinste Streufeld.

Beim Ca/Sr-Verhältnis käme die Zeitabhängigkeit weniger zum Ausdruck, da die Strontiumverteilung

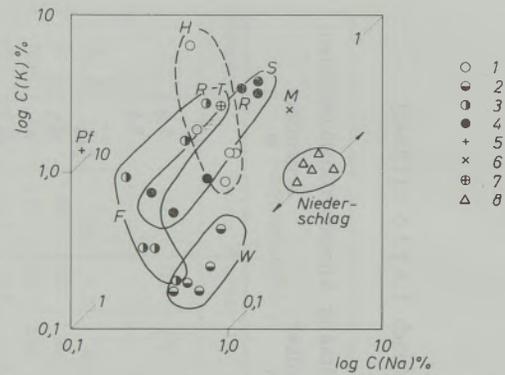


Abb. 5

## Korrelationsdiagramm Na/K

- 1 Gesamtniederschlag Herbstmonat 1966
- 2 Gesamtniederschlag Wintermonat 1967
- 3 Gesamtniederschlag Frühjahrsmonat 1967
- 4 Gesamtniederschlag Sommermonat 1967
- 5 Durchschnittsgehalt im Trockenrückstand von Pflanzen nach Bowen (1966)
- 6 Durchschnittsgehalt in magmatischen Gesteinen nach Turekian-Wedepohl (1961)
- 7 Durchschnittsgehalt der Tongesteine nach Turekian-Wedepohl (1961)
- 8 Niederschläge nach Steinhauser (1964)

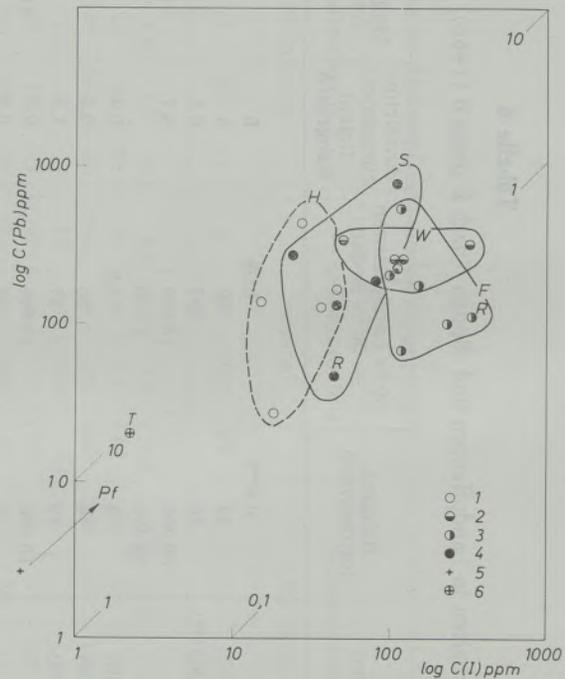


Abb. 6

## Korrelationsdiagramm Pb/I

- 1 Gesamtniederschlag Herbstmonat 1966
- 2 Gesamtniederschlag Wintermonat 1967
- 3 Gesamtniederschlag Frühjahrsmonat 1967
- 4 Gesamtniederschlag Sommermonat 1967
- 5 Durchschnittsgehalt im Trockenrückstand von Pflanzen nach Bowen (1966)
- 6 Durchschnittsgehalt in magmatischen Gesteinen nach Turekian-Wedepohl (1961)

in Mineralkomponenten, wie Calcit, Gips, Plagioklas und Aragonit sehr variant sein kann. Im allgemeinen nimmt Strontium mit fallenden Calciumgehalten ab.

Tabelle 7

Komponenten der Stoffzusammensetzung der Gesamtniederschläge

Atmosphärische Grundkomponente	Na, Cl, S, J, (Br)
Mineralische Grundkomponente	Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti; Mn, V, Cr, B, Ni, Co, Cu, Ge, Ga, Sn, Mo etc.
Biogene Zusatzkomponente	
a) Rezente Organismen (meist pflanzl. Substanz)	K, Mg, Ca, Zn, (P)
b) Pflanzenasche	dtto
c) Flugasche und Unverbranntes von fossilen Brennstoffen	S, V, Ni, Ge, Ga, Mo, B, J, (As)
Technogene Zusatzkomponenten	
a) Verbrennungsprodukte von Treibstoffen	Pb, (Br)
b) Abrieb von Bauwerken	Si, Ca,
c) Korrosionsprodukte	Fe, Pb, Zn, Cu, Sn, Ag,
d) Industriestäube etc.	Fe, Mn, ...

Das kleinste Streufeld läge wieder im Wintermonat vor.

b) Geochemische Komponenten des Gesamtniederschlages

Das Spektrum der Elementverteilung in den Gesamtniederschlägen verlangt eine Zuordnung zu jenen geochemischen Komponenten, die die Luftverunreinigungen bestimmen. Es sind dies:

1. die atmosphärische Grundkomponente
2. die mineralische Grundkomponente
3. biogene Zusatzkomponenten
4. technogene Zusatzkomponenten.

Ein Vergleich der erhaltenen Werte mit den durchschnittlichen Konzentrationen in Landpflanzen, Böden und magmatischen Gesteinen läßt eine in Tab. 7 gegebene Zuordnung deutlich werden. Auf die atmosphärische Komponente ist offensichtlich die Hauptmenge an Na, Cl, S und J zurückzuführen. Ihre Gehalte sind in und außerhalb der Stadtatmosphäre stark überhöht. Bei der Bestimmung der mineralischen Komponente muß man in Rechnung stellen, daß das geochemische Milieu in der Stadt Wien und in der kalkalpinen Umgebung von Rehgras unterschiedlich ist. In Wien wird man sich eher den Durchschnittswerten der sauren Erdkruste nähern. Granit, Kalksteine, Ziegel- und Verputzmaterial stellen neben einem geologischen Milieu von Tonen und Mergeln des Jungtertiärs sowie daraus resultierenden Böden das lokale Grundmaterial der Staubeentwicklung dar. Die Umgebung von Rehgras ist vorwiegend aus Carbonatgesteinen und den daraus resultierenden Böden aufgebaut. Elemente, die dieser Gruppe angehören, zeigen im allgemeinen keinen Anreicherungskoeffizienten, der Eins wesentlich überschreitet. Die niedrigen Gehalte in Rehgras an Ba, Sr, Ga und Ti sind auf das Carbonatgesteinsmilieu zurückzuführen. Die bio-

gene Zusatzkomponente ist schwieriger festzulegen. Zieht man die durchschnittliche Zusammensetzung der Trockensubstanz von Landpflanzen zum Vergleich heran, so dürften in Rehgras als dominierende pflanzliche Stoffkomponenten die Elemente K und Zn, wie an Hand der Vollanalysen gezeigt wird, zum Teil auch Mg und Ca biogener Herkunft sein. Man wird auch den Insektenanflug nicht ganz vernachlässigen dürfen.

In den Wintermonaten, vor allem bei Schneebedeckung, ist die atmosphärische Grundkomponente mit der durch Heizstoffe bestimmten Zusatzkomponente gekennzeichnet. Der erhöhte Schwefeloxidgehalt der Luft spiegelt sich in den Sulfatwerten wider. Aus den Spurengehalten der Luftverunreinigungen kann man auf das Vorwiegen von Brennstoffarten, Kohle oder Heizöl, rückschließen.

