

# RADDEX

## RUNDSCHAU

424, 4<sup>o</sup>  
1 349



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1

RADENTHEIN, IM FEBRUAR 1971

### INHALT

	Seite
Ableitung neuer Kennzahlen für die Dimensionierung von LD-Tiegeln Von E. Friedl, Rheinhausen . . . . .	351
Beitrag zum Verschleißablauf von Siemens-Martin-Ofenherden aus Sintermagnesit Von H. Rahn und R. Scheel, Dortmund sowie G. Trömel, Clausthal-Zellerfeld . . . . .	368
Erfahrungen mit vakuumgesaugten Proben für die Gasbestimmung im Stahl Von B. Pretnar, Clausthal-Zellerfeld . . . . .	386
Röntgenographische Untersuchungen über die Alkali-Dolomit-Reaktion Von G. Faninger und F. Trojer, Leoben . . . . .	390

# RADIX

## RUNDSCHAU

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, U. S. A.

Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

The Austro-American Magnesite Company is a wholly owned subsidiary of General Refractories Company, Philadelphia, Pa.

This periodical is published in close cooperation with the headoffices of General Refractories Company and their respective research institutions.

La Compagnie Austro-Américaine de Magnésie appartient exclusivement à la General Refractories Company Philadelphia, Pa.

Cette revue est publiée en coopération étroite avec la direction de la General Refractories Company et ses laboratoires de recherches.



DK 65.011.2 : 669.184.244.66.042.21  
DEC K 2432

424, 4<sup>p</sup>

## Ableitung neuer Kennzahlen für die Dimensionierung von LD-Tiegeln

Von E. Friedl, Rheinhausen

(Die Zeit bis zum ersten Aufschäumen der Schlacke nimmt mit der 4. Potenz des Baddurchmessers zu und ist daher geeignet für die Festlegung des Baddurchmessers zu Ende der Tiegelreise; „Schaum- und Sprühhöhe“ bestimmen die „Arbeitshöhe“ und das „Arbeitsvolumen“; Düsenkopfhaltbarkeit liefert Kennzahl zur Festlegung der Düsenzahl; Aufschmelzgeschwindigkeit des Schrotts maßgeblich für die Bestimmung des Baddurchmessers im neu zugestellten Gefäß; Düsenzahl als Haupteinflußgröße für den Futterverschleiß.)

(The period until initial foaming of slag is increased by the fourth power of the diameter of the steel bath and therefore this figure can be used for the calculation of the diameter of the bath at the end of the furnace campaign; the foam and splash levels dictates the "working level" and "working volume"; the life of the nozzles is the characteristic figure for determining the number of holes in the nozzle; melting rate of the scrap is an essential figure for the determination of the diameter of the bath of a new lined vessel; number of holes of the nozzle is the main factor influencing the lining life.)

(Le temps écoulé jusqu'au premier moussage de la scorie augmente avec la 4<sup>ème</sup> puissance du diamètre du bain et peut donc servir pour déterminer le diamètre du bain vers la fin de la campagne du creuset; la « hauteur de mous-sage » et la « hauteur de projection » déterminent la « hauteur de travail » et le « volume de travail »; la tenue de la tête de lance donne des indications pour le calcul du nombre de trous de lance; la vitesse de fusion des riblons est déterminante pour le calcul du diamètre du bain dans un creuset nouvellement revêtu; le nombre de trous de lance est le principal facteur exerçant une influence sur l'usure du revêtement.)

Der Einfluß der Thomaskonverterkonstruktion ist bei der Dimensionierung der ersten LD-Tiegel unverkennbar (1) bis (4). Mit dem Trend zu höheren Chargengewichten wurde jedoch die Gefäßform in Richtung eines kleineren Höhen- zu Breiten-Verhältnisses abgeändert (5), (6).

Die Einführung der Mehrlochdüse, die heute zum selbstverständlichen Werkzeug des LD-Stahlwerkers gehört, begünstigte diese Entwicklung. Sie gestattet eine Optimierung der metallurgischen Ergebnisse, vor allem des metallischen Ausbringens, der Blaszeit und der Haltbarkeit der feuerfesten Ausmauerung (7) bis (12). Verschiedentlich war dadurch auch eine Steigerung des Abstichgewichts in bestehenden Anlagen möglich (9).

Diese Erfahrungen fordern den Verfahrenstechniker heraus, entsprechende Möglichkeiten zur Optimierung des eigenen Betriebes zu überprüfen. Auch für die Gestaltung von Neuanlagen müssen dem Planer und Konstrukteur neue Richtlinien in die Hand gegeben werden, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, den Versuch zu unternehmen, Zusammenhänge zwischen Gefäßdimensionen, Düsentyp und metallurgischen Bedingungen in Form von Kennzahlen aufzuzeigen. Dabei scheinen die bisher bekannten Kenngrößen, vor allem das spezifische Nutzvolumen, das Höhen- zu Breiten-Verhältnis, die spezifische Badbelastung, das ist das auf die Badfläche bezogene Chargengewicht und andere in der Literatur vereinzelt zu findende Verhältniszahlen, wie Baddurchmesser zu Badhöhe, Baddurchmesser zu Gefäßdurchmesser, Sauerstoffdurchflußmenge zu Brennfleckfläche, Tiegelhöhe zu Badtiefe, Badfläche zu Sauerstoffauftreff- (Brennfleck)-fläche u. a. für diesen Zweck nicht auszureichen.

Aussagekräftiger ist bereits eine von G. Bauer und Mitarbeitern vorgeschlagene Kenngröße, die Badflächenleistung, das ist das Chargen- (Abstich-) Gewicht durch Badfläche und Minute (9). Mangels ausreichender Kenntnis über das tatsächliche Reaktionsgeschehen im Tiegel, vor allem der Strömungsvorgänge, ist es nicht statthaft, von vornherein einen Absolutanspruch auf ausschließliche Gültigkeit der

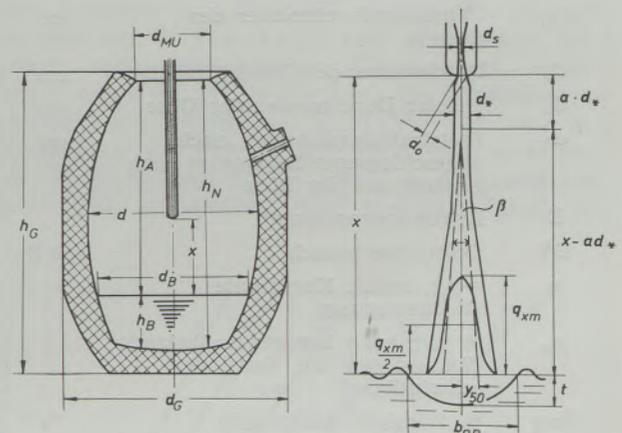


Abb. 1  
LD-Tiegel und Blasstrahl

den neuen Kennzahlen zugrunde liegenden Modellvorstellungen und ihrer mathematischen Formulierung zu beanspruchen. Trotzdem dürfte die vorliegende Abhandlung als Diskussionsgrundlage dienlich sein (Bezeichnungen und benutzte Formelzeichen sind in Tabelle 1 und Abb. 1 erläutert).

Tabelle 1

Legende der benutzten Formelzeichen

Zeichen	Benennung	Dimension	Zeichen	Benennung	Dimension
a	Konstante		$h_A$	Arbeitshöhe = $h_N - h_B$	m
$\alpha$	Exponent		$h_B$	Badhöhe	m
$\beta$	Kernstrahlwinkel	$\angle^\circ$	$h_G$	Gefäßhöhe	m
b	Breite eines Schrottstücks	cm	$h_N$	Nutzhöhe im Tiegelfutter	m
B	„Blaszahl“ = $O/(n \cdot x^2)$	$Nm^3/\text{min } m^2$	$h_{SCH}$	Schlackenschaumhöhe	m
BB	Badbelastung = $T/d^2 \cdot \frac{\pi}{4}$	$t/m^2$	$h_{SPR}$	mittlere Sprühhöhe	m
$b_{BR}$	Durchmesser der Eindellung durch den Blasstrahl, Brennfleckbreite	cm	i, j	$i = h/b, j = l/b$	
Blz	Blaszeit	min	$I_{DÜSE}$	Impuls des Strahls an der Düsenmündung	kp
c	spezifische Wärme	kcal/kp $^\circ C$	$I_{STRAHL}$	Impuls des Strahls	kp
% CaO	CaO-Gehalt der Schlacke	%	$I_*$	Impuls des Strahls bei $d_*$	kp
$C_{BAD}$	Kohlenstoffkonzentration im Bad	%	k, $k_F$ , K	Konstante	
$C_{SCHR}$	Kohlenstoffkonzentration des Schrotts	%	% KA	Tiegelalter in % der Haltbarkeit	%
d	Tiegelinnendurchmesser im Futter	m	KZ	Kennzahl	
$d_A$	Baddurchmesser zu Beginn der Tiegelreise	m	l	Länge des Schrottstücks	cm
$d_B$	Baddurchmesser	m	$\lambda$	Wärmeleitzahl	
$d_E$	Baddurchmesser zu Ende der Tiegelreise	m	MgO	MgO-Menge	kp
$\vartheta$	Grenzschichtdicke	cm	MgO <sub>EINSATZ</sub>	eingesetzte MgO-Menge (Kalk, Restschlacke)	kp
$d_G$	Gefäßdurchmesser	m	% MgO <sub>F</sub>	% MgO im Dolomit	%
$d_M$	Baddurchmesser Mitte der Tiegelreise	m	% MgO <sub>SATT</sub>	MgO-Sättigungsgehalt in Grenzschicht	%
$d_{MU}$	Mündungsdurchmesser des Tiegels	m	% MgO <sub>SCHL</sub>	MgO-Gehalt der Schlacke	%
$d_o$	Durchmesser der Düsenmündung	cm	% MnO	MnO-Gehalt der Schlacke	%
$d_s$	engster Durchmesser der Düse	cm	n	Zahl der Düsen im Lanzenkopf	
$d_*$	Freistrahldurchmesser nach abgeschlossener Expansion nach Austritt aus der Düse	cm	$n_c$	Mole Kohlenstoff	Mol
D	Diffusionskonstante		Nu	Nusselt-Zahl	
DV	Dolomitverbrauch	kp/t St.	O	Sauerstoffdurchflußmenge	$Nm^3/\text{min}$
$\eta$	$= y/r$ , reduz. Koordinate (Badbewegung)		O <sub>BLAS</sub>	Blassauerstoffmenge	$Nm^3$
$\eta_o$	$= y_o/r$ , auf r bezogener Abstand (Radius) wo die Vertikalgeschwindigkeit = 0		O <sub>C</sub>	der für die Kohlenstoffverbrennung benötigte Blassauerstoffanteil	%/100
% $\eta$	% flüssiges Ausbringen	%	O <sub>SCHL</sub>	Sauerstoffmenge in der Schlacke	$Nm^3$
f, $f_v$	dem Verschleiß ausgesetzte Oberfläche des Tiegels (Mittelwert)	$m^2$	$p_o$	Sauerstoffdruck an der Düsenmündung	ata
$f_{SCHR}$	der Schmelze ausgesetzte Schrottoberfläche	$cm^2$	$p_1$	Sauerstoffdruck vor der Düse (Vordruck)	ata
$\gamma_B, BAD$	spez. Gewicht des Bades	kp/cm <sup>3</sup>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt der Schlacke	%
$\gamma_{SCHL}$	spez. Gewicht der Schlacke	kp/cm <sup>3</sup>	Pr	Prandtl-Zahl	
$G_o W_o$	Gasmenge mal Geschwindigkeit am Düsenaustritt	kp	q <sub>xm</sub>	Auftreffdruck in Strahlmitte	kp/cm <sup>2</sup>
h	Höhe eines Schrottstückes	cm	q <sub>*</sub>	Staudruck bei $d_* = 0,7 \text{ at}$	kp/cm <sup>2</sup>
H	Düsenkopfhaltbarkeit	Chargen	Q	Wärmemenge	kcal
			RE	Roheisenmenge	t
			Re	Reynolds-Zahl	
			S	Schlackenmenge	kp/t St.
			SCHR	Schrottgewicht	t
			$\sigma$	Winkel, den die Düsenöffnungen einer Mehrlochdüse untereinander einschließen	$\angle^\circ$

Fortsetzung von Tabelle 1

Zeichen	Benennung	Dimension	Zeichen	Benennung	Dimension
t	Eindringtiefe des Blasstrahls in das Bad	cm	$W_{GAS}$	Geschwindigkeit der im Brennfleckbereich austretenden bzw. umgelenkten Frischgase	m/s
T	Chargengewicht, Abstichgewicht	t	$\overline{W}_h$	mittlere Horizontalgeschwindigkeit der Badbewegung in Bodennähe	m/s
$T_{Bad}$	Badtemperatur	$^{\circ}C$	$W_o$	theoret. Geschwindigkeit der „Mitte-aufwärts-Bewegung“ des Bades	m/s
Temp	Temperatur der Schlacke	$^{\circ}C$	$W_v$	Vertikalgeschwindigkeit der Badbewegung	m/s
$T_{LIQU}$	Liquidustemperatur des Schrotts	$^{\circ}C$	x	Lanzenabstand zwischen Badspiegel und Düse	cm, m
$\tau$	Winkel, den die Düsenöffnungen einer Mehrlochdüse zur Längsachse der Lanze einschl.	$\angle^{\circ}$	$y_{50}$	Kernstrahlhalbmesser	cm
v	freies Tiegelvolumen im Futter	$m^3$	Z	Zeit	s, min
$v_A$	Arbeitsvolumen	$m^3$	$\% Z$	Aufschäumzeit in % der Blasezeit	$\%$
Vol	umgewälztes Badvolumen	$m^3/s$			
$v_{SCH}$	Volumen des Schlackenschaums	$m^3$			
W	Strömungsgeschwindigkeit	m/s			

### 1. Aufschäumzeit der Schlacke und Kennzahl zur Bestimmung des Baddurchmessers für das Ende der Tiegelreise

Bei der Dimensionierung des Tiegelgefäßes muß neben der Beachtung baustatischer Grundsätze (13), (14) die Forderung nach Gewährleistung einer hohen Produktivität bei ausreichend guter Qualität des Erzeugnisses berücksichtigt werden. Optimale Bedingungen für die Kinetik des Reaktionsablaufs sind hierbei wichtige Voraussetzungen. Als solche gelten beim Verblasen von hochphosphorhaltigem Roheisen das Vorhandensein einer Schaumslagge. Kürzlich konnten H. v. Ende und W. D. Liestmann nachweisen, daß eine Verbesserung der Entphosphorung und Entschwefelung sowie eine Erniedrigung der Endstickstoffgehalte ohne Erhöhung der Eisenverluste auch beim Verblasen von Stahleisen durch eine lange Schäumdauer ermöglicht wird (15). Dies setzt eine möglichst kurze Aufschäumzeit, das ist die Zeit von Blasbeginn bis zum Steilabfall der Schallkurve, voraus. Roheisenanalyse, Restschlackenmenge und -art, Menge, Zugabeart und Auflösungsvermögen (Brenngrad, Korngröße) des Kalks und der Fluß- und Kühlmittel sind wesentliche Einflußgrößen (15), (16). Besonders stark ist jedoch der Einfluß des Tiegelalters, das heißt des jeweiligen Baddurchmessers, sowie der gewählten Blasebedingungen. Durch einen hohen Lanzenabstand und eine niedrige Sauerstoffdurchflußmenge wird die Schaumbildung beschleunigt und mit zunehmendem Tiegelalter verzögert. Die Anwendung einer Mehrlochdüse ermöglicht eine wesentliche Senkung des dabei erforderlichen „hohen“ Lanzenabstandes. Bei fortgeschrittenem Tiegelalter kann aber auch ein noch so hoher Lanzenabstand nicht mehr ausreichen, um den Schäumbeginn auf denselben Zeitpunkt vorzulegen, wie er bei Neuzeustellung ohne Schwierigkeiten erreichbar ist. H. vom Ende und W. D. Liestmann erklären dies durch

die für das Schlackenschäumen erforderliche Mindestschichtdicke der Schlacke, die bei ausgefahrenem Futter erst zu einem späteren Blaszeitpunkt erreicht wird (15). Mathematisch läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit des Schlackenschaums als Funktion von der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit der Schlacke und von der Badbelastung gemäß Tabelle 2 darstellen. Hierbei wird angenommen, daß während der Aufschäumzeit der in die Schlacke übergehende Blasseauerstoffanteil  $d_{SCHL}/d_{BLAS}$  proportional mit dem Kehrwert der „Blaszahl“ ansteigt. Die Blaszahl ist eine von J. Maatsch und Mitarbeitern aufgrund strömungstechnischer Überlegungen eingeführte Kennzahl zur Beschreibung der Blasbedingungen bei einer Einlochdüse:  $B = O/x^2$  (17). Auf die Verhältnisse der Mehrlochdüse übertragen, ist in diesen Ausdruck noch die Düsenzahl n sinngemäß mit  $B = O/nx^2$  einzuführen (siehe dazu auch Tabelle 3).

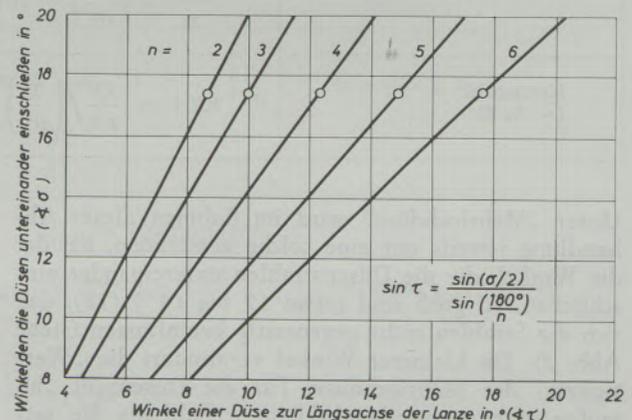


Abb. 2

Winkel, die die Düsenöffnungen einer Mehrlochdüse untereinander bzw. zur Lanzenlängsachse einschließen

Tabelle 2

Kennzahl zur Bestimmung des Baddurchmessers für das Ende der Tiegelreise

Bedingung	Ausreichend lange Schäumdauer auch zu Ende der Tiegelreise						
Ansatz	Aufschäumgeschwindigkeit = Funktion von Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit der Schlacke und Badbelastung						
	$\frac{dv_{SCH}}{dZ} = \frac{dO_{SCHL}}{dZ} \cdot \frac{T}{d^2}$						
$\frac{dO_{SCHL}}{dZ}$	$= \frac{dO_{SCHL}}{dO_{BLAS}} \cdot O$						
$\frac{dO_{SCHL}}{dO_{BLAS}}$	$\sim \frac{1}{(B)^{\alpha}}$						
$v_{SCH}$	$= \frac{xd^2\pi}{4}$ zum Zeitpunkt des Steilabfalls der Schallkurve						
Aufschäumzeit bis Steilabfall-Schallkurve	$Z = \% Z \cdot Blz \sim \% Z \cdot \frac{T}{O} \sim \frac{xd^2\pi/4}{(1/B^{\alpha}) \cdot O \cdot T/d^2}$ $\frac{\% Z}{x} \left( \frac{T}{d^2} \right)^2 \sim B^{\alpha}$						
Betriebsdaten (Verblasen von Stahleisen — Schrottkühlung — 243 kp/t RE)	Tiegel Nr. in Abb. 3	Huckingen (15)					Rheinhausen (16)
		1	2	3	4	5	6
	T			40			110
	O	120		100			270
	n	3		1			3
	x	1	2	2,5	3	3,5	1,8
	d <sub>A</sub>			ca. 3			3,7
	d <sub>M</sub>			ca. 3,5			4,55
	d <sub>E</sub>			ca. 4			5,4
% Z	Abb. 3a von (15)	= 35,5 + 0,33 % KA — 6,05 x					= 9,1 + 0,232 % KA
Ergebnis	$\frac{\% Z}{x} \cdot \left( \frac{T}{d^2} \right)^2 = 10 B^{\alpha}; \quad \% Z = \frac{10 \cdot O}{nx} \cdot \left( \frac{d^2}{T} \right)^2$ (siehe Abb. 3)						
Kennzahl (~ % Z)	$KZ 1 = \frac{O}{nx} \left/ \left( \frac{T}{d^2} \right)^2 \right.$						

Unter „Mehrlochdüse“ wird im Rahmen dieser Abhandlung jeweils nur eine solche verstanden, bei der die Winkel, die die Düsenstrahlen untereinander einschließen, so groß sind (etwa 17 bis 18°) (18), daß sich die Strahlen nicht gegenseitig beeinflussen (siehe Abb. 2). Ein kleinerer Winkel vermindert die „Wertigkeit“ der Mehrlochdüse. Für die Düsenzahl „n“ müßte eine entsprechend kleinere Zahl als die tatsächliche Düsenzahl in die Formeln eingesetzt werden. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht genau bekannt und bedarf erst einer Untersuchung.

Durch die Umrechnung nach Tabelle 2 und die Auswertung (Abb. 3) der von H. v. Ende und W. D. Liestmann mitgeteilten (15) und eigenen (16) Betriebsergebnisse kann eine entsprechende Kennzahl, die der Aufschäumzeit proportional ist, ermittelt werden. Als bemerkenswertes Nebenergebnis fällt hierbei an, daß sich die angenommene Proportionalität des in der Schlacke gebundenen Bläsauerstoffanteils zum Kehrwert der Blaszahl von der ersten Potenz erweist (Abb. 3).

Tabelle 3

Rechnerische Eindringtiefe des Blasstrahls in die Badoberfläche

Bedingung	Strahl-Auftreffdruck ist gleich dem statischen Druck der Schlacke und der verdrängten Badflüssigkeit
Bezugsdurchm. im Freistrah	$d_*$ Nachdem Expansion abgeschlossen und statischer Überdruck = $\phi$
Impuls	$I_{\text{STRAHL}} = \frac{2\pi}{-\ln 0,5} (y_{50})^2 q_{xm} = I_* = 2q_* d_*^2 \frac{\pi}{4} \quad (11)$ $y_{50} = \text{tg} (\beta/2) (x - a d_*); \quad q_* = 0,7 \text{ at}$
Auftreffdruck (Strahlmitte)	$q_{xm} = K / \left( \frac{x}{d_*} - a \right)^2; \quad K = \frac{(-\ln 0,5) \cdot 0,7}{(2 \text{tg} \beta/2)^2}$ <p>Durch Auswertung von Versuchsergebnissen: (11), (18), (20)</p> <p><math>K = 34; \quad \beta = 6^\circ 50'</math> Gasstrahl in Luft  <math>K = 24,5; \quad \beta = 8^\circ 4'</math> Gasstrahl in Wasser-Schaum  <math>a = 3</math> für Zylinderdüsen Vordruck 6 — 16 ata  <math>a = 6</math> für Lavaldüsen Vordruck ca. 10 ata</p>
$d_*$	$I_* = 2q_* d_*^2 \frac{\pi}{4} = I_{\text{DUSE}} = G_0 W_0 + d_0^2 \frac{\pi}{4} (p_0 - 1)$ $G_0 W_0 = d_s^2 \frac{\pi}{4} p_1 \cdot 1,81 \sqrt{1 - (p_1/p_0)^{-0,286}}$ $p_0 \text{ aus } \frac{d_0}{d_s} = 0,51 \left[ (p_1/p_0)^{-1,43} - (p_1/p_0)^{-1,71} \right]^{-1/4}$
Zylinderdüsen	$d_0 = d_s \rightarrow d_* = d_s \cdot 0,96 \sqrt{p_1 - 0,8}$ $p_1/p_0 = 1,893$ <p>für <math>p_1 = 10 \pm 2 \text{ ata} : d_* \approx d_s \cdot 0,92 \sqrt{p_1}</math></p>
Lavaldüsen	$p_0 = 1 \rightarrow d_* = d_s \cdot 1,14 \sqrt{p_1 \sqrt{1 - p_1^{-0,286}}}$ <p>für <math>p_1 = 10 \pm 2 \text{ ata} : d_* \approx d_s \cdot 0,95 \sqrt{p_1}</math></p> $O \approx n \cdot d_s^2 \frac{\pi}{4} \cdot 1,08 \cdot p_1 \quad (11), (26); \quad \sqrt{\frac{O}{n}} \approx d_s \cdot 0,92 \sqrt{p_1}$ $d_* \approx \sqrt{\frac{O}{n}}$
Statischer Druck	<p>Bad <math>t \cdot \gamma_{\text{BAD}}; \quad \gamma_{\text{BAD}} = 0,007 \text{ kp/cm}^3</math></p> <p>Schlacke <math>h_{\text{SCHL}} \cdot \gamma_{\text{SCHL}} = ST / \left( d^2 \frac{\pi}{4} \right); \quad \gamma_{\text{SCHL}} = 0,003 \text{ kp/cm}^3</math></p>
Ansatz	$t \cdot 0,007 + \frac{ST}{d^2 \pi/4} = \frac{24,5}{\left( \frac{x+t}{\sqrt{\frac{O}{n}}} - 3 \right)^2}$ <p>(Schaumslagge)</p>

Fortsetzung von Tabelle 3  
**Betriebsdaten für die Schäumperiode (tiefe Lanzenstellung) beim Verblasen von Thomaseisen**

Tiegel	RE t	d <sub>A</sub> m	d <sub>E</sub> m	h <sub>SCHL</sub> <sup>*</sup> cm	O Nm <sup>3</sup> /min	n	x m	$\frac{x}{\sqrt{\frac{O}{n}}}$	t errechn. cm	T/d <sup>2*</sup> t/m <sup>2</sup>	
Rheinhausen	C	55	3,4	4,4	35	160	1	1,5	11,9	18,0	3,61
	1,2	75	3,9	4,8	39	200	1	1,6	11,3	20,2	3,96
	C	52	3,4	4,7	32	160	3	0,8	11,0	18,2	3,17
	C	81	3,55	4,85	45	240	3	0,9	10,1	20,6	4,58
	1,2	77	3,6	5,4	37	250	3	1,0	11,0	18,9	3,80
	1,2	102	3,7	5,4	47	300	3	1,0	10,0	21,5	4,82
	3,4	93	4,5	6,2	32	270	3	1,1	11,6	18,1	3,24
	3,4	102	4,5	6,2	35	300	6	0,75	10,6	18,5	3,56
ESSEN	2,7	1,2	1,6	13,4	8	1	0,4	14,1	10,3	1,38	

\* ) bezogen auf  $d = \frac{1}{2} (d_A + d_E)$

Ergebnis  
(Abb. 4)

$$t \approx 10 \sqrt{\frac{T}{d^2}}$$

$$x \approx 15 \cdot \sqrt[4]{\frac{O}{n} \cdot \frac{T}{d^2}}$$

$$B \approx \sqrt{\frac{T}{d^2}}$$

$$t \sim B$$

Die so gewonnene Kennzahl (KZ 1) läßt vor allem den überragenden Einfluß des Baddurchmessers (vierte Potenz!) auf die Aufschäumzeit gut erkennen, der im Extremfall selbst durch sehr hohe Düsenzahlen und Lanzenabstände oder niedrige Sauerstoffdurchflußmengen (für die diese Gleichungen möglicherweise nicht mehr gelten) nur teilweise ausgeglichen werden kann. In den meisten Fällen ist auch die Möglichkeit, das Chargengewicht entsprechend der Zu-

nahme der Badfläche zu erhöhen ( $T/d^2$  — konstant zu halten), in der Praxis aus anderen betrieblichen Gründen nicht durchführbar. Verbleibt also nur, die Verschleißfuttersteinstärke möglichst klein zu halten, so daß die Änderung von d möglichst gering bleibt.

Dies können allerdings nur Betriebe in Erwägung ziehen, deren Herstellungsprogramm eine solche Maßnahme rechtfertigen würde und deren Tiegelhaltbarkeiten dabei noch ausreichen, um die Kontinuität des Blasbetriebs zu gewährleisten. Letzteres ist vor allem bei Großtiegel möglich, bei denen eine geringfügige Einbuße in der Tiegelrate infolge einer geringeren Verschleißfuttersteinstärke keinen wesentlichen Kostenfaktor darstellt, der überdies durch gleichbleibende Qualität des Stahls aufgewogen wird. So gesehen, ist die notwendig gewordene Schwächung des Verschleißfutters anlässlich der Erhöhung des Chargengewichts von 210 auf 270 t beim Großtiegel der August Thyssen-Hütte (9) auch als eine weitere Optimierungsmaßnahme aufzufassen.

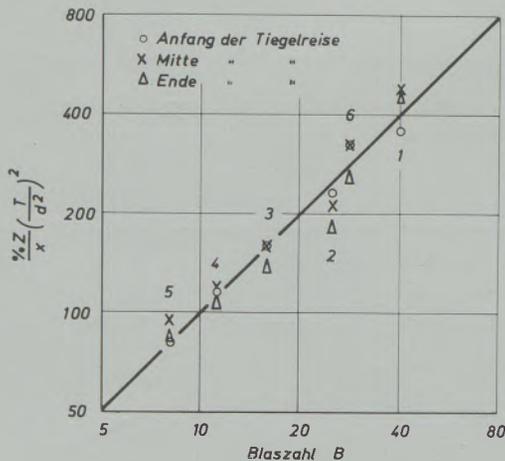


Abb. 3

Aufschäumgeschwindigkeit (siehe Tabelle 2)

### 2. „Schaum- und Sprühhöhe“ und Kennzahlen zur Bestimmung des Arbeitsvolumens und der Arbeitshöhe des Tiegels

Das Schäumen der Schlacke muß kontrolliert in Grenzen gehalten und nur soweit angestrebt werden, daß den Erfordernissen der Reaktionskinetik genüge getan wird. Dies ist der Fall, wenn die Lanze ständig

in „tiefer“ Stellung im Schaum eintaucht. Häufiges Überschäumen hat Ausbringensverluste zur Folge. Außerdem wird der untere Teil der Abgashaube oder des Kessels durch den plötzlichen Schlackenansatz thermisch überbelastet, was zur Zerstörung der Kühlrohre beiträgt. Daher ist die mittlere Höhe der Schaumslagge und ihr Verhältnis zur freien Ar-

beitshöhe vom Badspiegel bis zur Tiegelmündung von Bedeutung. Aus Literaturunterlagen über das Verschäumen von Modellflüssigkeiten durch Luft in mit Bodenfrüthen versehenen zylindrischen Gefäßen (19), (20), läßt sich die Schaumhöhe näherungsweise als Funktion von der Luftgeschwindigkeit und der Flüssigkeitshöhe darstellen. Auf die Verhältnisse im Tie-

Tabelle 4

Kennzahl zur Bestimmung des Arbeitsvolumens für das Verblasen von Thomaseisen

Ansatz	$h_{SCH} \sim \frac{W_{GAS}}{d}$								
Gasmenge	$\sim \dot{O}_c \cdot O$								
Brennfleck-Oberfläche	$\sim \pi \cdot t \cdot b_{BR} \sim \pi \cdot t \cdot x$ je Strahl								
$\dot{O}_c$	$\sim \sqrt{B} \sim \sqrt{\frac{T}{d^2}}$ (Tabelle 3 und Abb. 4)								
$W_{GAS}$	$\sim \frac{\dot{O}_c \cdot O}{n \cdot t \cdot x} \sim \frac{\sqrt{\frac{T}{d^2}} \cdot O}{n \cdot \sqrt{\frac{T}{d^2}} \cdot \sqrt{\frac{O}{n}} / \sqrt{\frac{T}{d^2}}} = \sqrt{\frac{O}{n}}$								
$h_{SCH}$	$\sim \frac{\sqrt{\frac{O}{n}}}{d}$								
$v_A = v - \frac{T}{7}$	$\sim h_{SCH} \cdot d^2 \sim d \sqrt{\frac{O}{n}}$								
Kennzahl	$KZ 2 = \frac{v_A}{d \sqrt{\frac{O}{n}}}$								
Betriebszahlen (Verblasen von Thomaseisen)	Tiegel	$v$	$T$	$O$	$n$	$d$	$\frac{v - \frac{T}{7}}{d \sqrt{\frac{O}{n}}}$	$\eta$ %	
	Rheinhausen	C	49,8	55	120	1	3,45	1,11	85,7
		C	53,7	54	190	3	3,53	1,64	89,5
		C	55,7	100	240	3	3,65	1,27	90,0
		1/2	94,2	77	190	1	4,14	1,06	86,6
		1/2	80,6	115	270	3	3,70	1,83	91,1
ATH (36)	150	210	490	3	5,50	1,71	89,6		
Ergebnis	$KZ 2_{erforderlich} \geq 1,8$ (Abb. 5)								

gel übertragen bedeutet dies, daß die Schlackenschauhöhe linear mit der Geschwindigkeit der in die Schlacke eintretenden Frischgase und der Quadratwurzel aus der Badbelastung zunehmen müßte. Es wurde jedoch in Gefäßen mit annähernd gleichen Baddurchmessern für zunehmende Badbelastung ein Abfall der Schlackeneisenwerte festgestellt (11). Niedrigere Eisengehalte haben eine niedrigere Schlackemenge und -höhe zur Folge und verringern zudem ihre Schäumfähigkeit. Es ist also anzunehmen, daß die von den genannten Modellversuchen bekannte Wirkung der Flüssigkeitshöhe auf die Schaumhöhe hierdurch aufgehoben wird. Hingegen fielen nach J. E. de Graaf (21) bei gleicher Badflächenbelastung (= gleicher Schlackenhöhe) und Blaszahl mit steigendem Baddurchmesser die Fe-Gehalte in der Schlacke ab. Auf das Schlackenschäumen übertragen bedeutet dies, daß die Schaumhöhe mit steigendem Baddurchmesser abnimmt (Tabelle 4). Zur Ermittlung einer „rechnerischen“ CO-Eintrittsgeschwindigkeit in die Schlacke dienen folgende Annahmen: Die in der Hauptentkohlungsperiode entwickelte Frischgasmenge stehe proportional zur eingeblasenen Sauerstoffmenge (Proportionalitätsfaktor „ $\dot{O}_C$ “ nach J. Maatsch und Mitarbeiter) (17), sie entstehe vorzugsweise im Brennfleckbereich (22), (23), (24) und ist daher auf diesen zu beziehen. Desgleichen ist die im Brennfleck auftreffende und dort zum Teil umgelenkte Blasgasmenge proportional zur Sauerstoffdurchflußmenge. Der Proportionalitätsfaktor ist hier der auf den fiktiven Freistrahldurchmesser  $d_*$  bezogene Lanzenabstand, also eine ebenso wie  $\dot{O}_C$  verfahrensabhängige Konstante (Zu  $d_*$  siehe die Ausführungen weiter unten und Tabelle 3). Die Brennfleckfläche selbst soll näherungsweise aufgrund der bekannten Darstellungen von Eindruckfiguren der Freistrahlen in eine Flüssigkeitsoberfläche (27) bis (34) als ein Halbellipsoid mit der Oberfläche  $\pi \cdot t \cdot b_{Br}$  dargestellt werden. Diese Annahme wird unterstützt, wenn man die in einer russischen Arbeit mitgeteilten Dimensionsformeln über den Eindringkrater zur Berechnung seiner Oberfläche und seines Volumens benützt (34). Diese Überlegungen führen zur Ableitung der in Tabelle 4 gebrachten Kennzahl, die für die Bestimmung des spezifischen Arbeitsvolumens, besonders beim Verblasen von Thomaseisen, maßgeblich sein könnte. Zum Verständnis der Einzelheiten dieser Ableitung muß noch erwähnt werden, daß Faktor  $\dot{O}_C$  nach J. Maatsch und Mitarbeiter (17) proportional zur Blaszahl — und zwar nach neueren Auswertungen von H. O. Röbner (35) zu ihrer Quadratwurzel — anzusetzen ist. Die Ermittlung der Eindringtiefe ist in Tabelle 3 eingehend erläutert.

Hierzu ist zu erwähnen, daß der die Eindringung verursachende Strahlaufreffdruck  $q_{xm}$  grundsätzlich als der dynamische Druck in Strahlmitte zu verstehen ist. Da bei der in Frage kommenden Größenordnung von  $q_{xm}$  die Kompressibilität des Gases vernachlässigt werden darf, kann für die Ableitung eine Formel verwendet werden, die für den Staudruck gilt (11). Der Bezugsdurchmesser  $d_*$  ist zunächst als fiktiver Strahldurchmesser anzusehen, den man rechnerisch ermittelt (11), (36). Er wird als der Strahl-

durchmesser an derjenigen Stelle im Freistrah definiert, wo die Nachexpansion abgeschlossen ist und der statische Druck des Strahls sich dem Außendruck angeglichen hat, d. h. gleich 1 ata beträgt. Dabei ist vorausgesetzt, daß in dem flaschenhalsartigen ersten Strahlabschnitt von der Düsenmündung bis zu dieser Stelle theoretisch keine Zumischung von Umgebungsgas erfolgt. Diese Voraussetzung trifft nach R. Wurzbach nur für den obersten Teil dieses Abschnittes zu (37). Noch ehe der statische Druck ausgeglichen ist, beginnt bereits eine gewisse Vermischung mit Umgebungsgas innerhalb eines Übergangsabschnittes, der in den kegelartigen Strahlteil vollkommener Durchmischung übergeht. Trotzdem ist die Anwendung dieser fiktiven Hilfsgröße  $d_*$  zweckmäßiger als die des engsten Durchmessers  $d_s$ , weil der Einfluß des Vordrucks  $p_1$  in  $d_*$  berücksichtigt wird. Die Beschreibung des Überschallstrahls kann dadurch vorteilhaft entsprechend dem Vorschlag nach E. Denis auf die eines Schallstrahls zurückgeführt werden (36).

Die Auswertung von Betriebsdaten beim Verblasen von Thomaseisen mit Stückkalk ergibt, daß zur Aufrechterhaltung des schäumigen Zustandes der Schlacke nach Ablauf der Aufschäumzeit die Blaszahl und die Eindringtiefe proportional zur Quadratwurzel aus der Badbelastung eingestellt werden müssen (Tabelle 3 und Abb. 4).

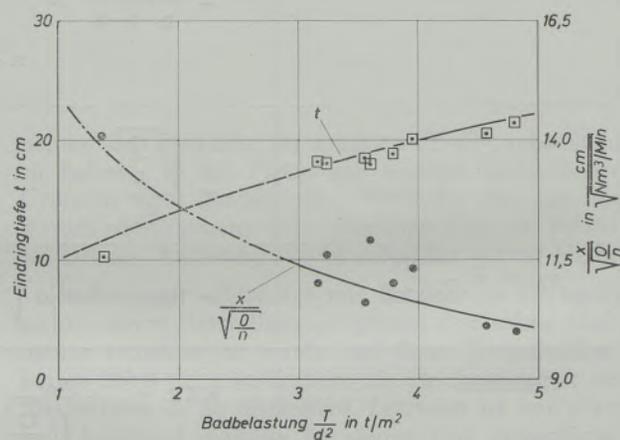


Abb. 4

Eindringtiefe des Blasstrahls und Lanzenabstand beim Verblasen von Thomaseisen mit Stückkalk während der Schäumperiode (tiefe Lanzenstellung)

Eine Lanzenfahrweise, bei der das Schäumen ganz oder teilweise unterdrückt wird, hat mehr oder weniger starken Funkenflug und metallisches Sprühen zur Folge. Eine solche Blasweise, bei der der Lanzenabstand zumeist konstant gehalten wird, ist beim Verblasen von Stahleisen durchaus vorteilhaft anwendbar. Nachteilig kann lediglich die Ausbildung eines Stahl-Schlacke-Ansatzes außerhalb des Tiegels im unteren Teil der Abgashaube sein. Will man aus lokal bedingten Gründen eine derartige Blasart beibehalten, so sollte die Düsenzahl erhöht werden. Die „mittlere Sprühhöhe“ ist nämlich, wie in Tabelle 5 gezeigt werden kann, der Sauerstoffdurchflußmenge

Tabelle 5

Kennzahl zur Bestimmung der Arbeitshöhe für das Verblasen von Stahleisen

Ansatz	$h_{SPR} \sim W_{GAS}^2$							
$W_{GAS}$	$\sim \frac{\dot{O}_c \cdot O}{n \cdot t \cdot x}$ ; $\dot{O}_c \sim t$ ; $B \approx \text{konstant}$ $\rightarrow W_{GAS} \sim \sqrt{\frac{O}{n}}$							
$h_A$	$\sim h_{SPR} \sim \frac{O}{n}$							
Kennzahl	$KZ 3 = \frac{h_A}{O/n}$							
Betriebszahlen (Verblasen von Stahleisen)	Tiegel	T	O	n	$h_A$	$\frac{h_A}{O/n}$	$\eta$ %	Literatur
	Linz	30	100	1	4,8	0,048	89	(1) bis (3)
	Wis- consin	120	280 310	1 3	7,25 7,25	0,026 0,070	87,5 90	(25)
	Beecker- werth	175 210 270	250 500 1000	1 3 7	6,93 6,93 6,82	0,028 0,042 0,048	87 90 90,6	(7) bis (9)
	Tarent	300 300	510 680	3 3	7,3 7,3	0,043 0,032	89 *)	(10)
*) konnte mit Rücksicht auf den Abhitzkessel nicht längere Zeit gefahren werden!								
Ergebnis (Abb. 6)	$KZ 3_{erforderlich} \geq 0,045$							

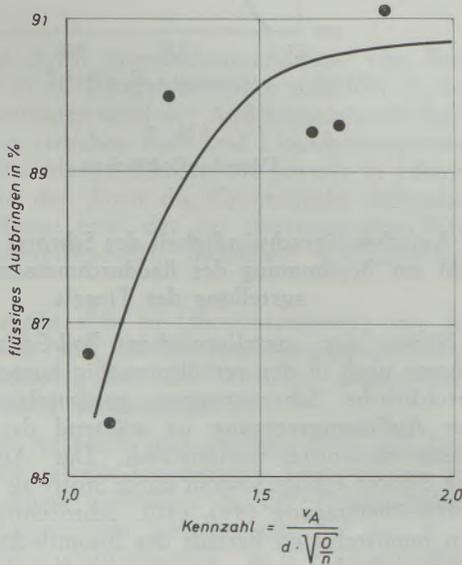


Abb. 5

Arbeitsvolumen für das Verblasen von Thomaseisen mit Stückkalk

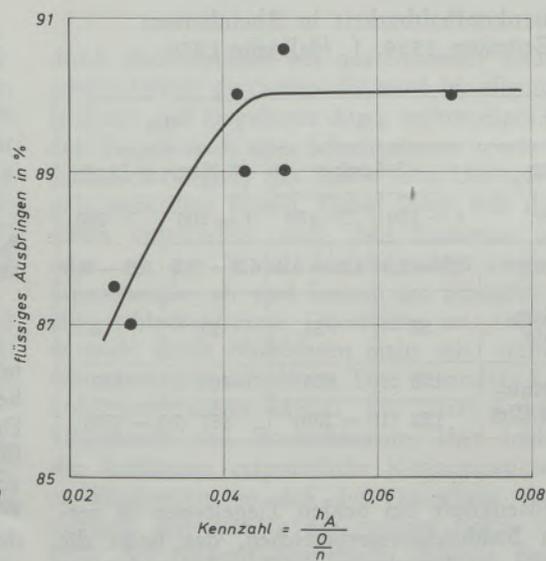


Abb. 6

Arbeitshöhe für das Verblasen von Stahleisen

direkt und der Düsenzahl verkehrt proportional. Das heißt, daß eine Lanze mit doppelter Düsenzahl bei gleicher Sauerstoffdurchflußmenge vergleichsweise nur mehr „halb so hoch“ sprüht. Andererseits kann man bei Verfielfachung der Düsenzahl die Sauerstoffdurchflußmenge auf das entsprechende Vielfache erhöhen, ohne eine stärkere Verbärung in Kauf nehmen zu müssen.

Man gewinnt eine entsprechende Kennzahl, wenn man die Arbeitshöhe proportional zur „Sprühhöhe“ ansetzt. In den Tabellen 4 und 5 sind diese Kennzahlen (KZ 2 und KZ 3) an Hand von Beispielen vom Verblasen von Thomas- bzw. Stahleisen berechnet und in den Abb. 5 und 6 zum flüssigen metallischen Ausbringen in Beziehung gebracht. Man erkennt, daß zur Erreichung eines optimalen Ausbringens Mindestwerte dieser Kennzahlen eingehalten werden müssen; sie wurden mit  $KZ\ 2 \geq 1,8$  und  $KZ\ 3 \geq 0,045$  festgelegt.

### 3. Düsenkopfhaltbarkeit und Kennzahl zur Bestimmung der Düsenzahl

Ein weiteres Problem beim Blasen mit wenig schäumender Schlacke — besonders beim Verblasen von Stahleisen — ist die Lanzenverbärung. In Rheinlanden konnte dazu die Beobachtung gemacht werden, daß die Ausfallquote an Düsenköpfen in der ersten Hälfte der Tiegelreise etwa viermal so hoch ist als in der zweiten. Dies gilt sowohl für die schmalen Tiegel 1 und 2 mit 3,7 m Baddurchmesser, als auch für die breiteren 3 und 4 mit 4,5 m Baddurchmesser bei Neuzustellung. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß die Düsen am breiteren Tiegel insgesamt etwa drei- bis viermal so lange halten (Tabelle 6). Betrachtet man die Anzahl der ausge-

Tabelle 6

Düsenkopfhaltbarkeit in Rheinlanden  
Zeitraum 1969, 1. Halbjahr 1970

Tiegel-Nr.	1,2		3,4	
	3-Loch		2-Kreis-6-Loch	
Tiegelalter	1 — 150	> 150	1 — 200	> 200
Tiegeldmr.	3,7 — 4,4	4,4 — 5,4	4,5 — 5,5	5,5 — 6,2
Verbrauchte Düsenköpfe	93	21	27	8
mittlere Haltbarkeit in Chg	123	173	461	448
	132 (10 — 280)		457 (80 — 750)	

fallenen Düsenköpfe bei beiden Tiegeltypen in vergleichbaren Baddurchmesserbereichen, das heißt die zweite Hälfte der Tiegelreise von Tiegel 1 und 2 mit der ersten Hälfte der Tiegelreise der Tiegel 3 und 4, stellt man einen kaum nennenswerten Unterschied fest.

Bisherige vereinzelte Versuche an Tiegel 1 und 2 — aus betrieblichen Gründen sind Experimente mit verschiedenen Düsen dort leider nur in sehr beschränktem Umfang möglich — mit Düsenknöpfen mit mehr als drei Düsen haben nicht immer zu befriedigenden Haltbarkeitsergebnissen geführt. Die Beschädigung der Düsenköpfe ist oft als Folge von Zündschwierigkeiten zu beobachten. Diese treten zu Beginn der Tiegelreise häufiger auf, weil sich infolge des kleineren Tiegellinnendurchmessers sowohl die verbleibende Restschlackenmenge als auch der eingesetzte Schrott höher aufbaut und die Wahrscheinlichkeit größer ist, daß das Bad an der Sauerstoffauftrittsstelle bedeckt ist. Zu Beginn einer Tiegelreise erfolgt die Zündung also erst bei einer tieferen Lanzenstellung und höheren Sauerstoffdurchflußmenge. Mitunter kommt sogar eine Berührung der Düsen spitze mit Schrott vor. Man darf also annehmen, daß die Düsenkopfhaltbarkeit eine Funktion des Verhältnisses aus Lanzenabstand beim Zünden und Schlacken- bzw. Schrotthöhe, d. h. Badbelastung, sein wird. Die in Tabelle 7 abgeleitete Kennzahl soll nach Abb. 7 diesen Zusammenhang mathematisch wiedergeben.

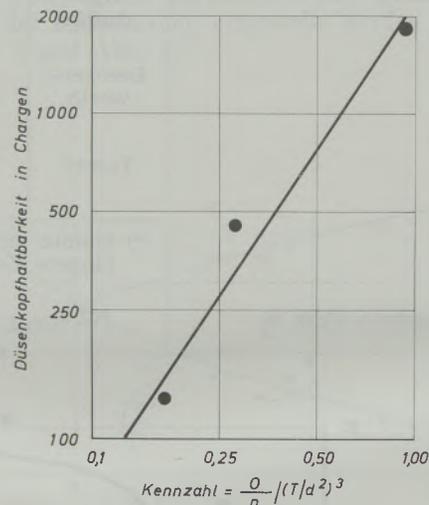


Abb. 7

Düsenkopfhaltbarkeit

### 4. Aufschmelzgeschwindigkeit des Schrotts und Kennzahl zur Bestimmung des Baddurchmessers bei Neuzustellung des Tiegels

Neben der metallurgischen Bad-Schlacke-Arbeit müssen noch in der verhältnismäßig kurzen Blasezeit beträchtliche Schrottmengen geschmolzen werden. Der Auflösungsprozess ist während der einzelnen Blaszeitabschnitte uneinheitlich. Das Aufschmelzen von Schrott erfolgt sowohl durch Stoff- als auch durch Wärmeübertragung (39), (40). Schrottstücke, die in den unmittelbaren Bereich des Brennflecks gelangen, werden direkt durch den Sauerstoffstrahl oxydiert oder infolge der hohen Brennflecktemperatur geschmolzen. Der vom Brennfleck weiter entfernt liegende Schrott wird bis in den letzten Blasminuten

Tabelle 7

Kennzahl zur Bestimmung der Düsenzahl

Bedingung	Ausreichende Düsenkopfhaltbarkeit auch bei Beginn der Tiegelreise						
Ansatz	Verhältnis Lanzenabstand beim Zünden zu Badbelastung muß groß sein						
Lanzenabstand beim Zünden	$t \cdot \gamma_B + \frac{ST}{d^2 \pi/4} = \frac{34}{\left(\frac{x+1}{\sqrt{\frac{O}{n}}} - a\right)^2}$ $t \cdot \gamma_B \ll \frac{ST}{d^2 \pi/4} \rightarrow \frac{O}{nx^2} \sim \frac{ST}{d^2 \pi/4} \rightarrow x \sim \sqrt{\frac{O}{n} \frac{T}{d^2}}$						
$\frac{x}{T} \frac{1}{d^2}$	$\sim \sqrt{\frac{O}{n} \frac{T}{d^2}}$						
Kennzahl	$KZ 4 = \frac{O}{n} \frac{T}{d^2}$						
Betriebszahlen (s. a. Abb. 7)	T	O	n	d	$\frac{O}{n} / \left(\frac{T}{d^2}\right)^3$	H	
	110	270	3	3,7	0,17	132	Rheinhausen
	110	270	6	4,5	0,28	457	
	40	100	1	2,9	0,93	1800	Bochum
Ergebnis	$H = 2200 \left[ \frac{O}{n} \frac{T}{d^2} \right]^{1,5}$						

überwiegend durch Grenzschichtdiffusion von Badkohlenstoff an die Schrottoberfläche aufgelöst. In den letzten Blasminuten wird der Auflösungsprozeß durch die Differenz zwischen Bad- und Liquidustemperatur gesteuert. Die Menge Schrott, die jeweils in Lösung geht, ist die der durch die Grenzschicht diffundierenden C-Menge bzw. der der übertragenden Wärmemenge entsprechenden Badmenge gleichzusetzen (Tabelle 8).

Hieraus ergibt sich, in Übereinstimmung mit der Literatur (39), (40), daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Schrotts der der Schmelze angebotenen Schrottoberfläche proportional ist.

Bei beiden Ansätzen wird vorausgesetzt, daß diese Vorgänge die jeweils langsamsten Teilvorgänge des Schrottschmelzens darstellen. In der Praxis treffen diese Voraussetzungen zunächst nur für den nicht eingeschlackten Schrottanteil zu. Eingeschlackter Schrott kann in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit nur dann aufgelöst werden, wenn die Schlackenschicht wenigstens teilweise zerstört wird. Dies kann

durch Badturbulenz bei ausreichender Badumlaufgeschwindigkeit geschehen. Es wird im allgemeinen erleichtert und eingeleitet durch mehrmaliges Schaukeln des Tiegels nach dem Schrotteinsatz sowie durch die Schaukelbewegung des Bades beim Umlegen des Tiegels nach dem Blasen. Dabei lösen sich die zumeist schon unmittelbar nach dem Einsetzen am Boden oder an der Wand festklebenden eingeschlackten Schrottstücke ab und bieten der Schmelze nunmehr eine schlackenfreiere Oberfläche an. Daher gelingt es auch, durch Nachblasen mehr oder weniger Restschrottmengen aufzulösen. Eine besondere Rolle spielt kohlenstoffreicher Schrott, wie festes Roheisen, Kokillenbruch und Eisenschwamm. Hier fehlt die für die Auflösung erforderliche Konzentrationsdifferenz zu Blasbeginn, so daß der eigentliche Auflösungsprozess erst spät in der zweiten Hälfte und gegen Ende der Blaszeit quantitativ abläuft. Bei höheren Anteilen von kohlenstoffhaltigem Schrott am Gesamtschrott ist daher immer mit entsprechenden ungelösten Restmengen zu rechnen. Dabei ergeben sich

sowohl Unsicherheiten im Erreichen der angestrebten Temperaturen als auch der Endkohlenstoffgehalte. Zur Ableitung gemäß Tabelle 8 ist noch anzuführen: Die Schrottoberfläche  $f_{\text{SCHR}}$  ist keine Konstante, sondern wird während des Schmelzvorgangs immer kleiner und erreicht nach vollständigem Auflösen des Schrotts den Wert Null.  $f_{\text{SCHR}}$  ist proportional  $v_{\text{SCHR}}^{2/3}$  bzw.  $\text{SCHR}^{2/3}$ . Der Proportionalitätsfaktor  $k_F$  hängt von den Abmessungsverhältnissen der Schrottstücke ab. Für schweren Walzwerksschrott von kubischer Form ist  $k_F = 6$ , mit  $i = 1$  und  $j = 3$  ist  $k_F = 6,75$ ,

für Blechabfälle mit  $i = 50$  und  $j = 100$  ist  $k_F = 35,2$  usw. (Diese  $k_F$ -Werte sind nicht mit den spezifischen Oberflächen/Gewicht zu verwechseln).

Der durch Integration erhaltene Ausdruck über die Zeit der Schrottauflösung sagt aus, daß diese vom Kehrwert des  $k_F$ -Wertes und der dritten Wurzel aus dem Schrottgewicht abhängig ist. Schwere Restblöcke brauchen trotz gleicher  $k_F$ -Werte länger zur Auflösung als Walzabfälle der Blockstraße und Blechabfälle mit hohen  $k_F$ -Werten benötigen entsprechend weniger Aufschmelzzeit, wie dies aus der Betriebspraxis

Tabelle 8

Kennzahl zur Bestimmung des Baddurchmessers für den Beginn der Tiegelreise

Bedingung	Ausreichende Schrottauflösung		
Ansatz	C-Diffusion	$\frac{dn_c}{dZ} = \frac{D}{\delta} \cdot f_{\text{SCHR}} (C_{\text{BAD}} - C_{\text{SCHR}})$	
		$dn_c \sim d \text{ SCHR} \cdot (C_{\text{BAD}} - C_{\text{SCHR}})$	
	Wärmeübertragung	$\frac{dQ}{dZ} = \frac{\lambda}{\delta} f_{\text{SCHR}} (T_{\text{BAD}} - T_{\text{LIQU}})$	
		$dQ \sim d \text{ SCHR} \cdot (T_{\text{BAD}} - T_{\text{LIQU}}) \cdot c$	
$\frac{d \text{ SCHR}}{dZ}$	$= \frac{k}{\delta} f_{\text{SCHR}}$		
$f_{\text{SCHR}}$	$= k_F \cdot v_{\text{SCHR}}^{2/3} \sim k_F \cdot \text{SCHR}^{2/3}$		
$k_F$	$= \frac{2(i+j+ij)}{(ij)^{2/3}}$	$\frac{h}{b} = i; \quad \frac{1}{b} = j$	
Integration	$Z_{\text{SCHR}} = \frac{3}{k} \cdot k_F \sqrt[3]{\text{SCHR}}$	$N \cdot \text{SCHR} = T \cdot \% \text{ SCHR}$	
$\frac{k}{\delta}$	$Nu \sim Re^{0,8} \cdot Pr^{0,35} \rightarrow \frac{k}{\delta} \sim \frac{W^{0,8}}{d^{0,2}}$		
	$W \sim \frac{W_{\text{GAS}} \cdot d_B}{h_B}$	$W_{\text{GAS}} \sim \sqrt{\frac{O}{n}}$	$h_B \sim \frac{T}{d_B^2}$
	$\frac{k}{\delta} \sim \left(\frac{O}{n}\right)^{0,4} \frac{d^{2,2}}{T^{0,8}}$		
$Z_{\text{SCHR}} \cdot k_F$	$\sim \left(\frac{n}{O}\right)^{0,4} \frac{T^{1,133}}{d_{2,2}} \left(\frac{\% \text{ SCHR}}{N}\right)^{0,333} \sim \text{Blasezeit} \sim \frac{T}{O}$		
Kennzahl	$KZ 5 = O^{0,6} n^{0,4} T^{-0,2} d^{-2,2}$		

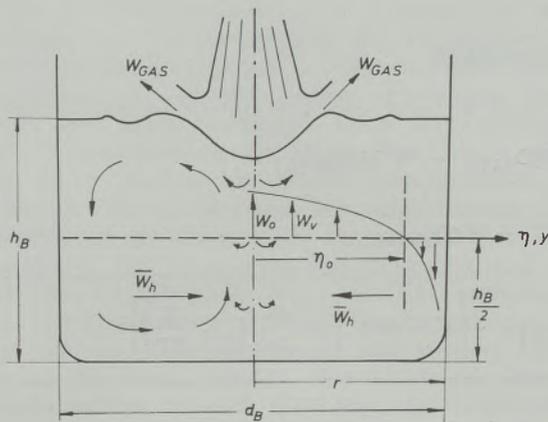


Abb. 8  
Badbewegung (s. a. (43))

her gut bekannt ist. Bei Mischschrott mit stark unterschiedlichen  $k_F$ -Werten für die einzelnen Schrottsorten kann man nur von einer mittleren Schmelzzeit sprechen. Die Zeit, die notwendig ist, um den gesamten chargierten Schrott einzuschmelzen, wird selbstverständlich von der mitchargierten Schrottsorte mit dem kleinsten  $k_F$ -Wert und höchstem Stückgewicht bestimmt. Der Ausdruck  $k/\vartheta$  entspricht dem Stoff- bzw. Wärmeübergangskoeffizienten und ist von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Nach Ansicht mehrerer Forscher (24), (27), (28), (29), (34), (41) vollführt das Bad beim Aufblasen eine „Mitte-aufwärts“ und „Rand-abwärts“ gerichtete Bewegung (Abb. 8). Dies braucht nicht unbedingt im Widerspruch mit der vielerorts (2) beobachteten Tiefenwirkung des Sauerstoffstrahls zu stehen (die insbesondere bei hartem Blasen mit der Einlochdüse einen voreilenden Verschleiß in Bodenmitte verursachen kann), wenn man bei dieser Betrachtung die unmittelbar unter dem Brennfleck befindliche Zone ausklammert (24), (42), wo man wegen der CO-Reaktion einen entsprechenden Gegenwirbel vermuten könnte (wie in Abb. 8 schematisch skizziert).

Der zufolge seines gegenüber dem flüssigen Bad etwas spezifisch schwerere Schrott wird während des Blasens sich in Bodennähe befinden und es wird daher im wesentlichen auf die mittlere Horizontalgeschwindigkeit ( $\bar{W}_h$ ) der Badbewegung ankommen. Da die vom Rand zur Mitte hin bewegten Badmengen gleich den in der Mitte aufwärts bewegten Mengen sein müssen, ist die mittlere Horizontalgeschwindigkeit proportional der Vertikalgeschwindigkeit mal Baddurchmesser durch Badhöhe (Abb. 8).

Führt man den für  $k/\vartheta$  gefundenen Ausdruck in die Formel für die Schrottschmelzzeit ein (Tabelle 8) und drückt diese in Prozent der Blaszeit aus, so ist

$$\% Z_{\text{Schrott}} \sim \frac{0^{0,6} \cdot n^{0,4} \cdot \text{SCHR}^{0,333}}{k_F \cdot d^{2,2} \cdot T^{0,2}}$$

$$\eta = \frac{\gamma}{r}; \quad -\frac{dW_v}{d\eta} \sim \frac{1}{1-\eta}$$

$$\eta = \eta_0 \rightarrow W_v = 0$$

$$\eta = 0 \rightarrow W_v = W_0 \rightarrow \frac{W_v}{W_0} = 1 - \frac{\ln(1-\eta)}{\ln(1-\eta_0)}$$

$$\text{Vol} = 2\pi r^2 \int_{W_v=W_0, \eta=0}^{W_v=0, \eta=\eta_0} W_v \cdot \eta d\eta = -2\pi r^2 \int_{W_v=0, \eta=\eta_0}^{W_v=0, \eta=1} W_v \cdot \eta d\eta$$

$$\eta_0 = 1 - e^{-1,5} = 0,78 \quad \text{Vol} = 0,28 \pi W_0 r^2$$

$$\text{Vol} = W_h \frac{h_B}{2} 2 \eta_0 r \pi$$

$$\frac{\bar{W}_h}{W_0} = 0,36 \cdot \frac{r}{h_B} = 0,18 \quad \frac{d_B}{h_B} \sim \frac{\bar{W}_h}{W_{\text{GAS}}}$$

Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, daß der gesamte Schrott bei Blasende vollständig aufgelöst ist, nimmt zu, wenn langsamer geblasen und die Düsenzahzahl verringert wird (der Übergang von der Einlochdüse auf die Mehrlochdüse kann unter Umständen zu Schwierigkeiten bei der Schrottauflösung führen), sowie die Schrottmenge verringert und ein größerer Anteil an Blechschrott gesetzt wird; sie nimmt merklich bei größer werdendem Baddurchmesser, also seichter werdendem Bad, und geringfügig mit Zunahme der Badmenge zu. Da der Tiegel unabhängig von der Art des verwendeten Kühlmittels und der Schrottsorte konstruiert werden muß, kann man Schrottsatz und  $k_F$  in die Konstante einbeziehen und gewinnt eine Kennzahl (KZ 5), die den Baddurchmesser für Neuzustellung bestimmen sollte.

Danach muß der Baddurchmesser vor allem mit Verkürzung der Blaszeit und Erhöhung der Düsenzahzahl zunehmen. Hingegen ist der starken Tiefenwirkung des Sauerstoffstrahls beim Blasen mit der Einlochdüse zwecks Vermeidung eines voreilenden Bodenverschleißes über einen kleineren Baddurchmesser, d. h. eine größere Badtiefe, zu begegnen.

## 5. Futterverschleiß und Kennzahl

Abschließend seien noch einige Betrachtungen zum Futterverschleiß gegeben. Für den nicht durch die mechanische Einwirkung des Schrott- und Roheiseneinsatzes sondern durch Schlackenangriff verursachten Futterverschleiß, wie er z. B. in den Tiegelflanken vorliegt, läßt sich das Fick'sche Gesetz anwenden (11), (44). Wie in einer früheren Untersuchung gezeigt werden konnte (11), sind die Schlacken bei Blasende ausreichend an Kalk aber nur zu 30 % an MgO gesättigt. Es wird daher die Konzentrationsdifferenz des MgO zwischen Schlacke und Grenzschicht als die treibende Kraft des Verschleißvorganges angesehen (Tabelle 9).

Tabelle 9  
Kennzahl — Futterverschleiß

Ansatz	$\frac{d \text{ MgO}}{dZ} = \frac{D}{\delta} f (\% \text{ MgO}_{\text{SATT.}} - \% \text{ MgO}_{\text{SCHL}})$ $\text{MgO} = \% \text{ MgO}_{\text{SCHL}} \cdot \text{ST} - \text{MgO}_{\text{EINSATZ}}$								
Integration	$\% \text{ MgO}_{\text{SCHL}} = \% \text{ MgO}_{\text{SATT.}} \cdot \left[ 1 - \exp. \left( - \frac{D}{\delta} f_v \cdot \frac{Z}{\text{ST}} \right) \right]$								
% MgO <sub>SATT.</sub> (45)	$= 3,41 - \frac{2360}{\text{Temp.} + 273} - 0,2 [\% \text{ Fe} + \% \text{ CaO} + 3/4 (\% \text{ P}_2\text{O}_5 + \% \text{ MnO})]$								
$\frac{F}{T}$	$= \frac{100}{\% \text{ MgO}_F} \left[ \frac{\% \text{ MgO}_{\text{SCHL}} \cdot S}{100} - \frac{\text{MgO}_{\text{EINSATZ}}}{T} \right] \approx \frac{DV}{T} \cdot 0,6$								
$\frac{D}{\delta}$	$\sim \frac{W^{0,8}}{d^{0,2}}$ $\sim \frac{O}{d^2} < W < \sim \sqrt{\frac{O}{n}} \rightarrow W \sim \frac{O^{0,75}}{dn^{0,25}}$ $\frac{W^{0,8}}{d^{0,2}} \sim \frac{O^{0,6}}{dn^{0,2}}$								
$f_v \cdot \frac{Z}{\text{ST}}$	$f_v \sim xd \sim \sqrt{\frac{O}{n}} d$			$Z \sim \frac{T}{O}$		$f_v \cdot \frac{Z}{\text{ST}} \sim \frac{d}{\sqrt{O \cdot n} S}$			
Kennzahl	$\text{KZ 6} = \frac{O^{0,1}}{n^{0,7}}$								
Betriebszahlen (Verblasen von Stahleisen) (7) bis (9), (11) (47)	Tiegel	O	n	$\frac{O^{0,1}}{n^{0,7}}$	T	S	$\frac{DV}{T}$	$\frac{F}{T}$	% MgO <sub>F</sub>
	ATH	250	1	1,737	175		10,8	6,5	
	„	500	3	0,863	210	140	3,9	2,4	35
	„	1000	7	0,512	270		2,2	1,3	
Rhs.	250	3	0,805	80	190	5,3	3,2	36	
		$\frac{\text{MgO}_{\text{EINSATZ}}}{T}$	Fe	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Temp	% MgO <sub>SATT.</sub>	$\beta f \frac{Z}{\text{ST}}$
ATH									0,67
(47)	1,0	21,1	43,0	2,87	9,52	1600	4,8		0,32
Rhs.	1,3	16,5	50,0	2,8	4,0	1630	5,5		0,24
Rhs.									0,27
Ergebnis (Abb. 9)	$\frac{D}{\delta} f \cdot \frac{Z}{\text{ST}} = 0,4 \cdot \frac{O^{0,1}}{n^{0,7}}$								

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  hängt von der Strömung der Geschwindigkeit der verschleißenden Medien an der Tiegelwand ab. Diese sind die Schlacke (Stoffübergang) und die Abgase (Erwärmung konvektiv und durch Strahlung), sowie der Lufteinfall (CO-Nachverbrennung im Hut). Die Geschwindigkeit dieser Medien im oberen Tiegelabschnitt ist näherungsweise proportional der aufgeblasenen Sauerstoffmenge dividiert durch den mittleren Tiegelquerschnitt. Für den unteren Tiegelabschnitt wird die Austrittsgeschwindigkeit  $W_{\text{GAS}}$  des CO maßgebend sein. Die beaufschlagte mittlere Tiegelwandfläche ergibt sich aus Tiegeldurchmesser mal mittlere Höhe der verschleißenden Medien. Sowohl für die Schlackenschauhöhe als auch die Länge der strahlenden Blasgasflamme besteht Proportionalität zum Lanzenabstand; desgleichen nimmt auch der Lufteinfall mit geringerer Entfernung der Düse zur Tiegelmündung, d. h. höherem Lanzenabstand zu (46).

Die aufgrund dieser Überlegungen in Tabelle 9 formulierte Kennzahl für den Futterverschleiß weist den starken Einfluß der Düsenzahl auf die Tiegelhaltbarkeit aus (Abb. 9). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren und kürzlich vorgetragenen Untersuchungsergebnissen (11), (12). Danach konnte eine stetige Erhöhung der Futterhaltbarkeit mit sinkendem mittleren Lanzenabstand, d. h. durch Ersatz der ursprünglichen Einloch- durch eine Drei- bzw. Sechslloch-Zweikreislanze nachgewiesen werden. Hingegen spiegelt sich das frühere Ergebnis, nämlich die Abhängigkeit des Futterverschleißes von der Blasezeit in der Tabelle 9 angegebenen Kennzahl nicht wieder. Eine Nachprüfung des früheren Datenmaterials ergab, daß eine starke Interkorrelation zwischen den Blasezeiten und der Differenz aus Chargendauer

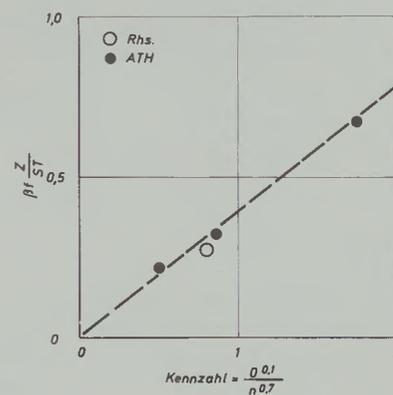


Abb. 9

Futterverschleiß

minus Blasezeit bestand. Es stellt wahrscheinlich die letztere Größe den eigentlichen signifikanten Einflußparameter dar, wie dies bei der neueren Untersuchung im Gegensatz zur Blasezeit auch der Fall ist. Obige Kennzahl gilt selbstverständlich nur für theoretisch gleiche Chargenzwischenzeiten bzw. Liegezeiten, während der die feuerfeste Auskleidung nach beendetem Blasen noch einem zusätzlichen Angriff der Schlacke ausgesetzt ist. Bei dem in Tabelle 9 angezogenen Beispiel des Tiegels der August-Thyssen-Hütte, dürften diese Voraussetzungen zutreffen. Die gewaltige Haltbarkeitssteigerung dieser Tiegel ist also in erster Linie als das Ergebnis des folgerichtigen Einsatzes der Mehrlochdüse anzusehen.

Herrn Dr. P. Nilles, CNRM, Lüttich, sei für einen wertvollen Hinweis (39) herzlich gedankt.

### Zusammenfassung

Neue Kennzahlen sollen den Zusammenhang zwischen Tiegeldimensionen, Düsentyp und metallurgischen Bedingungen aufzeigen. Dabei wurde die „Aufschäumzeit“, die „Schaum- und Sprühhöhe“, die Düsenkopfhaltbarkeit, die Aufschmelzgeschwindigkeit des Schrotts und der Futterverschleiß näher in Betracht gezogen und versucht mathematisch zu formulieren. Für die Aufschäumzeit, die Düsenkopfhaltbarkeit und den Futterverschleiß konnten Formeln abgeleitet werden, die eine unmittelbare Anwendung und Handhabung der entsprechenden Kennzahlen gestatten. Im Falle der aus der Schmelzzeit des Schrotts hergeleiteten Kennzahl ist die Orientierung an den Dimensionen eines als „optimal“ geltenden Tiegels erfor-

derlich, um Rückschlüsse auf die Verhältnisse anderer Gefäße ziehen zu können. Die aus der „Schaum- bzw. Sprühhöhe“ gewonnenen Kennzahlen konnten aufgrund des flüssigen Ausbringens konkretisiert werden.

Da der Schwerpunkt dieser vorliegenden Arbeit die Darlegung der Gedankengänge zur Ableitung für die Erstellung neuer Kennzahlen ist, wird von Beispielen zu ihrer Anwendung hier Abstand genommen und es darf diesbezüglich auf einen in Vorbereitung befindlichen Beitrag zur Dimensionierung von LD-Tiegeln verwiesen werden (48).

### Summary

New characteristic datas should show the relations between the dimensions of the vessel, type of nozzle and metallurgical conditions. The period until foaming, the foam and splash level, the life of the nozzle, rate of melting the scrap and the wear of the lining have been taken into consideration and it was tried to find a mathematical relation. For the period, un-

til foaming the nozzle life and lining life it was possible to derivate a mathematical function which allows a direct application of the respective characteristic datas. In the case of the characteristic data for the melting rate of scrap it is necessary to relate this figure to an existing optimized vessel, to give the possibility to draw conclusions concerning the con-

dition of other vessels. The characteristic datas related to the foam and splash level could be determined on the basis of the yield of molten steel.

The main objective of this paper is to show the considerations which lead to the derivation of new

characteristic datas and therefore no practical examples are given. In this respect reference is made to a paper in preparation concerning designing of the dimension of LD-vessels (48).

### Résumé

De nouvelles valeurs caractéristiques doivent permettre de formuler la relation entre les dimensions du creuset, le type de lance et les conditions métallurgiques. On a donc examiné en détail et essayé d'exprimer mathématiquement, le temps écoulé jusqu'au moussage, la "hauteur de moussage" et la "hauteur de projection", la durée de vie de la tête de lance, la vitesse de fusion des riblons et l'usure du revêtement. On a pu établir pour le temps écoulé jusqu'au moussage, la durée de vie de la tête de lance et l'usure du revêtement, des formules permettant une application et une manipulation directe des valeurs caractéristiques correspondantes. Dans le cas de la valeur caractéristique obtenue à partir de la durée de fusion des riblons, une orientation d'après les

dimensions d'un creuset considéré comme "optimal" est nécessaire, pour pouvoir tirer des conclusions sur les conditions existant dans d'autres creusets. Les valeurs caractéristiques obtenues à partir de la "hauteur de moussage" ou de la "hauteur de projection" ont pu être concrétisées d'après le produit liquide.

Etant donné que ce travail a pour objet l'exposé des raisonnements en vue de l'établissement de valeurs caractéristiques nouvelles, on s'abstient de donner des exemples d'application, pour lesquels on demande aux lecteurs de se reporter à un travail en préparation constituant une contribution au dimensionnement des creusets LD (48).

### Literaturverzeichnis

- Ein Jahr LD-Sauerstoff-Frischverfahren, Verein. Österr. Eisen- und Stahlwerke, Linz/Donau 1954.
- Drei Jahre LD-Stahl VÖEST 1953 — 1956, Linz/Donau, Eigenverl. 1956.
- Ein Jahrzehnt LD-Verfahren, Schriftreihe des Bundeskanzleramtes H. 2, Wien 1961.
- Bienj, A., Über die Form und die Abmessungen von Sauerstoffkonvertern, Problemy projektowe, 1962, H. 7, S. 199 — 204, vgl. dt. Übers. PUHU-Verl., Nr. 4023h.
- Reichmayr, J., Vessel and Lance Design, in Symposium on Basic Oxygen Furnaces, Iron and Steel Eng. (1960), H. 10, S. 78 — 81.
- Reichmayr, J., Relationship of Furnace Geometry and Top Blowing Procedures, Oxygen Steelmaking, Ass. o. I. a. Steel Eng., Pittsburgh, Pa. 1966, S. 52 — 55.
- Behrens, K., Stahlerzeugung nach dem Sauerstoffaufblasverfahren in großen Konvertern, St. u. E. 85 (1965), S. 173 — 82.
- Behrens, K. F. u. J. Koenitzer, Basic Oxygen Operations at August-Thyssen-Hütte, J. o. met. (1964), H. 10, S. 821 — 26.
- Bauer, G., J. Koenitzer u. K. A. Zimmermann, Betriebserfahrungen bei der Herstellung von niedriggeköhlten Stählen für die Flachstahlerzeugung nach dem Sauerstoffaufblasverfahren, St. u. E. 89 (1969), H. 16, S. 853 — 59.
- Massobrio, G. u. F. Santini, Some Starting and Operating Experiences with the 300-ton Oxygen Furnaces at the Taranto Works, J. o. met. 17 (1965), H. 7, S. 801 — 05.
- Friedl, E., Einflußgrößen für die Verschleißgeschwindigkeit des feuerfesten Futters der LD-Tiegel, Radex-Rundschau 1967, H. 1, S. 377 — 400.
- Hammerschmid, P., E. Friedl u. R. Euler, Eigenschaften und Haltbarkeit von getemperten Teerdolomitsteinen in LD-Tiegeln, Ber. Dt. Keram. Ges. 47 (1970), H. 7, S. 399 — 401.
- Riedel, W., G. E. Weiler u. D. E. Rubo, 1. The Vessel, C. F. Simmers, 2. Trunnions, Bearings, Couplings and Drives in Design Problems in Transition to Large Capacity Basic Oxygen Furnaces, Oxygen Steelmaking, Ass. o. I. a. St. Eng., Pittsburgh, Pa. 1966, S. 69 — 96.
- Ziemek, G., Zur Haltbarkeit von Konvertergefäßen unter besonderer Berücksichtigung des Futterdruckes, Dr.-Ing.-Diss., T. H. Aachen 1966.
- Ende, H. v. u. W. D. Liestmann, Beeinflussung und Wirkung des Schlackenschäumens beim Verblasen von phosphorarmen Roheisen im Sauerstoffaufblas-Konverter, St. u. E. 86 (1966), H. 19, S. 1189 — 1205.
- Reinders, F., E. Friedl u. G. Kauder, Betriebsergebnisse mit Kalk unterschiedlichen Brenngrades beim Sauerstoffaufblasverfahren, St. u. E. 89 (1969), H. 2, S. 57 — 63.
- Maatsch, J., D. Winkler, K. Borowski u. K. D. Ulrich, Automatische Steuerung und Regelung der Lanzenstellung und des Drucksauerstoffstromes bei den Sauerstoffaufblasverfahren, St. u. E. 86 (1966), H. 19, S. 1205 — 21.
- Maatsch, J., Der freie Gasstrahl in Luft, Techn. Mitt. Krupp 19 (1961), H. 1, S. 17 — 31.
- Meersmann, A., Druckverlust und Schaumhöhen von gasdurchströmten Flüssigkeitsschichten auf Siebböden, VDI-Forsch. Heft 491 (1962), VDI-Verl. Düsseldorf.
- Kluth, K. H. u. J. Maatsch, Modellversuche zum Verhalten eines freien Sauerstoffstrahles in einer Schaumslagge, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsberichte 22 (1964), S. 93 — 100.
- Graaf, J. E. de, Sur le Comportement de l'Oxygène dans le Convertisseur LD, Congr. Int. s. l. Acier. Oxyg. Le Touquet/Dunkerque 1963.
- Maatsch, J. u. K. Borowski, Zum Reaktionsmechanismus zwischen Sauerstoff und Bad bei den Sauerstoffaufblasverfahren zur Stahlerstellung, Techn. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. 22 (1964), H. 2, S. 63 — 64.
- Breuer, G., G. Trömel u. H. J. Engell, Beitrag zur Kenntnis der Entkohlung von Eisen-Kohlenstoff-Schmelzen, Arch. f. d. Ehw. 39, H. 8, S. 553 — 557.
- Oeters, F., Zur Kinetik des Frischens unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffaufblasverfahrens, Arch. f. d. Ehw. 37 (1966), S. 209 — 19.
- Oberg, R. K., Production of High Carbon and Alloy Steels at Wisconsin Steel, J. o. met. 18 (1966), H. 7, S. 870 — 75.
- Kawakami, K., Kinetics of Blowing Reaction in a Basic Oxygen Furnace, J. o. Met. (1966), H. 7, S. 836 — 45.

27. Hammer, R., T. Kootz u. J. Sittard, Zur Mechanik des Oberwindfrischens, St. u. E. (1957), H. 19, S. 1303—08.
28. Mathieu, F., Contribution a L'Etude de l'Action d'un Jet gazeux sur la Surface libre d'un Liquide, Rev. univ. mines 16 (1960), H. 7, S. 309—21.
29. Mathieu, F., Nouvelles Recherches sur l'Action d'un Jet gazeux sur la Surface libre d'un Liquide au repos, Rev. univ. mines 18 (1962), H. 7, S. 482—99.
30. Maatsch, J., Über das Eindringen eines freien Gasstrahles in eine Flüssigkeitsoberfläche, Techn. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. 20 (1962), S. 1—9.
31. Banks, R. B. u. D. V. Chandrasekhara, Experimental investigation of the penetration of a high-velocity gas jet through a liquid surface, Journ. o. fluid mech. 15 (1963), S. 13—14.
32. Denis, E., Etudes expérimentales de quelques Phénomènes physiques des Procédés de Soufflage par le Haut, Rev. univ. mines 19 (1963), H. 9, S. 367—83.
33. Turkdogan, E. T., Fluid dynamics of gas jets impinging on surface of liquids, Chem. Eng. Science 21 (1966), S. 1133—44.
34. Chmelečskaja, E. D., Doklady Akademii Nauk SSR 168 (1966), S. 1307—1310, vgl. M. Hansen. Strömungsverhältnisse und Stoffübergang beim Aufblasen eines Gasstrahles auf eine Flüssigkeit, St. u. E. 87 (1967), H. 1, S. 45—46.
35. Roßner, H. O., unveröff. Untersuchungsergebnisse am 115-t-Tiegel in Rheinhausen.
36. Denis, E. Determination and Influence of Jet Characteristics in the LD- and LDAC-Process, CNRM met. Rep., Benelux (1966), H. 8, S. 17—27 und Vortrag bei der Gemeinschaftssitzung der Stahlwerker der Benelux-Länder und des CNRM und dem Stahlwerksausschuß des VDEh in Düsseldorf am 17. Nov. 1966.
37. Wurzbach, R., Ausbildung des Strahles von Aufblasdüsen, St. u. E. 87 (1967), H. 10, S. 574—88.
38. Behrens, K., J. Koenitzer u. Th. Kootz, Das Frischen von phosphorreichem Roheisen im Sauerstoffaufblaskonverter, St. u. E. 85 (1965), S. 908—917.
39. Lippitt, D. L., Simulation of a Basic Oxygen Furnace, Met. Eng. Quat. (1964), H. 4, S. 58—61.
40. Burdakov, D. D. u. A. P. Varšavskij, Einschmelzen von Schrott im Sauerstoffkonverter, Stal Moskau 1967, H. 8, Deutsche Übersetzung F. Müller, Stal in Deutsch 1967, H. 12, S. 1172—74.
41. Kootz, Th., Erörterungsbeitrag, St. u. E. 84 (1964), S. 997—998.
42. Maatsch, J., Strömung unter dem Auftreffbereich eines senkrecht aufgeblasenen Gasfreistrahls in einer Flüssigkeit, Techn. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. 21 (1963), S. 1—4.
43. Vergl. Berner, K. u. E. H. K. Müller, Modellversuche zur Durchmischung von Flüssigkeiten beim Einleiten von Gas und ihre Bedeutung für die Spülgasbehandlung von Eisenschmelzen, Arch. f. d. Ehw. 40 (1969), H. 10, S. 829—35.
44. Gans, W., O. Knacke u. E. Maarouf, Zur Erosion und Tränkung von Magnesitsteinen, Arch. f. d. Ehw. 39 (1968), H. 9, S. 669—72.
45. Hergeleitet durch Regressionsrechnung; dabei wurden Laborschmelzenergebnisse folgender Forschungsarbeiten berücksichtigt:  
Peter, O., V. v. d. Esche u. W. Oelsen, Reaktionen zwischen Eisenbad und Phosphatschlacke, Arch. f. d. Ehw. 27 (1956), H. 4, S. 222—26.  
Winkler, T. B. u. J. Chipman, Equilibrium Study of the Distribution of Phosphorus between Liquid Iron and Basic Slags, A. I. o. M. a. M. E. Metals Technology, April 1946, Techn. Publ. Nr. 1987.  
Scimar, R., Sur L'équilibre physico-chimique du phosphore en aciérie, Diss. an der Université de Liège.  
Balajiva, K., A. G. Quarell und P. Vajragupta, The Journ. o. t. I. a. St. I 1953 (1946), S. 115 P—150 P.
46. Kluth, K. H. u. J. Maatsch, Über den Lufteinfall bei den Sauerstoffaufblaseverfahren, Techn. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. 22 (1964), H. 1, S. 24—40.
47. Behrens, K. u. Th. Kootz, Metallurgische Untersuchungen aus dem Oxygenstahlwerk der August-Thyssen-Hütte, Congr. Int. s. l. Acier a l'oxyg., Le Touquet/Dunkerque 1963.
48. Friedl, E. u. G. Schmidt, Beitrag zur Dimensionierung von LD-Tiegeln, demnächst.

DK 620.193.93 : 539.538 : 666.763.42.018.8 : 669.183.211.22  
DEC E 141/K 2225

## Beitrag zum Verschleißablauf von Siemens-Martin-Ofenherden aus Sintermagnesit

Von H. Rahn\*) und R. Scheel, Dortmund sowie G. Trömel, Clausthal-Zellerfeld

(Herdaufbau und Herdpflege; Grundlegendiskussion; Sinterverhalten von Magnesit; Untersuchungen an Herdproben aus dem SM-Ofen; Laborversuche an nachgebildeten Herden; Deutung des Verschleißablaufs.)

(Structure and maintenance of the hearth; discussion of the basic facts; sintering-behaviour of magnesite; examination of samples from open-hearth furnaces; lab. trials made with simulated hearth; evaluation of wear mechanism.)

(Construction et entretien de la sole; discussion des principes; comportement de frittage de la magnésie; examen des échantillons prélevés dans la sole des fours Martin; essais de laboratoire effectués sur des soles rechargées; interprétation de l'évolution de la corrosion.)

### A. Herdaufbau und Herdpflege

SM-Ofenherde sind fortwährend einer physikalischen und chemischen Wechselbeanspruchung ausgesetzt, wobei die verschärfte Betriebsweise besonders hohe Anforderungen an die Zustellungen der Öfen stellt. Wegen der hohen mechanischen Belastung und zur Vorbeuge gegen Durchbrüche sind die Herde aus mehreren Lagen von feuerfestem Material aufgebaut (vgl. Abb. 1). Auf zwei Lagen Schamottesteine fol-

hälfte). Auf ein lagenweises Einschweißen kann dabei verzichtet werden. Nach der Neuzustellung erfolgt parallel mit dem Aufheizen des Ofens das Einsintern der oberen Lage des eingestampften Herdes ohne jeden Sinterzusatz. Die physikalischen Daten des im Betrieb verwendeten Sintermagnesits sind der Tabelle 1 zu entnehmen. In der Tabelle 2 sind die

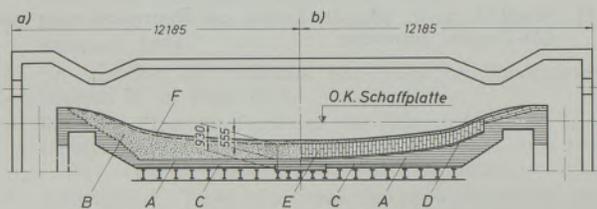


Abb. 1

Schematischer Herdaufbau

- a) heutiges Verschleißfutter: Sintermagnesit  
b) ursprüngliches Verschleißfutter: Sinterdolomit

- A) = Magnesitstein    D) = Hartherddolomit  
B) = Sintermagnesit    E) = Dolomitstein  
C) = Schamottestein    F) = Verschleißfutter ca. 12 cm stark

gen mehrere Lagen Magnesitsteine. Darauf wird der eigentliche Herd aufgebracht. Während bis vor einigen Jahren die hier beschriebenen Herde noch aus hochfeuerfesten Sinterdolomitsteinen hergestellt wurden (rechte Bildhälfte), werden diese heute schon weitgehend durch Sintermagnesit ersetzt. Ebenso wird die laufende Herdpflege in neuerer Zeit mehr und mehr auf magnesitischer Basis durchgeführt. Die frühere Verfahrensweise, über den Dolomitsteinen ein gesondertes Verschleißfutter auf den Herd aufzuschweißen, entfällt, da der obere Herdbereich jetzt gleichzeitig das Verschleißfutter bildet (linke Bild-

Tabelle 1

Physikalische Daten des Sintermagnesits

Reindichte	3,60 — 3,63 gr/cm <sup>3</sup>
Korn-Rohdichte	2,8 — 3,3 gr/cm <sup>3</sup>
Schüttgewicht	2,1 — 2,5 gr/cm <sup>3</sup>
Porosität des Sinterkörpers	ca. 30 %
Druckfeuerbeständigkeit:	
ta oxid	1450 °C
ta red.	bis 1700 °C
Kaltdruckfestigkeit	200 — 300 kg/cm

chemische Analyse sowie die Siebanalyse zusammengefaßt. Gegenüber einem handelsüblichen Sintermagnesit für die Steinherstellung mit etwa 2 — 4 % CaO weist das hier untersuchte Material für die Auskleidung der Herde zur Verbesserung der Sinterfähigkeit einen CaO-Gehalt von 6 bis 7 % auf. Analysen der einzelnen Kornfraktionen dieses Sintermagnesits ergeben für alle Körnungen eine homogene Zusammensetzung, lediglich die Fraktion 0,06 — 0,12 mm zeigt geringfügig niedrigere Gehalte an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO bei leicht erhöhtem MgO-Anteil. Die Siebanalysen ergeben bei geringen Anteilen an Mittelkorn viel Grob- und Feinkorn, was bekanntlich eine hinreichend gute Packungsdichte und Sinterung begünstigt.

\*) Auszug aus der von der Fakultät für Bergbau, Hütten- und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal genehmigten Dr.-Ing.-Diss. von H. Rahn, Clausthal, 1970.

Tabelle 2

Chemische Analyse und Siebanalyse des Sintermagnesits

Analyse	[%]	Korngröße [mm]	[%]
Glühverlust	0,3	über 8,0	1,5
SiO <sub>2</sub>	0,6	6,0 — 8,0	13,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	3,0 — 6,0	24,3
TiO <sub>2</sub>	< 0,1	1,0 — 3,0	15,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	0,5 — 1,0	3,6
CaO	6,8	0,12 — 0,5	32,5
MnO	0,5	0,06 — 0,12	3,6
MgO	86,6	unter 0,06	6,3
S	< 0,01		

Durch umfangreiche Untersuchungen während der Umstellung der Herdpflege von Sinterdolomit auf Sintermagnesit konnten folgende betriebliche Auswirkungen nachgewiesen werden: Der durchschnittliche Verbrauch an Sintermagnesit liegt gegenüber Sinterdolomit um zwei Drittel niedriger. Daraus ergibt sich eine Flickzeitersparnis von rund 45 %. Infolge längerer Haltbarkeit des Verschleißfutters sowie verkürzter Heißreparaturzeit konnten die Stillstandzeiten der Öfen um die Hälfte vermindert werden. Durch diese Verringerung der Verlustzeiten wurde die Stahlerzeugung um 7 % ohne zusätzliche Investition erhöht und damit eine nennenswerte Kostensenkung erzielt. — Da nur unwesentliche Kalkmengen aus dem Verschleiß des Magnesitfutters stammen können, erhöhte sich bei sonst vergleichbaren Einsatzbedingungen der Kalkverbrauch um etwa 12 %. Insgesamt verminderte sich aber aufgrund des geringeren Herdverschleißes die Schlackenmenge, wodurch sich das Ausbringen an Stahl um etwa 0,5 % verbesserte. Vergleiche von Analysen der Abstichschlacken zeigten keinen erwähnenswerten Unterschied. So waren insbesondere die Mittelwerte der Gehalte an Magnesiumoxid für eine Großzahl dieser Schlacken annähernd gleich. Dabei zeigten die absoluten Gehalte an Magnesiumoxid keine Abhängigkeit von der Anzahl der Schmelzen nach Erneuerung des Verschleißfutters. Die Schwefelgehalte im Fertigstahl lagen bei den Sintermagnesit-Herden durchwegs um 0,002 — 0,003 % höher, was auf die Verringerung der Schlackenmenge zurückzuführen ist.