In den anderen drei Jahresabschnitten fällt die biogene Zusatzkomponente mehr oder weniger stark ins Gewicht. Die mineralische Grundkomponente hängt vor allem von meteorologischen Einflüssen ab. Das Maximum fällt in den Monat September, d. h. noch in den Sommerabschnitt. In Wien wird die Staubkomponente vor allem durch SO-Winde, durch Inversionen und windstille Perioden gefördert. NW-Winde, die frei von Niederschlag und Inversionen sind, bringen wenig Mineralstaub (Steinhausner/Chalupa (1966)).

Die Durchsicht der Gesamttrückstände aus dem Stadtgebiet von Wien beweist, daß die Anthroposphäre viele Luftverunreinigungen bestimmt. Die erhöhten Werte von V, Ni, Ge, Mo oder J in den Wintermonaten demonstrieren den Anstieg des Grundpegels durch Verbrennung fossiler Brennstoffe, wie Kohlen und Heizöle. Sehr stark macht sich das Blei aus den Treibstoffen der Automobile bemerkbar. Allerdings muß in Betracht gezogen werden, daß auch über

Brennstoffe, Farbstoffe, etc. etwas Blei in die Atmosphäre gelangt. Technologischer Herkunft sind wohl Korrosionsprodukte von Materialien wie Messing, Bronze, Zinkblech, Mineralfarbstoffen und dergleichen. Hohe Gehalte an Cu, Zn, Ba, Sn u. a. sind so erklärbar. Auch der Abrieb von Fahrzeugen (Pneus, Bremsen, Laufrädern etc.) dürfte ins Gewicht fallen. Bei manchen Elementen ist die vorgefundene Konzentration nicht so unmittelbar verständlich, wie etwa beim Ag (vergleiche auch Tabelle 7).

Die halbquantitative Analyse eines Staubes aus dem zentralen Stadtgebiet ergibt jedoch ebenfalls, daß manche Elemente in ungewöhnlichen Gehalten vorliegen.

Die Asche eines Staubfilters, dessen Belag vom Institut für medizinische Chemie der Universität Wien aus in Wien 9., Währingerstraße 13 aufgesammelt und dankenswerterweise von Univ.-Prof. Dr. S c h e d l i n g zur Verfügung gestellt worden war, zeigt in einer orientierenden spektrochemischen Untersuchung halbquantitativ etwa folgende Spurenzusammensetzung:

Über 1 %	: Al, Ca, Fe, K, Si.
0,1 – 1 %	: Ba, Cr, Cu, Mg, Ni, P, Ti, Zn.
0,03 – 0,01 %	: B, Co, Mn, Pb.
0,01 – 0,03 %	: Ag, As, Sb, V.
unter 0,01 %	: Ge, Sn, Sr.

Die im wesentlichen aus Ruß bestehende Probe zeigt außergewöhnlich hohe Werte an Ag, Ba, B, Co, Cr, Ge, Ga, Ni, Pb, Sb, Sn, V und Zn und Cu, etwa in einer Verteilung, wie sie die Analysen der Gesamtniederschlagsproben im Stadtgebiet von Wien ergeben haben.

c) Zur mineralischen Zusammensetzung des Feststoffanteiles der Gesamtniederschläge

Als Vorstudie wurde im Jahre 1965 Gesamttrückstände röntgendiffraktometrisch untersucht, die im März/April während eines Zeitraumes von sechs Wochen in den fünf Stationen des Wiener Stadtgebietes aufgesammelt worden waren. Es konnten folgende Mineralphasen festgestellt werden:

In allen fünf Proben: Quarz, Calcit,  
Häufiger: Halit (NaCl), Sylvit (KCl),  
Plagioklas, Gips,

Weniger häufig: Dolomit, Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  
Nicht eindeutig identifiziert: Muskovit, Kaolinit.

Nach S u e ß (1865) besteht der mineralische Staub von Wien vorwiegend aus Glimmerblättchen, die aus der Verwitterung des Wiener Sandsteines stammen sollen, sowie aus Quarz, der als Abnutzungsstoff des Straßenpflasters aufgefaßt worden ist.

Der Versuch, aus den Analytendaten der Tabelle 4 eine Berechnung der Mineralzusammensetzung durchzuführen, wäre nur in der an organogenem Material armen Probe (Nr. 2) mehr oder weniger möglich. Selbstverständlich könnte mangels fehlender Anhaltspunkte nur eine fiktive Berechnung vorgenommen werden.

### Nachwort

Für die finanzielle Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit danken wir dem Österreichischen Forschungsrat, für eine weitere Förderung im Rahmen der Eigenforschungsarbeiten der BVFA-Arsenal dem Bundesministerium für Bauten und Technik.

Für die Erlaubnis zur Aufstellung der Probensammelgefäße richtet sich unser Dank an Herrn Univ.-Prof. Dr. S t e i n h a u s e r (Zentralanstalt für Geodynamik und Meteorologie, Hohe Warte), Herrn Univ.-Prof. Dr. L i p o l t (Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung, Kaisermühlen), den Bundesgebäudeverwaltungen I und II Wien, sowie der Direktion der Gartenbauschule Schönbrunn.

Herrn Univ.-Prof. Dr. S c h e d l i n g (Wien) sei für die Überlassung einer Staubprobe herzlichst gedankt.

Bei den ersten Vorversuchen hat Herr Dr. S c h i f f n e r (Wien) mitgewirkt, wofür ihm gleichfalls gedankt sei. Die spektralanalytischen Arbeiten wurden dankenswerter Weise von Frau Dr. J a n d a und Herrn D o l e z e l, die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen von Frau Dr. S t e p a n ausgeführt. Bei den übrigen Arbeiten half Herr K o z u h - S c h n e e b e r g e r (alle Grundlageninstitut der BVFA-Arsenal).

### Zusammenfassung

Während der Periode eines Jahres sind viermal über ein Monat lang an fünf Stellen innerhalb des Stadtgebietes von Wien Gesamtniederschlagsproben aufgesammelt worden. Zum Vergleich wurden Proben aus dem kalkalpinen Bereich am Südrand des Wiener Waldes herangezogen.

Die Rückstände der Gesamtniederschläge wurden vor allem auf spektrochemischem Wege auf Spurenelemente, wie Ag, As, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Sn, Ti, V und Zn untersucht. Ferner

wurden auf chemischem Wege die charakteristischen Hauptbestandteile sowie der Jodgehalt ermittelt.

Die qualitative Zusammensetzung des Abdampfrückstandes wurde röntgendiffraktometrisch auf Mineralphasen untersucht sowie chemische Vollanalysen am Material von zwei charakteristischen Probenahmestellen vorgenommen.

Nach der zeitlichen Varianz des Chemismus wird ein „Landtyp“ und „Stadttyp“ unterschieden. Gegen-

über der Beobachtungsstation im Wiener Wald erreicht der Grad der Luftverschmutzung, gemessen am Gesamtniederschlag im Stadtgebiet von Wien beim „Landtyp“ den Faktor Zwei bis Drei und beim aus-

gesprochenen „Stadttyp“ sogar Drei bis Fünf und auch mehr.

Der Chemismus der Luftverschmutzung wird nach ihren geochemischen Komponenten aufgegliedert.

### Summary

Samples of the total precipitation were collected at five points in the region of Vienna four times during a period of a year. The samples were compared with samples of a sixth point located in the South of the Vienna Forest. The residuals of the precipitation were analyzed spectrochemically for trace elements (Ag, As, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Sn, Ti, V and Zn). The major elements and iodine were determined by wet chemical analysis. The phase-compositions of the solide residues were investigated qualitatively by X-ray diffraction

method. Chemical analyses of two samples from characteristic sampling points were made. Concerning the temporary variance of the chemism a "country type" and a "city type" were differentiated. In comparison to the observation station at the Vienna Forest the degree of air pollution reaches a factor of two or three for the "country type" and a factor of three up to five or more for the "city type". The chemism of the air pollution is discussed in relation to its geochemical components.

### Résumé

Au cours d'une période d'un an, on a recueilli quatre fois par mois, en cinq points de la zone urbaine viennoise, des échantillons de précipitation totale. A titre comparatif, on a étudié des échantillons provenant de la région des Alpes calcaires sur la lisière sud de la forêt viennoise.

Les résidus des précipitations totales ont été analysés principalement par des méthodes spectrochimiques, afin de déterminer les traces d'éléments tels que Ag, As, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Sn, Ti, V et Zn. On a ensuite dosé par une méthode chimique les principaux constituants caractéristiques ainsi que la teneur en iode.

La composition qualitative du résidu de vaporisation été a étudiée par diffractométrie X pour déter-

miner les phases minérales et une analyse chimique complète du matériau de deux points caractéristiques a été effectuée.

Selon les variations des phénomènes chimiques, on distingue "un type campagnard" et "un type urbain". Par rapport aux résultats de la station d'observations installée dans la forêt viennoise, le degré de pollution atmosphérique mesuré d'après la précipitation totale dans la zone urbaine viennoise, atteint, dans le cas du "type campagnard" un facteur de deux à trois et, dans le cas du "type urbain" bien caractérisé, même de trois à cinq et plus.

Le processus chimique de la pollution atmosphérique a été décomposé en constituants géochimiques.

### Literaturverzeichnis

1. Bangerl, A. u. F. Steinhauser, Die Verteilung des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes der Luft im Stadtgebiet von Wien. *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie* 10 (1959), S. 132 — 153.
2. Baumann, R., E. Kadan, J. A. Schedling u. G. Wagner, Über einige Messungen der Konzentration fester und gasförmiger Luftverunreinigungen im Raum von Wien, *Radex-Rundschau* 1966, S. 240 — 257.
3. Bowen, H. J. M., Trace Elements in Biochemistry, Academic Press, London-New York 1966.
4. Löbner, A., Vergleichende Staubbiederschlagsmessungen mit verschiedenen Auffanggeräten, *Staub* 23 (1963), S. 371 — 373.
5. Noro, L. u. A. Laamanen, Über den Charakter und die gesundheitlichen Auswirkungen der Luftverunreinigungen von Helsinki, *Staub* 22 (1962), S. 191 — 192.
6. Schedling, J. A. u. R. Baumann, Über das Auftreten von Extremwerten der Staubkonzentration in der Großstadtluft in Abhängigkeit von Niederschlag, Wind und Inversionslage, *Wiener klinische Wochenschrift* 79 (1967), S. 498 — 500.
7. Steinhauser, F., Ergebnisse von Messungen des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Luft in Österreich, *Wetter und Leben* 12 (1960), S. 263 — 269.
8. Steinhauser, F., Über den Gehalt an chemischen Beimengungen von Luft und Niederschlägen, *Időjárás* 6 (1964), S. 348 — 363.
9. Steinhauser, F. u. K. Chalupa, Ergebnisse von Messungen der Staubablagerungen in Österreich, *Wetter und Leben* 18 (1966), S. 177 — 185.
10. Steinhauser, F., Über Änderungen der  $\text{SO}_2$ -Ablagerungen aus der Luft in Wien von 1958 — 1966, *Wetter und Leben* 19 (1967), S. 47 — 56.
11. Sueß, E., Über den Staub Wiens und den sogenannten Wiener Sandstein. *Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse* 4 (1865), S. 271 — 280.
12. Taylor, S. R., Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust: A New Table, *Geochim. Cosmochim. Acta* 28 (1964), S. 1273 — 1285.
13. Turekian, K. K. a. K. H. Wedepohl, Distribution of the elements in some major units of the Earth's aust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72 (1961), S. 175.
14. World Health Organization, Die Verunreinigung der Luft, Verlag-Chemie GmbH, Wernheim/Bergstraße 1964.

DK 669.15'27-194.3 : 669.855 : 543.423.8.062 : 543.426

## Beitrag zur analytischen Bestimmung des Cers in hochlegierten wolframhaltigen Stählen

Von E. Peisteiner, Ternitz

Aus dem chemischen Laboratorium der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke-AG., Ternitz

*(Eine ausführliche Übersicht über die bisher bekannten Methoden zur Cer-Bestimmung in Stahl wird gegeben; Mitteilung eines naßchemischen Verfahrens zur genauen Bestimmung von 0,01 % bis 0,20 % Cer in hochlegierten, wolframhaltigen Stählen und Anwendung der Ergebnisse zur Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers; das naßchemische Verfahren beruht auf der Cer-Abtrennung nach Fällung mit Flußsäure, Naßveraschung des Cer-Fluorid-Niederschlags, Oxydation mit Ammoniumperoxodisulfat bei Gegenwart von Silberionen zur Bildung einer gelb gefärbten Cer(IV)-Verbindung, die spektralphotometrisch ausgewertet wird.)*

*(A detailed review of the hitherto methods for the determination of cerium in steels is given; report of an analysis by a wet process for the precise determination of amounts from 0,01 % to 0,20 % of cerium in high-alloy tungsten containing steels and the application of the results to the standardization of a vacuum-x-ray fluorescence spectrometer; the analysis is based on the separation of the cerium by precipitation with fluohydric acid; treatment of the precipitated ceriumfluoride with sulphuric acid and nitric acid; oxidation with ammonium persulfate in presence of silverions in order to get a yellow-coloured cerium(IV)-composition, which is evaluated spectrophotometrically.)*

*(On donne un aperçu détaillé des méthodes connues jusqu'à présent pour le dosage du cérium dans l'acier; on décrit une méthode chimique humide pour le dosage précis de 0,01 % à 0,20 % de cérium dans les aciers au tungstène fortement alliés et on indique le moyen d'utiliser les résultats pour l'étalonnage d'un spectromètre de fluorescence X à vide; la méthode chimique humide est basée sur la séparation du cérium après précipitation à l'acide fluorhydrique, la calcination humide du précipité de fluorure de cérium, l'oxydation au peroxydisulfate d'ammonium en présence d'ions argent pour former un composé de cérium tétravalent, coloré en jaune, qui est mesuré par spectrophotométrie.)*

### Einleitung

Bei der Herstellung bestimmter hochlegierter Stähle wird diesen seit einigen Jahren zur Desoxydation, Desulfurierung und Gefügebeeinflussung Cer in Form von Cermischmetall, einer Legierung von 50 bis 55 % Cer und anderen Seltenen Erden, hauptsächlich Lanthan, Neodym und Praseodym, beigegeben.

Eine ausführliche Beschreibung über den Einfluß, den Cer in Stahl ausübt, existiert von Kirschning, Hombeck, Schenck und Carius (1).

Frohberg (2) veröffentlichte eine Arbeit über Gleichgewichtsuntersuchungen von Cer und Schwefel in flüssigem Eisen und Hirschhorn (3) publizierte eine Übersicht über die bis 1963 bekannte Verwendung von Cermischmetall als Zusatz zu Stahlschmelzen.

Mit der häufigeren Anwendung von Cer bei der Stahlherstellung erhöhte sich auch das Interesse an der genauen Bestimmung der in cerbehandelten Stahlschmelzen enthaltenen Cermenge, die bei ungefähr 0,01 bis 0,20 % Cer liegt.