### B. Diskussion des Schrifttums

Die Möglichkeiten des Herdaufbaus und der Herdpflege mit magnesitischen Massen wurden bereits in einigen Veröffentlichungen behandelt (1) bis (8), insbesondere im osteuropäischen Schrifttum. Darin wer-

den unter anderem Arbeitsweisen beschrieben, die auf einer Erhöhung der Haltbarkeit bei gleichzeitiger Verringerung des Zeitaufwandes durch Einschweißen des Herdes mit Sinterhilfen wie Walzwunder beruhen. In anderen Arbeiten wurde darüber hinaus der Versuch unternommen, durch gezielte Untersuchungen zur Klärung des Verschleißablaufs von Herdböden und seiner Beeinflussbarkeit beizutragen (9) bis (15). Diese Arbeiten befaßten sich vornehmlich mit der Ausbildung der gesinterten Herdschichten sowie mit der Abhängigkeit des Futterverschleißes von der Struktur des Herdaufbaus.

In Untersuchungen an feuerfesten Baustoffen, die bereits Betriebsbedingungen unterworfen waren, wird immer wieder ein mehr oder weniger ausgeprägtes Kristallwachstum des Periklas festgestellt. Übereinstimmend konnte beobachtet werden, daß das Wachsen durch hohe Sinter Temperatur und Sinterdauer begünstigt wird (16) bis (19). Hierbei erfolgt das Wachstum auf Kosten kleinerer Nachbarkristallite, was als Sammelkristallisation bezeichnet wird. Bei feinem Ausgangsmaterial setzt das Kristallwachstum bevorzugt ein (17), (18). Nach A. Krauth (18) findet es in MgO-Pulverpräparaten durch Korngrenzendiffusion sowie durch Volumendiffusion statt. Der Einfluß schmelzflüssiger Phasen auf das Kristallwachstum von Periklas ist je nach ihren Anteilen an FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub> und MnO unterschiedlich. Diese Oxide stammen entweder aus Nebenbestandteilen im Sintermagnesit oder aus herangeführten Fremdstoffen der Schlacke. Wie frühere Untersuchungen von G. Trömel (20) aufzeigen, beeinflussen gerade die Nebenbestandteile maßgebend den Gefügebau magnesiumoxidhaltiger Erzeugnisse und damit die Haltbarkeit der daraus hergestellten Auskleidungen. Die bei der Sinterung natürlicher und aufbereiteter Rohmagnesite aufgetretenen Mineralbestandteile bestimmten K. H. Obst, H. C. Horn und H. Malissa (21) mit Hilfe der Mikrosonde. F. Trojer (17) stellte eine merkliche Förderung des Wachstums schon bei Gegenwart geringer schmelzflüssiger Phasen fest. Andere Arbeiten (22) bis (24) befassen sich mit dem spezifischen Einfluß einzelner Schlackenkomponenten auf das Sintergefüge und die Infiltrationsgeschwindigkeit der Schlacken. — Analysen von gebrauchten Magnesitsteinen ergaben, daß während des betrieblichen Einsatzes eine Abwanderung der Zwischenphase, vornehmlich der Silikate, von der Feuerseite in kältere Zonen stattfindet (16), (19), (25). Ausführliche Studien über die Auswirkung von herangeführten Fremdstoffen auf den Steinverschleiß wurden von F. Trojer (26), H. Barthel und I. Pascal (27), (28) und W. Zednicek (19) durchgeführt. Neuere japanische Arbeiten (29) bis (31) befassen sich mit dem Verschleißverhalten magnesiumoxidreicher Dolomitsteine. Die bereits früher vorgeschlagene Entwicklung von Magnesit-Dolomit-Mischsteinen wurde in Japan durch die Herstellung von Konvertersteinen aus Rohstoff mit besonders wenig Nebenbestandteilen intensiv vorangetrieben. Steine auf dieser Grundlage haben sich im Verschlackungstest und im Konverterfutter gut bewährt.

Die Deutung des Verschleißablaufs von SM-Herden aus Magnesitfutter wird durch die Kenntnis der Zustandsschaubilder des Magnesiumoxids mit den übrigen Schlackenkomponenten erleichtert. Vor allem den Systemen des Magnesiumoxids mit den Eisenoxiden ist besondere Bedeutung beizumessen (Abbildung 2a und b). So weist das Zweistoffsystem  $MgO-FeO_n$  lückenlose Mischkristallbildung zwischen beiden Oxiden auf (32). Das System  $MgO-Fe_2O_3$  (vgl. Abb. 2a) zeigt eine Unterbrechung der Mischkristallreihe durch eine peritektische Ausscheidung von Magnesioferrit neben Magnesiowüstit (33). Bei Abkühlung setzt hiernach selbst bei geringen Gehalten an Eisen(III)-oxid im Periklas eine Entmischung in Magnesioferrit und Magnesiowüstit ein. Die Veränderung der Phasengleichgewichte bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck wurde mehrfach anhand des Dreistoffsystems  $MgO-FeO_n-Fe_2O_3$  untersucht (34) bis (39). Der isotherme Schnitt dieses Systems für  $1700^\circ C$  ist in Abb. 2b nach B. Phillips und A. Muan (40) wiedergegeben. Daraus läßt sich entnehmen, bei welchem Oxidationsgrad die Entmischung von Magnesioferrit aus Magnesiowüstit bei gleichbleibender Temperatur einsetzt. Der Wechsel dieser Phasenänderungen bewirkt eine zusätzliche Zermürbung der feuerfesten Auskleidungen. — Die Ausbildung von Magnesioferrit bei der Abkühlung wurde ausführlich von F. Trojer und K. Konopicky (41) untersucht. Die Form der Entmischung

von Magnesioferrit (globular, dendritisch oder lamellar) ist hiernach von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig. Nach G. W. Brindley und W. L. Schaefer (42) erfährt Magnesiowüstit durch Aufoxydation eine Volumenzunahme, die durch den Einbau von Sauerstoffionen in das Gitter des Magnesiowüstits bewirkt wird. Bei anschließender Reduktion ist die Volumenausdehnung nicht rückläufig, statt dessen wird das Gefüge poröser.

Der Einfluß von Kalziumoxid auf die Löslichkeit von Magnesiumoxid in eisenoxidhaltigen Schlacken läßt sich aus Abb. 3a entnehmen. Es stellt einen isothermen Schnitt durch das System  $MgO-FeO_n-CaO$  bei  $1600^\circ C$  nach G. Trömel, K. H. Obst, E. Görl und J. Stradtman (43) dar. Hiernach kann eine Kalk-Eisenoxid-Schlacke lediglich bis zu 4%  $MgO$  aufnehmen. Andererseits genügen bereits geringe Gehalte an Kalziumoxid, um mit Magnesiowüstit, das mehr als 30%  $FeO$  enthält, eine flüssige Phase zu bilden. In diesem System besteht also ein ausgeprägtes heterogenes Gebiet für Magnesiowüstit bzw. Kalkmischkristalle und Schmelze. Dies gilt in noch stärkerem Maße für das System  $MgO-Fe_2O_3-CaO$  (44), das in Abb. 3b gezeigt ist. Der Bereich, in dem sich flüssige Schlacke bilden kann, erstreckt sich hier bis dicht an die Randsysteme. Danach tritt unter oxydierenden Bedingungen schon bei geringen Anteilen an Kalziumoxid und Eisen(III)-oxid im

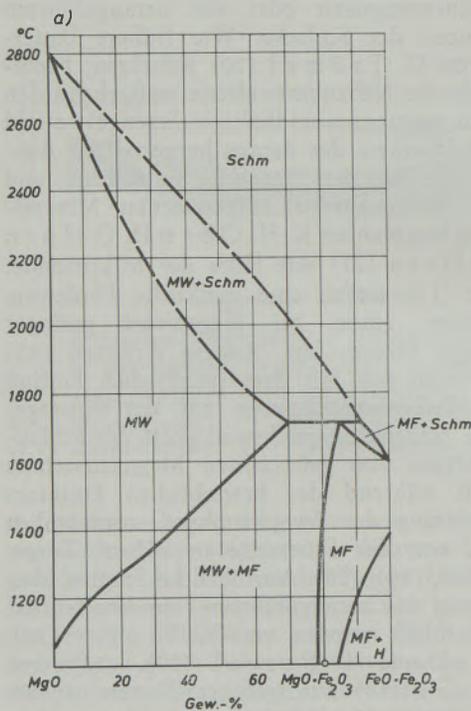


Abb. 2a

System  $MgO-Fe_2O_3$  nach B. Phillips, A. Muan und S. Somiya (17)

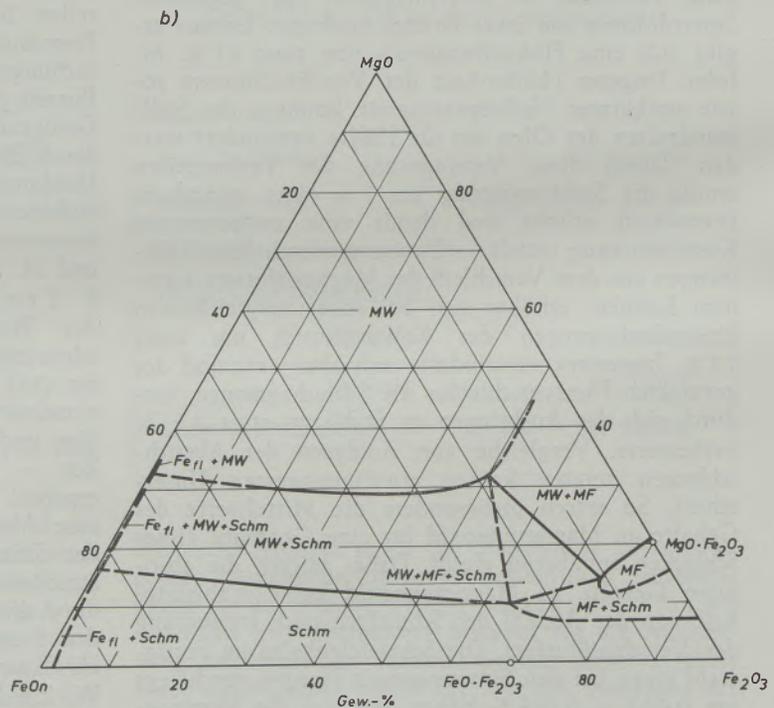


Abb. 2b

System  $MgO-FeO_n-Fe_2O_3$  bei  $1700^\circ C$  nach B. Phillips und A. Muan (24)

In den Schlibbildern werden zur Bezeichnung der Phasen folgende Abkürzungen benutzt:

- |                       |                       |                      |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| P = Periklas          | MW = Magnesiowüstit   | E = met. Eisen       |
| K = Kalkmischkristall | MF = Magnesioferrit   | Schm = Schmelze      |
| KF = Kalkferrit       | D = Dicalciumsilikat  | H = Hämatit          |
| W = Wüstit            | T = Tricalciumsilikat | FeII = Eisenschmelze |

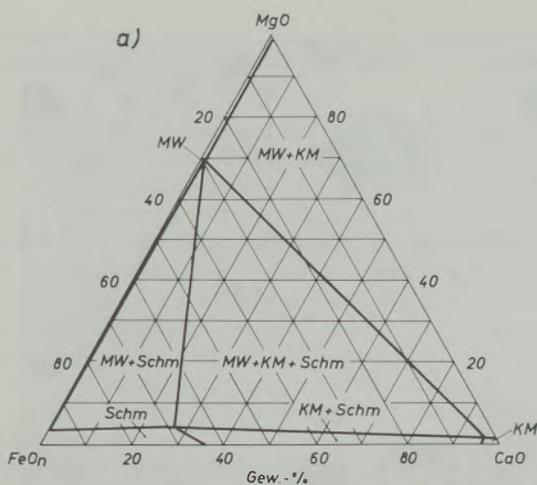


Abb. 3a

System MgO-FeO-CaO bei 1600 °C nach G. Trömel, K. H. Obst, E. Görl und J. Stradtmann (43)

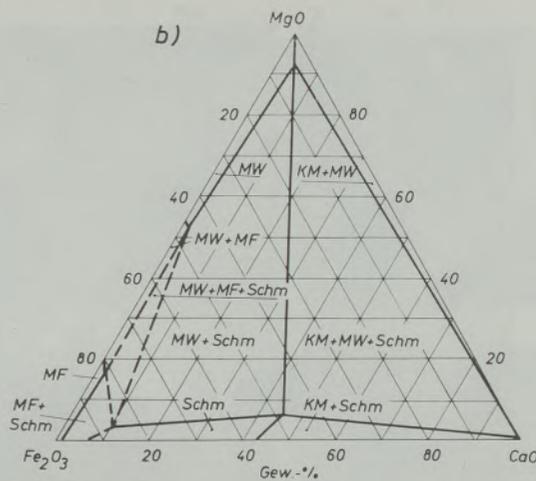


Abb. 3b

System MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO bei 1500 °C nach R. E. Johnson und A. Muan (44)

Sinterkorn eine flüssige Phase auf. Dieser Vorgang fördert zwar die Versinterung magnesitischer Stoffe, setzt aber andererseits die Feuerfestigkeit stark herab. Dementsprechend wird der Gehalt an Kalziumoxid für Steinsinter möglichst niedrig gehalten, wogegen im Sintermagnetit für die Herdpflege etwas höhere Gehalte erwünscht sind. Die Veränderung der eben beschriebenen Sättigungsverhältnisse bei gleichzeitiger Gegenwart von Kieselsäure wurden von G. Trömel, K. Koch, W. Fix und N. Großkurth (45) behandelt. Abb. 4 gibt das System MgO-FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> in räumlicher Darstellung wieder. Daraus ist ersichtlich, daß steigende Gehalte an Kieselsäure das Lösungsvermögen der Schlacken für Magnesiumoxid erhöhen. Besonders hohe Gehalte an Kieselsäure führen in das Gebiet der Ausscheidung von Olivinen. In einer Arbeit aus jüngster Zeit sind die Gleichgewichte des Systems MgO-FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>-MnO dargestellt (46). Die sich daraus ergebende

Löslichkeit für Magnesiumoxid kann bereits den Angriff technischer Schlacken auf magnesitisches Futter charakterisieren, da hier schon etwa 93 % der Bestandteile üblicher phosphorarmer Schlacken erfaßt sind. An synthetischen Schlacken mit technischer Zusammensetzung konnte eine Abnahme der Löslichkeit von Magnesiumoxid mit zunehmendem Kalk: Kieselsäure-Verhältnis ermittelt werden (47), (48), was in Einklang mit dem zuvor erwähnten Fünfstoffsystem steht.

Von den diskutierten Beziehungen ausgehend soll in der vorliegenden Arbeit sowohl das Verschleißbild des Herdes nach Einwirkung mehrerer Schmelzen als auch der Verschleißvorgang während der einzelnen Schmelzabschnitte studiert werden, um daraus Kenntnisse über die gesamte Herdabnutzung zu gewinnen.

### C. Untersuchungsergebnisse

#### 1. Sinterverhalten

Der Verschleißgrad bei Einwirkung schmelzflüssiger Phasen auf den Sintermagnetit läßt sich nur dann erfassen, wenn das Sinterverhalten dieses Materials ohne Gegenwart einer Schmelze bekannt ist. Da im Betrieb sowohl oxydierende als auch reduzierende Bedingungen auf den Herd einwirken, wurde auch der Einfluß der Atmosphäre auf den Sintervorgang untersucht. Dazu wurden zylindrische Probekörper zwei Stunden bei 1650 °C in jeweils oxydierender bzw. schwach reduzierender Ofenatmosphäre gesintert und die Gefügeausbildung festgehalten. Die Atmosphären wurden durch Luft bzw. Stickstoff mit geringen Gehalten an Kohlenmonoxid gebildet. Die schwach reduzierend gesinterten Proben unterscheiden sich bereits äußerlich von den oxydierend geglühten Proben durch eine Aufhellung des Materials. Während die reduzierende Glühung keine Volumenveränderung bewirkte, wiesen die oxydierend gesinterten Proben einen Volumenverlust von etwa 5,5 % auf, was zu einer deutlichen Zunahme des Raumgewichtes führt. Das steht in Übereinstimmung mit

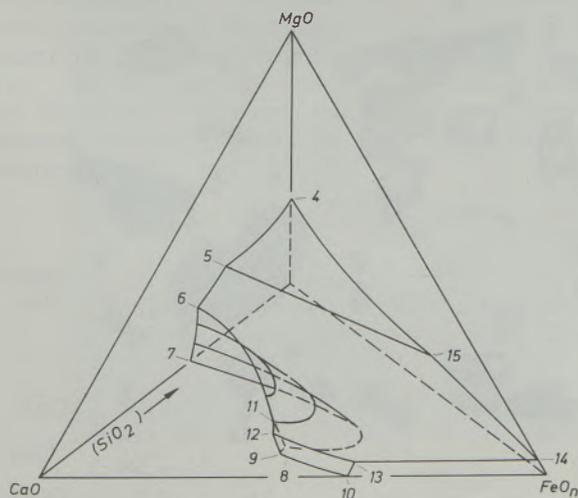


Abb. 4

Schematischer Entwurf des Zustandsdiagramms Fe-CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-MgO bei 1600 °C nach G. Trömel, K. Koch, W. Fix und N. Großkurth (45)

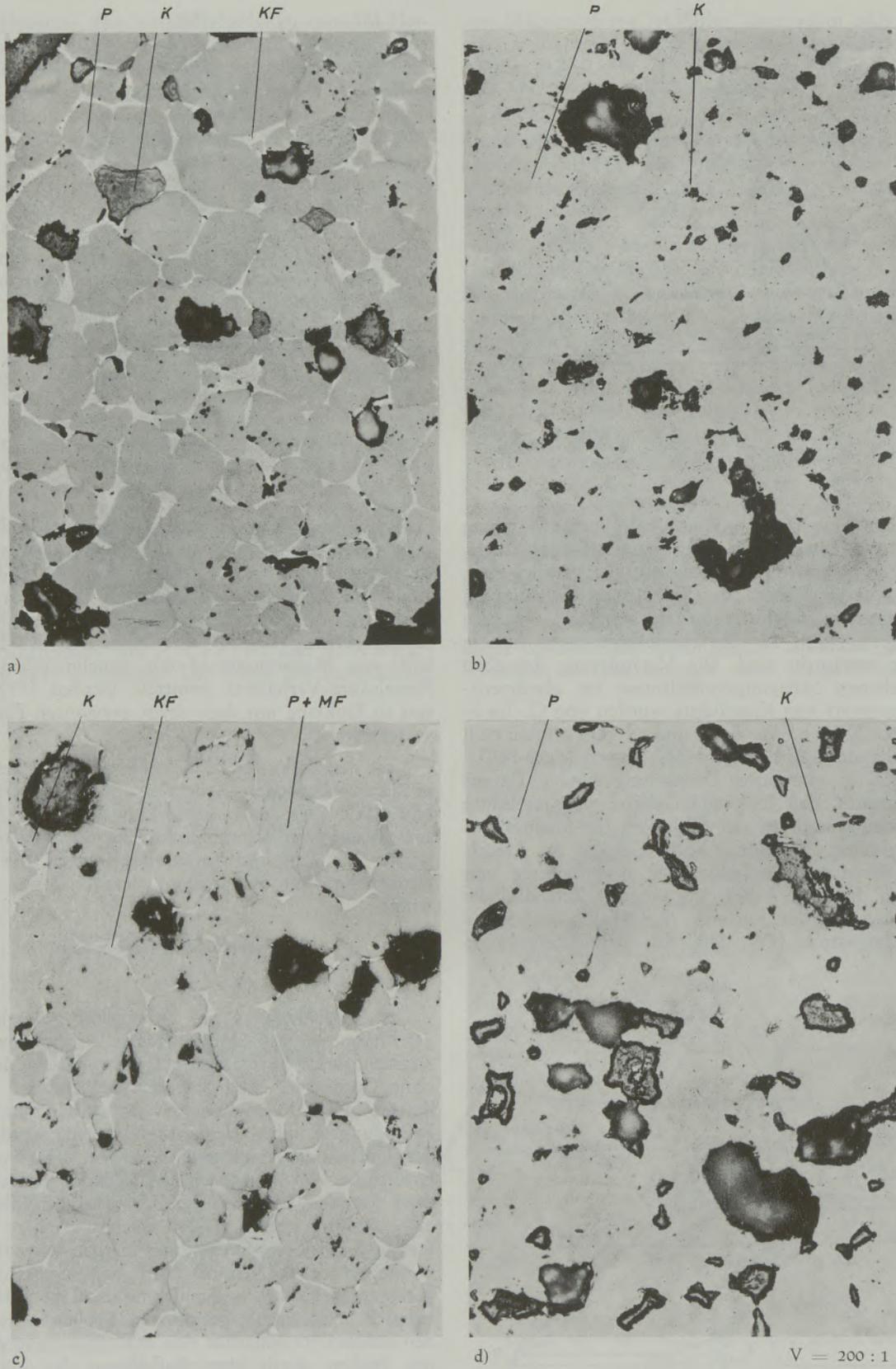


Abb. 5

Gefüge nach wechselnden Sinterbedingungen

a) Anlieferungszustand  
 b) 2 Std. unter  $N_2$  gesintert

c) je 2 Std. unter  $N_2$  und Luft gesintert  
 d) je 2 Std. unter  $N_2$ , Luft und wiederum  $N_2$  gesintert

betrieblichen Beobachtungen, wonach ein Schrumpfen neu gestampfter Herde während des Einsinterns stattfindet.

Das Gefüge von Sintermagnesit im Anlieferungszustand und nach unterschiedlicher Sinterung ist in Abb. 5a bis d wiedergegeben. Im Anschliff des angelieferten Sintermagnesits bzw. nach oxydierender Sinterung (Abb. 5a) liegen Periklas als Hauptphase und Dikalziumferrit sowie lokal geringe Anteile an freiem Kalk als Zwischenphase vor. Nach schwach reduzierender Sinterung ist die hell reflektierende Zwischenphase nicht mehr vorhanden (Abb. 5b). Es findet sich nur noch ein geringer Anteil an Zwischenphase in den Zwickeln einzelner Kristallite. Diese Zwischenphase besteht jetzt vorwiegend aus Kalkmischkristallen. Entsprechend den im Betrieb möglichen Verhältnissen wurden Sinterkörper abwechselnd verschiedenen Sinteratmosphären ausgesetzt. Abb. 5c und d gibt das Gefüge von Proben wieder, die je zwei Stunden unter Stickstoff und Luft bzw. je 2 Stunden unter Stickstoff und Luft und wiederum unter Stickstoff gesintert wurden. Der Vergleich der Abb. 5b und c läßt erkennen, daß die ursprünglich vorhandene Zwischenphase aus Dikalziumferrit sich erneut gebildet hat. Abweichend vom Ausgangszustand finden sich auch Entmischungen von Magnesioferrit im Inneren der Periklas-Kristallite. Eine erneute Sinterung unter Stickstoff macht die Ausscheidungen von Magnesioferrit und Dikalziumferrit wieder rückgängig (Abb. 5d), das Gefüge gleicht dem in Abb. 5b.

Aus den diskutierten Schaubildern ist bekannt, daß Eisenoxid vom Periklas aufgenommen wird. Ein Nachweis der Aufnahme von Eisenoxiden war mit Hilfe der Mikrosonde möglich. Die Verteilung einzelner Elemente nach oxydierender bzw. reduzierender Sinterung des Magnesits zeigt Abb. 6. Es ist deutlich sichtbar, daß eine reduzierende Behandlung eine Wanderung des Eisens von der Zwischenphase in das Periklaskorn hervorruft. Der Anteil an Zwischenphase ist bis auf Reste von Kalkmischkristallen verschwunden. Die Zersetzung des Kalziumferrits unter reduzierenden Bedingungen zu CaO und FeO stimmt mit Beobachtungen von F. L i h l und F. N e m e c (49) überein. In nachstehender Aufstellung sind die durch Punktanalyse mit der Mikrosonde ermittelten Gehalte getrennt für beide Behandlungen zusammengestellt:

Bestandteile	unter Luft gesintert		schwach reduzierend gesintert	
	Periklas (%)	Zwischenphase (%)	Periklas (%)	Zwischenphase (%)
MgO	96,5	—	91,0	—
FeO	—	—	5,5	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	47	—	—
CaO	0,1	44	0,1	96
MnO	0,4	3,5	0,7	—

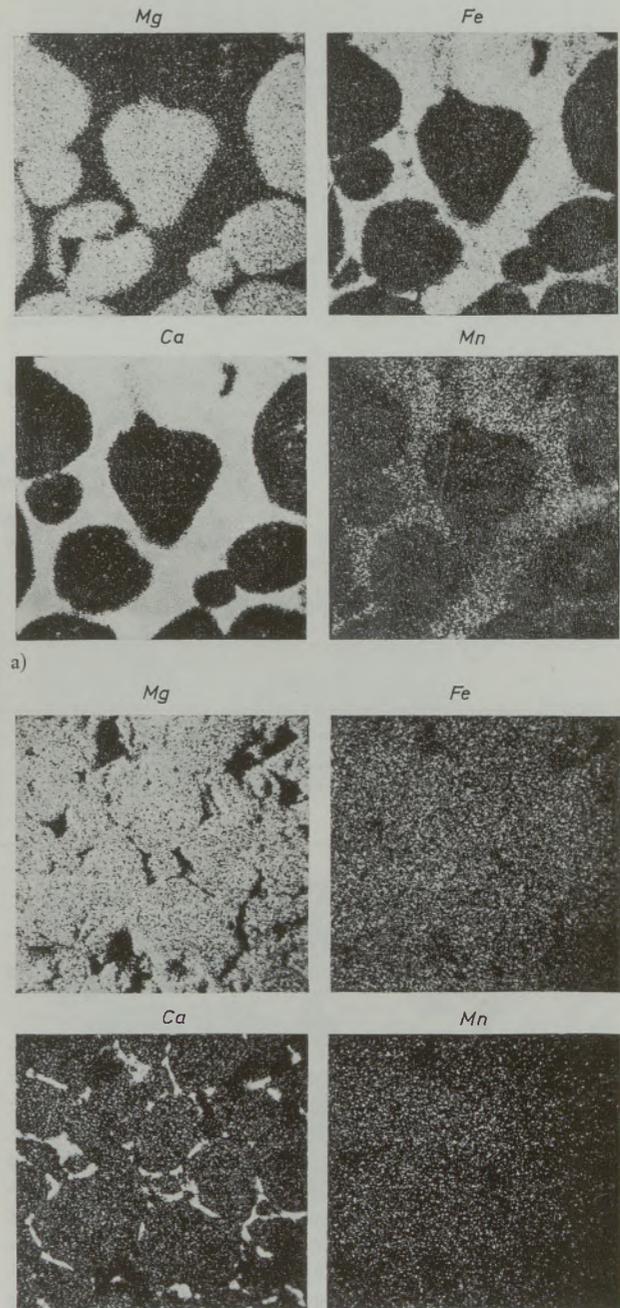


Abb. 6  
Verteilung von Magnesium, Eisen, Kalzium und Mangan im Sintermagnesit

a) nach oxydierender Sinterung b) nach reduzierender Sinterung

Das bedeutet, daß schon bei schwach reduzierender Sinterung praktisch alle Eisenoxide vom Periklas aufgenommen werden, darauf ist auch die Aufhellung des Sinterkörpers zurückzuführen.

## 2. Beschreibung der Herdproben aus dem SM-Ofen

### a) Verschleißfutter nach dem Einsintern

Unmittelbar nach der Erneuerung des Verschleißfutters wird bei erhöhter Ofentemperatur eine weitgehende Versinterung der obersten Zone des Herdes

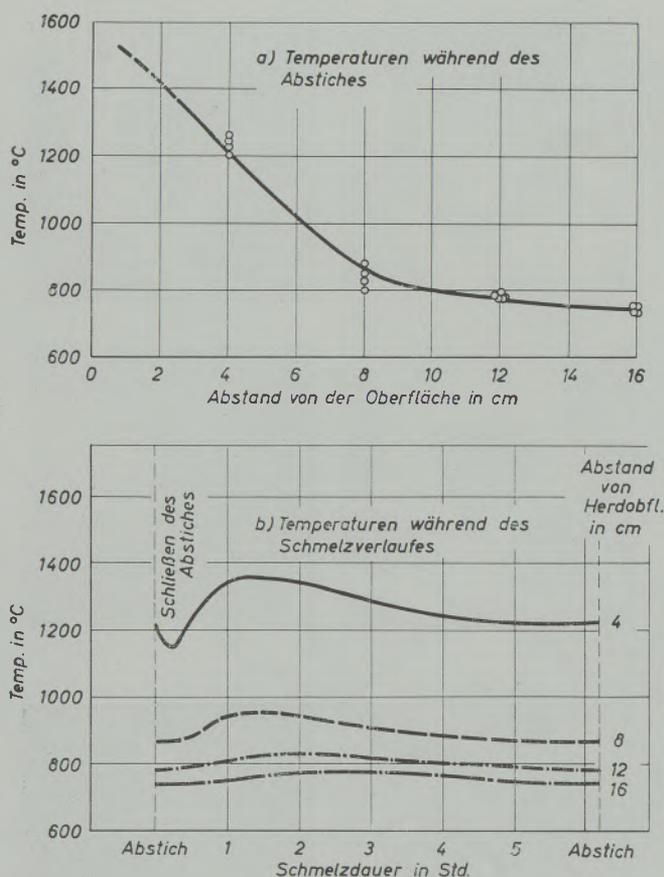


Abb. 7

Temperaturabfall im SM-Herdboden mit zunehmender Herdtiefe

angestrebt. Um die Tiefe der Versinterung festzustellen, wurden unmittelbar vor Einwirkung der ersten Schmelze flache Schichten aus der Herdoberfläche geschnitten und untersucht. Diese Proben zeigten eine zusammenhängende Sinterkruste bis zu einer Tiefe von 1,5 bis 3 cm je nach Flammeneinwirkung und Lage im Herd. Der Sintervorgang läßt sich an dem Zusammenwachsen bzw. der Brückenbildung zwischen einzelnen Kristallitgruppen erkennen. Dennoch muß festgestellt werden, daß diese Schicht noch ein erhebliches Porenvolumen besitzt, das erst nach Infiltration durch Schlacke verringert wird. Das Porenvolumen dieser Sinterkruste ist aber deutlich niedriger als in den nachfolgenden Zonen. In Tiefen von mehr als 6 cm des Verschleißfutters findet man bereits Sintermagnesit im Zustand der Anlieferung. Eine weiter in die Tiefe gehende Versinterung läßt sich während des Einschweißens des Verschleißfutters nicht erreichen, da über die Höhe des Futters ein starker Temperaturabfall vorhanden ist. Um den genauen Temperaturverlauf im Verschleißfutter zu bestimmen, wurden fünf Thermo-elemente in verschiedenen Tiefen eines neuen Herdes eingebaut. Die Thermo-elemente aus Pt PtRh bzw. Ni CrNi wurden ohne Schutzröhrchen eingestampft. Die Messungen ergaben einen Temperaturabfall von 150 °C/cm in den ersten 5 bis 7 cm des Herdes. Dieser Abfall verringert sich auf etwa 100 °C/cm nach

Einwirkung der ersten Schmelzen, da durch eine Tränkung des Futters der Wärmedurchgang begünstigt wird. In Abb. 7 ist der mittlere Temperaturverlauf für die 6. bis 9. Schmelze nach Neuzustellung des Herdes aufgetragen. Die Teilbilder a und b geben die Temperaturen in Abhängigkeit von der Herdtiefe bzw. der Schmelzdauer wieder.

b) Allgemeiner Aufbau der Herd-Bohrkerne

Zur Beurteilung des Herdzustandes wurden nach beendetem Abstich Proben aus dem Verschleißfutter der Herde entnommen. Eine eigens hierfür entwickelte Bohrmaschine ermöglichte eine Probenahme aus dem Herdfutter im laufenden Betrieb. Dabei wird die Bohrlanze mit aufgeschraubtem Bohrkopf in einem wassergekühlten Mantel geführt und von einer Schlagbohrmaschine angetrieben. Um ein gezieltes Aufsetzen des Bohrkopfes in einem bestimmten Flächenabschnitt des Herdes zu erreichen, ist das Bohrgestänge kardanisch aufgehängt und an dem Ausleger eines Einsetzkranes befestigt. Die Bohrproben wurden in Kunstharz eingebettet und analytisch sowie mikroskopisch untersucht.

Durch das weitgehende Eindringen von Schlacken werden die Analysen über den Querschnitt der Proben erheblich beeinflusst. Die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Bohrkerne in unterschiedlichem Abstand von der Herdoberfläche ist in der Abb. 8 verdeutlicht. Der Verlauf der Kurven für die Konzentration an Fe<sub>ges.</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MnO,

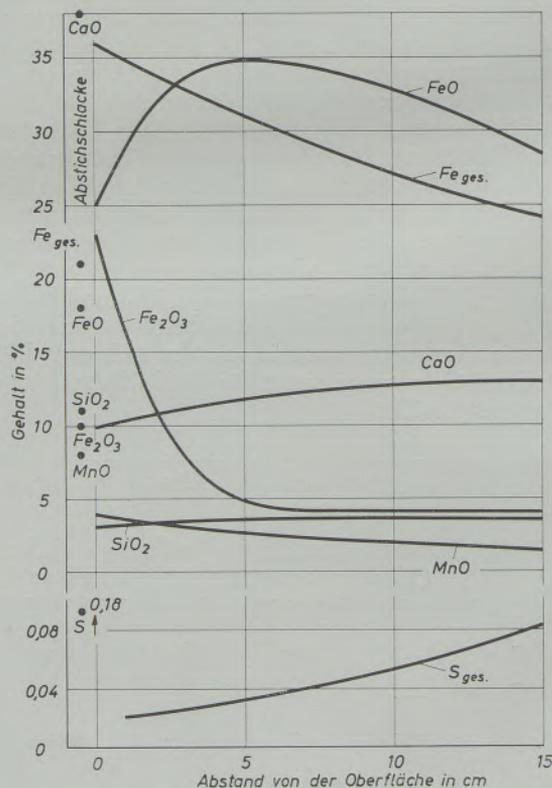
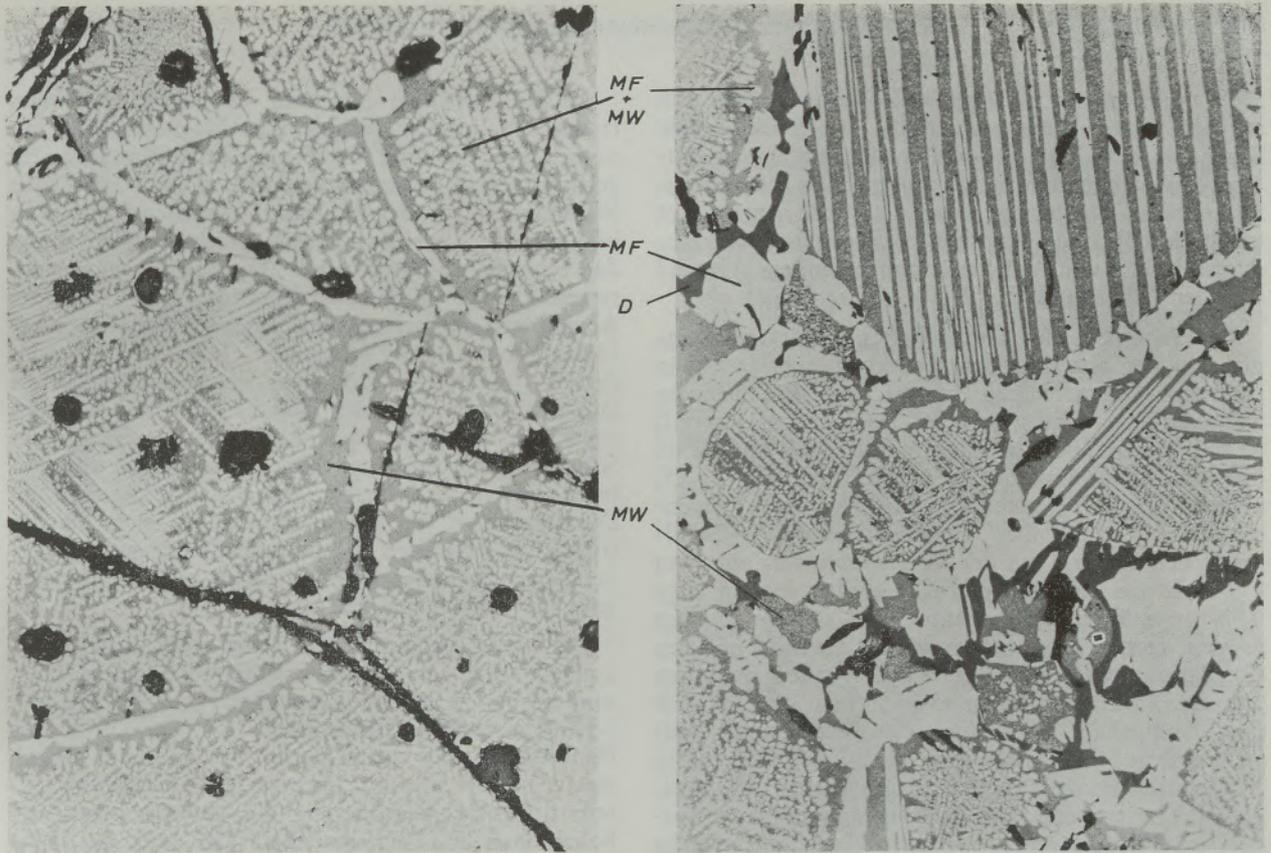


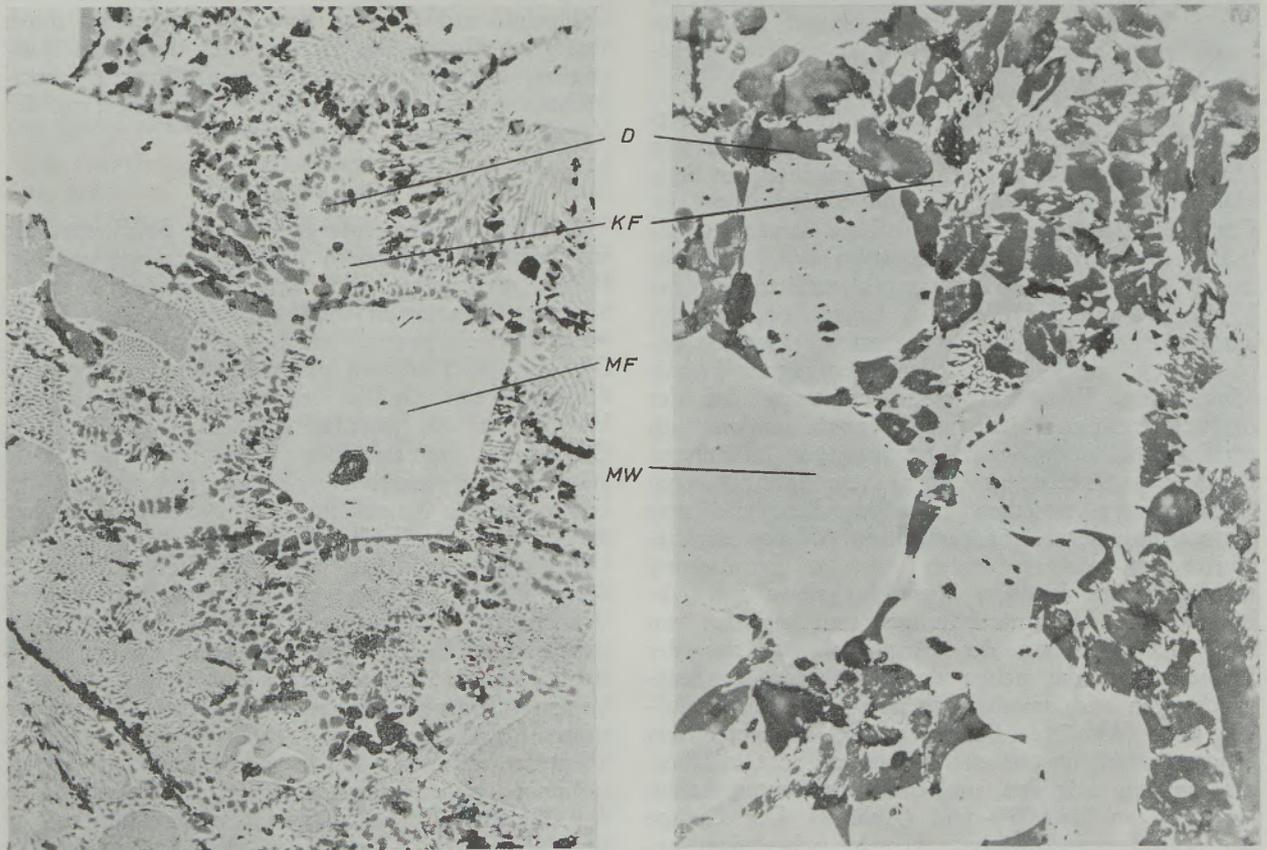
Abb. 8

Mittlere Zusammensetzung des Verschleißfutters bis 15 cm Tiefe



a)

b)



c)

d)

Abb. 9  
Gefüge eines Borkernes

Ölimmers. V = 200 : 1

$\text{SiO}_2$  und S über die Länge der Bohrkerne ergibt sich aus den Mittelwerten einer Reihe von Einzelproben. Besonders auffällig ist der hohe Gehalt an Gesamteisen im Verschleißfutter. Er beträgt an der Grenzfläche Herd – Schmelze etwa 36 % und liegt damit erheblich höher als der mittlere Eisengehalt der Abstichschlacken von 21 %. Mit zunehmendem Abstand von der Herdoberfläche fällt der Eisengehalt ab.

Das Absinken des Eisengehaltes erklärt sich einmal aus der abnehmenden Tränkung des Herdes in größeren Tiefen. Hinzu kommt, daß die Schlacke während ihres Eindringens an Eisenoxiden verarmt, da das Magnesiumoxid ständig erhebliche Anteile an Eisenoxiden aufnimmt. Die Oxide  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nehmen in der Darstellung zunächst einen gegensätzlichen Verlauf. Der Abnahme des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehaltes in den ersten 5 cm des Verschleißfutters auf etwa 4 % steht ein Anstieg des  $\text{FeO}$ -Gehaltes bis auf etwa 35 % gegenüber. Das bedeutet, daß die Herdproben in den ersten Zentimetern einen deutlich höheren Oxydationsgrad als in den nachfolgenden Bereichen aufweisen. — Das Manganoxid nimmt ähnlich wie der Eisengehalt ab. Aus dem Schrifttum (50) ist bekannt, daß  $\text{MgO}$  und  $\text{MnO}$  eine lückenlose Mischkristallbildung aufweisen. Da Eisen- und Manganoxid weitgehend vom Periklas aufgenommen werden, reichert sich die restliche Schlacke mit zunehmender Herdtiefe an Kalziumoxid, Kieselsäure sowie Schwefel an. Daraus ergibt sich der ansteigende Verlauf für den  $\text{CaO}$ -Gehalt und abgeschwächt auch für den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Die Anreicherung wird außerdem durch die zunehmende Porosität in tieferen Herdschichten begünstigt.

Kennzeichnend für die Gefügeausbildung der obersten Herdschicht ist das bevorzugte Auftreten von Magnesioferrit, das sowohl als Entmischung im Periklas als auch in Form idiomorpher Kristalle vorliegt. Gleichzeitig läßt sich eine erhebliche Sammelkristallisation des Periklas erkennen, wobei der Korndurchmesser gegenüber den Ausgangskristalliten auf das Vier- bis Fünffache anwachsen kann. Abb. 9a zeigt entsprechende Periklas-Kristalle mit der zumeist beobachteten stern- bzw. dendritenartigen Entmischungsform. Weiterhin ist zu erkennen, daß der Magnesioferrit sich nicht nur im Innern sondern auch am Rand jedes  $\text{MgO}$ -Individuums bildet. Im äußeren Rand eines Sinterkorns bilden diese Entmischungen Abgrenzungen zwischen Einzelkristallen, die eine Aufspaltung der Körner erleichtern. Neben der beschriebenen vorherrschenden Art der Entmischung tritt auch eine laminaire Ausbildungsform auf (Abbildung 9b). Alle Entmischungen sind begleitet von einer Kristallisation des Magnesioferrits aus der Schmelzphase, die neben den erwähnten Randentmischungen auch unmittelbar in der Schmelze erfolgen kann (Abb. 9c). Das bevorzugte Auftreten von Magnesioferrit im oberen Herdbereich steht in Übereinstimmung mit den analytisch bestimmten hohen Gehalten an Eisen(III)-oxid (Abb. 8). Das Gefüge der Schlackenzwischenphase besteht neben dem beschriebenen Magnesioferrit aus Dikalziumsilikat, das teilweise eutektisch mit Magnesioferrit ausfällt, und Dikalziumferrit als zuletzt erstarrende Phase.

In den mittleren Schichten des Verschleißfutters treten die Ausscheidungen von Magnesioferrit nur noch selten auf und die Sammelkristallisation wird geringer. Statt dessen finden sich vielfach erhebliche Silikatanteile in der Schlacken-Zwischenphase (Abbildung 9d), die sich einerseits durch die Verarmung der Schlacke an Eisen- und Manganoxid und andererseits durch stärkere Infiltration mit steigender Anzahl von Schmelzen nach einer Herdreparatur erklären lassen. Die schwächere Eisenaufnahme des Periklas in tieferen Schichten des Verschleißfutters läßt sich daran erkennen, daß die Periklase nur noch am Rande aufgeheilt sind (Abb. 9d). Das Gefüge der Schlacken-Zwischenphase zeigt in mittleren und unteren Zonen der Proben zunehmende Anteile an Dikalziumferrit neben Ausscheidungen von Magnesioferrit. Vereinzelt auftretende Sintermagnesiakörner zeigen zwischen den Kristallen nur geringe Anteile an Dikalziumferrit.

Der bisher beschriebene Aufbau geht nicht immer kontinuierlich von einem Stadium ins andere über, sondern ändert sich oft sprunghaft, je nach dem örtlichen Ausmaß der Infiltration bzw. der Dichte des Herdbodens. Der geschilderte Aufbau kann jedoch als typisch für die untersuchten Herd-Bohrkerne gelten, denn die Veränderung des Gefügebbaus der Bohrproben mit zunehmender Zahl auf das Verschleißfutter einwirkender Schmelzen ist geringer als erwartet wurde. Auch mit fortschreitender Abtragung des Herdes verändert sich im allgemeinen das Gefügebild nicht. Jedoch kann das Probenbild durch häufigeres Flickern des Herdes oder durch das Auftauchen älterer Lagen des Verschleißfutters beeinträchtigt werden, wodurch eine klare Gliederung des Verschleißzustandes erschwert wird.

### c) Sonderproben aus dem Herd

Eine wesentliche Aussage lieferten Bohrkerne, die aus dem oberen Bereich eines neu eingestampften Herdes unmittelbar nach Einwirkung der ersten Schmelze entnommen werden konnten. Diese Probe weist noch ein poröses und bröckliges Aussehen auf. Die geringe Tränkung mit Schlacke und die noch vergleichsweise niedrige Eisenoxidaufnahme des Periklas drückt sich auch in den Analysen über den Querschnitt der einzelnen Probenzonen aus. Dies geht aus dem Analysenvergleich in Abb. 10 mit den entsprechenden Kurven aus Abb. 8 hervor. Lediglich die Gehalte an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liegen beachtlich über den Vergleichswerten, eine Folge der hohen Porosität dieser Probe, die entgegen den sonst herrschenden Verhältnissen eine tiefer reichende Einwirkung der oxydierenden Bedingungen ermöglicht. Die im linken Rand der Abb. 10 angegebenen Gehalte des ursprünglichen Sintermagnesits verdeutlichen die Konzentrationsverschiebungen, die bereits nach der ersten Schmelze auftreten. — Die mikroskopischen Untersuchungen lassen erkennen, daß auch diese Probe an der Oberfläche Entmischungen von Magnesioferrit in Periklas aufweist, die jedoch schwächer ausgebildet sind als in den übrigen untersuchten Proben. Die Sammelkristallisation ist ebenfalls beträchtlich, selbst in den unteren Zonen der Probe. Begünstigt durch

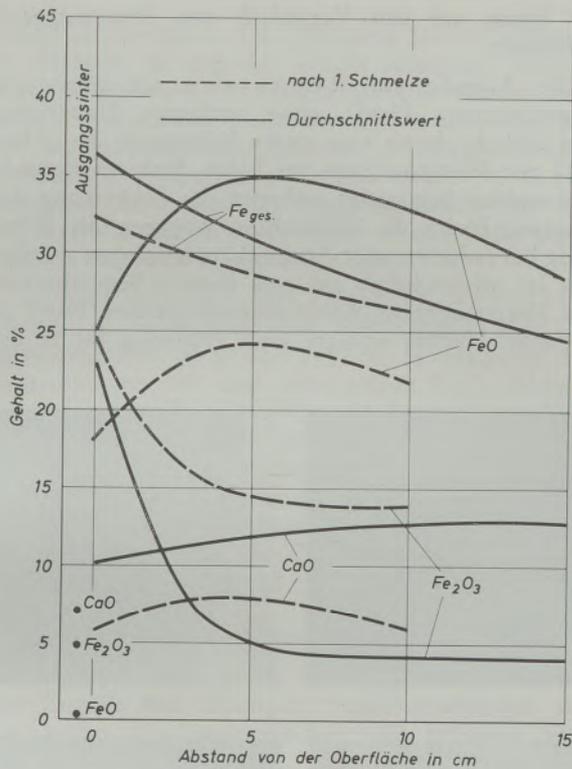


Abb. 10

Zusammensetzung des Verschleißfutters nach der ersten Schmelze

die noch groben Poren ist die Schlacke auffällig tief in den Herd eingedrungen. Trotz des porösen Aufbaus des neuen Herdfutters tritt keine Infiltration von metallischem Eisen auf.

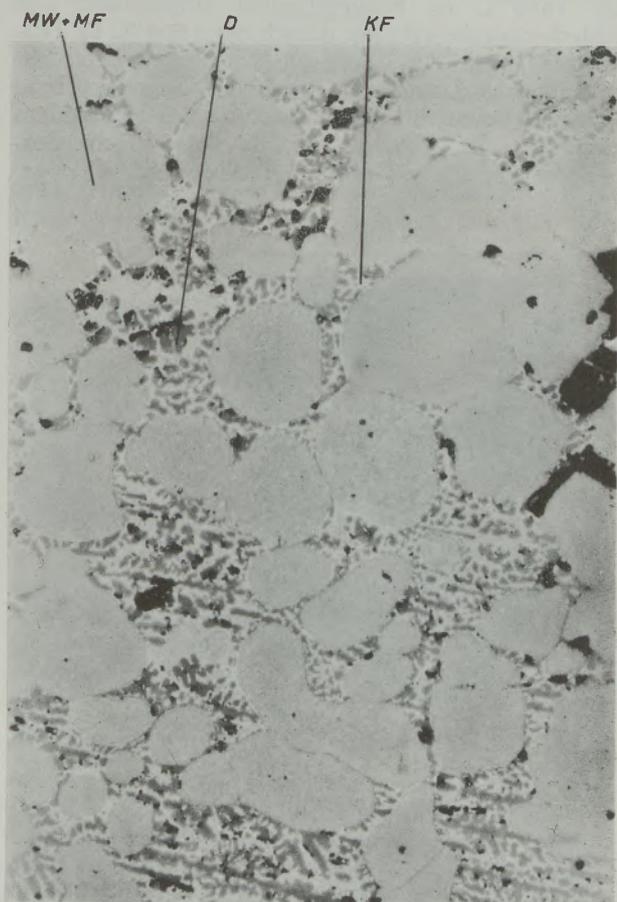
Im Bereich der Schlackenzone unterliegt der Herd dem stärksten Angriff, wodurch eine Pflege nach jeder Schmelze unerlässlich ist. Daher zeigen in der Höhe des Schlackenstandes entnommene Bohrproben ein anderes Verschleißbild als die Proben aus der übrigen Herdfläche. So konnten im Oberflächenbereich Entmischungen von Magnesioferrit im Periklas nicht oder nur in schwachem Maße festgestellt werden (Abb. 11). Auch die Sammelkristallisation der Periklase ist wesentlich geringer als in den unmittelbaren Herdproben. Statt dessen ist in der oberen Schicht eine starke Aufgliederung des Periklas in einzelne Kristalle zu erkennen, die bereits einen Abbau erkennen lassen. In den tieferen Zonen geht der Anteil der Schlackenphase zurück, ihre Zusammensetzung verschiebt sich dabei in Richtung auf höhere Dikalziumferrit-Gehalte. Die chemischen Analysen lassen gegenüber den unmittelbaren Herdpro-

ben eine wesentlich geringere Aufnahme von Eisenoxid erkennen.

Zur Bestimmung des Einflusses der Ofenatmosphäre auf den Oxydationsgrad des Herdes gelang es, Proben unmittelbar nach dem Abstich sowie nach weiteren eineinhalb Stunden von der Oberfläche des Herdes abzuheben.

Diese Proben weisen folgende Gehalte auf (siehe untenstehende Tabelle).

Aus der Zunahme des Anteils an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  läßt sich entnehmen, daß durch die Ofenatmosphäre eine erhebliche Auroxydation stattfindet. Die im Verhältnis zu den Bohrproben niedrigen Eisengehalte lassen sich durch den vergleichsweise hohen Schlackenanteil der Oberflächenproben erklären.



V = 200 : 1

Abb. 11

Herdfüge im Bereich der Schlackenzone

%	$\text{Fe}_{\text{ges}}$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	S
A. nach Abstich:	14,5	12,0	7,4	9,3	21,0	4,2	40,0	0,03
B. 90 min später:	17,1	6,2	17,6	8,4	16,0	5,2	40,2	0,01

(Mittelwerte für 2 cm Schichtstärke; unterschiedliche Entnahmestellen)

### 3. Laborversuche an nachgebildeten Herden

Die im laufenden Betrieb gewonnenen Bohrproben können den summarischen Einfluß verschiedener Schmelzabschnitte gut wiedergeben. Zusätzlich wirken aber unterschiedliche, schwer erfassbare Betriebsbedingungen auf die Struktur des Herdes ein. Daher erschien es notwendig, die einzelnen Verschleißabschnitte während des betrieblichen Schmelzablaufes in Tiegelversuchen nachzuvollziehen. Hierbei wurden nachgebildete Sintermagnesitherde der Einwirkung verschiedenartiger Schlacken und flüssigen Eisens ausgesetzt.

Als Tiegelmaterial diente reines Magnesiumoxid, das durch eine spezielle Tiegelfertigung besonders schlackenfest war. Der in die untere Tiegelhälfte eingefüllte Sintermagnet wurde jeweils zwei Stunden bei 1650 °C im Kohlegriesofen eingesintert. Die Schlackenzugabe erfolgte danach bei 1600 °C in Teilmengen durch ein Quarzrohr. Bei einem Teil der Versuchsschmelzen wurde zusätzlich Reineisen bzw. Reineisen allein in eine Vertiefung des Herdbodens eingesetzt. In Abb. 12 ist als Beispiel ein Probetiegel im Längsschnitt wiedergegeben. Die ge-

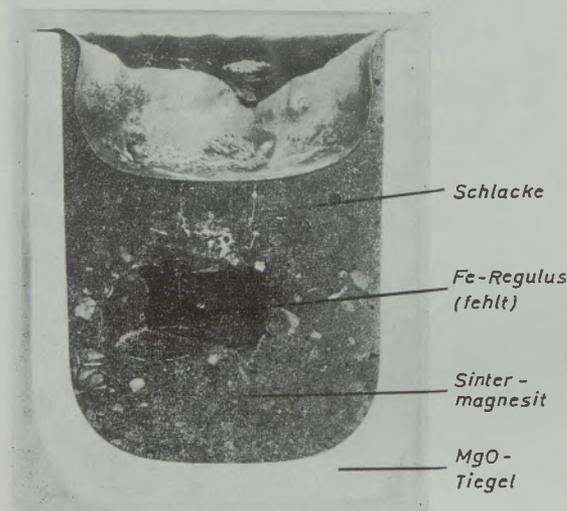


Abb. 12

Probetiegel im Längsschnitt (Originalgröße)

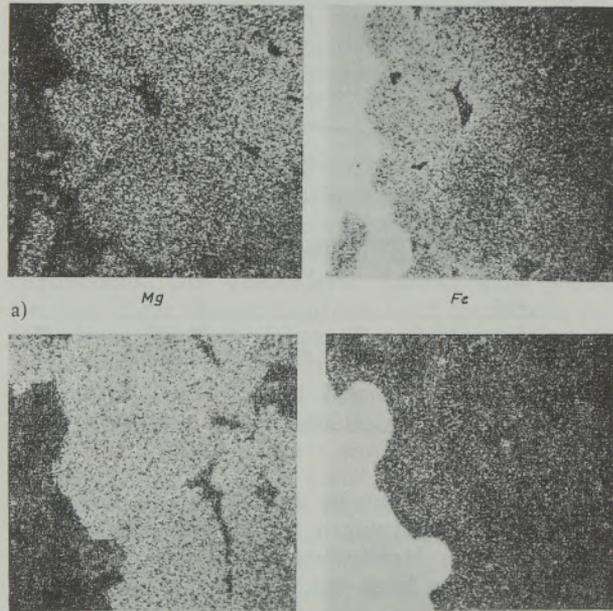
wählte Versuchsanordnung gestattete, während des Versuchs mehrere Proben zu festgesetzten Zeiten mit einem Eisenstab zu entnehmen. Die in Längsrichtung aufgeschnittenen Tiegel dienten je zur Hälfte der Analyse einzelner Bereiche des Probekörpers sowie der mikroskopischen Beurteilung des Reaktionsablaufes.

- a) Einwirkung von metallischem Eisen, Eisen(II)-oxid und Eisen(III)-oxid

Die Untersuchungen der Herdproben lassen einen wesentlichen Einfluß des Oxydationsgrades auf den Verschleißablauf erkennen. Deshalb wurde die spezifische Wirkung der verschiedenen Oxydationsstufen

des Eisens auf den Verschleiß von Sintermagnet untersucht.

Die Aufgabe von Reineisen auf einen neu eingesinterten „Herd“ ohne vorherige Einwirkung von Schlacke, hatte eine starke Infiltration des „Herdes“ mit flüssigem Eisen zur Folge. Eine oxydierende Atmosphäre begünstigt während der Einwirkung des flüssigen Eisens die Infiltration, wogegen die Tränkung bei reduzierender Atmosphäre langsamer erfolgt. Das ist offensichtlich auf eine bessere Benetzbarkeit des Sintermagnets durch sauerstoffreiches Eisen zu erklären. Hierbei erfolgte eine Tränkung bis in die



b)

Abb. 13

Verteilung von Magnesium und Eisen im Sintermagnet nach Einwirkung von flüssigem Eisen unter oxydierender bzw. reduzierender Atmosphäre

- a) oxydierende Atmosphäre  
b) reduzierende Atmosphäre

feinsten Poren, während das Eisen unter reduzierender Atmosphäre nur die gröberen Kanäle ausfüllt. Bemerkenswert sind die Messungen mit der Mikrosonde nach dem unter Luft durchgeführten Versuch. Danach hat der Periklas im Grenzbereich zum Eisen bis zu 40 % FeO aufgenommen, und sich damit in Magnesiowüstit umgebildet. In Richtung auf das Korninnere nimmt der FeO-Gehalt allmählich ab. Das geht ebenfalls deutlich aus den Verteilungsbildern in Abb. 13 hervor. Der Eisengehalt im Periklas in der Nähe des metallischen Eisens ist in Teilbild a) (oxydierend) erheblich höher gegenüber dem Teilbild b) (reduzierend). Diese Feststellung bedeutet, daß der Periklas aus einem sauerstoffreichen Bad erhebliche Mengen an Eisen(II)-oxid aufnehmen kann.

Das Gefüge nach Einwirkung von Eisen(II)-oxid wirkte ziemlich homogen. Der Periklas hat sich infolge Eisenaufnahme weitgehend in Magnesi-

wüstit umgewandelt. Der Übergang zur FeO-Schlacke ist fließend, da sich der Wüstit seinerseits auch an MgO angereichert hat. Die Anschliffe wiesen keine Entmischungen und keine Sammelkristallisation auf. Im Übergangsbereich Schlacke — Magnesiowüstit wurden durch Linienscannings ebenfalls 40 % FeO bestimmt. Im Innern des Magnesiowüstits fällt dieser Wert bis auf 20 % ab. Damit erreichen die MgO-Gehalte nur noch Höchstwerte von 75 %.

Schmilzt man auf dem „Herd“ Eisen(III)-oxid, so zersetzt es sich entsprechend dem Zustandsschaubild Fe-O bei 1457 °C in Magnetit und Sauerstoff, so daß statt einer reinen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schlacke jetzt eine Schlacke mit zwei- und dreiwertigem Eisen einwirkt. Im Anschliff einer solchen Probe zeigen sich ausgeprägte Entmischungen von Magnesioferrit im Periklas sowie die daneben immer wieder beobachtete Sammelkristallisation. Demnach wird dieses Wachstum durch die Gegenwart von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Schlacken begünstigt.

b) Einwirkung von Einschmelzschlacke

Beim Einschmelzen des Schrottes, d. h. noch vor der Zugabe von flüssigem Stahleisen, bilden sich eisenreiche Einschmelzschlacken, die teilweise hohe

Oxydationsgrade aufweisen. Abb. 14 veranschaulicht schematisch, wie sich infolge des ungleichmäßigen Niederschmelzens des Schrottes erst stellenweise Einschmelzschlacke sammelt. Im weiteren Verlauf des

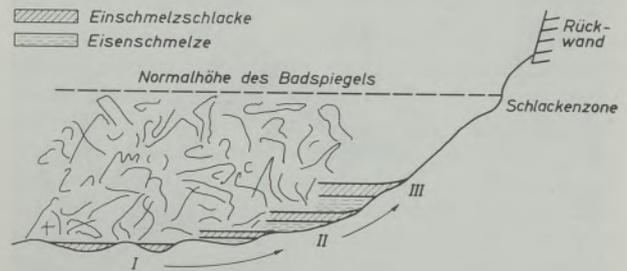
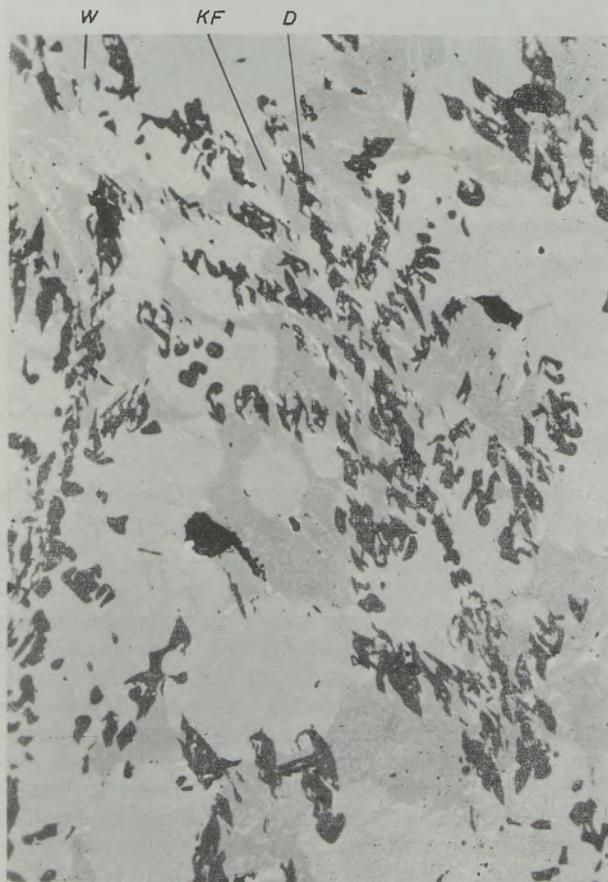


Abb. 14

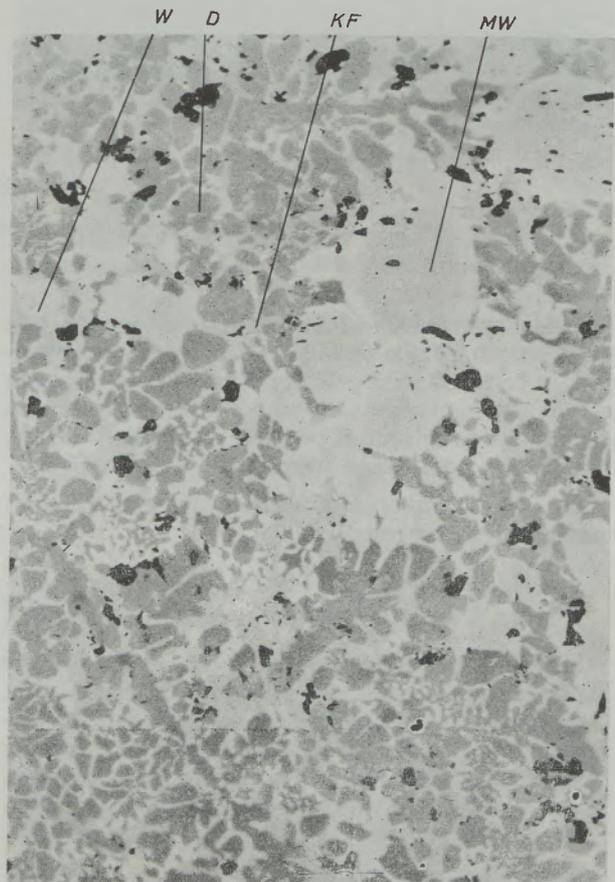
Bildung und fortschreitende Einwirkung der Einschmelzschlacke (schematisch)

- I) örtliche Bildung der Schlacke (kein fl. Eisen)
- II) Verdrängung der Schlacke durch fl. Eisen
- III) Endstand der Schlacke bei Stahleisenzugabe

Einschmelzens wird diese Schlacke durch Eisen verdrängt, wobei sie mit steigendem Badspiegel die höher gelegenen Herdzonen benetzt. Die Höhe des



a)



b)

V = 200 : 1

Abb. 15

Gefüge von SM-Schlacken

a) Einschmelzschlacke

b) Frischschlacke

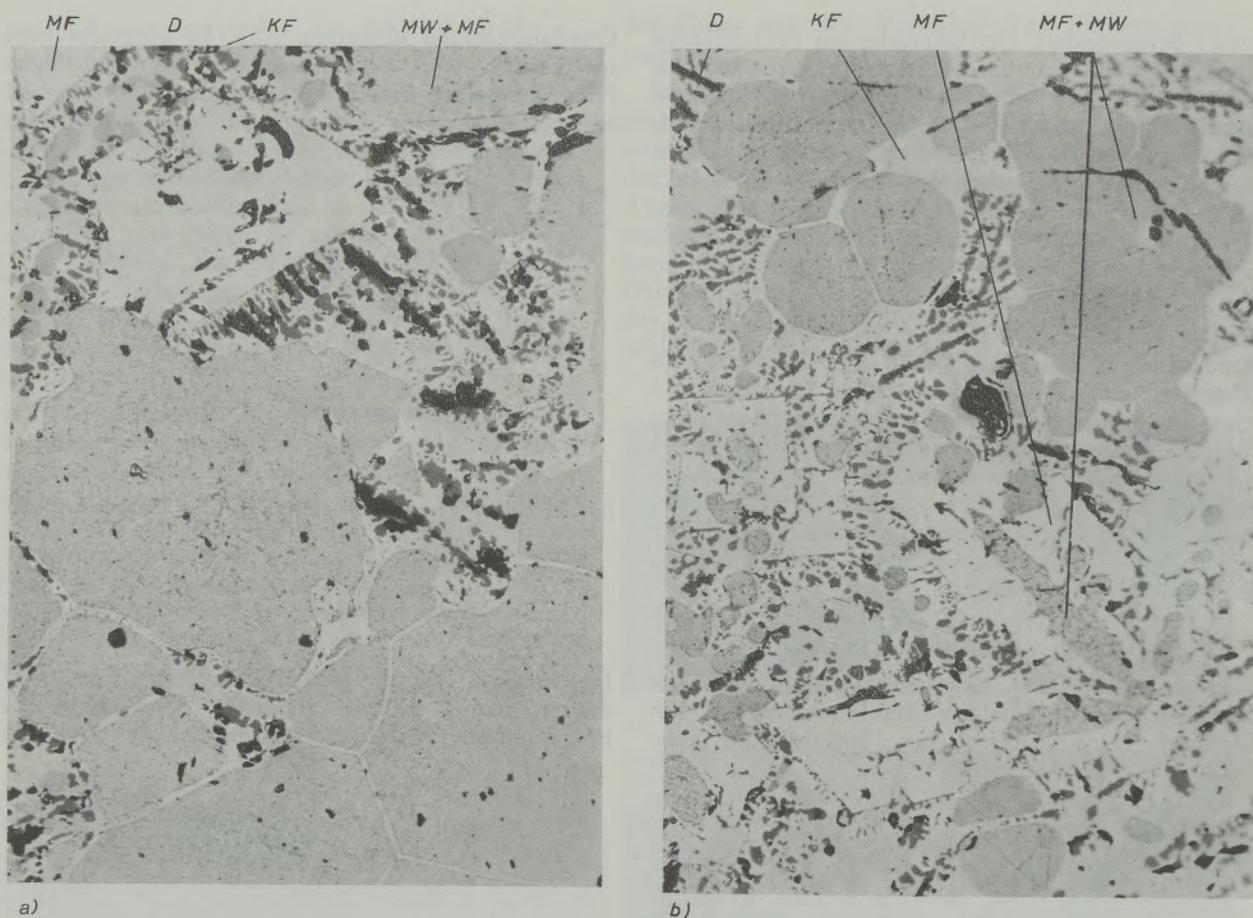


Abb. 16

V = 200 : 1

Gefüge nach Einwirkung von Einschmelzschlacken auf Sintermagnesit

Endschlackenstandes wird jedoch nie erreicht, da die flüssigen Phasen anfangs nur aus dem einschmelzenden festen Einsatz gebildet werden. Abb. 15a gibt ein kennzeichnendes Gefügebild einer Schlacke aus diesem Schmelzabschnitt wieder. In dieser Schlacke finden sich noch keine ungelösten MgO-Partikel.

Für die Laborversuche wurden folgende Zusammensetzungen eingestellt:

E 1: 53 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 %  $\text{FeO}$ , 8 %  $\text{SiO}_2$ , 25 %  $\text{CaO}$ .

E 2: 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 41 %  $\text{FeO}$ , 8 %  $\text{SiO}_2$ , 25 %  $\text{CaO}$ .

Hierbei charakterisiert die Schlacke E 1 die örtliche Einwirkung der ersten sich bildenden Schlacken ohne Gegenwart von flüssigem Eisen, während E 2 die Zusammensetzung der im Betrieb unmittelbar vor der Stahleisenzugabe gewonnenen Schlacken wiedergibt. In beiden Schlacken sind folgende Komponenten konstant gehalten worden:

4,0 %  $\text{MgO}$ , 3,5 %  $\text{MnO}$ , 1,0 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,35 %  $\text{TiO}_2$ , 0,15 % S.

Nach einer halben Stunde Einwirkdauer auf den „Herd“ unter oxydierender Atmosphäre hatten sich folgende Endgehalte eingestellt:

E 1e: 44 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,5 %  $\text{FeO}$ , 7,5 %  $\text{SiO}_2$ , 25 %  $\text{CaO}$ , 14 %  $\text{MgO}$

E 2e: 41 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 16 %  $\text{FeO}$ , 7 %  $\text{SiO}_2$ , 22 %  $\text{CaO}$ , 8 %  $\text{MgO}$

Hieraus ist ersichtlich, daß die MgO-Gehalte stark auf Kosten der Eisengehalte angestiegen sind.

In Abb. 16a und b sind Anschliffe nach Einwirkung dieser Schlacken auf den „Herd“ wiedergegeben. Eine Auflockerung des Kornverbandes neben beträchtlicher Sammelkristallisation zeigt das Gefüge in Abb. 16a. Außerdem lassen sich hier die Entmischungen im Periklas sowie eine primäre Ausscheidung von Magnesioferrit aus der Schmelze nachweisen. Im Verlauf der Erstarrung hat sich weiteres Magnesioferrit eutektisch mit Dikalziumferrit ausgeschieden. In Abb. 16b lassen sich einzelne rundlich korrodierte MgO-Körner erkennen. Es zeigt außerdem, daß sich aus den beschriebenen Schlacken auch Magnesiowüstit primär aus der Schmelze ausscheiden kann, der sich peritektisch in Magnesioferrit umbildet. Der nicht umgewandelte Teil des Magnesiowüstits zeigt Entmischungen von Magnesioferrit. Die aufgezeigte Phasenausbildung deckt sich mit den Zustandsverände-

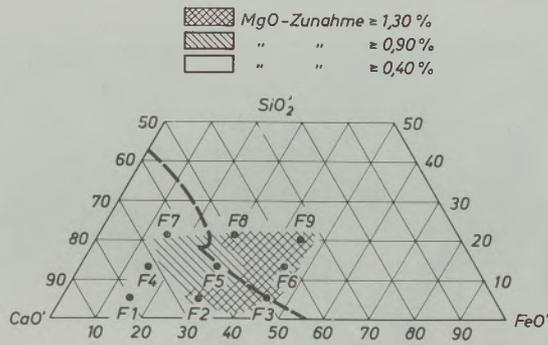


Abb. 17

Zusammensetzungen der Frischschlacken im System CaO'-FeO'-SiO2'

rungen im System  $MgO-FeO_n-Fe_2O_3$  (Abb. 2). Unmittelbar nach Magnesiowüstit scheidet sich Magnesioferrit aus, der im weiteren Erstarrungsverlauf mit Dikalziumferrit und Dikalziumsilikat zum Teil eutektisch erstarrt. Der sich in den Entmischungen äußernde oxidische Charakter der Schlacken wird in den unteren „Herd“-Zonen schwächer. Die Schlacke E 2 zeigt grundsätzlich das gleiche Gefügebild, nur ist die Ausbildung von Magnesioferrit schwächer. Eine deutliche Trennung von „Herd“ und Schlacke war bei den meisten Proben nicht mehr vorhanden, d. h. die Herdoberfläche war sehr aufgeweicht, was zu einem Aufschwimmen von einzelnen Sinterkörnern führt. Diese Erscheinung ist bei der Schlacke E 1 stärker ausgeprägt.

c) Gemeinsame Einwirkung von Frischschlacke und flüssigem Eisen

Während der Kochperiode ändern sich die Frischschlacken bis zum Abstich der Schmelze in Richtung auf höhere Eisen- und Kalkgehalte. Sie erreichen jedoch bei weitem nicht mehr die Eisengehalte der Ein-

schmelzschlacken. Das Angriffsfeld der Schlacken in der Kochperiode ist allerdings auf den oberen Herdbereich beschränkt. Ein Beispiel für das Gefüge einer betrieblichen Frischschlacke ist in Abb. 15b wiedergegeben. Im Gegensatz zur Einschmelzschlacke finden sich hier erhebliche Anteile an ungelöstem Periklas.

Zur Kennzeichnung der unterschiedlichen Schlackenzusammensetzungen in der Frischperiode wurden bei den nachfolgenden Versuchen nur die Hauptkomponenten CaO, FeO und SiO<sub>2</sub> variiert. Der Abb. 17 sind die Zusammensetzungen der gewählten Ausgangsschlacken zu entnehmen. Zum Vergleich ist in der Abbildung die Sättigungsisotherme üblicher SM-Schlacken für 1600 °C wiedergegeben (51). Entsprechend den betrieblichen Werten wurden folgende Gehalte an Nebenbestandteilen für alle Ausgangsschlacken konstant gehalten:

8 % MnO, 4,0 % MgO, 2,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,0 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7 % TiO<sub>2</sub>, 0,6 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2 % S.

Der MgO-Gehalt wurde abweichend von den betrieblichen Schlacken, die 7 bis 12 % MgO enthalten, bewußt niedrig gehalten, um die mögliche Einwirkung der Schlacken auf den „Herd“ besser erfassen zu können. Durch die Gegenwart von flüssigem Eisen ließ sich in allen Versuchen ein definierter Sauerstoffpartialdruck einhalten. Die Endanalysen der Frischschlacken wiesen nach einer Einwirkungszeit von einer halben Stunde bei nahezu unveränderten Gehalten an SiO<sub>2</sub> und CaO eine Abnahme der Eisengehalte von 1 bis 2 % und eine Zunahme der MgO-Gehalte um 0,5 bis 3 % auf. Die größte Zunahme des MgO-Gehaltes zeigten die Schlacken F 3 und 9, die geringste die Schlacken F 1 und 4. In der Abb. 17 sind die Bereiche hoher und mittlerer MgO-Aufnahme durch Schraffur gekennzeichnet. Die infiltrierten Sinterkörper wurden in drei gleiche Zonen unterteilt und analysiert. Abb. 18 zeigt die Änderungen der Gehalte an FeO, CaO und MnO nach Einwirkung je

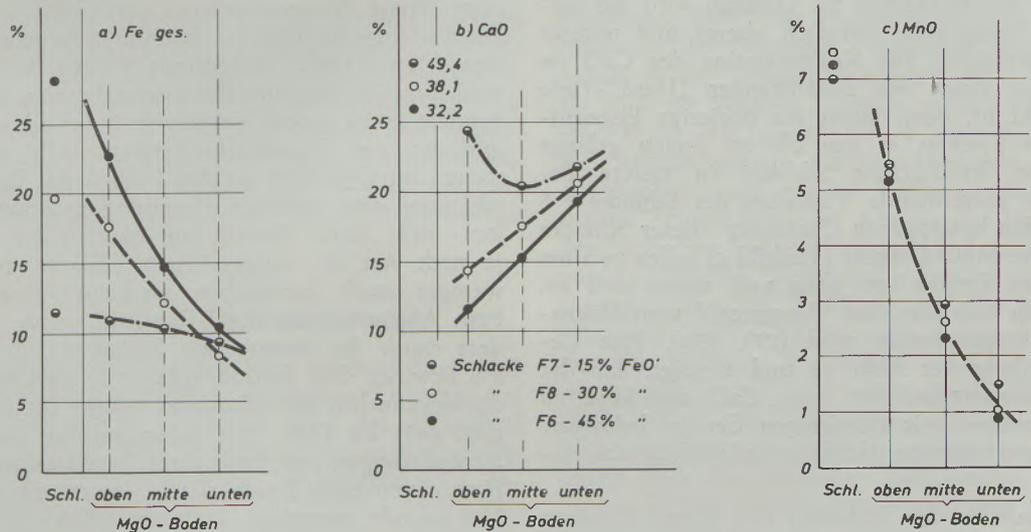


Abb. 18

Analysen von Sinterkörpern aus dem Laborversuch nach Einwirkung von Schlacke

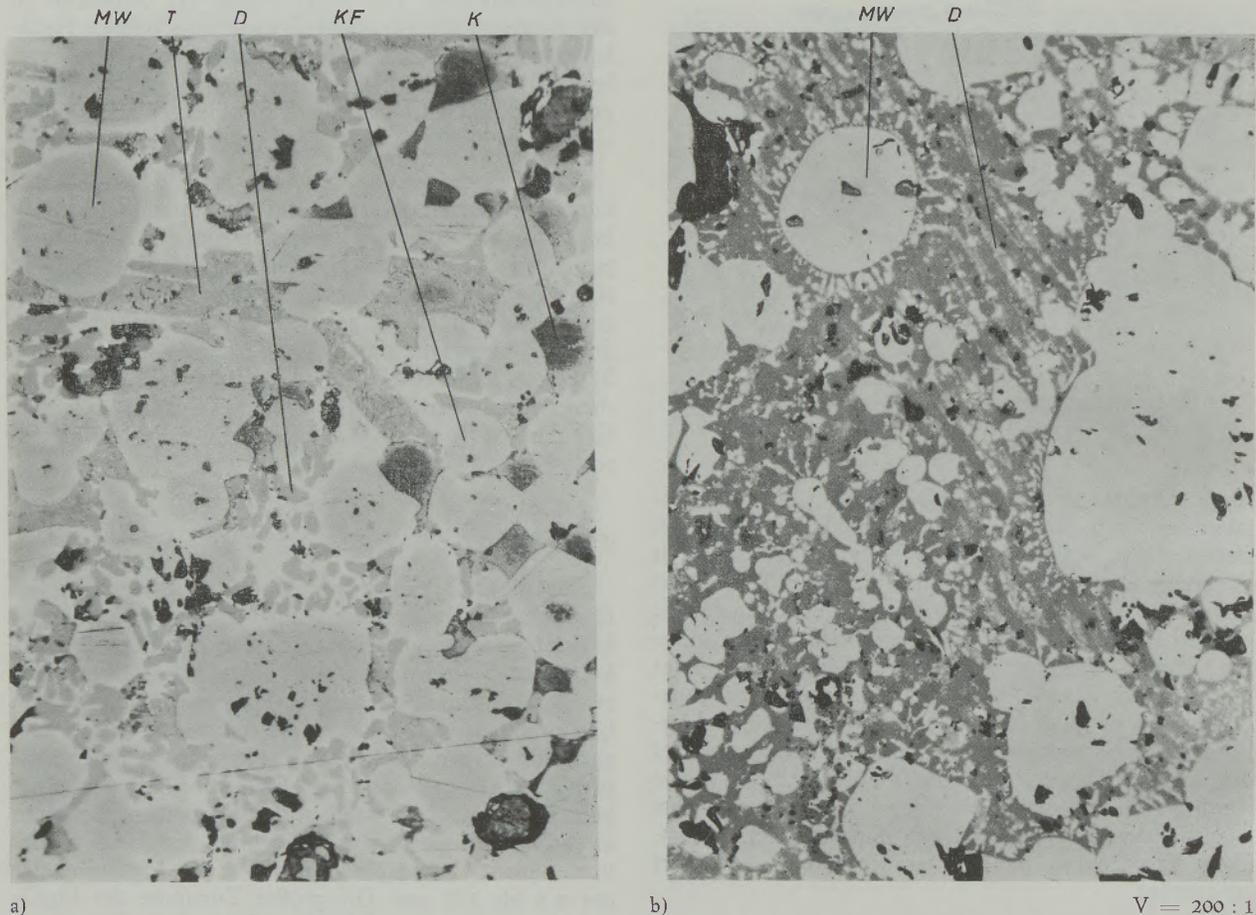


Abb. 19

Gefüge nach Einwirkung von Frischschlacken auf Sintermagnesit

einer Schlacke mit 15, 30 bzw. 45 % FeO'. Zusätzlich sind die Endgehalte der Schlacken über dem Sinterkörper angegeben. Nach Teilbild a nimmt die Eisenaufnahme des „Herdes“ proportional dem Eisengehalt der Frischschlacken zu. Dadurch wird das Gefälle der Eisengehalte zwischen oberer und unterer Zone ausgeprägter. Die Konzentration des CaO im Sinterkörper steigt mit zunehmender „Herd“-Tiefe an (Teilbild b), denn durch die begierige Eisenaufnahme des Periklas in den oberen Zonen gelangt eisenärmere, kalkreichere Schlacke in tiefere Bereiche. Das abweichende Verhalten der Schlacke F 7 ist durch den heterogenen Charakter dieser Schlacke bedingt. Die MnO-Gehalte (Teilbild c) fallen in allen untersuchten Proben von oben nach unten steil ab. Es zeigt sich auch hier, daß Manganoxid vom Magnesiumoxid aufgenommen wird (27), (50). Eine Gegenüberstellung der Abb. 18 und 8 zeigt, daß der Konzentrationsverlauf für  $Fe_{ges}$ , CaO und MnO in den Herdproben mit demjenigen der in Laborversuchen reproduzierten Herde grundsätzlich übereinstimmt.

Die Anschliffe der Schlacken F 1, 2 und 4 zeigen erfahrungsgemäß noch erhebliche Anteile an ungelöstem Kalk, die Schlacken F 3 und 5 sind gerade kalkgesättigt. Die Schlacken der Zusammensetzung

F 5, 6 und insbesondere 7 lassen als Gefügebestandteil Trikalziumsilikat erkennen, das größtenteils in Kalk und Dikalziumsilikat zerfallen ist (Abb. 19a). Die Schlacken F 8 und 9 schließlich schieden als primäre Phase Magnesiowüstit aus (Abb. 19b). Eine Entmischung des Periklas konnte in keinem der untersuchten „Herde“ festgestellt werden. Ein Kristallwachstum ist aufgrund der Eisenaufnahme wohl vorhanden, es ist jedoch weitaus geringer als unter Einwirkung von Einschmelzschlacken. Alle Anschliffe weisen im Gegensatz zu den Proben mit Einschmelzschlacken eine sichtbare Trennung zwischen Schlacken- und „Herd“-Bereich auf, obwohl der Übergang je nach Art der aufgegebenen Schlacke mehr oder weniger stark verwaschen erscheint. Eine Erosion bzw. Ablösung von MgO-Partikeln wurde insbesondere durch die eisenreichen Schlacken F 3, F 2 und F 6 bewirkt. Der Einfluß höherer Kieselsäuregehalte, die bekanntlich das Lösungsvermögen für MgO steigern (45) bis (48), tritt demgegenüber zurück. Die Veränderungen innerhalb eines Periklaskristalls nach Einwirkung einer Frischschlacke lassen sich durch die Mikrosonde quantitativ erfassen. Abb. 20 gibt ein typisches Linienscanning aus der Probe mit Schlacke F 9 wieder. Die Kurven zeigen deutlich die Eisen- und Manganaufnahme im Periklas, die in den Rand-

zonen am höchsten ist. Nach neueren Untersuchungen (52) geht dem Übergang des Periklas in die flüssige Phase eine Mischkristallbildung mit Eisenoxiden bis zur Sättigung voraus. Im vorliegenden Beispiel betragen die FeO-Gehalte 33 bis 55 %, die MnO-Gehalte 7 bis 11 %. Die Anteile an Eisen und Mangan in der Zwischenphase sind demgegenüber stark abgesunken. Der CaO-Anteil befindet sich wie bei den Ausgangsproben fast nur in der Zwischenphase.

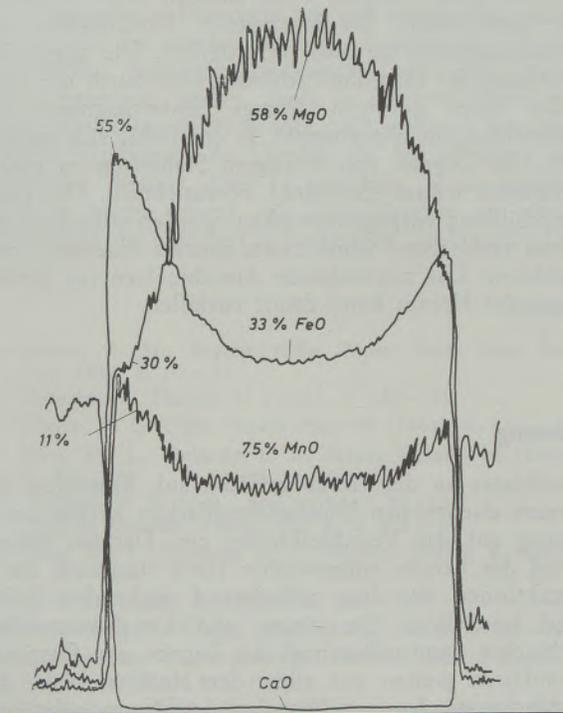


Abb. 20

Typisches Linien-scanning über einen MgO-Kristall bei Einwirkung von Frischschlacke

Den betrieblichen Verhältnissen entsprechend wurde auch eine Versuchsreihe durchgeführt, in der nacheinander eine Einschmelzschlacke und eine Frischschlacke oder in umgekehrter Reihenfolge auf den „Herd“ einwirkten. Dabei konnte stets der aggressive Einfluß der Einschmelzschlacke erkannt werden. Die Ausbildung des Gefüges der Probekörper gibt grundsätzlich den Einfluß der zuletzt zugegebenen Schlacke wieder.

#### D. Deutung des Verschleißablaufs

Die Untersuchungsergebnisse verdeutlichen, daß der Verschleiß eines SM-Herdbodens nicht stetig und gleichmäßig abläuft. Vielmehr wird der Verschleiß durch wechselnde aber sich periodisch wiederholende Einwirkungen der einzelnen Schmelzabschnitte bestimmt. Die einzelnen Verschleißstadien lassen sich am Ablauf einer Schmelze diskutieren, wobei die vorliegenden Untersuchungen sowie die beschriebenen Zustandsschaubilder zugrunde liegen. Bevor der

Herd von der sich bildenden Einschmelzschlacke benetzt wird, wirkt während der Einsetzperiode die oxydische Ofenatmosphäre auf die Herdoberfläche ein. Dadurch erfolgt sowohl eine direkte als auch eine über die verbliebene Endschlacke ausgeübte Oxydation des Magnesiowüstitts. Die Aufoxydation des Eisens im Periklas bzw. Magnesiowüstit begünstigt in diesem Schmelzabschnitt die Sammelkristallisation. Mit fortschreitendem Prozeß kommt es zur Bildung von Einschmelzschlacke, die dem Herd in beträchtlichem Maße Eisenoxide zuführt. Hierbei muß betont werden, daß der überwiegende Teil der Herdfläche vor Bildung einer Eisenschmelze der Einwirkung der Einschmelzschlacke ausgesetzt wird, wobei die Dauer der Einwirkung örtlich unterschiedlich sein kann (vgl. Abb. 14). Das zu diesem Zeitpunkt durch Niederschmelzen des Schrottes örtlich sehr hohe Angebot an Eisen(III)-oxid fördert weiterhin die Sammelkristallisation und erhöht den ferritischen Anteil im Periklas wesentlich. Das Lösungsvermögen der Einschmelzschlacken für Magnesiumoxid liegt nach eigenen Versuchen in reinen MgO-Tiegeln zwischen 7 und 10 %. Da die betrieblichen Schlacken im Mittel nur 4 % MgO enthalten, sind sie in der Lage, Magnesiumoxid des Herdes zu lösen. Den entsprechenden Schliffbildern ist zu entnehmen, daß dieser Angriff bevorzugt entlang der Korngrenzen erfolgt. Wie sich gleichfalls aus den Versuchen ableiten läßt, wird der Herd in diesem Schmelzabschnitt beträchtlich aufgeweicht. Vereinzelt können jetzt Herd-Partien in der Schlacke aufsteigen.