Die Schwierigkeiten bei der naßchemischen Bestimmung von Cer in Eisenwerkstoffen liegen stets in der quantitativen Abtrennung des Eisens und der anderen Legierungsbestandteile vom Cer, da noch keine spezifische Methode für die Cerbestimmung aus der Lösung der Stahlprobe ohne vorheriges Trennverfahren, welches häufig eine Quelle für systematische Analysenfehler darstellt, existiert.

Das älteste in der Literatur beschriebene Verfahren für die Cerbestimmung in Eisen und Stahl stammt

von Kasser (4), welcher Cer und die übrigen Seltenen Erden nach der Auflösung des Probegutes als Fluoride ausfällte.

Eine ähnliche Methode findet sich im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium 1941 (5), wo zur Bestimmung der Seltenen Erden in Stahl sowohl das Fluoridverfahren als auch das Peroxidverfahren angegeben sind.

Mit einer Überarbeitung der soeben angeführten Methoden befaßte sich dann später Krapp (6), der das Fluorid- sowie das Peroxidverfahren einer kritischen Prüfung unterzog.

Westwood und Meyer (7) beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung von Cer in Gußeisen. Dazu führen sie das Eisen in den Hexacyanoferrat(II)-Komplex über und extrahieren das Cer bei pH 10 mit Oxin in einem Chloroform-Aceton-Gemisch. Der rotbraune Extrakt wird dann photometriert. Höhere Legierungsgehalte, besonders von Nickel und Mangan, müssen jedoch vorerst über eine Quecksilberkathodenelektrolyse abgetrennt werden. Ferner ist das Verfahren bei mehr als 0,3 % Vanadin nicht anwendbar.

Yatsyk und Orzhekhovskaya (8) entfernen das Eisen aus der Probelösung durch Extraktion mit Äther. Sie fällen dann das Cer mit Oxalsäure, wobei Kalziumionen als Kollektorsubstanz dienen. Nach Auflösung des Niederschlags oxydieren sie das Cer mit Ammoniumperoxodisulfat bei Gegenwart von Silberionen und photometrieren die erhaltene Gelbfärbung.

Die Abtrennung des Eisens durch Extraktion wird auch von Takeyama, Sudô und Gotô (9),

Konkin und Kvichko (10), ebenso von Eremin, Raerskaja und Romanov (11) durchgeführt. Takeyama und Mitarbeiter (9) verwenden als Extraktionsmittel Methylisobutylketon, mit dem sie das Eisen vorerst aus salzsaurer Lösung entfernen und danach trennen sie die Hauptmenge der Legierungsbestandteile durch eine Amalgamelektrolyse ab. Aus der Lösung fällen sie die Seltenen Erden ohne Zusatz eines Spurenfängers als Fluoride, lösen den erhaltenen Niederschlag und oxidieren das Cer mit Ammoniumperoxodisulfat bei Gegenwart von Silberionen. Die photometrische Messung erfolgt in benzolischer Lösung bei Anwesenheit von Methyleneblau.

Konkin und Kvichko (10) extrahieren das Eisen mit einer Mischung von Tributylphosphat und Kerosin und fällen das Cer bei Gegenwart von Lanthanionen als Kollektorsubstanz mit Oxalsäure. Das Filter mit dem Niederschlag wird dann verascht, der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, mit o-Tolidin versetzt und photometriert.

Eremin, Raerskaja und Romanov (11) beschreiben eine Methode zur Bestimmung von Cer in Stahl. Hierbei extrahieren sie das vorher mit Kaliumbromat oxydierte Cer(IV) aus der salpetersauren Probelösung mit Tri-n-butylphosphat, reextrahieren mit Salzsäure und fällen das Cer nach Zugabe von Lanthan- oder Kalziumionen als Spurenfänger mit Oxalsäure. Anschließend erfolgt die spektrophotometrische Bestimmung des Cers mit Methyleneblau in schwefelsaurer Lösung.

Die Entfernung des Eisens durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode wird auch von Kraft (12) sowie von Thomann und Junghans (13) vorgenommen.

Kraft (12) fällt nach Abtrennung des Eisens durch Amalgamelektrolyse das Cer nach Zugabe von Thoriumionen als Spurenfänger mit Oxalsäure. Nach nasser Veraschung des Niederschlages wird das Cer mit Bleidioxid zu Cer(IV) oxydiert und dieses mit Sulfosalicylsäure in einen braungelben Farbkomplex übergeführt, welcher photometrisch bestimmt wird.

Thomann und Junghans (13) verwenden ebenfalls die Quecksilberkathode zur Eisenabtrennung; ebenso benützen sie die Oxalatfällung für Cer, wobei sie Samariumionen als Kollektorsubstanz wählen. Nach Oxydation mit Ammoniumperoxodisulfat bei Anwesenheit von Silberionen wird das Cer in Gegenwart von o-Dianisidin photometrisch bestimmt.

Mehrere Autoren berichten ferner über die direkte Fällung des Cers aus der Lösung der Analysenprobe, sowohl als Fluorid als auch als Oxalat. Abgesehen von Kassler (4) und Krapf (6), welche die Fluoride gravimetrisch bestimmten, wird von folgenden Verfassern die Fluoridfällung lediglich zur Abtrennung des Cers aus seinen Lösungen verwendet, die Auswertung aber meist auf photometrischem Wege vorgenommen. Diese Arbeitsweise wird verwendet von Takeyama, Sudô und Gotô (9), wie bereits angeführt wurde, ferner von Lerner und Pinto (14), Brhacek und Kurzova (15),

Federov und Ozerskaja (16), Korcemnaja, Rjabcikov und Naumova (17) sowie von Gräbner (18).

Lerner und Pinto (14) verwenden Thoriumionen als Spurenfänger und fällen den Fluoridniederschlag nach dem Lösen in einem Salpetersäure-Borsäure-Gemisch mit Oxalsäure um.

Brhacek und Kurzova (15) wählen zur Cerabtrennung eine Fluoridfällung, verglühen den Niederschlag und schmelzen diesen mit Kaliumpyrosulfat. Der Aufschluß wird gelöst, mit Ammoniumperoxodisulfat bei Gegenwart von Silberionen oxydiert und mittels einer 0,005-n-Eisen(II)-Lösung potentiometrisch titriert.

Fedorov und Ozerskaja (16) verwenden die Fluoridfällung in Gegenwart von Kalziumionen und fällen gleichfalls mit Oxalsäure um.

Von Korcemnaja, Rjabcikov und Naumova (17) wird die Fluoridfällung unter Zusatz von Neodymionen durchgeführt.

Ebenso bedient sich Gräbner (18) der Fluoridfällung, wobei er der Probelösung Lanthanionen als Kollektorsubstanz zusetzt. Nach Abtrennung und Auflösung des Cer-hältigen Niederschlages erfolgt mit Ammoniumperoxodisulfat in Gegenwart von Silberionen die Oxydation des Cers zu dem in schwefelsaurer Lösung gelb gefärbten Cer(IV)-Ion. Eine eventuelle Störung durch Chromspuren, die sich häufig aus dem Niederschlag nicht vollständig auswaschen lassen, wird durch eine Extinktionsmessung der Lösung sowohl vor als auch durch eine nach Reduktion mit Natriumazid eliminiert.

Die direkte Fällung des Cers aus der Analysenlösung als Oxalat wird dagegen von Nechaeva und Kholodkova (19), Lev und Kovtun (20), Nazarchuk, Kopylova und Chugonnaya (21), Kraft und Dosch (22), Jordanov, Antonova und Daiev (23) und, wie bereits erwähnt, von Konkin und Kvichko (10) und von Eremin, Raerskaja und Romanov (11) angewendet.

Nechaeva und Kholodkova (19) fällen das Cer direkt aus der Probelösung mit Oxalsäure in Gegenwart von Lanthanionen als Spurenfänger. Nach Oxydation wird das Cer mit Hilfe von 3,3'-Dimethylbenzidin photometriert.

Ein ähnliches Verfahren wird von Lev und Kovtun (20) angegeben. Nach Oxalatfällung bei Vorhandensein von Lanthanionen photometrieren sie das Cer über die Cer(IV)-Eigenfarbe nach Oxydation mit Kaliumpermanganat in pyrophosphathaltiger Lösung.

Nazarchuk, Kopylova und Chugonnaya (21) verwenden bei der Fällung als Oxalat Kalziumionen als Spurenfänger. Die Cer-Bestimmung erfolgt dann in Glycerin-haltiger Lösung auf Grund der Eigenfärbung des mit Wasserstoffperoxid gebildeten Komplexes.

Kraft und Dosch (22) fällen das Cer aus der Analysenlösung mit Oxalsäure in Gegenwart von Thoriumionen als Spurenfänger, lösen den Nieder-

schlag durch nasse Veraschung des Filters in einem Perchlorsäure-Salpetersäure-Gemisch, oxydieren das Cer mit Ammoniumperoxodisulfat in Gegenwart von Silberionen und titrieren die gebildete Cer(IV)-Lösung mit einer 0,0005 normalen Eisen(II)-Lösung unter Verwendung einer voltametrischen Indikation.

Jordanov, Antonova und Daiev (23) empfehlen eine spektral-photometrische Cerbestimmung in Gußeisen und Stählen, die auf einer Oxydation von N,N'-Tetramethyl-o-tolidin (Tetron) durch Cer(IV) beruht. Nach Zugabe von Lanthannitrat zur Probelösung wird mit carbonatfreier Ammoniaklösung gefällt und der Niederschlag mit heißer Oxalsäurelösung behandelt, wodurch die Hydroxide von Lanthan und Cer in die entsprechenden Oxalate übergeführt werden. Nach deren Lösen in Salzsäure wird noch einmal mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag durch Glühen in die Oxide übergeführt, welche sodann in Schwefelsäure gelöst werden. Diese Lösung wird danach mit Tetronlösung versetzt und die gebildete Farbintensität spektralphotometrisch gemessen.

Bogovina, Usatenko und Malcev (24) berichten über eine amperometrische Bestimmung von Cer und Vanadin im Stahl durch Differenztitration mit 8-Mercaptochinolin. In schwefelsaurer Lösung wird mit Kaliumpermanganat nur das Vanadin (IV), nicht aber das Cer(III) oxydiert. Die Oxydation des Cer(III) findet erst im Medium von Natriumpyrosulfat und Schwefelsäure bei pH 1 statt, wenn das Redoxpotential von Ce(IV)/Ce(III) auf 1,04 Volt (Pt- und Kalomelektrode) sinkt.

Eckhard, Sauer und Marotz (25) überprüften das von Eckhard, Koch und Mahr (26) entwickelte ultraviolett-spektrographische Bestimmungsverfahren zur Analyse oxidischer Stahlgefügebestandteile für die spektralanalytische Bestimmung des Cers; sie stellten hierbei fest, daß diese Methode für Cer nicht verwendet werden kann.

Bei weiteren Untersuchungen von Eckhard, Sauer und Marotz (25) mit einem 3,4 m-Gitterspektrographen wurden in der zweiten Spektralordnung Cerspektrellinien erhalten. Sie fanden ferner, daß das Cerspektrum, verglichen mit dem Eisenspektrum, hinsichtlich Linienreichtum keine Besonderheiten aufweist, sondern lediglich geringere Intensitätsunterschiede als das Eisenspektrum zeigt. Das Cerspektrum besteht aus einer Vielzahl schwacher, allenfalls mittelstarker Linien, wobei die schwachen außerordentlich empfindlich auf die Anregungsbedingungen reagieren. Cerlösungen wurden mit 600 Volt Ladesspannung, sowohl in Argon als auch in Luft, angeregt. Die Intensität der Cerlinien wird auch durch die Natur der Trägerelektrode beeinflusst. Sowohl das Aufbringen der Probelösung auf Kohle als auch das Versprühen derselben aus einer kleinen Vertiefung in massiven Kupferelektroden (Napfelektroden) wird erwähnt; ebenso der Zusatz von Fremdionen zu Cerlösungen, wobei sich die Nachweisgrenze für Cer verschlechtert. Eine direkte Bestimmung des Cers im Stahl ist jedoch mit dem Normalspektrographen nicht möglich, wohl aber nach Auflösung der Probe, Abtrennung des Eisen mit Diisopropyläther.

Eindampfen des Rückstandes zur Trockene, Aufnahme mit Salzsäure und Anregung dieser Lösung in der Kupfernapfelektrode.

Eckhard, Sauer und Marotz (25) beschreiben sodann die röntgenfluoreszenzspektrometrische Bestimmung des Cers. Für dieses Verfahren wurde die  $L\beta$ -Linie des Cers benutzt.  $Ce\ L\alpha$  wird durch die  $L\alpha$ -Linie des Goldes in zweiter Ordnung gestört, die aus der Eigenstrahlung der benutzten Röntgenröhre stammt.

Die Ausdehnung dieser röntgenfluoreszenzspektroskopischen Arbeitsweise auf die Gesamtanalyse von Oxideinschlüssen im Stahl beschreiben Eckhard und Marotz (27).

Eckhard und Sauer (28) verwenden einen Massenspektrographen für die Analyse des Cers und anderer Seltener Erden in Stahl. Die Massenverhältnisse zum Cer wurden jeweils in einer massenspektrographischen Aufnahme gewonnen, die entsprechende Niveauhöhe jedoch durch den Konzentrationswert des Cers, der durch Röntgenfluoreszenzanalyse mit hoher Genauigkeit bestimmt wurde. Für die quantitative Auswertung wurde auf der Grundlage der bekannten Isotopenhäufigkeiten eine Schwärzungskurve aufgestellt und mit deren Hilfe aus den Schwärzungen der Analysenlinien die entsprechenden Intensitäten ermittelt, welche den Konzentrationen proportional angenommen wurden.

Über eine emissionsspektralanalytische Untersuchung der Elemente der Seltenen Erden in Stahl und Legierungen berichten Sorokina und Golubeva (29). Es wurden Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym durch Anregung mit einem Gleichstromlichtbogen bestimmt. Bei positiver Polarität der Probe und in Luftatmosphäre kann Lanthan in Konzentrationen über 0,005 %, die restlichen Seltenen Erden über 0,01 % bestimmt werden. Die erreichbare Empfindlichkeit erhöht sich um mehr als eine Größenordnung, wenn man in einem Argonstrom arbeitet. Die Intensität steigt mit steigendem Bogenstrom (13 bis 15 Ampère). In der Luft ist eine Kohlenstoff-Gegenelektrode, in Argon eine Gegenelektrode aus Kupfer anzuwenden, wobei sich relative Fehler von 12 bis 15 % ergeben. Die ziemlich hohe Empfindlichkeit der Spektralbestimmung der Seltenen Erden gestattet, Eisen und Stahl in der Luft unter Anwendung eines Wechselstromlichtbogens zu analysieren; die Empfindlichkeit ist dabei 0,02 bis 0,03 %.