Die anfänglich hohen  $Fe_2O_3$ -Gehalte der Einschmelzschlacken werden mit fortschreitendem Einschmelzen des Ofeneinsatzes durch die sich bildende Eisenschmelze zu Eisen(II)-oxid reduziert. Gleichzeitig wird das Eisen(III)-oxid im badnahen Bereich des Herdfutters abgebaut. Infolge der damit verbundenen Erniedrigung des Schmelzpunktes von Magnesiowüstit setzt eine Auflösung des bereits aufgeweichten Herdes ein. Bei der anschließenden Zugabe von flüssigem Stahleisen setzt sich die Reduktion der Eisenoxide fort. Von diesem Zeitpunkt an bis zum Einlaufen der Schmelze vermindert sich der Eisengehalt in der Schlacke von etwa 45 % auf weniger als 20 %. Im gleichen Zeitraum erhöht sich der durchschnittliche MgO-Gehalt von 6 auf 8 %. Da überdies die Schlackenmenge infolge Abbrandes der Stahleisenbegleiter und weitere Auflösung des Kalkes zunimmt, kennzeichnet der Anstieg des MgO-Gehaltes den besonders hohen Herdverschleiß zu diesem Zeitpunkt. Durch die Reaktion des Herdes mit dem reduzierend wirkenden Stahlbad wird der Verband der einzelnen MgO-Partikel noch weiter gelockert. In den Schliffbildern der frühen Schlacke nach Stahleisenzugabe lassen sich bereits zahlreiche ungelöste MgO-Teilchen feststellen. Im weiteren Schmelzverlauf läßt der Verschleiß der Herdsohle nach. Erst gegen Ende der Schmelze, insbesondere bei hohen Sauerstoffgehalten im Bad, vermag der Periklas zusätzliche FeO-Mengen aufzunehmen, was sich mit Hilfe der Mikrosonde nachweisen ließ. Hierdurch kann der Verschleiß weiter begünstigt werden.

Nach der Zugabe von Stahleisen greifen die eisen- und kieselsäurereichen Schlacken den Herd in Höhe des Schlackenstandes verstärkt an. Das Lösungsvermögen der sich im Verlauf der Kochperiode bildenden Frischschlacken fällt zum Abstich hin auf Gehalte unter 6 % MgO ab. Dies konnte durch gesonderte Versuche festgestellt werden und stimmt etwa mit Untersuchungen im System  $MgO-FeO_n-CaO-SiO_2-MnO$  (46) überein, wonach Schlacken mit rund 40 %  $CaO$ , 27 %  $FeO$ , 11 %  $SiO_2$  und 8 %  $MnO$  etwa 7 %  $MgO$  lösen können. Die betrieblichen Endschlacken weisen aber Gehalte zwischen 7 und 12 %  $MgO$  auf. Demzufolge enthalten diese Schlacken erhebliche Anteile an ungelöstem Magnesiumoxid bzw. Magnesiowüstit. Das bedeutet, daß der Verschleiß der Schlackenzone während der Kochperiode hauptsächlich durch Erosion bewirkt wird. Bei stark ansteigenden Temperaturen und zunehmendem Eisen-gehalt der Schlacke, wie sie besonders bei Schmelzen mit sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt auftreten, kann darüber hinaus wieder eine verstärkte Auflösung des Magnesiowüstits in Höhe des Schlackenstandes ein-

setzen. Eine direkte Beeinflussung der gesamten Herdoberfläche durch die Endschlacken erfolgt erst wieder beim Abfließen der Schmelze, wobei eine zusätzliche Erosion durch die abfließende Schmelze auftritt.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Vorgänge bei der Bildung und Abnutzung des Herdes führten für die Arbeitsweise im Betrieb zu Schlußfolgerungen, die den Verschleiß weiter herabsetzen. So werden z. B. Poren an der Herdoberfläche nach dem Einsintern durch Aufgabe einer dünnen Lage Walzunder geschlossen. Ein lagenweises Einschweißen des Sintermagnesits ist nicht erforderlich. Die aggressive Wirkung der Einschmelzschlacke wird durch die Aufgabe einer geringen Menge Sintermagnesit vor Schmelzbeginn abgestumpft. Es empfiehlt sich weiterhin, die Zugabe von flüssigem Stahleisen zu einem möglichst frühen Zeitpunkt vorzunehmen. Um einer Lochbildung entgegenzuwirken, werden schließlich im Herd verbliebene Schmelzreste mittels Sauerstoff ausgeblasen. Das zeitraubende Ausschmelzen zur Säuberung des Herdes kann damit entfallen.

### Zusammenfassung

Der Ablauf der Verschleißvorgänge in Herden aus Sintermagnesit wurde an Hand von Proben aus dem SM-Ofen, insbesondere an Bohrproben, sowie an einer Reihe von Laboruntersuchungen studiert, durch welche die Einzelwirkung unterschiedlicher Schlacken bzw. Schmelzen auf einen „Herd“ aus Sintermagnesit nachvollzogen werden konnte. Danach laufen die Verschleißvorgänge im Herdfutter folgendermaßen ab:

Der Verschleiß wird eingeleitet durch eine schnelle und weitgehende Aufnahme von Eisenoxiden im Periklas. Bereits während der ersten Schmelze nach Erneuerung des Verschleißfutters nimmt der Herd erhebliche Mengen an Eisenoxiden auf. Wirken auf den Herd oxydierende Bedingungen ein, so wird auch Eisen(III)-oxid im Periklas gelöst. Gleichzeitig tritt hierbei eine beträchtliche Sammelkristallisation des

Periklases an der Herdoberfläche auf. Besonders die ersten eisenreichen Einschmelzschlacken wirken nachhaltig auf das Verschleißfutter ein. Darüber hinaus wird der bereits aufgeweichte Herd zusätzlich durch Reaktionen mit dem reduzierend wirkenden Stahlbad korrodiert. Die eisen- und kieselsäurereichen Schlacken unmittelbar nach der Zugabe von flüssigem Stahleisen greifen vor allem den Herd in Höhe des Schlackenstandes an. Mit der Auflösung geht hier eine Erosion, d. h. eine Ablösung von Oberflächenpartikeln, einher. Der Verschleiß der Herdoberfläche erfolgt demnach in erster Linie während der ersten Hälfte einer SM-Schmelze. Es konnte ferner gezeigt werden, daß das Verschleißfutter auch erhebliche Eisenoxidmengen über das Stahlbad aufnimmt, insbesondere aus sauerstoffreichen Schmelzen.

### Summary

The wear mechanism of magnesite hearth was investigated on basis of drilled samples and other lab. studies. The influence of different slags and steel compositions on a magnesite hearth could be simulated. As a result of the investigations it can be concluded that the wear mechanism is the following:

The wear starts by fast and complete absorption of iron oxides in periclases. Already after the first heat made on a new hearth considerable big amounts of iron oxides are absorbed. Under oxidizing conditions also Fe-III-oxide is dissolved in periclase. At the same time crystal-growth of periclase takes

place at the surface of the hearth. Especially the first iron-rich slags have a permanent effect on the working lining. In addition to that the hearth is corroded by the reducing effect of the steel bath. The high ironoxide and high silica slags formed immediately after adding the liquid pig-iron attack the hearth mainly in the slag line. Parallel to a dissolving process erosion of particles on the surface takes place. The wear of an open hearth therefore occurs to a great extent during the first half of the heat. Furthermore, it could be shown that considerable big amounts of iron oxides are absorbed from the steel bath, preferable from oxygen-rich heats.

## Résumé

On a étudié les phénomènes de corrosion de soles de magnésie frittée sur des échantillons prélevés dans des fours Martin, en particulier sur des échantillons prélevés par forage, ainsi que d'après un certain nombre d'essais de laboratoire permettant d'établir l'action exercée par différentes scories et par différents bains sur une "sole" en magnésie frittée. On en a déduit que les phénomènes de corrosion évoluent de la manière suivante:

La corrosion est amorcée par une absorption rapide et profonde des oxydes de fer par la périclase. La sole absorbe des quantités considérables d'oxydes de fer dès la première coulée, après le renouvellement du revêtement d'usure. Si la sole est soumise à des conditions oxydantes, de l'oxyde de fer trivalent est également dissous dans la périclase. Il se produit alors en même temps une cristallisation en masse importante de périclase à la surface de la sole. Les

premières scories de début de fusion riches en fer ont un effet particulièrement nuisible sur le revêtement d'usure. De plus, la sole déjà ramollie, subit une corrosion supplémentaire sous l'effet des réactions intervenant avec le bain d'acier dont l'action est réductrice. Les scories riches en fer et en silice attaquent la sole, immédiatement après addition de fonte liquide, principalement au niveau de la ligne de scories. En même temps qu'une dissolution il se produit là une érosion, c'est-à-dire un détachement de particules de surface. Par conséquent, la corrosion de la surface de la sole se produit en premier lieu au cours de la première moitié de la coulée d'un four Martin. On a pu montrer de plus, que le revêtement d'usure absorbe également des quantités importantes d'oxydes de fer à partir du bain d'acier, surtout si celui-ci est riche en oxygène.

## Literaturverzeichnis

- Jordan, R. M., Region. techn. Meet. Amer. Iron Steel Inst. 1957, S. 1 — 13.
- Skovajsa, L., Hutnik 11 (1963), S. 531 — 35.
- Gailey, R. E., Open Hearth Proc. 46 (1963), S. 343 — 45.
- Riha, K., L. Tieliczka u. L. Broda, Hutnik 14 (1964), S. 170 — 74.
- Vydrina, Z. A. u. a., „Stal“ (1964), Nr. 11. „Stal in Deutsch“ (1965), Nr. 3, S. 235 — 38.
- Riha, K., L. Tieliczka u. L. Heczko, Hutnik 6 (1965), S. 223 — 32.
- Seffl, L., Hutnik 8, (1965), S. 324 — 26.
- Freidenberg, A. S. u. a., „Stal“ (1966), Nr. 6, S. 515 — 17.
- Machkowskij, V. A. u. M. M. Khil'ko, „Stal in English“, Nr. 11 (1960), S. 813 — 15.
- Freidenberg, A. S., Ogneupory 31 (1966), Nr. 12, S. 46 — 49.
- Bron, V. A. u. L. B. Chorosavin, „Stal“ 22 (1962), Nr. 1, S. 33 — 36. „Stal in Deutsch“, 1962, S. 36 — 40.
- Fedock, M. P., Ceram. Bulletin, Vol. 41, Nr. 7 (1961), S. 437 — 41.
- Stal'man, M. V. u. S. S. Svetlicnaja, Ogneupory 27 (1962), H. 7, S. 323 — 27.
- Machkowskij, V. A., „Stal in Deutsch“, H. 8, 1963, S. 783.
- Yershov, G. S. u. E. A. Popova, „Russian Met. and Min.“ (1963), H. 5, S. 38 — 46.
- Skalla, N. u. F. Trojer, Radex-Rdsch., H. 5, 1955, S. 506 — 17.
- Trojer, F. Radex-Rdsch., H. 6, 1956, S. 286 — 93.
- Krauth, A., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44 (1967), S. 43 — 59.
- Zednicek, W., Radex-Rdsch., H. 4/5, 1968, S. 323 — 41.
- Trömel, G., Arch. Eisenhüttenwes. 24 (1953), S. 449 — 56.
- Obst, K.-H., H. C. Horn u. H. Malissa, Radex-Rdsch. H. 1, 1969, S. 421 — 25.
- Prasad, T. V. u. S. Radowanovich, Trans. Int. Ceram. Soc. 21 (1962), S. 37 — 48.
- Riegger, O. K., G. J. Madden u. L. van Vlack, Trans. AIME, Vol. 227 (1963), S. 971 — 76.
- Popel, S. I., M. A. Schestobitow u. S. G. Bratschikow, „Tschjornaja metallurgija“ (1966), H. 5, S. 17 — 21.
- Harders, F. u. S. Kienow, Feuerfestkunde, Springer-Verlag 1960.
- Trojer, F., Radex-Rdsch., H. 6, 1954, S. 214 — 24.
- Barthel, H. u. I. Pascal, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 40 (1963), H. 6, S. 373 — 84.
- Barthel, H., Stahl u. Eisen 86 (1966), S. 81 — 88.
- Ochiai, T., N. Namichi u. T. Matsumara, XII. Internationales Feuerfest-Kolloquium, Aachen 1969.
- Shimada, N. u. H. Namiki, wie Nr. 29.
- Sugita, K., S. Fujimoto, H. Ohba u. T. Nomura, wie Nr. 29.
- Schenck, H. u. W. Pfaff, Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961), S. 741 — 51.
- Phillips, B., S. Somiya u. A. Muan, Journ. Amer. Ceram. Soc. 44 (1961), S. 167 — 69.
- Muan, A. u. E. F. Osborn, Ceram. Bulletin, Vol. 41, 1962, S. 450 — 55.
- White, J., Refract. Journ. 1963, S. 126 — 39.
- Speidel, D. H., Journ. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967), S. 541 — 55.
- Willshee, J. C. u. J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. 66 (1967), S. 541 — 55.
- Reijnen, P., Philips Res. Repts. 23 (1968), S. 151 — 88.
- Blank, S. L. u. J. A. Pask, Journ. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962), S. 460 — 61.
- Phillips, B. u. A. Muan, Journ. Amer. Soc. 45 (1962), S. 588 — 91.
- Trojer, F. u. K. Konopický, Radex-Rdsch., H. 7/8, 1948, S. 150 — 53.
- Brindlay, G. W. u. W. L. Schaefer, Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 (1964), S. 31 — 38.
- Trömel, G., K.-H. Obst, E. Görl u. J. Stradtman, Tonind.-Ztg. u. Keram. Rdsch. 90 (1966), S. 193 — 209.
- Johnson, R. E. u. A. Muan, Journ. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965), S. 359 — 64.
- Trömel, G., K. Koch, W. Fix u. N. Großkurth, Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), Nr. 12, S. 969 — 78.
- Trömel, G., N. Großkurth, K. Koch u. W. Fix, Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 613 — 20.
- Margot-Marette, H. u. P. V. Riboud, Rev. Métallurg. 1964, S. 709 — 13.
- Verhoog, H. M., Diskussionsbeitrag, 5. BOT-Tagung 1969, Düsseldorf.
- Lihl, F. u. F. Nemeč, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1963, S. 365 — 72.
- Schenck, H., M. G. Froberg u. R. Nünninghoff, Arch. Eisenhüttenwes. 35 (1964), S. 269 — 77.
- Nölle, U., Dipl.-Arbeit TU Clausthal, 1967.
- Obst, K.-H., J. Stradtman u. H. C. Horn, Mikrochimica Acta, Suppl. III (1968), S. 140 — 48.

DK 543.272.1/.2 : 542.231.7 : 669.18  
DEC B 34 s

## Erfahrungen mit vakuumgesaugten Proben für die Gasbestimmung im Stahl

Von B. Pretnar, Clausthal-Zellerfeld

*(Bedeutung der Kenntnis der Reproduzierbarkeit für technologische Anwendungen; Beschreibung der Probenahme mit evakuierten Röhrchen für Wasserstoff und Sauerstoff; Betrachtungen über die Eignung der Löffel- bzw. Ofenprobe; Reproduzierbarkeit der Wasserstoffprobenahme; Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Sauerstoffanalyse durch Varianzanalyse der Ergebnisse; Vertrauensintervalle der Analyseergebnisse.)*

*(Importance of the knowledge of the reproducibility for technological applications; description of sampling with evacuated tubes for hydrogen and oxygen; discussion concerning applicability of the "spoon sample" respectively "furnace sample"; reproducibility of hydrogen sampling; determination of the reproducibility of the oxygen analysis by variation analysis of the results; interval of significance of the results.)*

*(Importance de la connaissance de la reproductibilité pour les applications technologiques; description des prélèvements d'échantillons au moyen de tubes fins sous vide pour l'hydrogène et l'oxygène; considérations sur la conformité de l'échantillon prélevé dans la cuiller ou de l'échantillon prélevé dans le four; reproductibilité du prélèvement de l'échantillon pour l'hydrogène; détermination de la reproductibilité du dosage d'oxygène au moyen de l'analyse de variance des résultats; intervalles de confiance des résultats d'analyses.)*

### 1. Einleitung

Die wachsenden Anforderungen an die Stahlqualität stellen die Stahlhersteller vor immer neue Probleme bei der Überwachung der metallurgischen Prozesse. Gelöste Gase in Stahl, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff haben manche, meist ungünstige technologische Auswirkungen zur Folge. Deswegen ermöglicht die Kenntnis des Gasgehaltes in der Stahlschmelze einerseits bessere Führung gewisser technologischer Eingriffe (z. B. Desoxydation) und liefert andererseits die Angaben über zu erwartende Stahleigenschaften.

Die Probenahme und Analyse von Gasen in Stahl bereitet noch heute beträchtliche Schwierigkeiten, insbesondere die Probenahme für Wasserstoff und Sauerstoff. Deshalb muß hier betont werden, daß die Reproduzierbarkeit und die statistische Deutung der Analyseergebnisse kein rein analytisches Problem darstellt, sondern mit der technologischen Verwendbarkeit in engem Zusammenhang liegt. Je besser die Reproduzierbarkeit desto zuverlässiger wirken sich die technologischen Maßnahmen aus, die aufgrund der Analyseergebnisse unternommen werden.

### 2. Experimentelles

Die Probenahme von Stahl für Wasserstoff und Sauerstoff erfolgte mit evakuierten Röhrchen aus feuerbeständigem Glas. Diese Probenahmeweise zeichnet sich durch einfache Handhabung aus. Ähnliche Röhrchen wurden schon früher verwendet (1). Röhrchen für Wasserstoffprobenahme sind in Abb. 1 abgebildet. Sie haben auf zwei gegenüberliegenden Seiten Kerbe um ein leichteres und genaueres Brechen der Proben zu ermöglichen. Röhrchen für Sauerstoffprobenahme sind gleich groß, besitzen jedoch keine Kerbe.

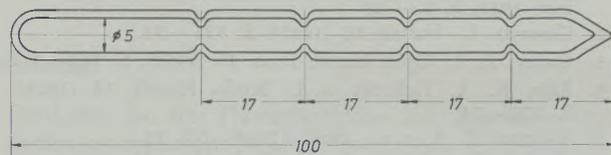


Abb. 1

Evakuiertes Röhrchen für Wasserstoffprobenahme  
Röhrchen für Sauerstoffprobenahme sind gleich groß jedoch ohne Kerbe

Die Wasserstoffproben wurden aus Löffel angesaugt, in dem man vorerst den Stahl mit Zugabe von Aluminium-Draht beruhigt hatte. Weitere Behandlung der Proben erfolgte hauptsächlich nach den Richtlinien des Stahl-Eisen-Prüfblattes 1710-61. Vor der Analyse wurden von dem Probenstäbchen drei Stücke (etwa 17 mm lang) abgebrochen und das obere Stück in meisten Fällen verworfen. Es wurden zugleich zwei Stücke mit Gesamtgewicht von etwa 5 g analysiert. Die Extraktionszeit betrug ungefähr sechs Minuten und die Temperatur (nicht unmittelbar meßbar) 800...900 °C. Die sehr dünne Oxidschicht auf den Proben wurde vor der Analyse nicht geputzt, die Proben wurden lediglich in Alkohol und Azeton gewaschen. Die Oxidschicht verschwand meistens während der Analyse und verursachte wahrscheinlich einen kleinen Minderbefund.

An der Apparatur (Balzers-Exhalograph EA-1) wurden für Wasserstoffbestimmungen einige kleinere konstruktive Veränderungen unternommen: das Nutzvolumen des Graphittiegels wurde vergrößert und in den Leitungen Maßnahmen gegen Steckenbleiben der Proben durchgeführt. Es wurden jeweils zwei bis vier Parallelbestimmungen gemacht.

Die Sauerstoffproben wurden auch aus dem Löffel entnommen in dem man vorher den Stahl mit Aluminium beruhigt hatte, obwohl vielerorts die Ent-

nahme unmittelbar aus dem Ofen empfohlen wird. Den Einwänden zufolge, die gegen die Löffelprobe erhoben werden, sollte es im Löffel wegen Auskochens, Lösen der Schlackenumhüllung usw. zu Veränderungen des Sauerstoffgehaltes kommen und deswegen die unmittelbar aus dem Ofen entnommene Probe dem wahren Sauerstoffgehalt näher sein. Bei dem Entscheid für die Löffelprobe ist man jedoch aus anderen Überlegungen ausgegangen. Statistisch gesprochen konnten die erwähnten Vorwürfe folgendermaßen eingeteilt werden:

- a) zwischen der Löffelprobe und Ofenprobe besteht ein signifikanter systematischer Unterschied.
- b) Sauerstoffgehalte in der Löffelprobe streuen stärker.
- c) beides unter a) und b).

Zu a): Wenn ein systematischer Unterschied besteht und bei der technologischen Verwendung überhaupt stört, so kann man ihn ermitteln und nötigenfalls in Betracht nehmen. Es hat den Anschein, daß die angesaugten Löffelproben tatsächlich Mehrbefunde liefern (2).

Zu b): Die Streuung der Löffelprobe scheint nicht nur ebenbürtig sondern sogar kleiner als diejenige, die die Tauchkokillenprobe nach Speith und Ende aufweist (3). Diese Aussage bezieht sich aber nur auf die Streuung innerhalb einer Löffel- bzw. Kokillenprobe. Eine zusätzliche Prüfung der Streuung zwischen Mittelwerten von mehreren gleichzeitig genommenen Löffel- bzw. Kokillenproben würde diese Frage vollständig klären. Dabei könnte man in ähnlicher Weise vorgehen wie das bei der Erörterung der Ergebnisse von Sauerstoffprobenahme im Abschnitt 3 gemacht wurde. Für die Löffelprobe spricht auch der Umstand, daß der Aufwand für die Entnahme und Bearbeitung wesentlich kleiner ist als bei der Ofenprobe.

Es wurden im vorliegenden Falle für Sauerstoffprobenahme jeweils schnell nacheinander zwei Röhren verwendet. Sofort nach dem Ansaugen wurden die Proben in Wasser abgeschreckt. Die Probenstäbchen wurden vor der Analyse blankgefeilt. Aus jedem Stäbchen wurden je zwei Probenstücke mit etwa 1 g Gewicht herausgeschnitten. Es wurde dabei darauf geachtet, daß sich die zwei Stücke im Stäbchen nicht unmittelbar nebeneinander befanden. Für fast jede Sauerstoffbestimmung lagen also vier Parallelbestimmungen vor, zwei aus einem und zwei aus dem anderen Stäbchen.

### 3. Besprechung der Ergebnisse

Vergleiche zwischen der üblichen Tauchkokillenprobe für Sauerstoff und der Probenahme mit Ansaugen aus dem Löffel wurden schon erwähnt. Ein direkter Vergleich der hier verwendeten Wasserstoffprobenahme mit der sonst üblichen Probenahmeweise nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1710-61 war nicht mög-

lich, weil die Kokillenproben für die vorhandene Apparatur zu dick waren. Trotzdem gibt es gute Gründe für die Annahme, daß es sich nicht um wesentliche Unterschiede handelt (4), (5). Ein indirekter Vergleich der Werte der Proben, die unter vergleichbaren technologischen Bedingungen genommen wurden, bestätigte diese Annahme.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird am besten durch die Angabe der Standardabweichung gekennzeichnet. Die Reproduzierbarkeit ist hier sowohl bei Wasserstoff wie auch bei Sauerstoff probe-nahmebedingt, da die Reproduzierbarkeit des eigentlichen Analysenverfahrens um eine Größenordnung besser ist. Die Standardabweichung wird am besten in absoluten Einheiten (ppm) und nicht in relativem Maß (%) angegeben. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Streuung der Analyseergebnisse im ganzen betrachteten Bereich (1,5 ... 6 ppm Wasserstoff, 200 ... 600 ppm Sauerstoff) gleich bleibt und keine Tendenz zum Anwachsen proportional dem Analysenmittelwert aufweist.

Die Standardabweichung zwischen Parallelbestimmungen von Wasserstoff beträgt 0,26 ppm. Sie wurde aufgrund 118 Freiheitsgraden berechnet. Dabei wurden die Quadratsummen der Abweichungen um die jeweiligen Mittelwerte von 2 ... 4 Parallelbestimmungen zusammengefaßt (6). Wenn man voraussetzt, daß die Parallelbestimmungen normal verteilt sind und daß jeweils zwei von ihnen vorliegen, dann beträgt das Vertrauensintervall  $\pm 0,4$  ppm mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit 0,95. Gut geübte Probennehmer sind auch eine Voraussetzung für zufriedenstellende Reproduzierbarkeit.

Die Erörterung der Ergebnisse ist bei Sauerstoff schwieriger als bei Wasserstoff. Es hat sich nämlich gezeigt, daß es zwischen den Ergebnissen, die aus verschiedenen Stäbchen stammen, größere Unterschiede gibt als zwischen Ergebnissen aus demselben Stäbchen. Die Gründe für signifikante Unterschiede zwischen den Sauerstoffgehalten in einzelnen Stäbchen sind nicht leicht festzustellen. Eine zeitliche Veränderung des Sauerstoffgehaltes ist nicht wahrscheinlich, weil die Stäbchen innerhalb einiger Sekunden nacheinander angesaugt wurden. Wahrscheinlicher ist, daß es sich um Makroheterogenitäten handelt, die vielleicht erst nach der Beruhigung des Stahles entstehen. Daraus ergibt sich auch eine praktisch wichtige Schlußfolgerung, daß es nämlich repräsentativer ist, Probenstücke für Parallelbestimmungen aus verschiedenen Stäbchen auszuschneiden.

Diese Aussagen lassen sich mit Hilfe eines statistischen Verfahrens (der Varianzanalyse) begründen (6). Die Gesamtvarianz von allen Ergebnissen läßt sich in zwei Komponenten zerlegen: die Varianz der Ergebnisse aus denselben Stäbchen und die Varianz der Mittelwerte von verschiedenen Stäbchen.

Die Varianz innerhalb derselben Stäbchen beträgt:

$$s_i^2 = \frac{\sum d_i^2}{2 n_i} = 820 \text{ ppm}^2.$$

Hierbei bedeutet  $d_i$  die Differenz zwischen zwei Parallelbestimmungen aus demselben Stäbchen und  $n_i$  die Anzahl der Stäbchen, die in diesem Falle 101 beträgt.

Die Varianz der Stäbchenmittelwerte wird ähnlich berechnet:

$$s_m^2 = \frac{\sum d_m^2}{2 n_m} = 955 \text{ ppm}^2.$$

Hier bezeichnet  $d_m$  die Differenz zwischen den Mittelwerten des ersten und zweiten Stäbchen, die aus einem Löffel angesaugt wurden und  $n_m$  die Anzahl der Stäbchenpaare, die hier 40 beträgt.

Weiterhin bildet man das Verhältnis

$$F = \frac{2 s_m^2}{s_i^2} = \frac{1910}{820} = 2,33$$

und vergleicht es mit dem tabellierten F-Wert für 40 bzw. 101 Freiheitsgrade. Dieser Vergleich bestätigt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit, daß es sich um signifikante Unterschiede zwischen Sauerstoffgehalten in einzelnen Stäbchen handelt.

Anhand der erhaltenen Varianzen läßt sich auch die Varianz der Parallelbestimmungen, die zweckmäßigerweise aus verschiedenen Stäbchen stammen, vorausberechnen:

$$s^2 = s_m^2 + \frac{s_i^2}{2} = \left[ 955 + \right.$$

$$\left. + \frac{820}{2} \right] \text{ ppm}^2 = 1365 \text{ ppm}^2.$$

Die entsprechende Standardabweichung beträgt nun

$$s = 37 \text{ ppm}.$$

Das Vertrauensintervall beträgt also bei zwei Parallelbestimmungen  $\pm 52$  ppm mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit von ungefähr 0,95. Dies dürfte für gewisse Anwendungen unzufriedenstellend sein. Ein schmaleres Vertrauensintervall ließe sich auf zwei Wegen erreichen: durch Vergrößerung der Anzahl der Parallelbestimmungen (zeitlich und finanziell ungünstig) oder durch größeres Probengewicht (nicht bei allen Apparaturen durchführbar). Methoden, die auf grundsätzlich anderen Meßweisen beruhen, haben bisher auch keine bessere Reproduzierbarkeit aufgewiesen (7), (8).

Die statistische Beurteilung der Reproduzierbarkeit ermöglicht es auch, die Richtwerte für zulässige Höchstunterschiede zwischen zwei Parallelbestimmungen vorzuschlagen, die noch keinen Anlaß zum Zweifel an den Ergebnissen geben. Bei Wasserstoff ist das 0,7 ppm, bei Sauerstoff 105 ppm.

Der Verfasser dankt dem Eisenwerk Sisak für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Auch Fräulein Dipl.-Ing. N. Hrvatov und Fr. D. Metikoš sei für gewissenhafte Analysenarbeit gedankt.

### Zusammenfassung

Es wird die Bedeutung der Reproduzierbarkeit von Gasanalysergebnissen für technologische Verwendungen hervorgehoben und eine praktische Art der Probenahme mit evakuierten Glasröhrchen beschrieben, die sowohl für Wasserstoff wie auch für Sauerstoff geeignet ist. Die Gründe, die zu der Probenahme aus dem Löffel und nicht aus dem Ofen ge-

führt haben, werden erörtert. Es werden die statistischen Parameter angegeben, die für Reproduzierbarkeit der Analysergebnisse kennzeichnend sind. Besondere Aufmerksamkeit wird der schwierigen statistischen Deutung der Ergebnisse bei der Sauerstoffprobenahme gewidmet.

### Summary

The importance of the reproducibility of gas analysis results is stressed and a practical method of sampling which can be used for hydrogen as well as oxygen applying evacuated glass tubes is described. The reasons which are responsible for changing from

sampling from the furnace directly to sampling from the "spoon" are explained. The statistical parameters are given which are significant for the reproducibility of the analysis results. Special attention is paid to the interpretation of the results of oxygen sampling.

### Résumé

On souligne l'importance de la reproductibilité des résultats d'analyses de gaz pour les applications technologiques et on décrit une méthode pratique de prélèvement des échantillons au moyen de tubes en verre fins sous vide, convenant aussi bien pour le dosage de l'hydrogène que de celui de l'oxygène. Les raisons qui ont incité à effectuer les prélèvements dans la

cuiller et non pas dans le four, sont exposées. On indique les paramètres statistiques qui sont caractéristiques de la reproductibilité des résultats d'analyses. On accorde une attention particulière à l'interprétation statistique difficile des résultats dans le cas du dosage de l'oxygène.

## Literaturverzeichnis

1. Basset, J. G., J. W. Dougherty u. G. R. Fitterer, Proceedings 39. Conference AIME, S. 44 — 56, 1956.
2. Balzers-Kolloquien über Probenahme und Gasgehaltbestimmung in Metallen, herausg. von Balzers A. G., Fürstentum Liechtenstein; Novotny, Z. u. K. Styblo, S. 39, 1966.
3. Wie unter 2, Kovarik, M., S. 35 — 37, 1966, S. 54 — 55, 1967.
4. Schwarz, W. u. H. Zitter, Radex-Rundschau, H. 4, S. 226 — 232, 1964.
5. Wie unter 2, Aston, R. J. u. C. Ross, S. 59 — 60, 1967.
6. Doerffel, K., Statistik in der analytischen Chemie, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, S. 88, S. 103, S. 149.
7. Mahn, G. u. B. C. Mahanty, Stahl und Eisen 89, S. 1314 — 1315, 1969.
8. Pargeter, J. K. u. D. K. Fauruschou, Journal of Metals 21, Nr. 3, S. 46 — 48, 1969.

DK 548.73 : 620.193.42 : 666.972.12.018.8 : 666.763.42.018.8 : 549.522.1  
 DEC E 2521/A 5261/D 551

## Röntgenographische Untersuchungen über die Alkali-Dolomit-Reaktion

Von G. Faninger und F. Trojer, Leoben

Aus dem Physikalischen Institut und dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Montanistischen Hochschule Leoben

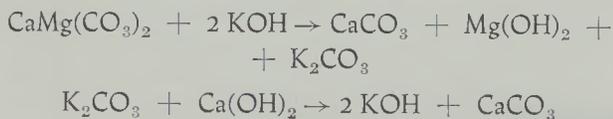
*(Das Wesen der Alkali-Dolomitreaktion im Beton; röntgenographischer Nachweis der Alkali-Dolomitreaktion; infrarotspektroskopischer Nachweis des gebildeten Brucites; Untersuchung an verschiedenen Dolomitsorten im Mörtelverband.)*

*(The nature of the alkaline-dolomite reaction in concrete; determination of the alkaline-dolomite reaction formed by x-ray diffraction; infrared spectroscopy of brucite by the above said reaction; examination of various kinds of dolomite in hardened mortar.)*

*(Nature de la réaction alcali-dolomie dans le béton; mise en évidence de la réaction alcali-dolomie par diffraction X; mise en évidence, par spectroscopie infrarouge de la brucite ainsi formée; étude de différents types de dolomies dans des matériaux de jointement.)*

### Einleitung

Von us-amerikanischer Seite (4) wurde 1957 erstmals festgestellt, daß Dolomit im Zuschlagstoff von Beton mit den Alkalien des Zementsteines zu reagieren vermag und daß dies zu Betonschäden führen kann. Allerdings reagieren in dieser Weise nur wenige, aber noch nicht klar umrissene Dolomitsorten. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



Inzwischen erschienen darüber auch amerikanischerseits zahlreiche Arbeiten, von denen nur (5), (6), (7) angeführt werden. Mikroskopische und infrarotspektroskopische Untersuchungen darüber erschienen unter (2) und (3).

Um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Dedolomitisation im Beton auftritt, wurde vor zwei Jahren mit röntgenographischen Untersuchungen an in alkalischen Lösungen gelagerten Mörtelproben mit Dolomitzuschlag begonnen; Versuchsmaterial und -programm sind bereits in einer früheren Arbeit mitgeteilt worden (1).

Der Versuch, die Alkali-Dolomit-Reaktion über die Bildung von Brucit und nicht, wie dies bisher üblich war, über den neu gebildeten Calcit nachzuweisen, hat sich bei den Untersuchungen bewährt. Infolge Koinzidenz der Calcit-Interferenzen mit solchen der Zementstein-Phasen ist bei Untersuchungen am Beton eine quantitative Bestimmung des Calcits auf röntgenographischem Wege undurchführbar; ausserdem wäre auch der bei der Dedolomitisation neu gebildete Calcit wegen seiner geringen Zuwachsrates nur mit großer Unsicherheit von dem möglicherweise schon ursprünglich vorhandenen Calcit zu trennen. Der Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion über das Reaktionsprodukt Brucit bringt hingegen den Vorteil, daß einerseits Brucit in keinen der in der Praxis

verwendeten Zuschlagstoffe enthalten ist — und somit nur der dem Zementstein eigene zu beachten wäre — und daß andererseits die (101)-Interferenz des Brucits nicht mit Interferenzen der übrigen Zementstein-Phasen zusammenfällt. Nach Messungen an Eichproben sind quantitative Bestimmungen bis zu 0,5 % herab möglich (1). Im Hinblick auf die praktische Bedeutung, die der Röntgenmethode beim Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion zukommt, werden zunächst in Kapitel 1 die für die Auswertung erforderlichen Formeln und Intensitätsfaktoren zusammengestellt. Die Ergebnisse von Untersuchungen an in Wasser, in 0,01 n KOH (bzw. in 1 n NaOH) gelagerten dolomithaltigen Mörtel- (bzw. Dolomit-)proben werden in den Kapiteln 2 und 3 mitgeteilt und diskutiert.

### 1. Röntgenographische Verfahren zum Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion

Aus der Wechselwirkung zwischen monochromatischer Röntgenstrahlung und Materie [Gleichung 1, Tabelle 1] leiten sich im Prinzip drei Verfahren zur quantitativen Strukturanalyse ab. Beim Verfahren 1 („direkter Intensitätsvergleich“) erfolgt die Ermittlung der Gewichtsanteile der in der Probe vorhandenen Phasen aus dem Intensitätsverhältnis je einer charakteristischen Interferenzlinie der beugenden Strukturen. Diese Methode ist dann anzuwenden, wenn die Analysenprobe nicht mehr als drei (Haupt-)Phasen enthält. Die für die Auswertung erforderlichen Intensitätsfaktoren R [Gleichung 1] und K [Gleichung 3] können entweder aus den Strukturdaten hergeleitet oder unter Heranziehung von Eichproben experimentell bestimmt werden. Verfahren 1 hat sich für den Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion im Dolomit bewährt. Die bei dieser Reaktion auftretenden Hauptphasen ( $g_1 + g_2 + g_3 \geq 0,95$ ) sind Dolomit, Calcit und Brucit. Die Intensitätsfaktoren  $K_{C,D}$  und  $K_{B,D}$  [Gleichungen 3 bis 6] wurden für die (104)-Dolomit, (104)-Calcit und (101)-Brucit-Interferenzen

Tabelle 1

## Röntgenographische Verfahren der quantitativen Phasenanalyse

## 1. Grundlagen

Intensität  $I$  der an einem ebenen Präparat im Zählrohr-Goniometer nach Bragg-Brentano gebeugten Röntgenstrahlung:

$$I = \left[ \frac{I_0 \cdot e^4 \cdot \lambda^3 \cdot Q}{m^2 \cdot c^4} \right] \cdot \left[ \frac{1}{V^2} \cdot |F|^2 \cdot H \cdot P \cdot L \cdot e^{-2M} \right] \cdot A \quad [1a]$$

$$\text{mit} \quad I = C_0 \cdot R \cdot A = C_0 \cdot R \cdot \frac{1}{2\mu} \quad [1b]$$

$$C_0 = \frac{I_0 \cdot e^4 \cdot \lambda^3 \cdot Q}{m^2 \cdot c^4}; R = \frac{1}{V^2} \cdot |F|^2 \cdot H \cdot P \cdot L \cdot e^{-2M}; A = \frac{1}{2\mu}$$

[ $I_0$ ... Intensität des Primärstrahles,  $e$ ... Elementarladung des Elektrons,  $m$ ... Masse des Elektrons,  $c$ ... Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$ ... Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $Q$ ... Querschnitt des Röntgenstrahlenbündels,  $V$ ... Volumen der Elementarzelle,  $|F|^2$ ... Strukturfaktor,  $H$ ... Flächenhäufigkeitszahl,  $P$ ... Polarisationsfaktor,  $L$ ... Lorentzfaktor;  $e^{-M}$ ... Temperaturfaktor,  $A$ ... Absorptionsfaktor,  $\mu$ ... Absorptionskoeffizient].

Liegen in der Probe mehrere Komponenten  $i$  vor, dann ist Gleichung 1b zu modifizieren:

$$I_i = C_0 \cdot R_i \cdot \frac{1}{2\mu} \cdot v_i \dots [2a] \text{ bzw. } I_i = C_0 \cdot R_i \cdot \frac{1}{2\mu} \cdot \frac{g_i}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i}} \quad [2b]$$

( $v_i$ ... volumenmäßiger Anteil der  $i$ -ten Komponenten)

( $g_i$ ... gewichtsmäßiger Anteil der  $i$ -ten Komponente,  $\mu$ ... Absorptionskoeffizient der Mischung,  $\rho$ ... Dichte)

## 2. Verfahren 1

Ermittlung der Gewichtsanteile  $g_i$  der in der Probe vorhandenen Strukturen aus deren Interferenz-Intensitäten  $I_i$ :

a) 2 Phasen:  $g_1 + g_2 = 1$

$$g_1 = \frac{1}{\frac{I_2}{I_1} \cdot K_{1,2} + 1} \dots [3a] \text{ bzw. } g_2 = \frac{1}{\frac{I_1}{I_2} \cdot K_{2,1} + 1} \quad [3b]$$

$$\text{mit } K_{1,2} = \frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \text{ bzw. } K_{2,1} = \frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{1}{K_{1,2}}$$

b) 3 Phasen:  $g_1 + g_2 + g_3 = 1$

$$g_1 = \frac{\frac{I_2}{I_3} \cdot K_{3,2}}{\frac{I_2}{I_3} \cdot K_{3,2} + \frac{I_2}{I_1} \cdot K_{1,2} \left[ 1 + \frac{I_2}{I_3} \cdot K_{3,2} \right]} \quad [4]$$

$$g_2 = 1 - g_1 \cdot \left[ 1 + \frac{I_2}{I_1} \cdot K_{1,2} \right] \quad [5]$$

$$g_3 = 1 - (g_2 + g_1) \quad [6]$$

$$\text{mit } K_{3,2} = \frac{R_3}{R_2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_3} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_3}$$

Fortsetzung von Tabelle 1

## 3. Verfahren 2

Ermittlung der Gewichtsanteile  $g_i$  der in der Probe vorhandenen Strukturen nach der Methode mit „äußerem“ Standard

$$g_i = \frac{I_i}{I_s^0} \cdot \frac{R_s}{R_i} \cdot \frac{\mu}{\frac{\mu_i}{\rho_i}} = \frac{I_i}{I_s^0} \cdot \frac{R_s}{R_i} \cdot K_i \quad [7a]$$

mit

$$K_i = \frac{\frac{\mu}{\rho}}{\frac{\mu_i}{\rho_i}} = \frac{\mu^*}{\mu_i^*} \quad (I_i \dots \text{Intensität einer Röntgen-Beugungslinie von der nachzuweisenden Phase;} \\ I_s^0 \dots \text{Intensität einer Röntgen-Beugungslinie von einer reinen Substanz („Standard“);} \\ \frac{\mu}{\rho} = \mu^* \dots \text{Massenabsorptionskoeffizient der Mischung).}$$

Wird als Standard die reine Substanz der nachzuweisenden Phase verwendet, dann vereinfacht sich Gleichung 7a zu

$$g_i = \frac{I_i}{I_i^0} \cdot K_i \quad [7b]$$

a) 2 Phasen:  $g_1 + g_2 = 1$ 

$$\rho_1 = \frac{\frac{I_1}{I_1^0} \cdot \frac{\mu_2^*}{\mu_1^*}}{1 - \frac{I_1}{I_1^0} \cdot \left(1 - \frac{\mu_2^*}{\mu_1^*}\right)} = \frac{\frac{\mu_2^*}{\mu_1^*}}{\frac{I_1^0}{I_1} - \left(1 - \frac{\mu_2^*}{\mu_1^*}\right)} \quad [8]$$

bzw.

$$g_2 = \frac{\frac{\mu_1^*}{\mu_2^*}}{\frac{I_2^0}{I_2} - \left(1 - \frac{\mu_1^*}{\mu_2^*}\right)} \quad [9]$$

b) 3 Phasen:  $g_1 + g_2 + g_3 = 1$ 

$$g_1 = \frac{I_1}{I_1^0} \cdot K_1 \dots [10a] \quad K_1 = g_1 + g_2 \frac{\mu_2^*}{\mu_1^*} + g_3 \frac{\mu_3^*}{\mu_1^*} \quad [10b]$$

$$g_2 = \frac{I_2}{I_2^0} \cdot K_2 \dots [11a] \quad K_2 = g_2 + g_1 \frac{\mu_1^*}{\mu_2^*} + g_3 \frac{\mu_3^*}{\mu_2^*} \quad [11b]$$

$$g_3 = \frac{I_3}{I_3^0} \cdot K_3 \dots [12a] \quad K_3 = g_3 + g_1 \frac{\mu_1^*}{\mu_3^*} + g_2 \frac{\mu_2^*}{\mu_3^*} \quad [12b]$$

## 4. Verfahren 3

Ermittlung der Gewichtsanteile  $g_i$  der in der Probe vorhandenen Strukturen nach der Methode mit „innerem“ Standard

$$g_i = \frac{I_i}{I_s} \cdot \frac{R_s}{R_i} \cdot \frac{\rho_i}{\rho_s} \cdot \frac{g_s}{1 - g_s} = \frac{I_i}{I_s} \cdot \left[ \frac{I_s^0}{I_i^0} \cdot \frac{\mu_s}{\mu_i} \cdot \frac{\rho_i}{\rho_s} \right] \cdot \frac{g_s}{1 - g_s} = K \cdot \frac{I_i}{I_s} \cdot \frac{g_s}{1 - g_s} \quad [13]$$

mit

$$K = \frac{I_s^0}{I_i^0} \cdot \frac{\mu_s^*}{\mu_i^*}$$

( $I_s^0$  ... Intensität einer Interferenzliste der reinen Vergleichsprobe,  
 $g_s$  ... gewichtsmäßiger Anteil des der Analysenprobe zugemischten Standards).

an Gemischen aus Dolomit-Calcit- und Dolomit-Brucit-Pulver unter Verwendung der Eisen-K $\alpha$ -Strahlung ermittelt. Die Konzentrationsabhängigkeit der

Intensitätsverhältnisse  $\frac{I_C}{I_D}$  und  $\frac{I_B}{I_D}$  geht aus den

Abb. 1 und 2 hervor. In Tabelle 2 sind die bei Anwendung des Verfahrens 1 maßgebenden Auswertformeln mit den experimentell ermittelten K-Werten zusammengestellt. Die Erprobung des Ver-

fahrens 1 erfolgte an Pulvergemischen mit bekanntem Calcit-, Dolomit- und Brucitgehalt (Tabelle 3). Die Röntgenaufnahmen wurden in einem Siemens-Zählrohr-Goniometer in Verbindung mit einem Szintillationszähler und Diskriminator mit Fe-K $\alpha$ -Strahlung aufgenommen und die Intensitätsbestimmung durch Ausplanimetrieren der Kurvenzüge am Schreiberdiagramm durchgeführt; die Zählrohrabtastrgeschwindigkeit betrug  $\frac{1}{4}$  Grd/min.