### Prinzip der Methode

Cer wird aus der Lösung der Stahlprobe nach vorheriger Zugabe von Lanthanionen als Kollektorsubstanz mit Flußsäure als Fluorid gefällt. Anschließend erfolgt die Naßveraschung des Filters samt dem Cer- und Lanthanfluoridniederschlag, danach die photometrische Auswertung des Cers als gelbe Cer(IV)-Verbindung nach Oxydation mit Ammoniumperoxodisulfat bei Anwesenheit von Silberionen. Eine mögliche Störung durch mitgerissene, ebenfalls eine gelbe Färbung ergebende Chromspuren wird durch

eine zweite photometrische Messung nach selektiver Reduktion der gelbgefärbten Cer(IV)-Ionen zu farblosen Cer(III)-Ionen mit Natriumazid eliminiert.

Richtungsweisend für diese Arbeit war die Vorschrift von Gräbner (18) für die Bestimmung von Cer in hochlegierten, Wolfram-hältigen Stählen, die für den Analysenbereich von 0,01 bis 0,20 % Cer modifiziert wurde, um Vereinfachungen des Arbeitsganges und größere Sicherheit bei der Auswertung der Probelösungen zu erlangen.

Erwähnenswert wäre noch der Umstand, daß, abweichend von den Publikationen von Gräbner (18) und Takayama, Sudô und Gotô (9), bei geringer Flußsäurezugabe während des Auflösens der Stahlspäne nach der in vorliegender Arbeit angegebenen Analysenvorschrift keine Cerverluste beobachtet werden konnten. Außerdem soll noch auf den wesentlichen Unterschied hingewiesen werden, der sich ergibt, wenn man Resultate von Untersuchungen an reinen, wäßrigen Cer-Lösungen solchen von Cer-hältigen Stahllösungen gegenüberstellt, wie von Rexer und Wuckel (30) sowie von Peisteiner (31) festgestellt worden ist.

#### Reagenzien und Lösungen

1. Konzentrierte Salzsäure p. A.
2. Verdünnte Salzsäure (1 + 1)
3. Verdünnte Salzsäure (1 + 20)
4. Flußsäure 40-%ig p. A.
5. Konzentrierte Salpetersäure p. A.
6. Konzentrierte Schwefelsäure p. A.
7. Perchlorsäure 60-%ig p. A.
8. Körnige Gelatine
9. Ammoniumfluorid p. A.
10. Lanthannitratlösung:  
5 g Lanthannitrat  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$  p. A. (Cer-frei) werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst.
11. Flußsäure- und Ammoniumfluorid-hältiges Washwasser:  
In einer Kunststoffspritzflasche werden 400 ml destilliertes Wasser, 100 ml 40-%ige Flußsäure und 30 g Ammoniumfluorid p. A. gemischt.
12. Silbernitratlösung:  
0,5 g Silbernitrat p. A. werden in 50 ml destilliertem Wasser gelöst.
13. Ammoniumperoxodisulfatlösung:  
250 g Ammoniumperoxodisulfat p. A. werden in einem Liter destilliertem Wasser gelöst.
14. Natriumazidlösung:  
2,5 g Natriumazid p. A. werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung ist täglich neu anzusetzen.

#### Arbeitsvorschrift

5 g Stahlspäne werden in einem hohen 600-ml-Becherglas in 80 ml verdünnter Salzsäure (1 + 1) heiß gelöst. Zur Lösungsbeschleunigung setzt man in Abständen von einigen Minuten 4 bis 6 mal je einen

Tropfen konzentrierter Salpetersäure, anschließend, ebenfalls 4 bis 6 mal, je einen Tropfen 40-%iger Flußsäure zu.

Nach dem Lösen wird auf ein Volumen von ungefähr 20 ml eingedampft und unter weiterem Erhitzen mit etwa 25 ml konzentrierter Salpetersäure oxydiert, wobei die Zugabe derselben anfangs tropfenweise erfolgen muß.

Man dampft dann abermals auf ein Volumen von ungefähr 20 ml ein. Eine sich unter Umständen an der Wandung des Becherglases gebildete Kruste wird mit möglichst wenig heißem, salzsäurehaltigem Wasser (1 + 20) abgespült.

Nach leichtem Abkühlen setzt man 80 ml 60-%ige Perchlorsäure zu und dampft diese bis auf einen geringen Rest ein. Der Rückstand muß nach dem Eindampfen der Perchlorsäure durch Umwandlung des vorhandenen Chroms zu Bichromat rot gefärbt sein, andernfalls ist ein nochmaliges Abbrauchen mit Perchlorsäure notwendig.

Man läßt dann erkalten und setzt 60 ml destilliertes Wasser zu. Anschließend wird fast zum Sieden erhitzt und dann setzt man der Lösung 2 bis 3 g feste, körnige Gelatine zu und verrührt, wodurch sich die ausgefällte Wolframsäure zu einem grobkörnigen, gut filtrierbaren Niederschlag zusammenballt. Dieser wird einige Minuten absitzen gelassen und durch zwei ineinandergelegte Weißbandfilter, welche eine dünne Schicht Filterflocken aufgeschüttet erhielten und mit dem Filterflocken mit salzsäurehaltigem Wasser (1 + 20) angefeuchtet wurden, abfiltriert, wobei man das Filtrat in einem 600-ml-Kunststoffbecher auffängt. Den Wolframsäureniederschlag wäscht man mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser (1 + 20) solange aus, bis das Filtrat nicht mehr gelb abläuft. Das Gesamtvolumen, welches aus Filtrat und Washwasser gebildet wird, beträgt dann im Kunststoffbecher ungefähr 150 bis 200 ml. Zu dieser Flüssigkeit werden 15 ml 40-%ige Flußsäure zugesetzt. Man rührt dann die Lösung mit einem elektrischen Schnellrührer (etwa 2700 Upm) durch Zuhilfenahme eines PVC-Rührstabes und fügt gleich danach in einem Guß 10 ml Lanthannitratlösung sowie 5 g festes Ammoniumfluorid ohne Unterbrechung des Rührens zu, welches etwa 10 Minuten fortgesetzt wird. Der Rührstab wird bei der anschließenden Herausnahme aus der Probelösung mit möglichst wenig destilliertem Wasser abgespült. Den Niederschlag läßt man dann ungefähr 30 Minuten absitzen und filtriert durch ein in einem Kunststofftrichter eingelegtes Weißbandfilter. Das Flußsäure-hältige Filtrat wird in einem Kunststoffbecher aufgefangen. Dieses benötigt man für die weitere Bestimmung nicht mehr.

Den Niederschlag wäscht man mit Flußsäure- und Ammoniumfluorid-hältigem Washwasser aus, bis das Filtrat wasserklar und nicht mehr gelblich abläuft. Zuletzt wird mit destilliertem Wasser zweimal nachgewaschen.

Das Filter mit dem Niederschlag gibt man anschließend in ein hohes 600-ml-Becherglas und versetzt vorsichtig (Spritzgefahr!) mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure.

Das Becherglas wird dann auf die Heizplatte gestellt und während des Erhitzens fügt man zuerst tropfenweise, dann in größeren Portionen insgesamt etwa 25 ml konzentrierte Salpetersäure zu.

Man läßt dann die siedende Lösung auf ein Volumen von etwa 15 ml eindunsten und setzt anschliesend unter weiterem Erhitzen zuerst tropfenweise, dann in größeren Portionen, etwa 20 ml 60-%ige Perchlorsäure zu, welche so lange abgeraucht wird, bis sich im Becherglas nur mehr ein Restvolumen von ungefähr 10 ml befindet.

Wenn dieser Rückstand farblos oder nur ganz leicht grünlich, gelblich oder bräunlich gefärbt ist, setzt man nach dem Abkühlen vorsichtig (Spritzgefahr!) 50 ml destilliertes Wasser zu. In diesem Fall kann der Analysengang ohne Chromverflchtigung fortgesetzt werden.

Ist der Rückstand jedoch relativ stark grün, gelb oder braun gefärbt, so enthält er zu viel mitgerissenes Chrom, welches am Ende des Analysenganges bei der Extinktionsmessung stören würde, weshalb es vorher durch Chromylverflchtigung entfernt wird.

Zu diesem Zwecke gibt man zu der Lösung 15 ml 60-%ige Perchlorsäure, erhitzt auf der Heizplatte und setzt in einem Gu 2 ml konzentrierte Salzsäure zu, wodurch das vorhandene Chrom als braunes, gasförmiges Chromylchlorid verflüchtigt wird.

Das noch nicht entfernte Chrom wird durch den Salzsäurezusatz jedoch zugleich reduziert, wodurch die Lösung einen Farbton annimmt, der wesentlich lichter ist als jener, wo das Chrom in der höheren Oxydationsstufe vorliegt.

Man läßt dann zur abermaligen Oxydation des Chroms die zugesetzte Salzsäure verflüchtigen bzw. die perchlorsaure Lösung kräftig rauchen und wiederholt den Arbeitsgang der Chromylverflchtigung durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure so oft, bis nach neuerlicher Zugabe derselben keine braunen Dämpfe von Chromylchlorid mehr entweichen.

Sollte die ganze Perchlorsäure bereits verdampft sein, ohne daß alles Chrom schon entfernt wurde, so gibt man nochmals 10 bis 15 ml 60-%ige Perchlorsäure zu und wiederholt den beschriebenen Arbeitsgang der Chromylverflchtigung durch weiteren Salzsäurezusatz.

Zuletzt läßt man die Perchlorsäure nochmals kräftig rauchen, damit alle Salzsäure vertrieben wird, da die Anwesenheit von Chlorionen bei der späteren Zugabe von Silbernitratlösung stören würde.

Der Rückstand nach der Naveraschung des Filters bzw. nach der Chromverflchtigung wird nach dem Abkühlen vorsichtig (Spritzgefahr!) mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt, durch vier ineinandergelegte Blaubandfilter in ein hohes 400-ml-Becherglas filtriert und mit destilliertem Wasser nachgewaschen.

Nach Zugabe von 1 ml Silbernitratlösung stellt man das Becherglas mit der Cer-hältigen Lösung, in welches man ein Siedestbchen eintaucht, auf die Heizplatte und erhitzt zum Sieden. Zu der kochenden Lösung pipettiert man dann vorsichtig (Siedeverzug!) 15 ml Ammoniumperoxodisulfatlösung hinzu. Es

wird dann noch 5 Minuten gekocht, anschließend abgekühlt und in einen 250-ml-Meßkolben übergeführt, worauf mit destilliertem Wasser bis zur Meßmarke aufgefüllt und gut durchmischt wird.

Die Messung der Extinktion erfolgt sodann mit dem Filterphotometer „Elko II“ in einer 1-cm-Küvette mit dem Farbfilter S 38 E und der Glühlampe als Lichtquelle gegen destilliertes Wasser als Blindprobe. Die auf diese Weise gemessene Extinktion wird als „Extinktion A“ bezeichnet.

Zu der im 250-ml-Meßkolben verbliebenen Lösung werden 0,5 ml Natriumazidlsung zugesetzt, kräftig geschüttelt und die Extinktion unter den gleichen Bedingungen wie vorher gemessen. Der nunmehr erhaltene Extinktionswert wird als „Extinktion B“ bezeichnet.

Berechnung:

$$E = \text{Extinktion A} - \text{Extinktion B}$$

Bei 5 g Einwaage von hochlegiertem, Wolfram-hltigem Stahl wird für den Bereich von 0,01 % bis 0,20 % Cer der Prozentgehalt an Cer nach folgender Formel berechnet:

$$\% \text{ Cer} = 0,400 \cdot E$$

#### Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers zur Cerbestimmung in Stahl

Für die Messung wurde ein Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer (Fluorprint Mk 2) der Firma Hilger und Watts, England, verwendet.

Die geschmiedeten Stahlproben, deren Cergehalt nach der in dieser Arbeit beschriebenen naßchemischen Methode bestimmt worden war, wurden zu Prüfkörpern von 30 mm x 30 mm x 20 mm zugerichtet und an der für die Messung vorgesehenen Fläche

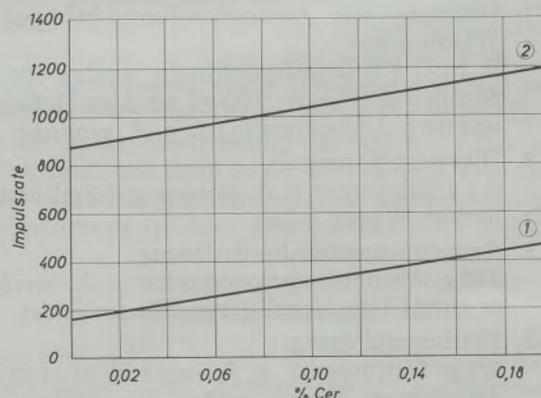


Abb. 1

Lage der Eichkurven für die Cerbestimmung in Stählen im Bereich von 0,01 % bis 0,20 % Cer mit einem Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer (Fluorprint Mk 2)

Eichkurve 1: Nichtrostende und säurebeständige austenitische Chrom-Nickel-Stähle, die Wolfram-, Molybdän- und Vanadin-frei sind

Eichkurve 2: Wolfram-, Molybdän-, Vanadin- und Chrom-hältige Schnellarbeitsstähle

(30 mm x 30 mm) zuerst vorgeschliffen (mit Körnung 40), anschließend (mit Körnung 60) fein nachgeschliffen.

Da die Proben während der Messung unbeweglich angeordnet sind, wurden sie jeweils so gelegt, daß die Schleiffrillen parallel zu der Richtung der einfallenden und austretenden Röntgenstrahlen verlaufen, um auf diese Weise den Einfluß der Probenoberfläche auf das Meßergebnis konstant zu halten.

Die für die Messung wesentlichen röntgenphysikalischen Daten von Cer sind:

Niveau  $Ce L \alpha_1$  mit der Wellenlänge von 2,561 Å;  
Anregungsbedingungen der primären Röntgenstrahlung (Goldröhre): 50 KV und 20 mA;  
Lithiumfluorid-Analysatorkristall;  
Beugungswinkel am LiF-Analysatorkristall: 79,04°;  
Zählzeit: 100 Sekunden.

In dieser Arbeit wurde für alle Messungen die  $L \alpha_1$ -Linie des Cers benutzt. Die  $L \alpha_2$ -Linie des Goldes (Beugungswinkel 78,70°), die aus der Eigenstrahlung

der verwendeten Röntgenröhre (Hilger und Watts) hätte störend auftreten können, blieb in ihrer Intensität so gering, daß sie im untersuchten Bereich von 0,01 % bis 0,20 % Cer das Ergebnis nicht beeinträchtigte. Diese Angabe steht im Gegensatz zu der Beobachtung, über die Eckhard, Sauer und Marotz (25) in ihrer Publikation berichteten. In ihrer Arbeit wirkte die Eigenstrahlung der von ihnen verwendeten Goldröhre (Philips) so störend, daß sie für ihre Messungen nur die  $Ce L \beta_1$ -Linie (Beugungswinkel 71,63°) verwerten konnten.