In Tabelle 3 sind die arithmetischen Mittelwerte aus drei Einzelmessungen eingetragen. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den tatsächlichen Werten ist in Anbetracht des relativ bescheidenen Aufwandes bei der Intensitätsmessung — die Genauigkeit lag bei etwa 5 % — zufriedenstellend.

Enthält die Analysenprobe mehr als drei Hauptphasen, dann ist die Heranziehung geeigneter Eichproben („Standards“) unerlässlich. Der Auswertung kann entweder die Intensität einer unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Interferenzlinie einer reinen Substanz zugrundegelegt werden (Verfahren

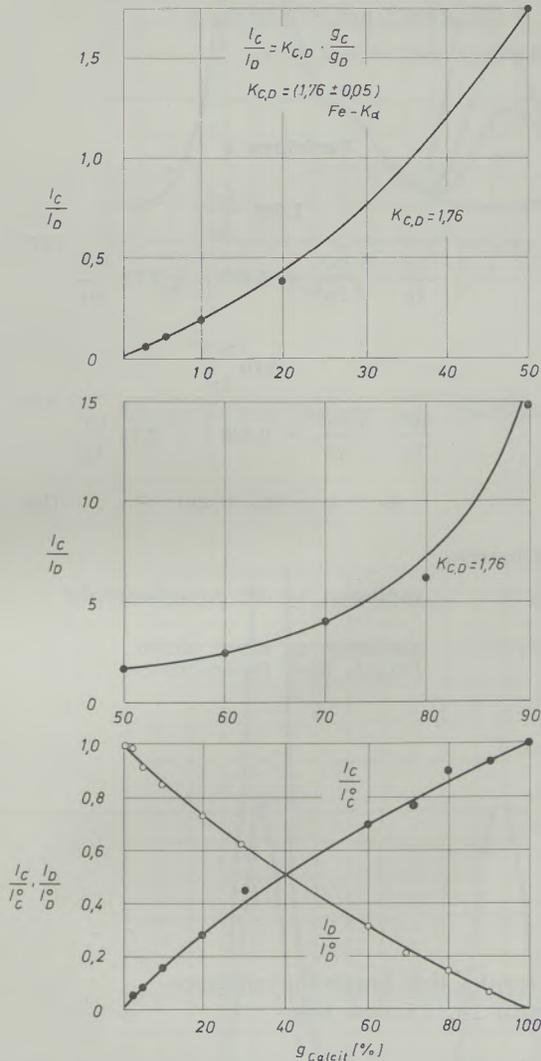


Abb. 1

Konzentrationsabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse

$$\frac{I_C}{I_D}, \frac{I_C}{I_C^0} \text{ und } \frac{I_D}{I_D^0}$$

der (104)-Calcit- und (104)-Dolomit-Interferenzen;  
Fe-K $\alpha$ -Strahlung

fahrens 1 erfolgte an Pulvergemischen mit bekanntem Calcit-, Dolomit- und Brucitgehalt (Tabelle 3). Die Röntgenaufnahmen wurden in einem Siemens-Zählrohr-Goniometer in Verbindung mit einem Szintillations-

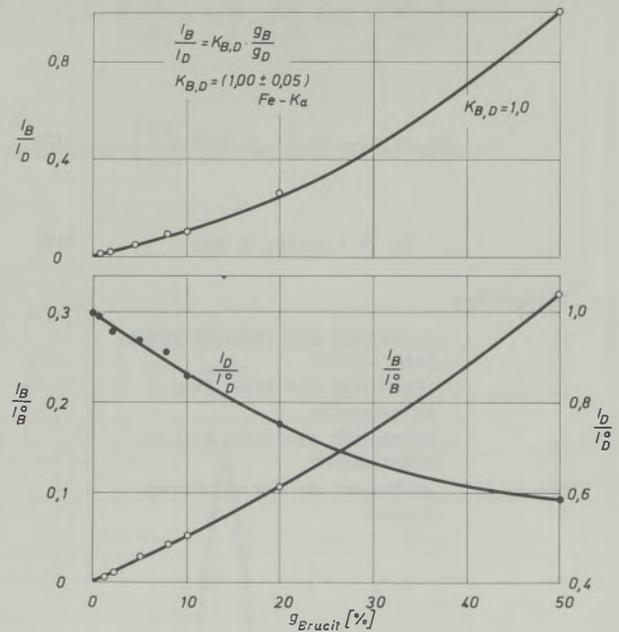


Abb. 2

Konzentrationsabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse

$$\frac{I_B}{I_D}, \frac{I_B}{I_B^0} \text{ und } \frac{I_D}{I_D^0}$$

der (104)-Calcit-, (104)-Dolomit und (101)-Brucit-Interferenzen;  
Fe-K $\alpha$ -Strahlung

2), oder der Analysenprobe wird ein bestimmter Anteil einer Vergleichsprobe beigemischt und die Analyse über das Intensitätsverhältnis je einer Interferenz des Standards und einer der nachzuweisenden Struktur durchgeführt (Verfahren 3). Die Anwendung der Verfahren 2 und 3 setzt die Kenntnis des Massenabsorptionskoeffizienten der Mischung voraus und außerdem muß von der nachzuweisenden Phase eine reine Probe vorhanden sein (I<sup>0</sup>).

Tabelle 2

Röntgenographischer Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion im Dolomit

## Auswerteformeln

Wellenlänge der Röntgenstrahlung: Fe-K $\alpha$  = 1,93728 ÅCalcit [Ca CO<sub>3</sub>]:  $\mu_c = 380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_c = 2,71 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_c^* = 140,0 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ Dolomit [Ca Mg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:  $\mu_D = 255 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_D = 2,75 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_D^* = 93,5 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ Brucit [Mg (OH)<sub>2</sub>]:  $\mu_B = 97,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_B = 2,16 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_B^* = 45,2 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 

## Verfahren 1

$$g_c = \frac{\frac{I_D}{I}}{I_B + 1,76 \frac{I_D}{I_c} \cdot \left(1 + \frac{I_D}{I_B}\right)} \quad [14]$$

$$g_B = 1 - g_c \left(1 + 1,76 \frac{I_D}{I_c}\right) \quad [15]$$

$$g_D = 1 - (g_c + g_B) \quad [16]$$

Meßgrößen:

- $I_D$  ... Intensität der (104)-Dolomit-Interferenz  
 $I_B$  ... Intensität der (101)-Brucit-Interferenz  
 $I_c$  ... Intensität der (104)-Calcit-Interferenz  
( $I_D, I_B, I_c$  ... gemessen an der Analysenprobe)

## Verfahren 2

$$g_D = \frac{1,498 \frac{I_B^0}{I_B}}{\frac{I_B^0}{I_B} \cdot \left(\frac{I_D^0}{I_D} + 0,498\right) + 2,10 \frac{I_D^0}{I_D}} \quad [17]$$

$$g_B = \frac{3,10 \frac{I_D^0}{I_D}}{\frac{I_B^0}{I_B} \cdot \left(\frac{I_D^0}{I_D} + 0,498\right) + 2,10 \frac{I_D^0}{I_D}} \quad [18]$$

$$g_c = 1 - (g_D + g_B) \quad [19]$$

Meßgrößen:

- $I_B, I_D$  ... gemessen an der Analysenprobe  
 $I_B^0, I_D^0$  ... gemessen an einer reinen Brucit- bzw. Dolomitprobe

Tabelle 3

Röntgenographische Phasenanalyse an Dolomit-Calcit-Brucit-Pulverproben  
(Auswerteverfahren 1, Gleichungen 14, 15 und 16)

P r o b e	Zusammensetzung in Gewichtsprozent			Intensitäten		Röntgenographisch ermittelte Werte		
	$g_D$	$g_C$	$g_B$	$\frac{I_D}{I_C}$	$\frac{I_D}{I_B}$	$g_D$	$g_C$	$g_B$
1	60,0	30,0	10,0	1,30	6,70	63,2	27,6	9,2
2	50,0	30,0	20,0	1,08	2,55	52,2	27,5	20,3
3	20,0	50,0	30,0	0,243	0,70	20,9	49,1	30,0
4	80,0	15,0	5,0	3,68	12,60	81,2	12,5	6,3

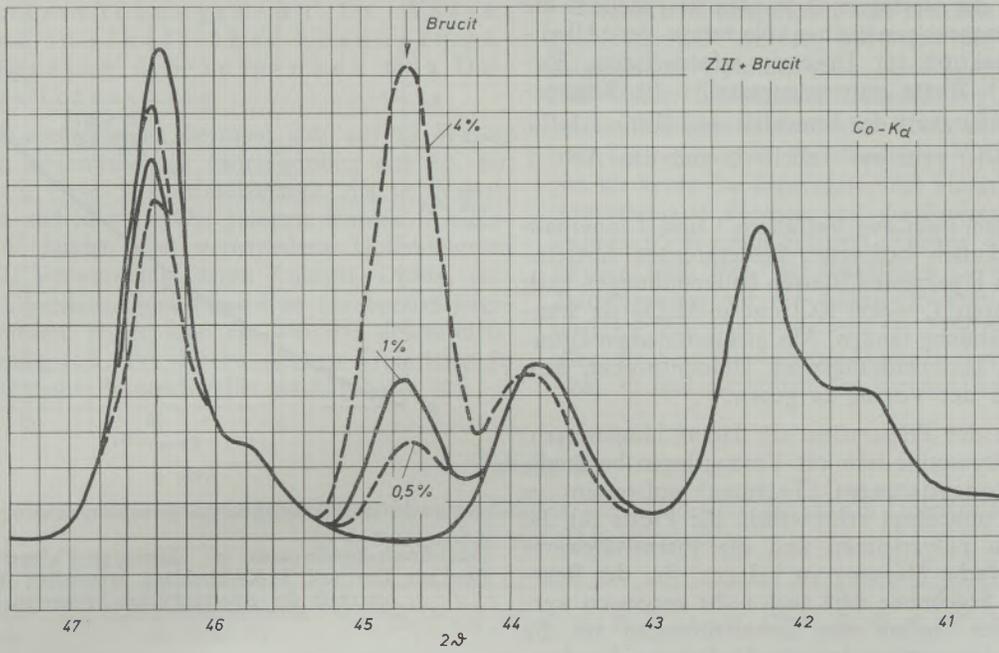


Abb. 3a

Röntgen-Beugungsdiagramm von „Zementstein“-Brucit-Gemischen; aufgenommen mit  $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung

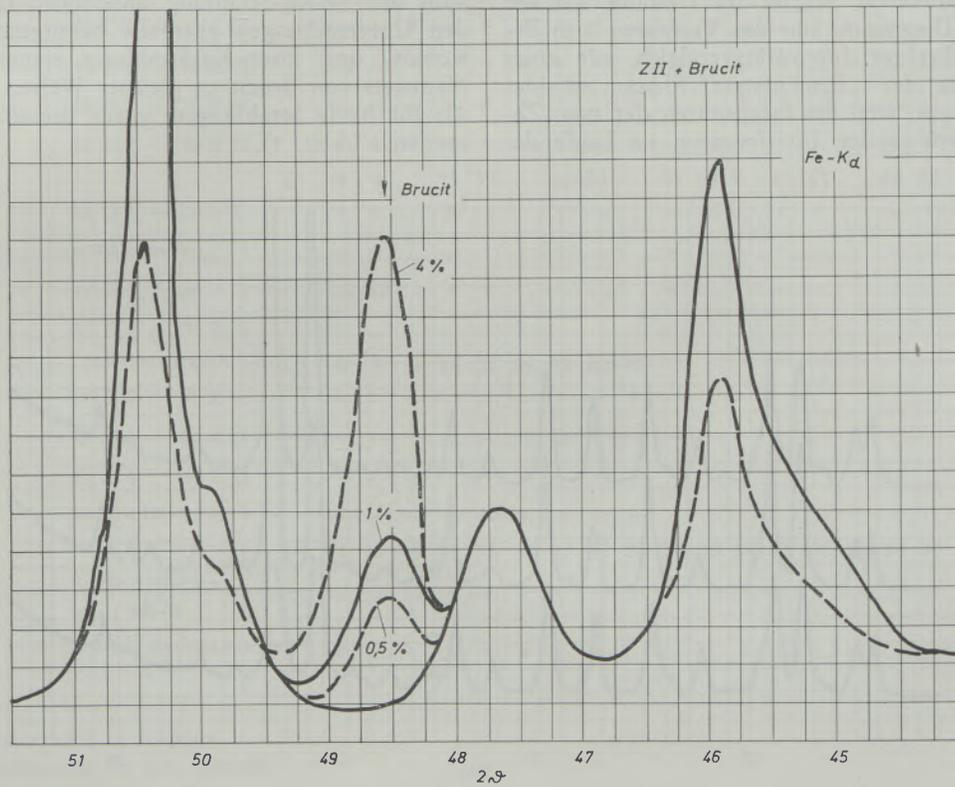


Abb. 3b

Röntgen-Beugungsdiagramm von „Zementstein“-Brucit-Gemischen; aufgenommen mit  $\text{Fe-K}\alpha$ -Strahlung

Auch für das Verfahren 2 wurden in Tabelle 2 die für den röntgenographischen Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion im Dolomit erforderlichen Formeln und K-Werte zusammengestellt; die Konzentrationsabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse  $I_B/I_B^0$ ,  $I_D/I_D^0$  und  $I_C/I_C^0$  geht aus Tabelle 2 und den Abb. 1 und 2 hervor.

Zu mit dem nach den Verfahren 1 und 2 innerhalb der meßtechnisch bedingten Fehlergrenzen übereinstimmenden Ergebnissen führten Untersuchungen nach dem Verfahren 3, wobei KCl und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Standards Verwendung fanden. Aus meßtechnischen Gründen ist bei Untersuchungen an Dolomitproben dem Verfahren 1 der Vorzug zu geben.

Bezüglich der Präparation sei darauf hingewiesen, daß Dolomitgesteine sehr oft Vorzugslagen bestimmter Kristallorientierungen (Texturen) aufweisen; es ist deshalb unbedingt erforderlich, die Probe für die Messung zu pulverisieren und die Intensitätswerte durch mehrfache Messung zu belegen. Bei der Beurteilung der Ergebnisse darf auch nicht vergessen werden, daß der Einfluß von Gitterstörungen auf die Interferenz-Intensitäten bei der Herleitung der Auswertformeln unberücksichtigt geblieben ist. Aus den vorliegenden Untersuchungen geht jedoch hervor, daß die durch Störungen im Kristallbau hervorgerufenen Intensitätsänderungen der Dolomit-, Calcit- und Brucit-Interferenzen die Meßgenauigkeit nicht wesentlich überschreiten dürften.

Für röntgenographische Untersuchungen an Zementstein und Beton kommt im Hinblick auf die linienreichen Diagramme nur das Verfahren 2 in Betracht. Ein direkter Intensitätsvergleich mit einer Interferenzlinie der „Zementstein“-Phasen scheidet auch deshalb aus, weil die Intensitäten der vom Zementstein herrührenden Interferenzen im Laufe der

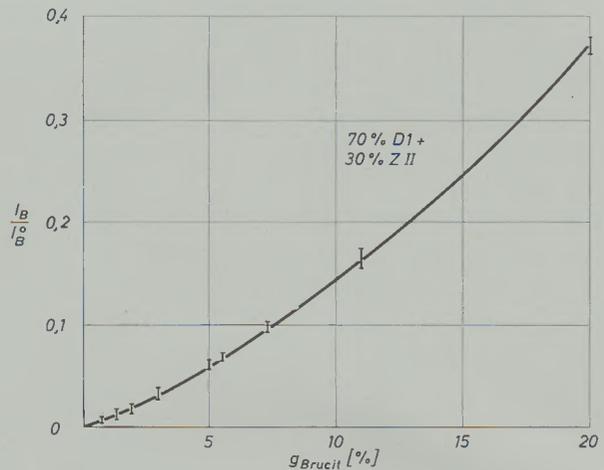


Abb. 4

Konzentrationsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses  $\frac{I_B}{I_B^0}$  der (101)-Brucit-Interferenzen in „Zementstein“-Brucit-Gemischen; (die mit Co- und Fe-K $\alpha$ -Strahlung ermittelten Werte liegen innerhalb der eingezeichneten Fehlergrenzen)

Hydratation Änderungen erfahren. Zum Nachweis des Reaktionsproduktes Brucit in Mörtelproben mit Dolomitzuschlag wurden bereits früher mit Kobalt-Strahlung an Gemischen aus „Zementstein“ und synthetisch gewonnenem Brucit Eichkurven ermittelt; als Referenzlinie wurde die (101)-Interferenz des Brucits gewählt. In Ergänzung der bereits vorliegenden Untersuchungen wurden nunmehr die Eichproben auch mit Fe-K $\alpha$ -Strahlung untersucht, da diese bei den Untersuchungen ebenfalls herangezogen wurde. Kobalt- und Eisen-K $\alpha$ -Strahlung eignen sich zum Nachweis von Brucit in gleicher Weise, Abb. 3 und 4); für beide Strahlungen wurde dieselbe Eichkurve ermittelt (Abb. 4).



Abb. 5

Röntgen-Beugungsdiagramme der über einen Zeitraum von 106 Wochen in Wasser und in 0,01-n KOH gelagerten Mörtelprobe 1/20

2. Untersuchungen an in Wasser und in alkalischen Lösungen gelagerten Mörtelproben mit Dolomitzuschlag

Die Untersuchungen bezogen sich auf in Wasser erhärtete, dolomithaltige Mörtelproben mit 80, 60, 40 und 20 Gew.-% Portlandzement, die in Wasser, in 0,01 n und in 1 n KOH gelagert wurden. Als Zuschlagstoff fanden drei verschiedene Dolomitsorten (I bis III) Verwendung, deren Analyse, Dichte, spezifische Oberfläche und Phasen in (1) bereits angegeben wurden. Hinzu kam ein weiterer dolomitartiger Zuschlagstoff, IV, der zu starken Treibrissen in einer Eisenbahn-Betonschwelle geführt hatte (2).

Wie bereits ausgeführt, soll mit den Untersuchungen festgestellt werden, inwieweit der dem Zement beigemengte Dolomit eine „Dedolomitisation“ und eine damit verbundene Ausdehnung herbeiführen kann. Von den Probenserien I bis III (I, II, III, IV sind Dolomitsorten verschiedener Vorkommen) liegen bis heute die Ergebnisse nach einer Lagerung von insgesamt 106 Wochen vor, die Proben der Serie IV wurden 60 Wochen gelagert (Tabelle 4). Die Proben wurden nach dem der Tabelle 4 zu entnehmenden Zeitprogramm auf die Alkali-Dolomit-Reaktion untersucht; hierzu wurden mit der Zählrohrtechnik von allen Proben Übersichtsaufnahmen hergestellt (z. B. Abb. 5) und zusätzlich der für den Brucit-Nachweis

Tabelle 4

Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zum Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion in Mörtelproben mit Dolomitzuschlag

P r o b e																												
Bezeichnung	Zusammensetzung in Gew.-%	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C			
		L	4	4	4	11	11	14	23	23	27	36	36	38	47	47	55	64	64	89	106	106	106					
I/80	20 D 1 + 80 Z II		—	—	*	—	*	*	—	*	—	—	—	—	*	—	*	*	*	*	—	—	*	—	—	*		
I/60	40 D 1 + 60 Z II		—	—	*	—	*	—	*	—	—	—	*	*	*	*	*	—	—	*	*	—	—	*	—	*		
I/40	60 D 1 + 40 Z II		—	—	*	—	*	*	*	—	*	*	—	*	*	—	—	*	*	*	*	—	—	*	—	*		
I/20	80 D 1 + 20 Z II		—	—	—	—	—	—	*	—	—	*	*	—	—	*	—	*	*	*	—	—	—	—	—	—		
		L	4	4	4	11	11	14	23	23	27	36	36	38	47	47	55	64	64	89	106	106	106					
II/80	20 D 2 + 80 Z II		—	—	*	*	*	*	*	*	—	—	*	—	—	*	—	—	—	+	—	*	*	—	—	*		
II/60	40 D 2 + 60 Z II		—	—	*	*	*	*	*	*	—	—	—	*	—	*	—	—	*	—	—	*	—	—	*	—		
II/40	60 D 2 + 40 Z II		—	—	—	*	*	*	*	—	*	—	—	*	*	—	—	—	—	+	*	*	*	—	—	+		
II/20	80 D 2 + 20 Z II		—	—	—	—	*	—	*	—	*	—	—	*	—	—	—	+	*	+	—	*	—	—	—	+		
		L	4	4		11	11		23	23		36	36		47	47		64	64		106	106						
III/80	20 D 3 + 80 Z II		*	*		*	—		*	—		*	—		*	*		*	*		*	—	—	—	—	—		
III/60	40 D 3 + 60 Z II		—	*		—	*		*	—		*	—		*	—		—	—		—	—	—	—	—	—		
III/40	60 D 3 + 40 Z II		—	—		*	*		*	—		*	—		*	—		—	—		*	—	—	—	—	—		
III/20	80 D 3 + 20 Z II		—	—		—	—		—	—		—	—		—	—		—	—		*	—	—	—	—	—		
		L	9	9	9	26	26	26	60	60	60																	
IV/80	20 D 4 + 80 Z II		—	—	—	—	—	—	*	*	*																	
IV/60	40 D 4 + 60 Z II		—	—	—	—	—	+	—	*	+																	
IV/40	60 D 4 + 40 Z II		—	—	—	*	*	+	+	+	+																	
IV/20	80 D 4 + 20 Z II		—	—	—	—	—	+	+	+	+																	
		L	4	4	4	11	11	14	23	23	27	36	36	38	47	47	55	64	64	89	106	106	106					
Z I	hydratisierter PZ		—	—	—	*	*	*	*	*	—	—	—	—	*	—	—	—	—	—	*	—	—	—	—	—		
Z II	zweif. hydratisierter PZ		*	—	*	—	*	*	—	*	—	—	—	*	*	—	*	—	—	—	*	*	—	—	—	—		

A ... Lagerung in Wasser  
 B ... Lagerung in 0,01 n-KOH  
 C ... Lagerung in 1 n-KOH  
 L ... Lagerungsdauer in Wochen  
 + ... Brucit eindeutig nachgewiesen, Gewichtsanteil jedoch unter 1 0/0.  
 \* ... Erhöhung im Untergrund, die auf eine sehr schwache Interferenz hinweisen könnte

(Abb. 6a – g) und der für die Bestimmung des Calcit-Dolomit-Verhältnisses interessierende Winkelbereich (Abb. 6h und i) mit größerer Impulsverstärkung aufgenommen. Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten direkt an den Würfelproben, nachdem festgestellt worden war, daß mit Pulverproben dieselben Ergebnisse erzielt werden. Nach der dritten und letzten Untersuchung erfolgten die Messungen nach Abtragen der Oberflächenschicht um 2 mm.

Aus den Röntgenaufnahmen der Abb. 5, 6h und i geht eindeutig hervor, daß der Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion in Mörtelproben nicht über das Reaktionsprodukt Calcit erfolgen kann, da die intensivste (104)-Calcit-Interferenz mit einer Interferenzlinie des „Zementsteins“ zusammenfällt, wie dies auch für die meisten anderen Calcit-Interferenzen der Fall ist (Abb. 5). Der Nachweis der Phase Brucit wird dadurch erschwert, daß zum Teil sehr starke Änderungen im „Untergrund“ auftreten (Abbildungen 6a bis g). Eindeutig konnte Brucit nur in den Proben der Serie IV (IV/60, IV/40 und IV/20,

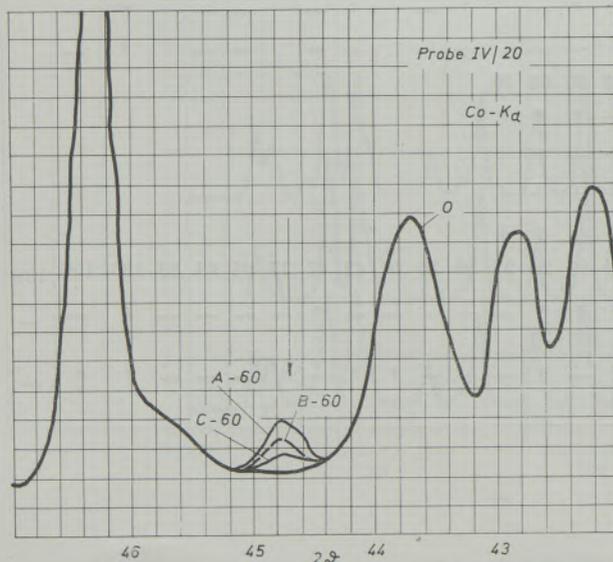
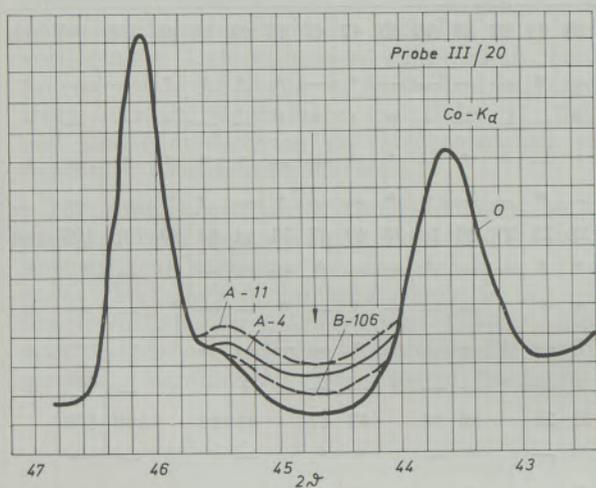


Abb. 6a und b

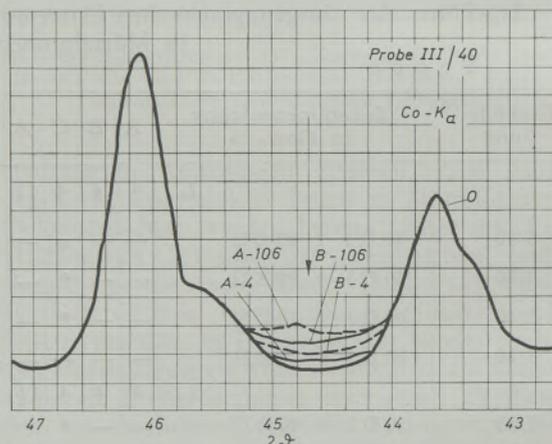
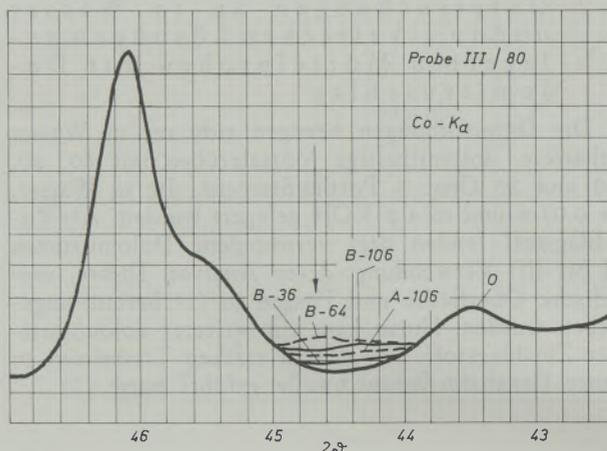


Abb. 6c und d

Tabelle 4; Abb. 6b) und in der Probe II/20 und II/40 (Abb. 6f) nachgewiesen werden; in allen Fällen lag der Gehalt unter 1 Gew.-%. Zahlreiche Diagramme ließen an der Stelle der (101)-Interferenz des Brucits eine Erhöhung im „Untergrund“ erkennen, welche auf das erste Auftreten eines Brucits mit stark gestörtem Gitterbau und einem dadurch herabgesetzten Streuvermögen für den Röntgenstrahl hinweisen könnte (Abb. 6a bis f). Da jedoch auch die Röntgendiagramme des unter gleichen Bedingungen gelagerten reinen Zementsteins ähnliche Veränderungen aufweisen (Abb. 6g), muß angenommen werden, daß diese Erhöhung des „Untergrundes“ nicht auf eine, durch den Zuschlagstoff beeinflusste Bildung von Brucit, sondern eher auf das Auftreten des dem Zementstein eigenen Brucits zurückzuführen sein wird. Die Untersuchungen bringen somit den Beweis, daß in den Proben mit den Zuschlagstoffen I und III nach einer Lagerung von 106 Wochen in KOH noch keine, vom Zuschlagstoff beeinflusste Alkali-Dolomit-Reaktion aufgetreten ist, der Zuschlagstoff II und insbesondere IV hingegen zur Dedolomitisation geführt haben. In den zuletzt entnommenen Proben der Serien I und III konnte Brucit auch mit der Infrarot-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Bei dem Zuschlagstoff IV handelt es sich um eine Dolo-

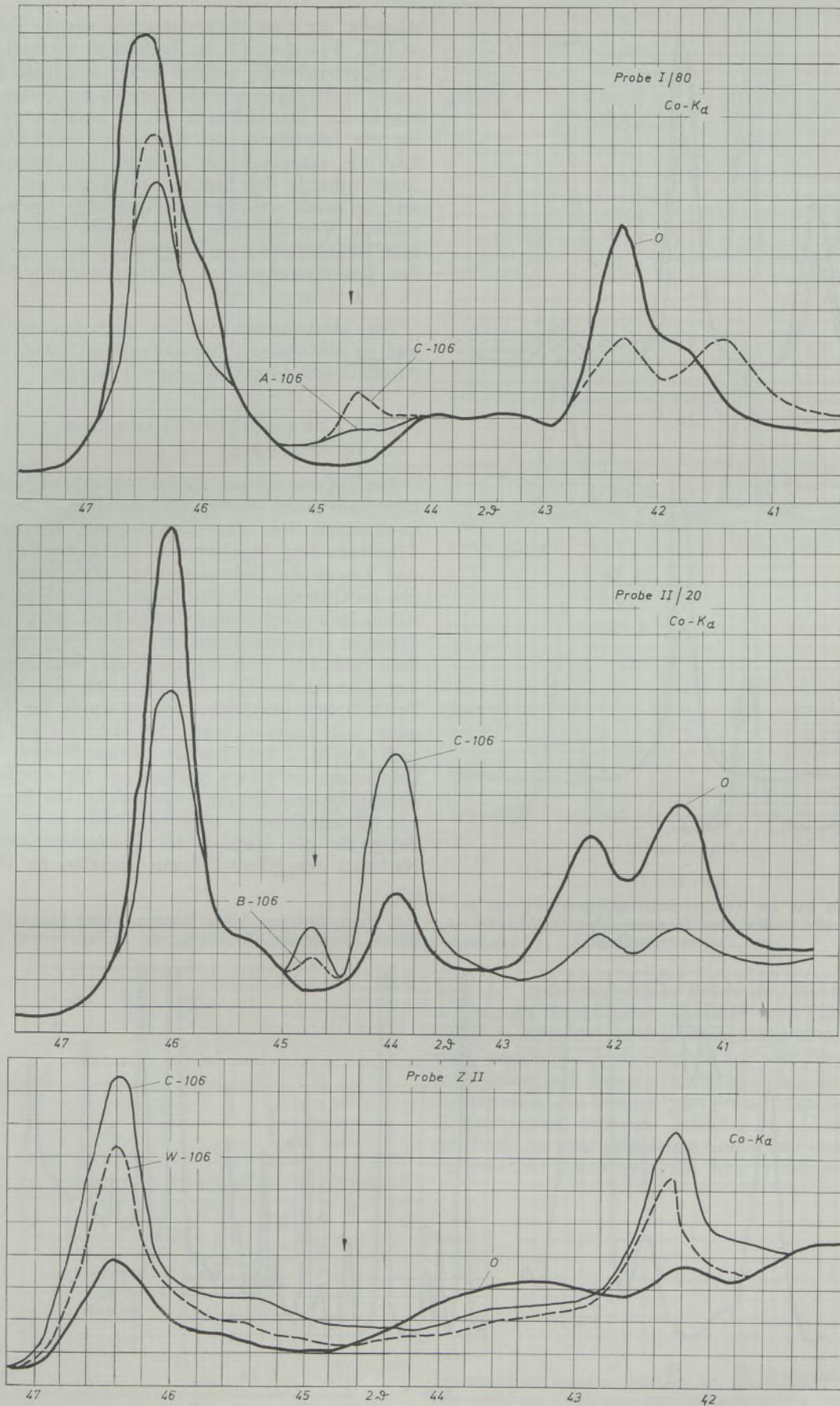


Abb. 6e, f und g

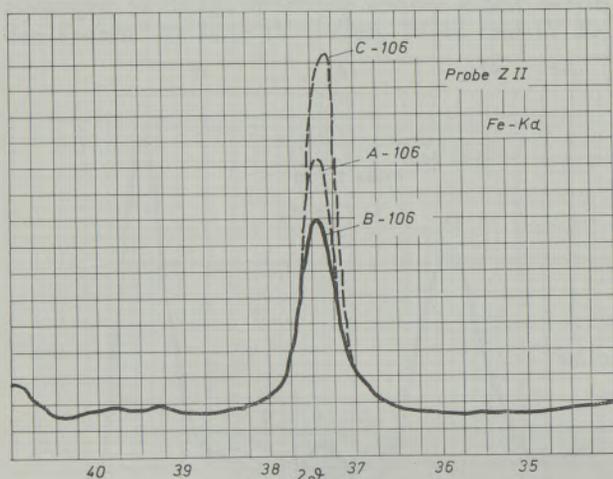
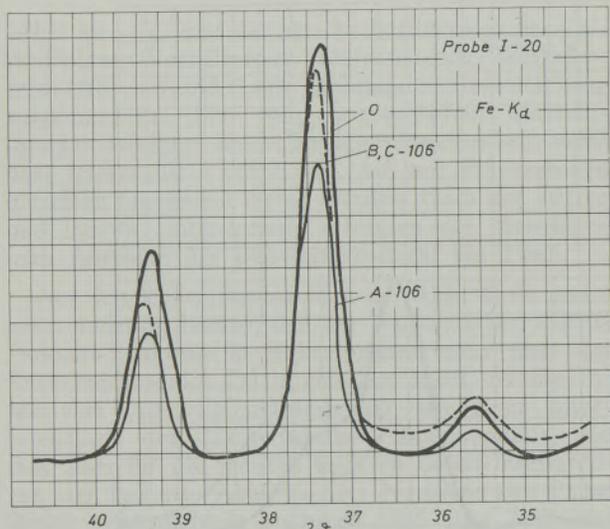


Abb. 6h und i

Abb. 6a - i

Ausschnitte aus den Röntgen-Beugungsdiagrammen von in Wasser und in alkalischen Lösungen gelagerten Mörtel- und Zementsteinproben

mitsorte, die nach Untersuchungen von F. Trojer und O. Blümel (2) zu Treibrissen in einer Eisenbahn-Betonschwelle geführt hatte; mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie wurde von den genannten Autoren in der Betonschwelle Brucit nachgewiesen und für die Entstehung der Risse die Alkali-Dolomit-Reaktion verantwortlich gemacht. Die Infrarot-Absorptionsbande des Brucits liegt bei  $\lambda = 2,71 \mu\text{m}$  und ist damit von der des Portlandzements eindeutig zu trennen. Von derselben Probe wurde nunmehr auch eine Röntgenaufnahme hergestellt, die die Bildung des Reaktionsproduktes Brucit eindeutig bestätigt ( $4 \pm 1 \text{ Gew.-%}$ ), (Abb. 7).

Die Mörtelproben werden weiterhin in Wasser und in alkalischen Lösungen gelagert und auf die Alkali-Dolomit-Reaktion geprüft werden.

### 3. Nachweis der Dedolomitisation im Dolomit

Die Untersuchungen an den dolomithaltigen Mörtelproben haben ergeben, daß der Beginn der Dedolomitisation von dem Zuschlagstoff abhängig ist. Allgemein wird angenommen, daß Zusammensetzung und Textur der Dolomitgesteine, aber auch Störungen im Gitterbau für den Beginn und die Stärke der Alkali-Dolomit-Reaktion maßgebend sein werden; klärende Untersuchungen zu dieser Frage stehen jedoch noch aus. Vom Institut VUIS, Bratislava, wurden slowakische Trias-Dolomite auf die chemische Beständigkeit untersucht, und es wurde die Ausdehnung nach Lagerung von 180 Tagen in 1 n NaOH nach ASTM C 586 geprüft. Einige Proben, welche Quellungen aufwiesen, wurden uns für röntgenographische Untersuchungen zugesandt\*). Die Ergebnisse von Untersuchungen an sechs Proben seien hier als Beleg für die Eignung der Röntgenmethode zum Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion im Dolomit

\*) Herrn Dipl.-Ing. Julius Kazimir, Veduci Inzímier Skuping Betoni, sei für die Überlassung der Proben bestens gedankt.

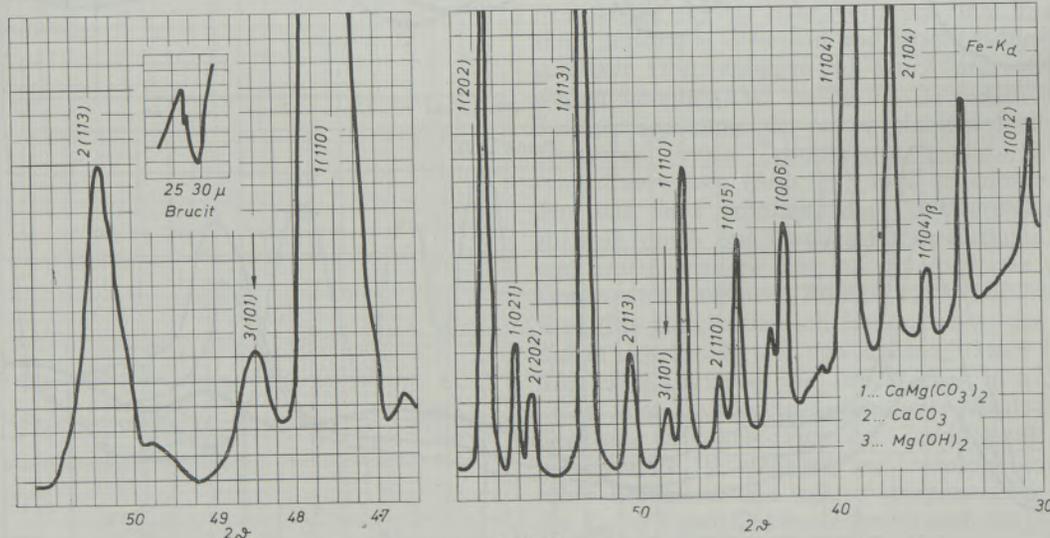


Abb. 7

Röntgen-Beugungsdiagramm und Infrarot-Spektrogramm (2) von einer Betonschwelle mit Treibrissen

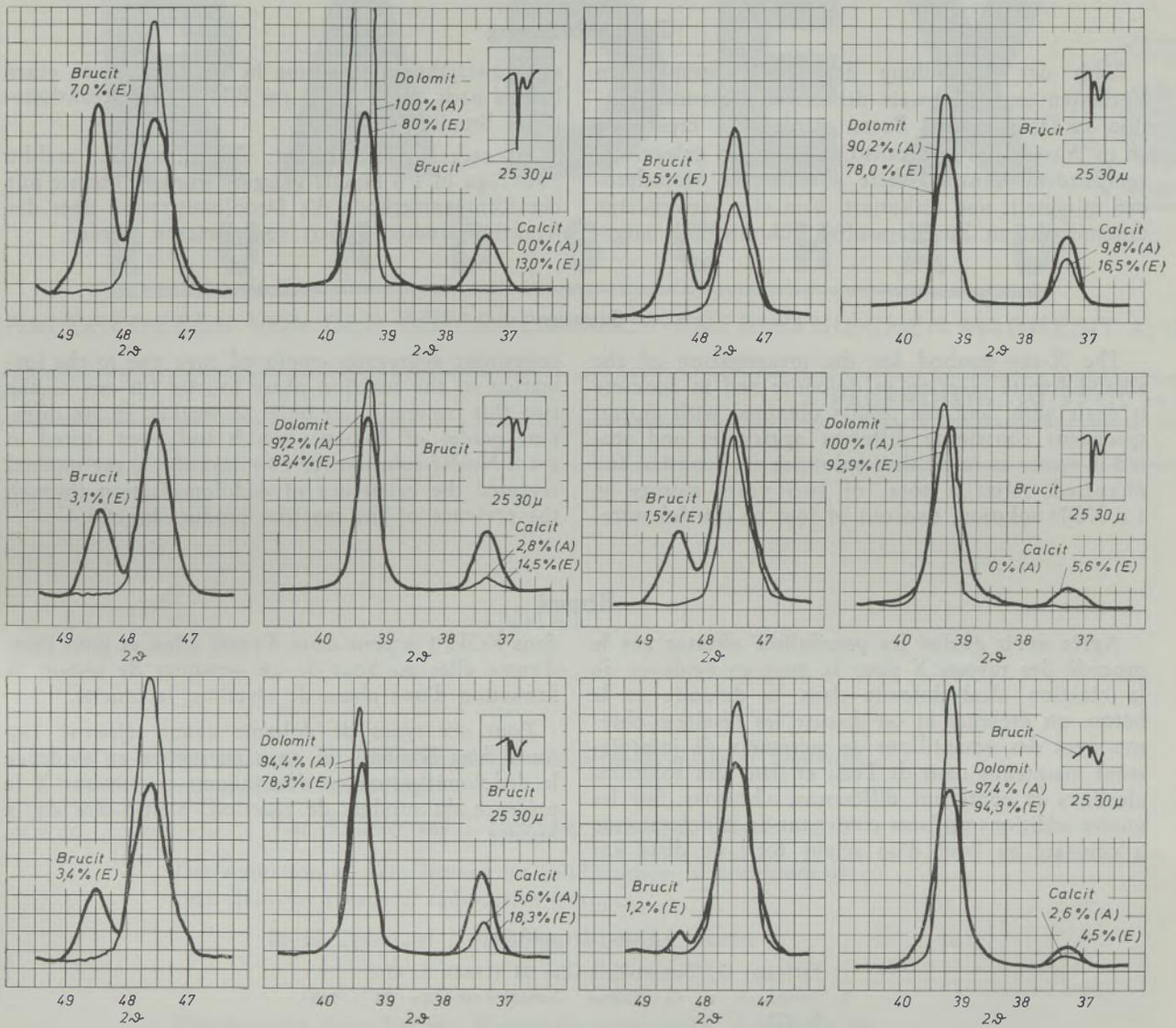
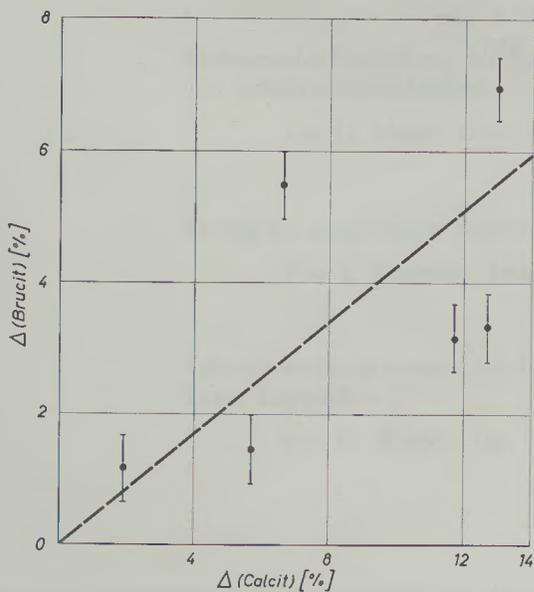


Abb. 8

Röntgen-Beugungsdiagramme und IR-Spektrogramme von 180 Tagen in 1-n NaOH gelagerten Dolomitproben; aufgenommen mit Fe-K $\alpha$ -Strahlung (A... Ausgangszustand, E... Endzustand)



über das Reaktionsprodukt Brucit in Abb. 8 zusammengestellt. Der Brucit-, Dolomit- und Calcitgehalt wurde in feinpulverisierten Proben mit dem Verfahren 1 ermittelt. Gleichzeitig wurden von den gelagerten Proben auch Infrarot-Spektrogramme hergestellt, die ebenfalls die Bildung von Brucit bestätigen. Der Zusammenhang zwischen dem bei der Alkali-Dolomit-Reaktion neu gebildeten Calcit und dem Reaktionsprodukt Brucit geht aus Abb. 9 hervor.