Die auf dem Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer erhaltenen Eichkurven zur Bestimmung von Cer in Stahl ergaben für den Bereich von 0,01 % bis 0,20 % Cer gerade Linien. Wie sich jedoch zeigte, muß bei der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Bestimmung von Cer in Stahl grundsätzlich unterschieden werden, ob die untersuchte Stahlprobe Wolfram-hältig oder Wolfram-frei ist. Bei Wolfram-hältigen Proben wird nämlich der Untergrund der Impulsrate der  $Ce L \alpha_1$ -Linie (Beugungswinkel 79,04°) durch die nahe gelegene  $W L \beta_2$ -Linie (Beugungswinkel 79,11°) stark erhöht.

### Zusammenfassung

Ein in der Literatur bekanntes Verfahren zur Bestimmung von Cer in hochlegierten, Wolfram-hältigen Stählen wurde für den Bereich von 0,01 % bis 0,20 % Cer modifiziert. Nach einer Zusammenfassung der bisher bekannten Methoden zur Cerbestimmung in Stahl erfolgt eine genaue Angabe der naßchemischen Arbeitsmethode. Diese beruht auf der Fällung des Cers als Fluorid und der anschließenden Oxydation mit Ammoniumperoxodisulfat bei Gegenwart von Silberionen zu einer gelb gefärbten Cer(IV)-Verbindung, die spektralphotometrisch gemessen wird.

Die Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers mit vorher nach der beschriebenen

Methode naßchemisch analysierten Cer-hältigen Stahlproben wird vorgenommen, wobei sich für den Bereich von null bis 0,20 % Cer eine lineare Beziehung zwischen der vom Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer angezeigten Impulsrate und der Cerkonzentration der Eichproben ergibt.

Auf den prinzipiellen Unterschied der Wirkung von Wolfram im Stahl auf die verschiedene Höhe des Untergrundes der Impulsrate bei Messungen des Cergehaltes auf dem Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer wird hingewiesen.

### Summary

A former published method for the determination of cerium in high-alloy tungsten containing steels has been modified for contents of cerium from 0,01 to 0,20 %. A survey of the existing methods for the determination of cerium in steels is followed by exact instructions for the analysis by a wet process; this is based on the precipitation of the cerium as a fluoride and the subsequent oxidation with ammonium persulfate in presence of silverions in order to get a yellow-coloured cerium(IV)-composition, which is evaluated spectrophotometrically.

A vacuum-x-ray fluorescence spectrometer has been standardized by means of the cerium containing

steel samples analysed according to the method described.

In the range from zero to 0,20 % of cerium, a linear dependence between the counting rate (counts per second) on the vacuum-x-ray fluorescence spectrometer and the content of cerium in the steel samples could be observed.

It has to be pointed to the fact, that there are, in principle, different heights of the background of the counting rate on measurements of steel samples on the vacuum-x-ray fluorescence spectrometer whether they contain tungsten or not.

## Résumé

On a modifié, pour l'appliquer dans l'intervalle de 0,01 à 0,20 % de cérium, une méthode connue dans la littérature pour le dosage du cérium dans les aciers au tungstène fortement alliés. Après un aperçu des méthodes connues jusqu'à présent pour le dosage du cérium dans l'acier, on donne des indications précises pour l'application de la méthode chimique humide. Celle-ci est basée sur la précipitation du cérium sous forme de fluorure suivie par une oxydation au peroxydisulfate d'ammonium en présence d'ions argent pour former un composé de cérium tétravalent coloré en jaune qui est mesuré par spectrophotométrie.

On a effectué l'étalonnage d'un spectromètre de fluorescence X à vide au moyen des échantillons d'acier contenant du cérium précédemment analysé par la méthode chimique humide décrite, et on a obtenu, pour l'intervalle de zéro à 0,20 % de cérium une relation linéaire entre le taux d'impulsion indiqué par l'appareil et la teneur en cérium des étalons.

On attire l'attention sur la différence de principe de l'influence du tungstène de l'acier sur les différentes valeurs du fond du taux d'impulsion lors de la détermination de la teneur en cérium au moyen du spectromètre de fluorescence X à vide.

## Literaturverzeichnis

1. Kirschning, H. J., F. Hombeck, H. Schenk u. C. Carius, Arch. Eisenhüttenwes. **34**, 269 (1963).
2. Froberg, M. G., Stahl und Eisen **79**, 162 (1959).
3. Hirschhorn, J. S., The use of mischmetal in steels. Firmenschrift der Ronson Metals Corp., Newark, N. J. (USA).
4. Kassler, J., Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen unter besonderer Berücksichtigung der legierten Stähle, Stuttgart 1932.
5. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium 1941. Hrsg. vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Bd. 2. Die Untersuchung der metallischen Stoffe, Düsseldorf 1941.
6. Krapp, H., Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 103 (1956).
7. Westwood, W., u. A. Meyer, Analyst **73**, 275 (1948).
8. Yatsyk, J. E. u. A. J. Orzhekhovskaya, Sb. Nauchn.-Tekhn. Tr. Nauchn.-Issled. Inst. Met. Chelyabinsk. Sovn. **3**, 205 (1961).
9. Takeyama, S., E. Sudô u. H. Gotô, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A **12**, 407, 416 (1960).
10. Konkin, V. D. u. L. A. Kvichko, Zavodsk. Lab. **32**, 806 (1966).
11. Eremin, Ju. G., V. V. Raerskaja u. P. P. Romanov, Ž. Anal. Chim. **21**, 1303 (1966).
12. Kraft, G., Angew. Chem. **72**, 42 (1960).
13. Thomann, H. J. u. U. Junghans, Neue Hütte **7**, 421 (1962).
14. Lerner, M. W. u. L. J. Pinto, Anal. Chem. **31**, 549 (1959).
15. Brhacek, L. u. K. Kurzova, Hutn. Listy **18**, 663 (1963).
16. Fedorov, A. D. u. F. A. Ozerskaja, Zavodsk. Lab. **27**, 139 (1961).
17. Korcemnaja, E. K., D. J. Rjabcikov u. V. J. Naumova, Zavodsk. Lab. **28**, 539 (1962).
18. Gräbner, H. J., Z. Anal. Chem. **201**, 401 (1964).
19. Nechaeva, E. A. u. T. M. Kholodkova, Zavodsk. Lab. **29**, 803 (1963).
20. Lev, J. E. u. M. S. Kovtun, Zavodsk. Lab. **28**, 273 (1962).
21. Nazarchuk, T. N., U. P. Kopylova u. N. K. Chugonnaya, Zavodsk. Lab. **29**, 298 (1963).
22. Kraft, G. u. H. Dosch, Z. Anal. Chem. **222**, 319 (1966).
23. Jordanov, N., N. Antonova u. C. Daiev, Talanta **13**, 1459 (1966).
24. Bogovina, V. J., Ju. J. Usatenko u. V. F. Malcev, Zavodsk. Lab. **32**, 412 (1966).
25. Eckhard, S., K. H. Sauer u. R. Marotz, Z. Anal. Chem. **221**, 285 (1966).
26. Eckhard, S., W. Koch u. C. Mahr, Angew. Chem. **68**, 296 (1956).
27. Eckhard, S. u. R. Marotz, Mikrochim. Acta **1967** (Suppl. II), 70.
28. Eckhard, S. u. K. H. Sauer, Mikrochim. Acta **1967** (Suppl. II), 34.
29. Sorokina, N. N. u. V. M. Golubeva, Zavodsk. Lab. **29**, 559 (1963).
30. Rexer, E. u. L. Wuckel, Chemische Veränderung von Stoffen durch energiereiche Strahlung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965, S. 99.
31. Peisteiner, E., Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1969.

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