Abb. 9

Zusammenhang zwischen dem bei der Alkali-Dolomit-Reaktion neu gebildeten Calcit und dem Reaktionsprodukt Brucit; (Auswertung der in Abb. 8 dargestellten Ergebnisse)

### Zusammenfassung

Nach der Behandlung der röntgenographischen Verfahren zum Nachweis der Alkali-Dolomit-Reaktion in Dolomit und Beton werden die Ergebnisse an in Wasser und in alkalischen Lösungen gelagerten, verschiedene Zuschlagstoffe enthaltende Mörtelproben mitgeteilt und diskutiert. Von vier verwendeten dolomithaltigen Zuschlagstoffen führten nach insge-

samt zweijähriger Lagerung in 1 n KOH zwei, einer bereits nach 26 Wochen, zur Bildung der Reaktionsphase Brucit.

In sechs verschiedenen Dolomitsorten, welche 180 Tage in 1 n NaOH gelagert wurden, konnte mit der Röntgenmethode die Dedolomitisation über das Reaktionsprodukt Brucit nachgewiesen werden.

### Summary

The X-ray method for the investigation of the alkalidolomite reaction in dolomite and in concrete is dealt with, and the results obtained with mortar specimens containing different aggregates and stored in water or in alkaline solutions are reported and discussed. After a total of two years storage in 1 n KOH solution, two out of four of the dolomite-

containing aggregates employed gave rise to the formation of the reaction phase brucite (in one of the two this occurred after only 26 weeks). In six different grades of dolomite which had been stored in a 1 n NaOH solution for 180 days the X-ray method revealed the occurrence of dedolomitisation through the presence of the reaction product brucite.

### Résumé

Après avoir évalué les possibilités offertes par le procédé des rayons X pour la mise en évidence de la réaction alcali-dolomie dans la dolomie et le béton, on présente et on discute les résultats obtenus avec des échantillons de matériaux de jointoiment maintenus dans de l'eau et dans des solutions alcalines et contenant différentes additions. Sur les quatre additions utilisées contenant de la dolomie, on a constaté au bout d'un séjour total de deux ans

dans KOH 1 n pour deux d'entre elles, et pour l'une d'entre elles au bout de 26 semaines de séjour, la formation d'une phase de réaction, la brucite.

Pour six types de dolomie ayant séjourné 180 jours dans NaOH 1 n, on a pu mettre en évidence la dedolomitisation en déterminant aux rayons X la présence du produit de réaction, c'est-à-dire de la brucite.

### Literaturverzeichnis

1. Faninger, G., Zement-Kalk-Gips 21 (1968), S. 430.
2. Trojer, F. u. O. Blümel, Zement-Kalk-Gips 22 (1969), S. 175.
3. Trojer, F., Leitz-Mitt. Wiss. u. Techn. Bd. IV, 1/2 (1967), S. 1.
4. Swenson, E. G., ASTM Bull. 226 (1957), S. 48.
5. Hadley, D. W., Proc. HRB 40 (1961), S. 462.
6. Gillott, J. E., Proc. ASTM 63 (1963), S. 1195.
7. Luke, W. I., Proc. ASTM (1964), S. 887.

(Weitere Literaturangaben bei (1)).

# RADDEX

## RUNDSCHAU

424, 4<sup>p</sup>  
403/20



HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 2

RADENTHEIN, IM APRIL 1971

### INHALT

	Seite
Bestimmung der Erstarrungsfront von stranggegossenen Brammen mit radioaktiven Isotopen <i>Von H. Zeder und J. Hedström, Oxelösund, Schweden . . . . .</i>	407
Determination of skin formed on solidification of continuously cast slabs by means of radioactive isotopes <i>By H. Zeder and J. Hedström, Oxelösund, Sweden . . . . .</i>	407
Physikalische Tests bei der Werkstoffuntersuchung, dargestellt am Beispiel einiger Oxide <i>Von H. Wawra, Freiberg/Sa. . . . .</i>	419
Rechnerische Ermittlung der Streuungswerte in den Kornzahlen von Schleifkornmischungen <i>Von H. Hager, Wien . . . . .</i>	435
Beitrag zur analytischen Bestimmung des Urans in hochlegierten Stählen <i>Von E. Peisteiner, Ternitz . . . . .</i>	442
Achsenverteilungsanalyse am feinkörnigen Magnesit der Tuxer Lagerstätte <i>Von H. Wenger, Tux, Tirol . . . . .</i>	447



# RADEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN 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 621.039.85 : 621.74.047 : 669.18-412

## Bestimmung der Erstarrungsfront von stranggegossenen Brammen mit radioaktiven Isotopen

Von H. Zeder und J. Hedström, Oxelösund, Schweden

## Determination of skin formed on solidification of continuously cast slabs by means of radioactive isotopes

By H. Zeder and J. Hedström, Oxelösund, Sweden

*(Zusatzanordnung und Zusatzvorgang; Präparatstärke; Probenahme; Autoradiografierung; allgemeine Beobachtungen; Vergleiche zwischen Mitte und Kanten des Stranges; Einfluß der Kokilleneinstellung; Zusammenhänge zwischen Schmalseitenform und Schalenwachstum; Ausblick; Literaturverzeichnis.)*

*(Introduction; adding device and method of addition; preparation potency; sampling; autoradiography; general observations; comparison between the broad sides and the narrow sides of the slabs; influence of mould setting; connection between the shape of the narrow side of slab and shell growth; prospects; literature references.)*

*(Mode d'addition et processus d'addition; activité de la préparation; prélèvement des échantillons; autoradiographie; observations générales; comparaisons entre le milieu et les bords de la barre; influence du réglage de la lingotière; relations entre la lingotière à parois minces et la croissance de la croûte solidifiée; perspectives; bibliographie.)*

### Einleitung

Für den Betrieb einer Stranggußanlage ist die genaue Kenntnis des Verlaufes des Schalenwachstumes von ausschlaggebender Bedeutung. Deshalb wurden in verschiedenen Werken und Instituten Versuche durchgeführt und Methoden ausgearbeitet zur Bestimmung der Erstarrungsfront beim Stranggießen von Stahl.

In der Literatur werden die Verfahrensweise bzw. die Zusatzmethoden, zumindest mit der von uns erzielten Genauigkeit und Einfachheit nirgends genauer beschrieben, weshalb mit dieser Arbeit eine Lücke gefüllt und die im Gränges-Stahl, Werk Oxelösund entwickelte betriebsreife Methode zur Markierung von stranggegossenem Material mit radioaktiven Isotopen mitgeteilt werden soll.

Andere bisher verwendete Methoden, wie beispielsweise Markierung mit inaktiven Elementen oder Ätzungsverfahren, sind teils beschwerlicher, teils ungenauer.

Kernpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Zusatzart, denn die Verwendung von z. B.  $^{198}\text{Au}$  als Indikator ist nichts Neues, ebensowenig der Einsatz von radioaktiven Isotopen zur Feststellung der Erstarrungsfront. Neu dagegen ist die Zusatzmethode: sie ist schnell, sicher und stört den Betrieb nicht.

Die Probenahme im fertigen Strang beinhaltet jedoch Arbeitsmomente, die für den Betrieb eine Mehrarbeit bedeuten: die Probenscheiben müssen gemerkt und herausgeschnitten werden. Diesbezüglich besteht kein Unterschied gegenüber anderen Verfahren: Probenahme, Probenbereitung und Autoradiografierung verlangen einen gewissen Arbeitseinsatz, der jedoch keinesfalls größer ist als wie bei jeder anderen beliebigen Methode.

### Introduction

To operate a continuous casting plant a thorough knowledge of slab skin development and growth is of utmost importance. Subsequently tests and various methods at a number of plants and other facilities have been carried out to determine such solidification during the casting of steel. Unfortunately, current references do not give a comprehensive description of operational methods in simple form for the injection of isotopes. This paper describes in detail a method developed and proven in operation at Gränges Stahl Oxelösund for the marking of continuously cast steel slabs with radioactive isotopes, is intended to fill this gap.

Other methods used so far, for instance the use of tracer elements or etching with acid are generally more complicated and less accurate. The basis feature of this work is the method of injection, as the use of  $^{198}\text{Au}$  as a tracer as well as the general use of radioactive isotopes to define the skin formed on solidification is not new. Of great interest, however, is the new method of injection, being quick, safe and without disturbance to production.

The test sampling of the cast slabs is no different in work content than other methods as cutting of best pieces is still required.

### Injection Device and Method

Fig. 1 shows schematically the tundish, immersion nozzle and moulds with injection device. Fig. 2 shows a plan view of the moulds and injection device, where the submerged nozzle has been raised. Fig. 3 shows the actual position of the injection de-

Zusatzanordnung und Zusatzvorgang

Abb. 1 zeigt schematisch Tundish, Tauchrohr und Kokille mit der projizierten Zusatzanordnung. Die Abb. 2 gibt in Aufsicht Kokille und Zusatzanordnung wieder, wobei das Tauchrohr gehoben worden ist.

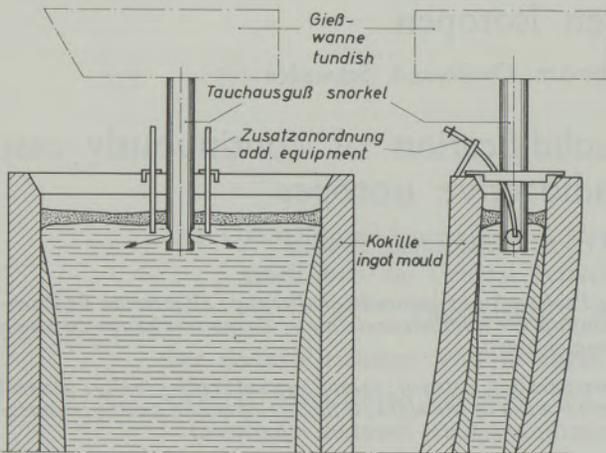


Abb. 1

Skizze der Zusatzanordnung in 2 Projektionen

Fig. 1

Sketch of adding device, 2 projections

Abb. 3 schließlich zeigt die wirkliche Lage der Zusatzanordnung knapp vor Gießbeginn. Die Einstellung ist jeweils vor Gießbeginn vorzunehmen, weil das Tauchrohr nicht immer genau senkrecht im Tundish befestigt ist, die Isotopen aber im Zentrum des ausfließenden Stahlstromes zugesetzt werden müssen. Die Fixierung des Zusatzrohres geschieht also an drei Punkten:

1. Durchführungsloch in Stativplatte zur Fixierung der folgenden Einstellungen.

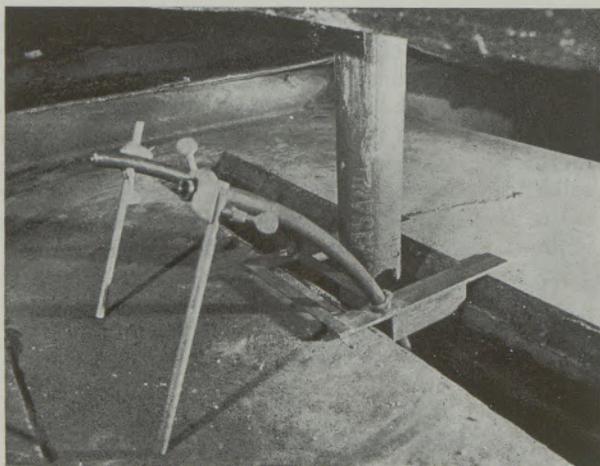


Abb. 2

Zusatzanordnung mit angehobenem Tauchrohr

Fig. 2

Adding device with raised immersion nozzle

vice just before casting. The setting should be done before casting commences, since the submerged nozzle is not always fastened in an exact vertical position in the tundish.

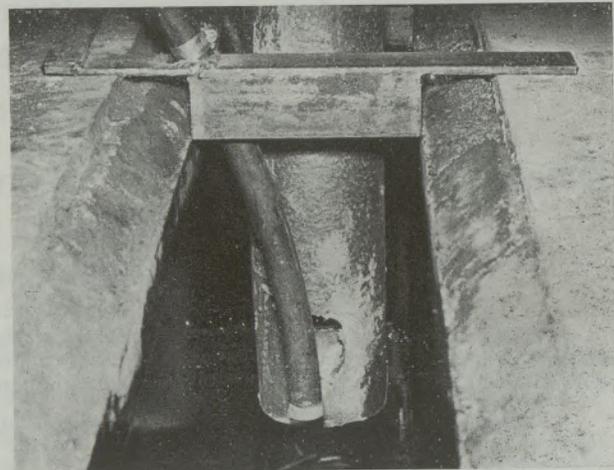


Abb. 3

Zusatzanordnung in situ

Fig. 3

Adding device in situ

The isotopes are to be placed in the centre of the stream of flowing steel. The immersion nozzle is first placed in the base plate guide hole and the required nozzle depth is set by adjusting

- a) the hose clamp
- b) the stand clamp

Into the bent tube, a wooden disc approx. 20 mm thick, having a diameter which is somewhere smaller

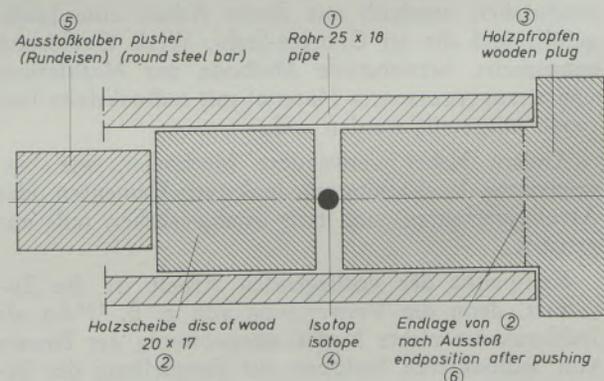


Abb. 4

Schnitt durch Zusatzanordnung

Fig. 4

Cross section of adding device

than the inside diameter of the tube is inserted from the outer end. The isotope is then placed into position and finally closed with a wooden stopper (fig. 4).

2. Schlauchklemme zur Tiefeneinstellung.
3. Stativklemmen zur Einstellung des Neigungswinkels.

In das gebogene Rohr wird von der Ausstoßseite eine etwa 20 mm dicke Holzscheibe mit etwas geringerem Durchmesser, als der lichten Weite des Rohres entspricht, eingeführt, danach das Isotop eingelegt und schließlich wird das Rohr mit einem Holzpfropfen verschlossen (Abb. 4).

Die Zugabe selbst erfolgt durch eine kräftige momentane Stoßbewegung bis zum Anschlag, wodurch das Isotop die Lage 6 erreicht und mit dem Stahlstrom mitgerissen wird.

Die Bestimmung des Zusatzpunktes im fertigen Strang geschieht am einfachsten durch gleichzeitige Markierung mit Thermokreide am festen Strangteil nach dem Richtwerk in genau meßbarem Abstand, wobei der Zusatzzeitpunkt durch optisches Signal oder Funkspruch mitgeteilt wird. Ist der Strang zum Zusatzzeitpunkt hierfür noch zu kurz, muß aus der Gießgeschwindigkeit und der Gießzeit die Zusatzstelle errechnet werden. Bei jeder Rückmessung ist auf das Schrumpfen des Stranges Rücksicht zu nehmen.

#### Präparatstärke

Nachdem aus der geschätzten flüssigen Stahlmenge unterhalb der Zusatzstelle und der nachträglich gegossenen Stahlmenge die für die Verteilung des Isotopes zur Verfügung stehende Stahlmenge berechnet wurde, kann mit Rücksicht auf die zumindest theoretisch bestehende Gefahr eines Durchbruchs — d. h. der damit verbundenen Forderung nach raschem Wegschaffen des Schrottes — die höchstens anwendbare Aktivität des Isotopes berechnet werden. Damit ist eine Gefährdung von Menschen oder Material praktisch ausgeschlossen.

In unserem Fall darf laut Gesetz die Aktivität von 0,2 mCi/t Stahl nicht überschritten werden. Es wird normalerweise ein etwa 250 mg schweres Goldpräparat, aus Draht oder Folie erschmolzen, dem im Reaktor unter Hinblick auf die zwischen Aktivierung und Zusatzzeitpunkt vergehende Zeit eine Aktivität von etwa 80 mCi beigebracht worden ist, verwendet.

In der Stranggußanlage werden Tauchausgüsse verwendet (s. a. Abb. 1 bis 3) und um eine gleichmäßige Verteilung der Isotopen zu erzielen, erhält jeder Ausfluß, d. h. jeder einzelne Stahlstrom, sein Isotop. Die Auflösung ist, wie erwartet, gut.

#### Probenahme

Aus dem fertigen Strang werden dann in der Brammenschnidestation aus den gewünschten Positionen die Proben entnommen, eventuell nur jeweils zwischen den vorgeplanten Brammenschnitten. Die Proben bestehen im Rohzustand aus 20 bis 40 mm dicken Platten über dem Strangquerschnitt. Die Platten sind vor dem Herausschneiden so zu merken (stan-

The addition of the isotope is done with a quick push to a stop by which the isotope reaches position no. 6 and is caught in the steel current. The determination of the points of addition is done by simultaneous marking with a thermo-chalk on the solid part of the slab after the straightening machine is at a sufficiently measurable distance where the moment of is signalled optically or by walkie-talkie. If the slab is still too short at the moment of addition, the point of addition will have to be calculated according to casting speed and casting time. Regard must be paid to the contraction of the cast at each measurement.

#### Preparation potency

When the steel quantity involved in the distribution of the isotope has been calculated according to an estimated quantity of flowing steel below the place of addition and the subsequently cast quantity of steel, the maximum usable activity of the isotope, at least theoretically, can be computed with regard to the existing danger of a breakout, i. e. the demand for a quick withdrawal of the scrap involved. Hereby danger to people or material is practically eliminated.

According to the regulations in our case, the amount of activity must not exceed 0,2 mCi/t steel. Normally, an amount of approximately 250 mg of gold preparation is used, which has been melted from wire or foil and which has been given an activity of about 80 mCi in the reactor. Then also the loss of activity due to the time elapsed between activation and moment of addition has been considered.

Immersion nozzles are used in the continuous casting plant (see also figures Nos. 1 — 3), and in order to obtain an even distribution of the isotopes, each outflow, i. e. each individual flow of steel, will be supplied with its own isotope. As expected, the dissolution has been good.

#### Sampling

Sampling from desired positions in the finished cast and in between the planned slab cuttings, whenever it is necessary, is done at the slab cutting station. In their raw condition, the samples consist of 20 — 40 mm thick plates from a cross section of the slab. The plates are to be marked in such a way before being cut out that their original position in the cast can be easily determined.

Normally, it is enough to concentrate sampling to the place of the cast where interesting phenomena occur. It might also be sufficient to treat further only certain parts of the extracted cross sections, e. g. the narrow sides and centre pieces. The extent of the work may thus be adapted according to the actual type of problem at hand.

At one of the first tests, it is of advantage to cut out as many pieces of the cast as possible in order to obtain better knowledge of the operation of the plant. With the help of material thus obtained, it

zen), daß später deren ursprüngliche Lage im Strang einwandfrei feststellbar ist.

Normalerweise genügt es, die Probenahme je nach Zweck der Untersuchung auf jene Teile des Stranges zu beschränken, an denen die interessanten Phänomene auftreten. Auch kann es genügen, nur gewisse Teile des entnommenen Querschnittes weiter zu behandeln, z. B. die Schmalseiten und ein Zentrumsstück. Der Umfang des Arbeitseinsatzes kann so, je nach Art und Anzahl der zu untersuchenden Probleme, vermindert oder erweitert werden.

Bei einem der ersten Versuche werden vorteilhaft Proben aus möglichst vielen Teilen des Stranges entnommen werden, um die Funktion der Anlage besser kennenzulernen. An Hand der erhaltenen Bilder kann sodann das Problem eingegrenzt werden, wodurch die weitere Arbeit einfacher, billiger und rationeller wird.

### Autoradiografierung

Vorteilhaft sind Probenabmessungen, die das Filmformat unterschreiten, wir haben z. B. mit Ilford Ilfex, Filmformat 24 x 30 cm, gute Erfahrungen gewonnen.

Die geschnittene Oberfläche, die autoradiografiert werden soll, muß plangefräst werden, jedoch durchaus nicht poliert, da nur eine relativ ebene Oberfläche erforderlich ist. Möglicherweise vorhandene Brennbärte an der Schnittkante müssen jedoch entfernt werden, weil dort Aktivitätsanreicherungen vorkommen können, die den Film stark schwärzen und die Aussagekraft herabsetzen können.

Mißt man von Anfang an mehreren Stellen der Probenoberfläche die Aktivität, z. B. wie aus Abb. 5 hervorgeht, mit einem Berthold-Scintillationszähler die Pulszahl, kann man die erhaltenen Werte später zur Berechnung der Exponierungszeit verwenden (Praktisches Beispiel: bei Verwendung von  $^{198}\text{Au}$  und einer Pulsrate von 800 bis 2000 cps gibt eine Exponierungszeit von etwa 100 Stunden scharfe Autoradiogramme). Diese empirische Methode stellt die einzige praktische Möglichkeit dar. Ratsam ist, anfänglich auf einige Proben 2 Filme zu legen und diese nach kürzeren Exponierungszeiten zu entwickeln, denn wegen der kurzen Halbwertszeit von  $^{198}\text{Au}$  kann man nur unter Preisgabe der Bildschärfe nach längerer Zeit neue Autoradiogramme für die eventuell falsch exponierten erhalten. Nach ungefähr einem Monat enthalten die Proben praktisch keine Aktivität mehr.

Die Umriss der Platten können dank der Druckempfindlichkeit der Filme leicht markiert werden (Abb. 6).

Schwache Indikationen können auch bis über 6 m unter der Zusatzstelle erhalten werden, jedoch keine oder nicht auswertbare Autoradiogramme. Bei den von uns verwendeten Präparatstärken von rund 80 mCi  $^{198}\text{Au}$  werden einwandfreie Autoradiogramme aus 4 bis 5 m Tiefe erhalten.

will then be possible to make a close definition of the actual problem so that the work can be made simpler, cheaper and more rational.

### Autoradiography

Samples with measures below those of the film size used are to be preferred. We have had good experience of Ilford Ilfex film size  $9\frac{1}{2} \times 11\frac{3}{4}$  in.

The cut surfaces to be autoradiographed will first have to be face grinded but not too thoroughly polished as the surface need not be exactly even. Any existing flash at the cut edges must be eliminated, however, as they might feature activity enrichment which would make the film black and the interpretation difficult.

If, from the beginning, the pulse rate of the activity is measured, for instance as shown on figure No. 5 with a Berthold scintillation detector, the values obtained can be used later for calculating the exposure (Practical example: At the use of  $^{198}\text{Au}$  and a pulse rate of 800 — 2000 cps, an exposure time of approximately 100 hours gives sharp autoradiograms). This empirical method provides the only possibility of estimating the exposure.

In the beginning, we recommend two films to be placed upon a few samples, to be developed after rather a short exposure, because new autoradiograms replacing erroneously exposed ones can only be obtained at the expense of picture sharpness due to the short half-life time of  $^{198}\text{Au}$ . After about one month, there is practically no activity left in the samples.

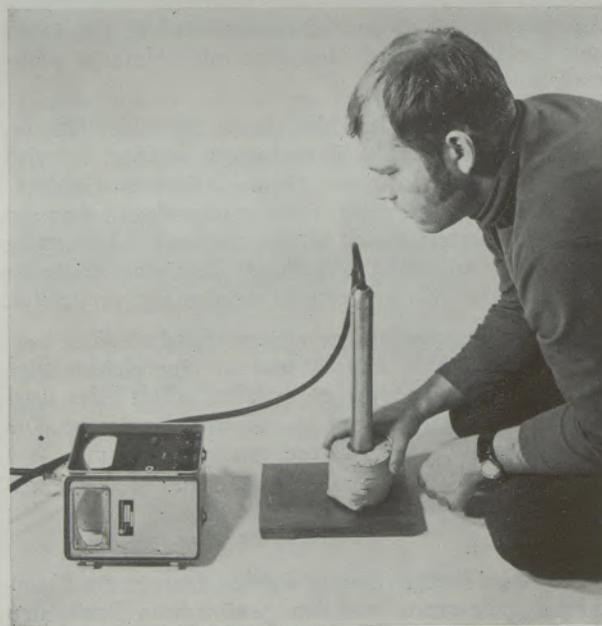


Abb. 5

Messung der Probenoberflächen

Fig. 5

Measuring of test surface

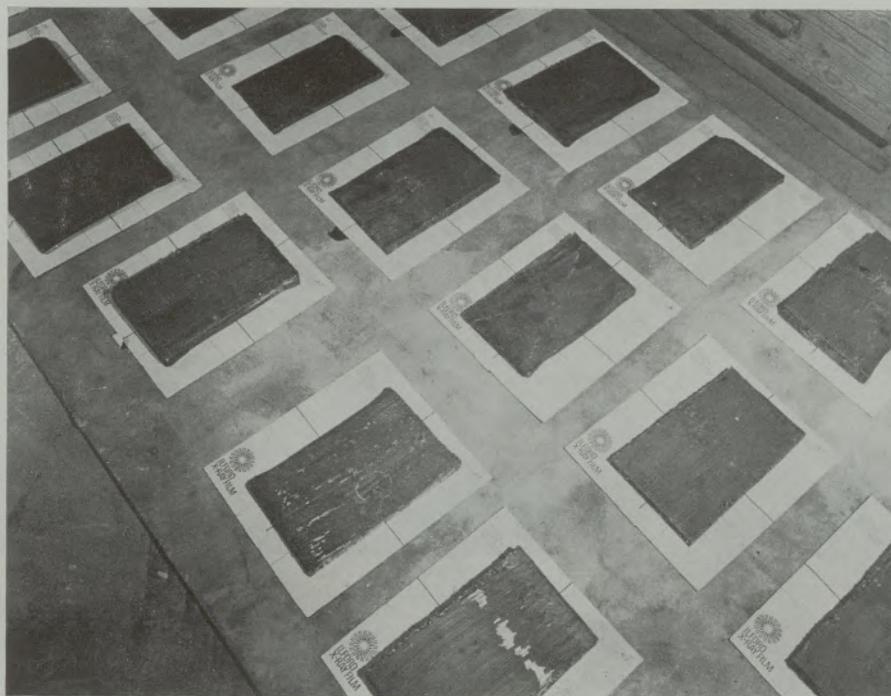


Abb. 6  
Autoradiografierung

Fig. 6  
Autoradiography

### Allgemeine Beobachtungen

Die Markierung mit radioaktiven Isotopen wird im Gränges-Stahl, Werk Oxelösund, an den Strangformaten 250 x 1550 mm und 165 x 1550 mm in der S-Stranggußanlage durchgeführt. Die Abb.-Serie 7 zeigt erhaltene Autoradiogramme aus der Mitte und den Kanten eines Versuches mit der größeren Dimension.

Der aus dem Tauchrohr ausströmende Stahl führt das rasch gelöste Gold an die Erstarrungsfront, die im Radiogramm als scharf gezeichneter dunkler Rand erscheint. Nachdem sich das Isotop in einem ständig wachsenden Stahlvolumen verteilt, nimmt die Schwärzung gegen das Zentrum des Querschnittes ab. Kurz nach dem Isotopzusatz ist die Aktivitätswolke jedoch ziemlich konzentriert. Durch die zirkulierende Badbewegung werden deshalb an der fortschreitenden Erstarrungsfront in gewissen Zeitabständen Aktivitätserhöhungen erhalten. Die dadurch verursachte unterschiedliche Schwärzung ermöglicht das Studium des Schalenwachstums in ein und demselben Radiogramm.

Das Gold hat eine starke Neigung, sich in der zuletzt erstarrten Schmelze anzureichern. Hierbei zeigt das Radiogramm gewisse Ähnlichkeiten mit einem Baumannabdruck, u. a. erscheint die stark geseigerte schmale Zentrumzone sehr deutlich und ebenso örtliche Anreicherungen zwischen gewissen Dendriten.

Die aus etwa 4 bis 5 m unterhalb der Zusatzstelle erhaltenen Radiogramme zeigen häufig eine Verlagerung der Aktivität an eine Kante, während die mittleren Teile inaktiv sein können.

The outlines of the plates can be marked easily thanks to the impressionability of the film (Figure No. 6).

Faint indications may also be obtained from a depth of more than 6 m below the addition place, but no appraisable autoradiograms. The preparation potency of about 80 mCi of  $^{198}\text{Au}$  used by us produces impeccable autoradiograms from a depth of 4 – 5 m.

### General observations

Isotope marking of the solidification front at Gränges Steel Oxelösund Works has been done for the following sizes of strand casts: 250 x 1550 and 165 x 1150 mm. In figure series No. 7, the radiograms from the middle and side parts refer to a test with the abovementioned large dimension.

The steel discharged from the immersion nozzle is carrying the rapidly dissolving gold towards the solidification front which is indicated on the radiogram by a sharply marked, dark stripe. As the isotope is distributed over an increasingly large volume of steel, the blackening towards the centre of the plate decreases. However, the cloud of activity is fairly concentrated during the period immediately after addition. A temporary rise in activity is therefore obtained at certain intervals through the rotating bath movement next to the advancing solidification front. The variations of blackening thus occurring will enable studies of the growth of the strand shell on one and the same radiogram.

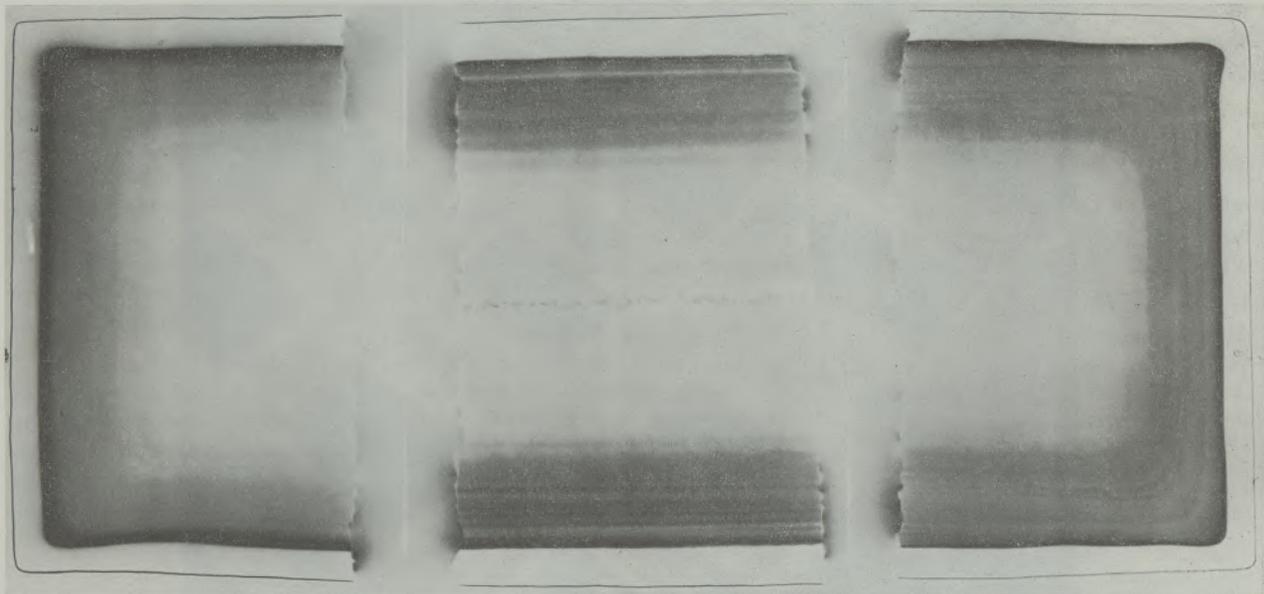


Abb. 7/I

Autoradiogramme aus Strangformat

Fig. 7/I

Autoradiograms from stand cast

Dimension 1150 x 250 mm

Maßstab: 1 : 3  
Scale:

Gießgeschwindigkeit } 0,60 m/min  
Casting speed

20 cm { unter Zusatzpunkt  
below addition

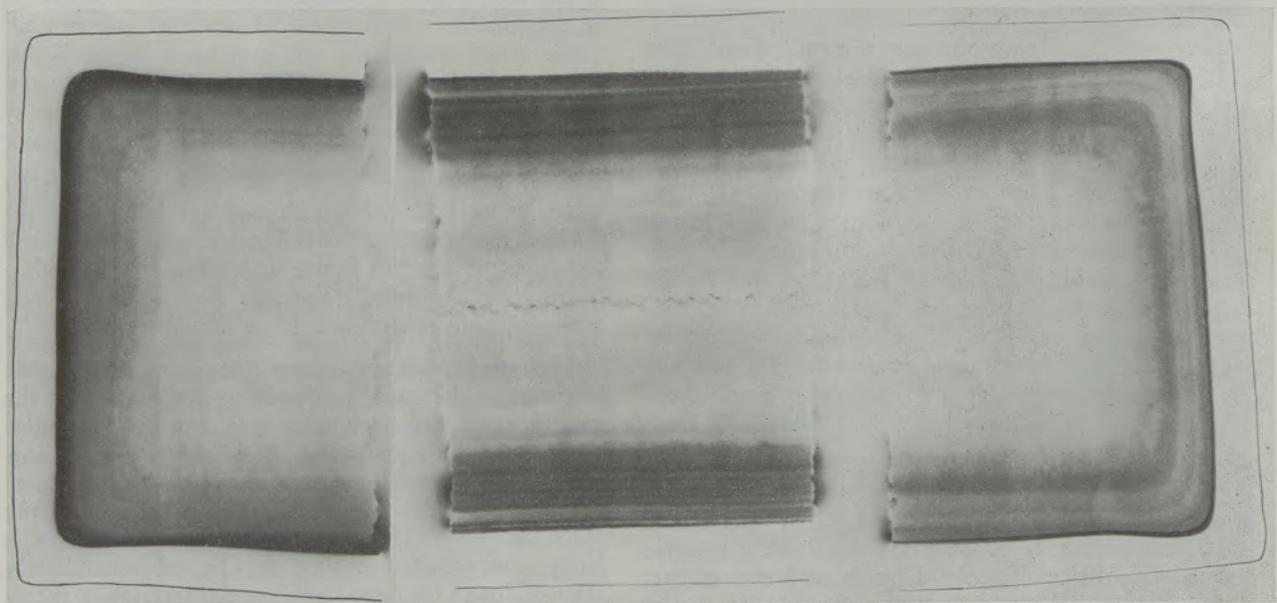


Abb. 7/II

Fig. 7/II

60 cm { unter Zusatzpunkt  
below addition

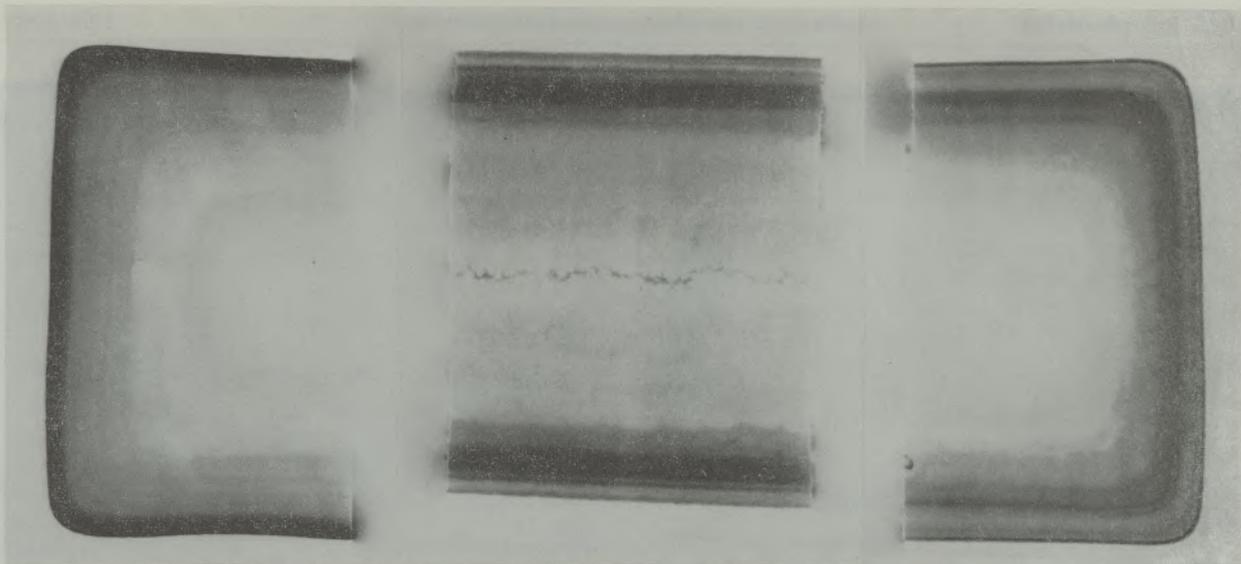


Abb. 7/III

Fig. 7/III

97 cm { unter Zusatzpunkt  
below addition

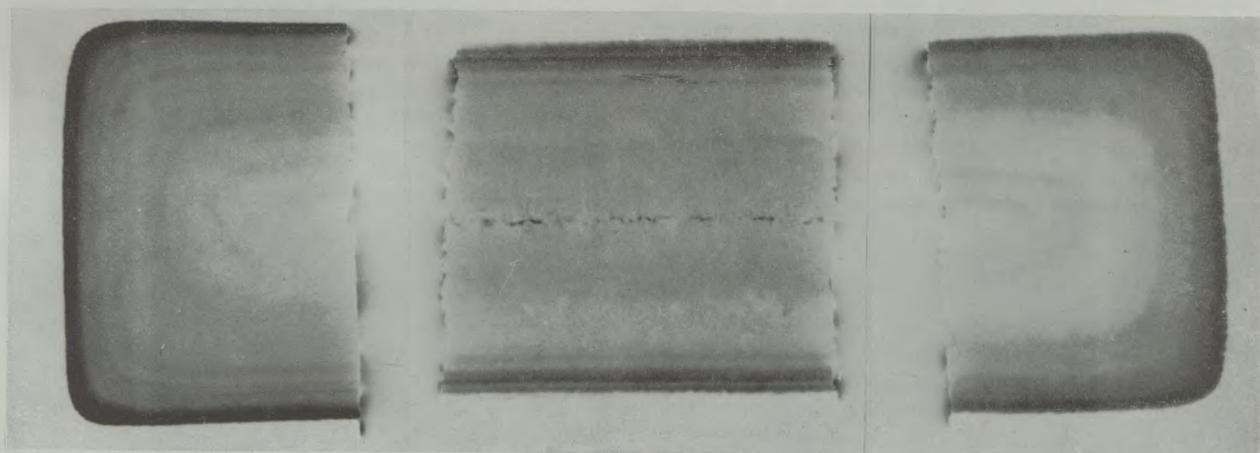


Abb. 7/IV

Fig. 7/IV

190 cm { unter Zusatzpunkt  
below addition

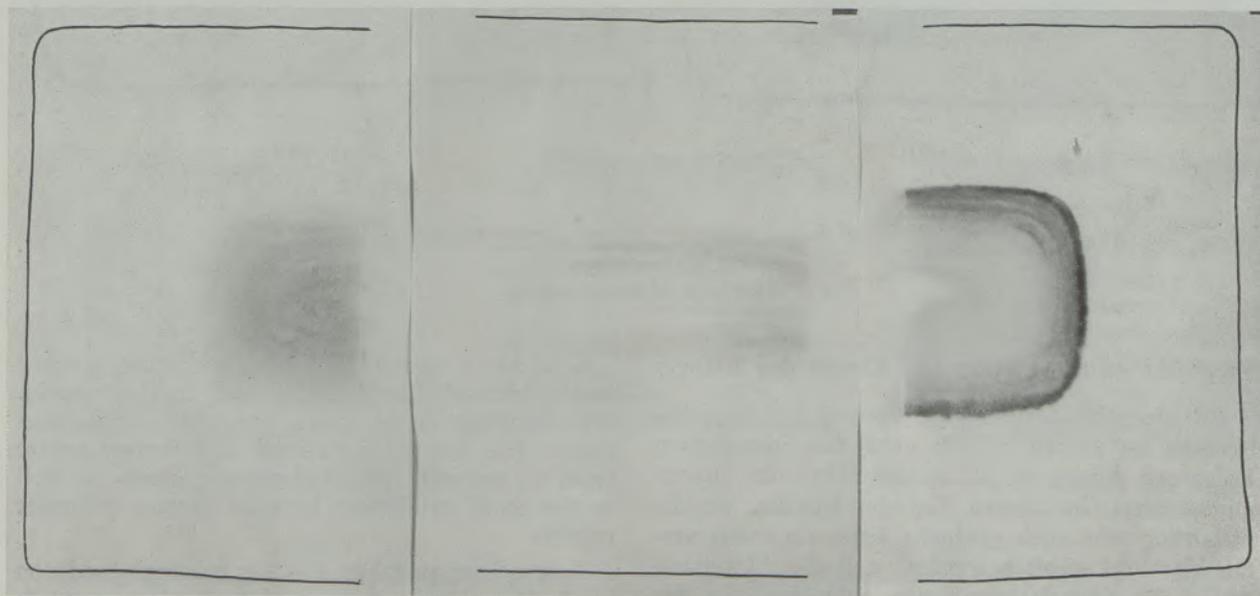


Abb. 7/V

Fig. 7/V

385 cm { unter Zusatzpunkt  
below addition

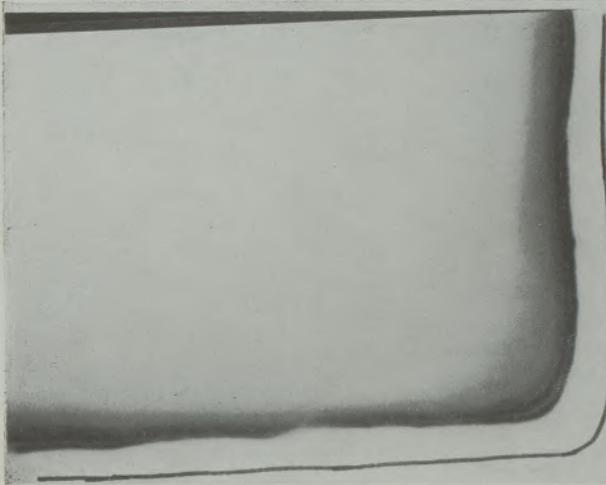


Abb. 8/I

Fig. 8/I

Gießgeschwindigkeit { 0,60 m/min  
Casting speed  
4 cm { unter Zusatzpunkt  
{ below addition  
(Schmalseite senkrecht)  
(Narrow side vertical)

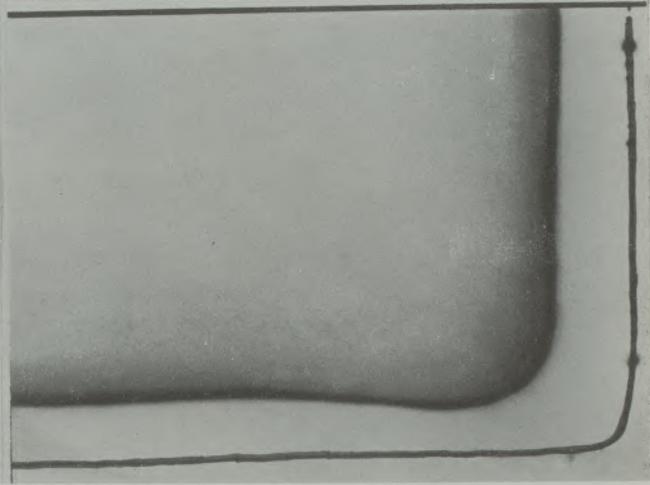


Abb. 8/II

Fig. 8/II

30 cm { unter Zusatzpunkt  
{ below addition

Maßstab: 1 : 1,25  
Scale:

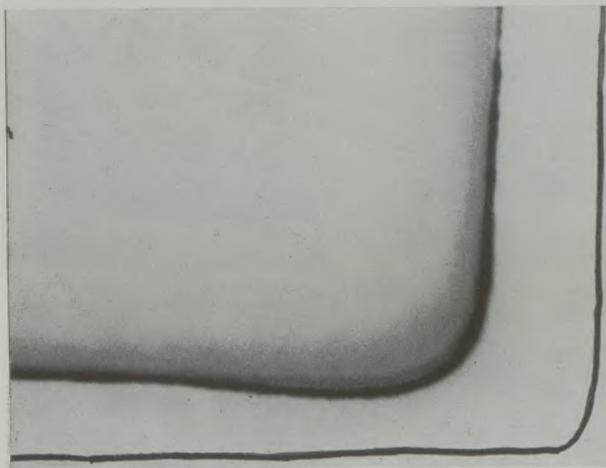


Abb. 8/III

Fig. 8/III

55 cm { unter Zusatzpunkt  
{ below addition

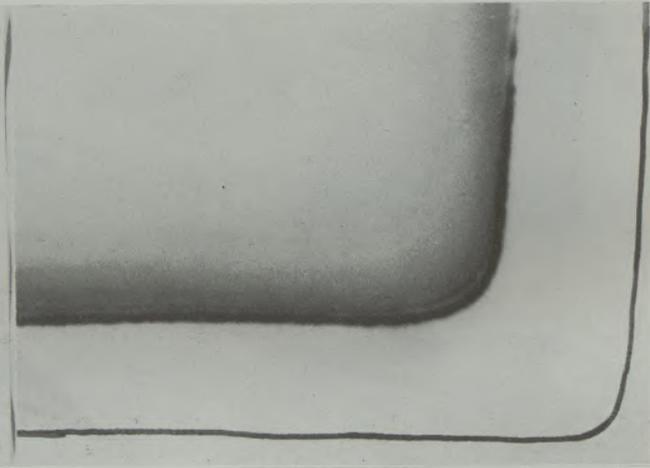


Abb. 8/IV

Fig. 8/IV

82 cm { unter Zusatzpunkt  
{ below addition

Einfluß der Kokilleneinstellung  
Influence of mould setting

### Vergleiche zwischen Mitte und Kanten des Stranges

Aus der Abb.-Serie 7 geht hervor, daß die Schalendicke im ganzen Bereich nahe den Schmalseiten bedeutend dünner ist als in der Mitte des Strangquerschnittes. Im oberen Teil der Kokille, wo die Erstarrung sehr rasch geschieht, kann ein etwas verfälschtes Bild erhalten werden, weil die Aktivitätswolke die Schmalseiten einige Sekunden vor der Mitte der Breitseiten erreicht. Die Radiogramme geben jedoch im Großen und Ganzen die wirklichen

Gold has a strong tendency to become enriched in the last solidified molten steel. In this respect, the radiogram shows certain similarities to sulphur prints. The heavily segregated and narrow centre zone, for instance, is marked out very clearly, as well as the local enrichment between certain columnar crystals.

Autoradiograms taken 4 — 5 m below the addition level often show a shifting of the activity towards one side while the centre section may remain inactive.

Verhältnisse wieder, was durch Studium der nach Durchbrüchen erhaltenen Schalen bestärkt wird.

Beim Austritt aus der Kokille (Scheibe II) entspricht die Schalendicke in der Mitte der Breitseiten einer Erstarrungskonstante  $k = 24 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1/2}$ , während dem schwächsten Punkt in diesem Niveau  $k = 14 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1/2}$  entspricht. In der Sekundärkühlzone geschieht das Schalenwachstum rascher. Die Erstarrungskonstante an der Mitte der Breitseiten ist 29 bis  $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1/2}$ . Die Sekundärkühlung nahe den Schmalseiten muß jedoch noch bedeutend kräftiger ausgeführt werden, um Schwachstellen, die von der Erstarrung in der Kokille herrühren, rasch zu eliminieren. Die schwächste Stelle der Scheibe III (links unten) deutet außerdem an, daß zur Zeit des Versuches eine der äußeren Breitseitendüsen außer Betrieb gewesen ist.

#### Einfluß der Kokilleneinstellung

Ein Versuch mit radioaktiver Markierung wurde an einem Guß mit falscher Kokilleneinstellung durchgeführt. Die Breitseiten der Kokille lagen nicht parallel zu den obersten Stützrollen der Zone 1, sondern die Rollen lagen an einer Ecke 1 bis 1,5 mm innerhalb der Verlängerung der Breitseiten. Wie aus der Abb.-Serie 8 hervorgeht, wurde dadurch die Erstarrungsgeschwindigkeit ab etwa 50 mm unterhalb des Badspiegels kräftig vermindert. In der Sekundärkühlzone 1 geschah jedoch ein rascheres Wachsen der Schale, wodurch der Normalzustand wieder erreicht wurde.

#### Zusammenhänge zwischen Schmalseitenform und Schalenwachstum

Die Erstarrung in der Kokille bestimmt zum großen Teil die Schmalseitenform, die die fertige Bramme

#### Comparison between the broad sides and the narrow sides of the slabs

Figure series No. 7 shows that the shell thickness is considerably thinner in all the area next to the narrow sides than in the middle of the strand. In the upper part of the mould where solidification progresses very rapidly, a somewhat false picture could arise due to the fact that the activity reaches the narrow sides a few seconds before the centre of the broad sides is reached. However, the radiograms principally show the correct relations which is also confirmed by studies of strand shells from breakouts.

After passage through the mould (plate No. II), the shell thickness of the centre of the broad side corresponds to a solidification constant of  $k = 24 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1/2}$  while the weakest point on this level only gives  $k = 14 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1/2}$ . In the secondary cooling zones, the growth is more rapid resulting in a solidification constant of  $29 - 30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1/2}$  for the centre part of the broad side. The secondary cooling of the narrow side parts should, however, be carried out in a considerably more vigorous way in order that weak points from the solidification in the mould may be rapidly eliminated.

The weakest point of section No. III (left, below) also indicates that one of the outermost jet nozzles of the broad sides was out of function during the actual test.

#### Influence of mould setting

On one occasion, isotope marking was done when the mould had been set inaccurately for casting. The broad side of the mould had not been placed parallel to the upper supporting rollers in the first zone but at one corner, 1 - 1,5 mm inside the elongation zone of the broad sides. As will appear of figure series No. 8, the speed of growth in the mould was very much reduced from approximately 5 cm below the steel level. Rapid recovery, however, was made in the secondary cooling zone No. 1.

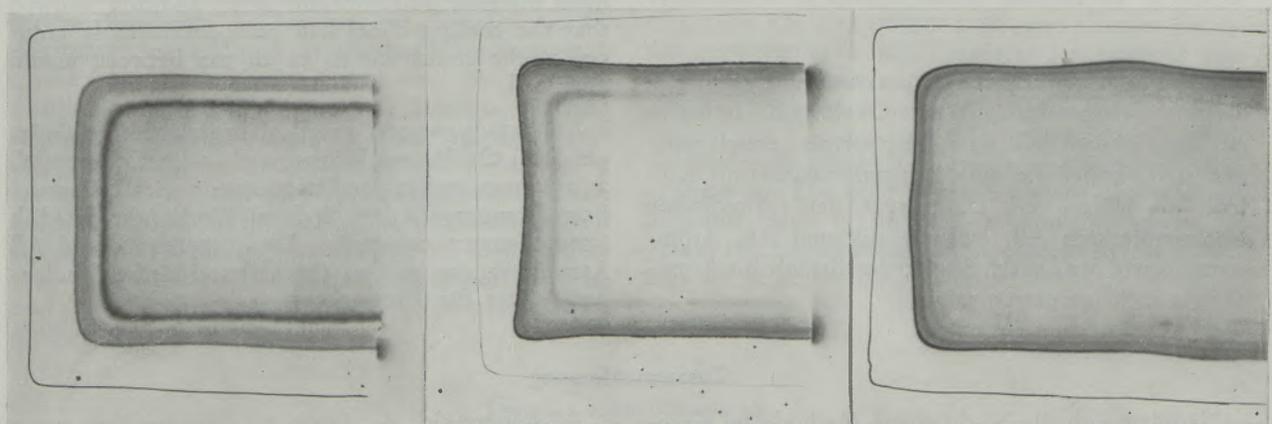


Abb. 9

Einfluß der Schmalseitenform auf das Schalenwachstum

Gerade  
straightKonvex  
convex

Fig. 9

Influence of the narrow-sided form of the slab on the shellgrowth

Konkav  
concave

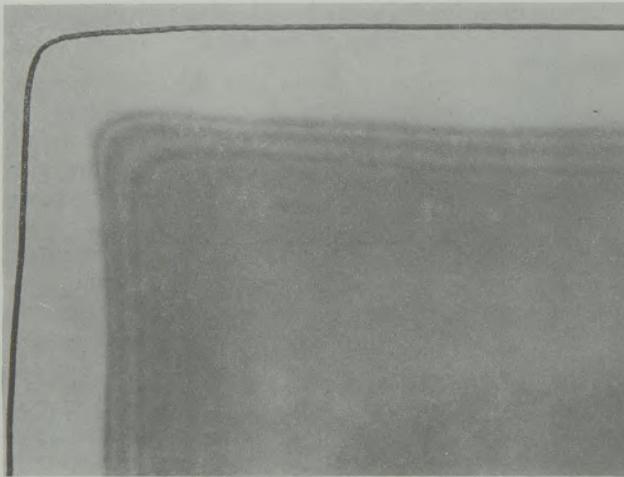


Abb. 10  
Konvexe Schmalseitenform

Fig. 10  
Convex narrow-sided form of the slab  
(Schmalseite senkrecht)  
(Narrow side vertical)

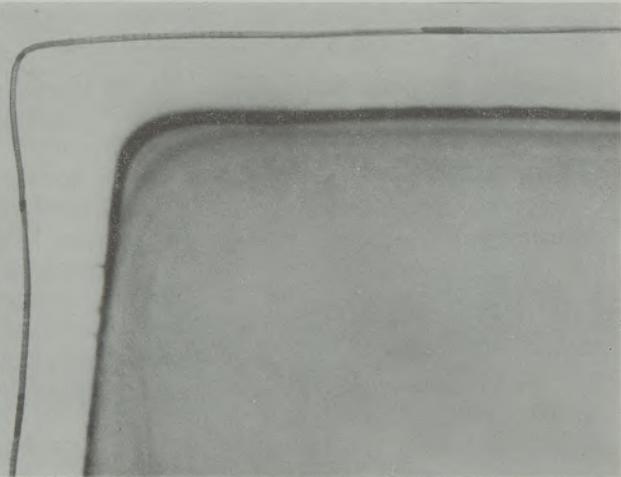


Abb. 11  
Konkave Schmalseitenform

Fig. 11  
Concave narrow-sided form of the slab  
Maßstab: 1 : 1,25  
Scale:

erhält. Dies wird durch die Abb.-Serie 9 klar veranschaulicht. Eine gerade Schmalseitenform ergibt eine gleichmäßig dicke Schale, während eine konvexe Schmalseitenform zu Schwächungen der Ecken führt (s. a. Abb. 10).

Eine konkave Schmalseitenform (s. a. Abb. 11) tritt bei gutem Anliegen der Ecken der Strangschale auf, wobei diese einen raschen Zuwachs erfahren. Die Schmalseiten zeigen hier ein geschwächtes Schalenwachstum, was u. a. zu Rissen in der Erstarrungsfront führt. Die Aktivitätslinien, die die Erstarrung nach dem Zusatz markieren, zeigen, daß die Kühlwirkung wegen des entstandenen Luftspaltes zwischen Schale und Kokille an den Rissen kräftig vermindert war.

Diese Studie berichtet von praktischen Ergebnissen, die im Gränges-Stahl, Werk Oxelösund, teilweise mit der Concast AG. als Arbeitspartner, erzielt worden sind, wobei die gute Zusammenarbeit mit Kollegen im Hüttenwerk Domnarvet, den schwedischen Isotopendiensten AB. Isotopteknik und AB. Atomenergi sowie der Österr. Studiengesellschaft für Atomenergie nicht vergessen sei.

#### Zusammenfassung

Nachdem sich die beschriebene Methode im Gränges-Stahl, Werk Oxelösund, bereits als Routineprüfung zur fallweisen Kontrolle des Betriebes bewährt hat, sind Arbeiten im Gange, mittels dieser Methode und Varianten davon die Strömungen im flüssigen Teil des Stranges klarzulegen.

#### Relation between the shape of the narrow side of the slab and shell growth

The solidification in the mould largely determines the shape of the narrow side of the continuously cast slab. This is clearly illustrated in figure series No. 9. There is an even shell thickness when the narrow side is straight while the convex narrow-sided form produces weakened corners (see also figure No. 10).

A concave shape of the narrow side of the shell (see also figure No. 11), however, will be found due to close contact of the corners with the mould. The corners of the strand shell experienced very rapid growth while the weakest point in the concave shape is found in the narrow side and resulted in this case in cracks in the solidification front. The activity lines marking solidification after addition showed that the cooling effect had been considerably reduced at the cracks due to an air gap between mould and shell.

This study reports practical experiences at Gränges Steel Oxelösund Works partly with Concast AG as a partner and in good cooperation with colleagues from Domnarvet's Iron & Steel Works, the Swedish isotope expert companies AB Isotopteknik and AB Atomenergi, as well as the Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie.

Es drängte sich die Frage auf, was passiert, wenn die Isotope unsymmetrisch zugesetzt werden. Durch symmetrischen Zusatz von kurzlebigen Isotopen (z. B.  $^{198}\text{Au}$ ) und außerdem einseitigem Zusatz eines langlebigen Isotopes (z. B.  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ) und mittels einer zweiten Autoradiografierung nach Abklingen des

kurzlebigen Isotopes wird das Autoradiogramm eines unsymmetrischen Zusatzes erhalten, also ein direkter Vergleich zwischen symmetrischem und unsymmetrischem Zusatz unter vollkommen identischen Bedingungen. Dies ist nur mit dieser Methode auf billige Art möglich.

Wir erhoffen uns von diesem Versuchsprogramm Aufschlüsse über die herrschenden Strömungen zu erhalten, die mittels Modellversuchen nicht zu bekommen sind.

### Summary

The method described has already proved to be useful for occasional routine tests in the continuous casting plant at Oxelösund. We are now investigating the currents in the flowing part of the strand by means of this method and variations of it.

The problem of what is happening when the isotopes are added asymmetrically has been looked into. After symmetric additions of short-lived isotopes (e. g.  $^{198}\text{Au}$ ), a further one-sided addition of a long-lived isotope (e. g.  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ) and by means of further autoradiography after the decline of the short-lived isotopes, autoradiograms from the asymmetrical addition will be obtained, i. e. a direct comparison between symmetric and asymmetric additions during completely identical conditions. It is possible to do so with this method only, from an economical point of view.

Weil die verwendeten Aktivitäten gewisse Werte nicht überschreiten dürfen, eignet sich die Methode nicht zur praktischen Bestimmung der Sumpfspitze. Hierzu muß man sich andere Methoden einfallen lassen, wie man z. B. Isotope tiefer in den Sumpf bekommt. Wir teilen jedoch nicht die in der Literatur oft vertretene Ansicht, daß sich mittels radioaktiver Isotope die Sumpftiefe nicht bestimmen läßt, sondern glauben, daß sich eine praktisch verwendbare und betriebsfreundliche Methode entwickeln läßt, um Näheres über die Sumpfspitze zu erfahren.

By this test programme we hope to obtain a clear picture of the existing streams, an investigation which would not be possible with the help of, for instance, test models.

As the activities used must not exceed certain values, the method cannot be used for practical determinations of the depth of the liquid core. Other methods must be used for this kind of analysis, methods which would allow the isotope to penetrate deeper into the pool, for instance.

However, we do not share the view often stated in literature that the depth of the liquid core cannot be measured by means of radioactive isotopes. We believe that a method which can be used in practice and which is easily applicable to plant operation could be developed and help obtain more knowledge about the depth of the liquid core.

### Résumé

Après que la méthode décrite ait fait ses preuves à Gränges Stahl, usine d'Oxelösund, aussi bien pour le contrôle courant que pour le contrôle périodique, des travaux sont en cours pour préciser, à l'aide de cette méthode ou de variantes de celle-ci, les courants dans la partie liquide de la barre.

La question s'est imposée de savoir ce qui se passe lorsque l'addition des isotopes est asymétrique. En effectuant une addition symétrique d'un isotope à courte vie (par exemple  $^{198}\text{Au}$ ) avec de plus une addition par un côté d'un isotope à longue vie (par exemple  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ) et au moyen d'une seconde autoradiographie après amortissement de l'isotope à courte vie, on obtient l'autoradiogramme d'une addition asymétrique, c'est-à-dire une comparaison directe entre l'addition symétrique et asymétrique, dans des conditions absolument identiques. Cela ne peut être réalisé d'une manière économique qu'en appliquant cette méthode.

Nous espérons de pouvoir, grâce à ce programme de recherche, aboutir à des conclusions sur les courants observés, qui ne peuvent être obtenues au moyen des essais sur modèles.

Etant donné que les activités appliquées ne doivent pas dépasser certaines valeurs, cette méthode ne convient pas à la détermination pratique de la pointe du cratère. On doit utiliser à cet effet d'autres méthodes permettant de faire pénétrer les isotopes plus profondément dans le cratère. Mais nous ne partageons pas l'opinion souvent rencontrée dans la littérature, que l'on ne peut déterminer la profondeur du cratère au moyen des isotopes radioactifs et nous pensons que l'on peut mettre au point une méthode utilisable dans la pratique et pouvant rendre de grands services en exploitation, pour en savoir davantage sur la pointe du cratère.

### Literaturverzeichnis/Biographie

1. Tarmann, B., Das Stranggießen als Produktionsverfahren in der Stahlindustrie, Radex-Rundschau 1970, 4, S. 286 — 295.
2. Tarmann, B., Der Stahlstrangguß, Schriftenreihe des Bundeskanzleramtes, Verstaatl. Untern. (IV) Wien 1962, H. 7, S. 31 — 34.
3. Burgmann, W. jr. u. R. C. Fornerod, Erstarrungsgeschwindigkeit und Sumpftiefe beim Stranggießen, Erzmetall 23 (1970), H. 2, S. 51 — 58.
4. Nemoto, H. u. T. Kawawa, Operation and technical development of wide slab continuous casting at Nippon Kokan, Journal of Metals, 1969, Aug., S. 66 — 67.

5. Szekely, J. u. V. Stanek, On heat transfer and liquid mixing in the continuous casting of steel, *Metallurgical Transactions* **1** (1970), S. 119 — 26.
6. Plöckinger, E. u. B. Tarmann, Breitband aus Stranggußbrammen, *Stahl u. Eisen* **82** (1962), H. 23, S. 1647 — 54.
7. Förster, H., Theoretische Untersuchungen über den Wärmeübergang und das Schalenwachstum beim Stranggießen von Stahl, *Z. Metallkde.* **60** (1969), H. 12, S. 898 — 904.
8. Onozawa, M., Z. Yamamoto u. I. Suzuki, Heat-transfer in continuous casting molds, *Tetsu to Hagané* **55** (1969), H. 3, S. 5111.
9. Jonson, K-O., Solidification studies with radioactive isotopes and thermocouples, *Jernkont. Annaler* **153** (1969), H. 5, S. 193 — 99.
10. vom Ende, H. u. K. G. Speith, Stranggießen von Stahl, *Z. Metallkunde* **60** (1969), H. 4, S. 262 — 64.
11. Gomer, C. R. u. K. W. Andrews, Study of steel solidification by the use of radioactive isotopes, *J. Iron u. Steel Inst.* 1969, H. 1, S. 26 — 35.
12. Tarmann, B. u. G. Forstner, Einfluß der Gießtemperatur auf die Erstarrung von Rund- und Quadratquerschnitten, *Radex-Rundschau* 1966, H. 1, S. 51 — 59.
13. Arnoult, J., A. Kohn u. J. P. Plumensi, Etude de la solidification des lingots de coulée continue, *Revue de Metallurgie*, 1969, H. 9, S. 587 — 94.
14. Firganek, H., J. Labus, B. Paczula, J. Siewierski u. K. Raczka, Radioisotopenuntersuchungen der Erstarrungsfront und der Sumpftiefe im Strangguß, *Prace* **1**, H. 19 (1967), H. 6, S. 373 — 78.
15. Kohn, A., Etude autoradiographique de la solidification des lingots d'acier, *Revue de Metallurgie* **65** (1968), H. 4, S. 245 — 55.
16. Skrebtsov, A. N., Radioisotope study of the open-hearth process (Engl. Edition Edward Arnold Publishers Ltd, 1965, London (S. 64 — 86).
17. Rutes, V. S. u. A. G. Ilin, Bestimmung der Tiefe der flüssigen Phase und der Erstarrungsfront in einem stranggegossenem Block, *Zav. Lab.*, 1956, No. 1.
18. Varga, Ch. u. L. Fodor, The use of radioactive isotopes to inspect the technology of the continuous casting process. Proceedings of the 2nd Intern. Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy, United Nations, 1959, Geneva.
19. Baumann, H. G., Temperaturprofile gegossener Stahlstränge, *Stahl u. Eisen* **89** (1969), H. 26, S. 1467 — 73.
20. Fekete, K., Berechnungsverfahren zur näherungsweise Bestimmung des Temperaturverlaufes in der Strangkruste innerhalb der Kokille von Stranggießanlagen, *Berg- u. Hüttenm. Monatshefte* **114**, 1969, H. 1, S. 19 — 21, *Concast News* **8**, 1969, Nr. 3, S. 6 — 8.
21. Findeis, M. u. H. G. Müller, Entwicklung von Prozeßgleichungen zum Automatisieren des Stranggießens von Stahl, *Berg- u. Hüttenm. Monatshefte* **114**, 1969, H. 5, S. 115 — 122.
22. Kurz, W. u. B. Lux, Lokalisierung der Erstarrungsfront beim Stranggießen von Stahl, *Berg- u. Hüttenm. Monatshefte* **114**, 1969, H. 5, S. 123 — 30.
23. Baumgärtner, F., Tabelle zur Neutronenaktivierung, *Kern-technik* **3**, 1961, H. 8, S. 356 — 69.

DK 539.32 : 539.217.1 : 539.22 : 548.735.6 : 66.017 : 546.46-31 : 546.623-31 : 546.284-31  
DEC E 21/A 512

## Physikalische Tests bei der Werkstoffuntersuchung, dargestellt am Beispiel einiger Oxide

Von H. W a w r a, Freiberg/Sa.

*(Bedeutung physikalischer Tests bei Bewertung der Werkstoffqualität; Beispiele anhand von oxidischem Material; besondere Untersuchung von Porositäts- und Anisotropieeffekten; Nachweis von oxidischem Material mit extrem richtungsabhängigen Eigenschaftswerten (MgO) und genähert isotropem Verhalten wie  $3(\text{Fe}_{0,81}\text{Mg}_{0,14}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,04})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; Temperatureinfluß gleichfalls stark richtungsabhängig; minimale temperaturbedingte Veränderungen z. B. des E-Moduls in [111]-Richtung, maximale in [100]-Richtung des MgO; erste vollständige Darstellung der Poisson-Zahl in Abhängigkeit von der Richtung in der [110]-Ebene verschiedener oxidischer Werkstoffe; starke Schwankungen zwischen 0,0355 und 0,4126 nachweisbar; Isotropiewerte für Kompressionsmoduln.)*

*(Importance of physical tests for the evaluation of material quality; example on the basis of oxidic material; special investigations on effects of porosity and anisotropism; determination of oxidic material with extreme directional properties (MgO) and with nearly isotropic properties as for instance  $3(\text{Fe}_{0,81}\text{Mg}_{0,14}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,04})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; influence of temperature is also strongly directional depending; minimal changes caused by temperature variations e. g. of the modulus of elasticity in direction [111], maximal change in direction [100] of MgO; first complete description of the Poisson number depending from the direction in the [110] plane of different oxidic materials; considerable variations between 0,0355 and 0,4126 can be detected; isotropic values of moduls of compression.)*

*(Importance des essais physiques pour l'évaluation de la qualité des matériaux; exemples d'après des matériaux à base d'oxydes; étude particulière des effets de porosité et d'anisotropie; mise en évidence d'un matériau à base d'oxydes dont les caractéristiques dépendent fortement de la direction (MgO) et dont le comportement est approximativement isotrope, tel que  $3(\text{Fe}_{0,81}\text{Mg}_{0,14}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,04})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; influence de la température dépendant aussi fortement de la direction; variations minimales dues à la température par exemple du module d'élasticité dans le sens [111] et maximales dans le sens [100] de MgO; première représentation complète du coefficient de Poisson en fonction de la direction dans le plan [110] de différents matériaux à base d'oxydes; fortes variations constatées entre 0,0355 et 0,4126; valeurs de l'isotropie pour les modules de compression.)*

### 1. Einleitung

Die physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften der Werkstoffe erweisen sich in weit stärkerem Maße von der Vorbehandlung bzw. Herstellungstechnologie abhängig als das zunächst erwartet wurde. Das betrifft schon Veränderungen der Glühzeit, Glühtemperatur, des Verformungsgrades, der Verformungsart, der Verformungsrichtung, des Gießverfahrens bzw. der Erschmelzungsart, der Verformungsgeschwindigkeit usw., usf. So konnte bereits in umfassender und detaillierter Form nachgewiesen werden, daß allein Variationen der Glühzeit bei Metallen und Legierungen im Auslieferungszustand systematische Veränderungen physikalischer Eigenschaftswerte um 20 % und mehr bedingen, die etwa über dem 100-fachen des Meßfehlers liegen (u. a. (1), (2), (3)). Beschäftigen wir uns aber in dieser Arbeit zunächst einmal näher mit Elastizitätseigenschaften, so zeigt uns Tabelle 1 mit der extrem breiten Skala der Möglichkeiten prozentualer Anteile einer Fasertextur am gleichen Werkstoff systematische Veränderungen von physikalischen Eigenschaften von über 200 % an. Für andere Werkstoffe sind diese Veränderungen noch größer. Es ist also zwingend, bei der für Serienproduktion notwendigen Werkstoffklassifizierung schon aus diesen Gründen den physikalischen Testwert in engem Zusammenhang mit dem Herstellungsprozeß zu sehen. Der Anlaß, ihn außerdem grundsätzlich noch genauer zu definieren wird für den Werkstoffprüfer schon dadurch notwendig, weil die Tendenz zum Ersatz tech-

nologischer Tests durch physikalische u. ä. m. nicht zu übersehen ist (vergleiche z. B. Elastizitätstest und Porositätsgrad), wobei damit wesentliche ökonomische Gesichtspunkte betrieblicher Werkstoffprüfung verbunden sind. Die Problematik ist umfassend, so daß hier auszugsweise anhand einiger Oxide grundlegende Relationen und praktische Resultate stellvertretend für die Welt kristalliner Werkstoffe behandelt werden.

### 2. Einkristalliner Werkstoff

War man in den Anfängen der Elastizitätsforschung vorwiegend auf vielkristallines Material angewiesen und untersuchte nur wenige natürlich gewachsene Einkristalle (u. a. (4) bis (11)), so ist heute einkristallines Material aus der gesamten technischen Produktion nicht mehr wegzudenken. Die zentrale Größe des hier gültigen H o o k s c h e n Gesetzes sind die Elastizitätskonstanten  $c_{ik}$ . Sie schaffen aus der Proportionalität zwischen den Normalspannungen  $\sigma_i$  (auf eine Ebene senkrecht zur i-Achse) bzw. den Schubspannungen  $\tau_{ij}$  (die in der i-Richtung in einer Ebene senkrecht zur j-Achse wirken) und den Dehnungen  $\epsilon_i$  bzw. relativen Schiebungen  $\gamma_{ij}$  die für die Berechnungen notwendigen Gleichungen. Welche Elastizitätskonstanten in den einzelnen Kristallklassen vorhanden sind, zeigt Tabelle 4. Sollen umgekehrt die Dehnungen durch die Spannungen ausgedrückt werden, dann ist die Kenntnis der elastischen Moduln  $s_{ik}$  als Proportionalitätsfaktor notwendig (vergleiche Tabelle 5). Diese Elastizitätskoeffizien-

Tabelle 1

Prozentuale Anteile der  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -Komponenten in Kupfer- und Silberdrähten

Verformungsgrad Flächenreduktion in %	Komponentenanteile der Drahttextur in		Untersucher	Metall	
	% $\langle 111 \rangle$	% $\langle 100 \rangle$			
56	0	100	Freda u. Cullity (12)	Cu	
99,9	0	100	Drier u. Eddy (43)		
98,4	5	95	Freda u. Cullity (12)		
93,0	10	90	Freda u. Cullity (12)		
73,0	50	25	Bastien u. Pokorny (13)		
92,0	55	45	Freda u. Cullity (12)		
—	60	40	Schmid u. Wassermann (14)		
92,6	65	35	Dayal (15)		
99,0	65	35	Grewen u. Wassermann (16)		
—	65	35	Freda u. Cullity (12)		
99,0	65	35	Faivre (17)		
98,5	66	34	Ahlborn u. Wassermann (21b)		
98,4	70	30	Dayal (15)		
97,8	72	28	Grewen u. Wassermann (16)		
97,7	72	28	Faivre (17)		
—	73	27	Barrett (18)		
92,9	75	25	Grewen u. Wassermann (16)		
92,9	75	25	Faivre (17)		
76,0	78	22	Wawra (18)		
90,0	80	20	Cook u. Richards (20)		
99,0	80	20	Faivre (17)		
75,0	80	20	Dayal (15)		
99,0	88	12	Kuczinski (19)		
97,7	88	12	Faivre (17)		
99,9	90	10	Dayal (15)		
92,9	192	8	Faivre (17)		
99,9	100	0	Hibbard (21)		
99,0	100	0	Cook u. Richards (19)		
—	0	100	Ahlborn u. Wassermann (21b)		Ag
99,8	10	90	English u. Chin (23)		
—	25	75	Schmid u. Wassermann (14)		
—	25	75	Cook u. Richards (20)		
98,7	25	75	Grewen u. Wassermann (16)		
—	45	55	Freda u. Cullity (12)		
—	46	54	Freda u. Cullity (12)		
92,0	80	20	Ahlborn u. Wassermann (21b)		
96,0	80	20	Freda u. Cullity (12)		
71,4	85	15	Dayal (15)		
97,2	90	0	Dayal (15)		
99,9	100	0	Hibbard (21)		

1. Regellose Orientierung wird nicht beschrieben

2. Reinheitsgrad und Probenvorgeschichte variieren

ten sind u. a. zur Berechnung des Youngschen Moduls  $E$ , des Torsionsmoduls  $G$ , des Kompressionsmoduls  $K$  und der Poisson-Zahl  $\mu$  des jeweiligen Einkristalles notwendig. Ist z. B. der Kompressionsmodul  $K$  im kubischen System von der Richtung im Kristall unabhängig, so ergibt sich jedoch für  $E$ ,  $G$  und  $\mu$  eine starke Richtungsabhängigkeit sowohl im

kubischen Kristallsystem als auch allen anderen. Tabelle 6 gibt uns hierzu die notwendigen Formeln  $E$  und  $G$  des kubischen Systems, Tabelle 7 die des hexagonalen und tetragonalen Systems. Nach Kenntnis der elastischen Moduln  $s_{ik}$  wählt man über die Richtungscosinus einen ganz bestimmten  $E$ - oder  $G$ -Modul im Einkristall aus, der dann von wesentlicher

Tabelle 2

Einkristallmoduln  $s_{ik}$  (in  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/dyn) und Elastizitätsmoduln E und G (Youngscher- und Torsionsmodul) in [100]-, [110]- und [111]-Richtung des Einkristalles verschiedener oxidischer Werkstoffe

Werkstoff	Prüf-temp. (°K)	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{44}$	$E_{100}$	$E_{110}$	$E_{111}$	$G_{100}$	$G_{110}$	$G_{111}$
MgO	293	3,991	— 0,99	6,35	25,056	32,393	35,897	15,75	12,26	11,416
MgO	1473	6,022	— 1,65	7,22	16,606	25,054	30,171	13,86	8,87	7,918
CoZn-Ferrite	300	6,482	— 2,36	12,82	15,426	19,001	20,592	7,80	6,55	6,222
3 (Fe <sub>0,81</sub> Mg <sub>0,14</sub> Mn <sub>0,01</sub> Ca <sub>0,04</sub> )O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SiO <sub>2</sub>	300	4,084	— 1,09	10,59	24,484	24,143	24,032	9,44	9,54	9,580
Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	293	4,275	— 1,32	8,57	23,391	27,617	29,387	11,67	10,12	9,696

Bedeutung auch für die Elastizitätswerte des betreffenden Vielkristallhaufwerkes mit Textur ist. In der Literatur sind oft nur die  $c_{ik}$  genannt, die dann nach Tabelle 8 und 9 in die betreffenden  $s_{ik}$  umgerechnet werden können. Tabelle 10 gibt uns für das trigonale, tetragonale und hexagonale System die Umrechnungsmöglichkeit in der umgekehrten Richtung, da in einigen Fällen auch Elastizitätsformeln in Abhängigkeit von den Einkristallkonstanten  $c_{ik}$  in der Literatur angegeben werden. Entsprechend der relativ großen Bedeutung der Ultraschall-Meßtechnik sind in Tabelle 11 und 12 für einige ausgewählte wichtige Richtungen im Einkristall kubischer bzw. hexagonaler Symmetrie die Ultraschallgeschwindigkeiten als Funktion der Elastizitätskonstanten  $c_{ik}$  angegeben. Damit sind einige grundlegende Beziehungen zur Durchführung praktischer Beispiele anhand oxidischer Einkristalle genannt.

### 3. Ausgewählte Beispiele anhand einiger Oxide

In Tabelle 2 sind für MgO, CoZn-Ferrite, sowie 3 (Fe<sub>0,81</sub>Mg<sub>0,14</sub>Mn<sub>0,01</sub>Ca<sub>0,04</sub>)O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 SiO<sub>2</sub> und Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> die Youngschen Moduln E und Torsionsmoduln G in der (110)-Ebene in den [100]-, [110]- und [111]-Richtungen berechnet worden. Die Resultate sind in mehrfacher Hinsicht interessant. Zunächst stellen wir bei einer Steigerung der Betriebstemperatur (Prüftemperatur) des MgO die durchaus erwartete Abnahme von E- und G-Modul fest. Aber schon bei diesem Werkstoff erweist sich eine genaue Untersuchung der Richtungsabhängigkeit als sehr wertvoll. Der E-Modul (Reziprokwert der Dehnzahl) sinkt zwar in [100]-Richtung um beachtliche 33,6 % durch Erhöhung der Prüftemperatur von 293 °K auf 1473 °K ab, in der [111]-Richtung des gleichen Werkstoffes beträgt der Abfall aber nur 15,9 % (Abfall

Tabelle 3

Elastische Isotropiewerte oxidischer Werkstoffe, berechnet durch Voigt-Reus'sche Mittelung aus Einkristallkoeffizienten  $c_{ik}$  und  $s_{ik}$  (in  $10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> bzw.  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/dyn)

Werkstoff	Prüf-temp. (°K)	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{44}$	$K_i$	$G_i$	$E_i$	$u_i$
MgO	293	29,98	9,91	15,75	3,991	— 0,99	6,35	16,60	13,15	31,20	0,1867
MgO	1473	20,91	7,87	13,86	6,022	— 1,65	7,22	12,22	10,24	24,01	0,1724
CoZn-Ferrite	300	26,6	15,3	7,8	6,482	— 2,36	12,82	19,07	6,85	18,36	0,3395
3 (Fe <sub>0,81</sub> Mg <sub>0,14</sub> Mn <sub>0,01</sub> Ca <sub>0,04</sub> )O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 SiO <sub>2</sub>	300	30,5	11,2	9,44	4,084	— 1,09	10,59	17,63	9,52	24,21	0,2712
Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	293	32,25	14,37	11,67	4,275	— 1,32	8,57	20,33	10,49	26,85	0,2799

Kompressionsmodul  $K_i$ , Torsionsmodul  $G_i$  und Youngscher Modul  $E_i$  in  $10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>;  $u_i$  = Poisson-Zahl; Einkristallkoeffizienten nach (31)

**Tabelle 4**  
Elastische Koeffizienten  $c_{ik}$  der verschiedenen Kristallklassen

<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{14}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{15}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{16}</math></td></tr> <tr><td></td><td><math>c_{22}</math></td><td><math>c_{23}</math></td><td><math>c_{24}</math></td><td><math>c_{25}</math></td><td><math>c_{26}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td><math>c_{34}</math></td><td><math>c_{35}</math></td><td><math>c_{36}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td><math>c_{45}</math></td><td><math>c_{46}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{55}</math></td><td><math>c_{56}</math></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Triklin</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{66}</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{15}$	$c_{16}$		$c_{22}$	$c_{23}$	$c_{24}$	$c_{25}$	$c_{26}$			$c_{33}$	$c_{34}$	$c_{35}$	$c_{36}$				$c_{44}$	$c_{45}$	$c_{46}$					$c_{55}$	$c_{56}$	Triklin					$c_{66}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{14}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>-c_{25}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td><math>c_{13}</math></td><td><math>-c_{14}</math></td><td><math>+c_{25}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td><td><math>+c_{25}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td><math>c_{14}</math></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Trigonal (Klasse 3, 3)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$-c_{25}$	0			$c_{11}$	$c_{13}$	$-c_{14}$	$+c_{25}$	0				$c_{33}$	0	0	0					$c_{44}$	0	$+c_{25}$						$c_{44}$	$c_{14}$	Trigonal (Klasse 3, 3)						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$					
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{15}$	$c_{16}$																																																																														
	$c_{22}$	$c_{23}$	$c_{24}$	$c_{25}$	$c_{26}$																																																																														
		$c_{33}$	$c_{34}$	$c_{35}$	$c_{36}$																																																																														
			$c_{44}$	$c_{45}$	$c_{46}$																																																																														
				$c_{55}$	$c_{56}$																																																																														
Triklin					$c_{66}$																																																																														
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$-c_{25}$	0																																																																														
		$c_{11}$	$c_{13}$	$-c_{14}$	$+c_{25}$	0																																																																													
			$c_{33}$	0	0	0																																																																													
				$c_{44}$	0	$+c_{25}$																																																																													
					$c_{44}$	$c_{14}$																																																																													
Trigonal (Klasse 3, 3)						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$																																																																													
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{16}</math></td></tr> <tr><td></td><td><math>c_{22}</math></td><td><math>c_{23}</math></td><td>0</td><td>0</td><td><math>c_{26}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td>0</td><td>0</td><td><math>c_{36}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td><math>c_{45}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{55}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Monoklin</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{66}</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	$c_{16}$		$c_{22}$	$c_{23}$	0	0	$c_{26}$			$c_{33}$	0	0	$c_{36}$				$c_{44}$	$c_{45}$	0					$c_{55}$	0	Monoklin					$c_{66}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{14}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td><math>c_{13}</math></td><td><math>-c_{14}</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td><math>c_{14}</math></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Trigonal (Klasse 3 m, 32, <math>\bar{3}</math> m)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	0	0			$c_{11}$	$c_{13}$	$-c_{14}$	0	0				$c_{33}$	0	0	0					$c_{44}$	0	0						$c_{44}$	$c_{14}$	Trigonal (Klasse 3 m, 32, $\bar{3}$ m)						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$					
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	$c_{16}$																																																																														
	$c_{22}$	$c_{23}$	0	0	$c_{26}$																																																																														
		$c_{33}$	0	0	$c_{36}$																																																																														
			$c_{44}$	$c_{45}$	0																																																																														
				$c_{55}$	0																																																																														
Monoklin					$c_{66}$																																																																														
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	0	0																																																																														
		$c_{11}$	$c_{13}$	$-c_{14}$	0	0																																																																													
			$c_{33}$	0	0	0																																																																													
				$c_{44}$	0	0																																																																													
					$c_{44}$	$c_{14}$																																																																													
Trigonal (Klasse 3 m, 32, $\bar{3}$ m)						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$																																																																													
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td></tr> <tr><td></td><td><math>c_{22}</math></td><td><math>c_{23}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{55}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Orthorhombisch</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{66}</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0		$c_{22}$	$c_{23}$	0	0	0			$c_{33}$	0	0	0				$c_{44}$	0	0					$c_{55}$	0	Orthorhombisch					$c_{66}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td><math>c_{13}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Hexagonal</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0			$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	0				$c_{33}$	0	0	0					$c_{44}$	0	0						$c_{44}$	0	Hexagonal						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$					
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0																																																																														
	$c_{22}$	$c_{23}$	0	0	0																																																																														
		$c_{33}$	0	0	0																																																																														
			$c_{44}$	0	0																																																																														
				$c_{55}$	0																																																																														
Orthorhombisch					$c_{66}$																																																																														
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0																																																																														
		$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	0																																																																													
			$c_{33}$	0	0	0																																																																													
				$c_{44}$	0	0																																																																													
					$c_{44}$	0																																																																													
Hexagonal						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$																																																																													
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{16}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td><math>c_{13}</math></td><td>0</td><td>0</td><td><math>-c_{16}</math></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Tetragonal (Klasse 4, 4, 4/m)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{66}</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	$c_{16}$			$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	$-c_{16}$				$c_{33}$	0	0	0					$c_{44}$	0	0						$c_{44}$	0	Tetragonal (Klasse 4, 4, 4/m)						$c_{66}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td><math>c_{12}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Kubisch</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0			$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0				$c_{11}$	0	0	0					$c_{44}$	0	0						$c_{44}$	0	Kubisch						$c_{44}$
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	$c_{16}$																																																																														
		$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	$-c_{16}$																																																																													
			$c_{33}$	0	0	0																																																																													
				$c_{44}$	0	0																																																																													
					$c_{44}$	0																																																																													
Tetragonal (Klasse 4, 4, 4/m)						$c_{66}$																																																																													
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0																																																																														
		$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0																																																																													
			$c_{11}$	0	0	0																																																																													
				$c_{44}$	0	0																																																																													
					$c_{44}$	0																																																																													
Kubisch						$c_{44}$																																																																													
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{13}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td><math>c_{13}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{33}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{44}</math></td><td>0</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Tetragonal (Klasse 4 mm, 42 m, 422, 4/mm)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{66}</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0			$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	0				$c_{33}$	0	0	0					$c_{44}$	0	0						$c_{44}$	0	Tetragonal (Klasse 4 mm, 42 m, 422, 4/mm)						$c_{66}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 16.6%;"><math>c_{11}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;"><math>c_{12}</math></td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td><td style="width: 16.6%;">0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td><math>c_{12}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><math>c_{11}</math></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})</math></td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})</math></td><td>0</td></tr> <tr><td style="text-align: center;">Isotrop</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><math>\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})</math></td></tr> </table>	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0			$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0				$c_{11}$	0	0	0					$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	0	0						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	0	Isotrop						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	0	0	0																																																																														
		$c_{11}$	$c_{13}$	0	0	0																																																																													
			$c_{33}$	0	0	0																																																																													
				$c_{44}$	0	0																																																																													
					$c_{44}$	0																																																																													
Tetragonal (Klasse 4 mm, 42 m, 422, 4/mm)						$c_{66}$																																																																													
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{12}$	0	0	0																																																																														
		$c_{11}$	$c_{12}$	0	0	0																																																																													
			$c_{11}$	0	0	0																																																																													
				$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	0	0																																																																													
					$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	0																																																																													
Isotrop						$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$																																																																													

**Tabelle 5**  
Elastische Koeffizienten  $s_{ik}$  der verschiedenen Kristallklassen

$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{14}$	$s_{15}$	$s_{16}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{14}$	$-s_{25}$	0
	$s_{22}$	$s_{23}$	$s_{24}$	$s_{25}$	$s_{26}$		$s_{11}$	$s_{13}$	$-s_{14}$	$+s_{25}$	0
		$s_{33}$	$s_{34}$	$s_{35}$	$s_{36}$			$s_{33}$	0	0	0
			$s_{44}$	$s_{45}$	$s_{46}$				$s_{44}$	0	$+2s_{25}$
				$s_{55}$	$s_{56}$					$s_{44}$	$2s_{14}$
					$s_{66}$						$2(s_{11} - s_{12})$
Triklin						Trigonal (Klasse 3, 3)					
$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	0	0	$s_{16}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{14}$	0	0
	$s_{22}$	$s_{23}$	0	0	$s_{26}$		$s_{11}$	$s_{13}$	$-s_{14}$	0	0
		$s_{33}$	0	0	$s_{36}$			$s_{33}$	0	0	0
			$s_{44}$	$s_{45}$	0				$s_{44}$	0	0
				$s_{55}$	0					$s_{44}$	$2s_{14}$
					$s_{66}$						$2(s_{11} - s_{12})$
Monoklin						Trigonal (Klasse 3 m, 32, 3 m)					
$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	0	0	0	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	0	0	0
	$s_{22}$	$s_{23}$	0	0	0		$s_{11}$	$s_{13}$	0	0	0
		$s_{33}$	0	0	0			$s_{33}$	0	0	0
			$s_{44}$	0	0				$s_{44}$	0	0
				$s_{55}$	0					$s_{44}$	0
					$s_{66}$						$2(s_{11} - s_{12})$
Orthorhombisch						Hexagonal					
$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	0	0	$s_{16}$	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{12}$	0	0	0
	$s_{12}$	$s_{13}$	0	0	$-s_{16}$		$s_{11}$	$s_{12}$	0	0	0
		$s_{33}$	0	0	0			$s_{11}$	0	0	0
			$s_{44}$	0	0				$s_{44}$	0	0
				$s_{44}$	0					$s_{44}$	0
					$s_{66}$						$s_{44}$
Tetragonal (Klasse 4, 4, 4/m)						Kubisch					
$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	0	0	0	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{12}$	0	0	0
	$s_{11}$	$s_{13}$	0	0	0		$s_{11}$	$s_{12}$	0	0	0
		$s_{33}$	0	0	0			$s_{11}$	0	0	0
			$s_{44}$	0	0				$2(s_{11} - s_{12})$	0	0
				$s_{44}$	0					$2(s_{11} - s_{12})$	0
					$s_{66}$						$2(s_{11} - s_{12})$
Tetragonal (Klasse 4 mm, 42 m, 4/mm)						Isotrop					

Tabelle 6

Richtungsabhängigkeit des E- und G-Moduls im Einkristall kubischer Symmetrie

$$\frac{1}{E} = s_{11} - 2 \left( s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right) (\cos^2 x \cdot \cos^2 y + \cos^2 y \cdot \cos^2 z + \cos^2 z \cdot \cos^2 x)$$

$$\frac{1}{G} = s_{44} + 4 \left( s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right) (\cos^2 x \cdot \cos^2 y + \cos^2 y \cdot \cos^2 z + \cos^2 z \cdot \cos^2 x)$$

$$\frac{1}{E_{100}} = s_{11}$$

$$\frac{1}{E_{110}} = s_{11} - \frac{1}{2} \left( s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right)$$

$$\frac{1}{E_{111}} = s_{11} - \frac{2}{3} \left( s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right)$$

$$\frac{1}{G_{100}} = s_{44}$$

$$\frac{1}{G_{110}} = s_{44} + \left( s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right)$$

$$\frac{1}{G_{111}} = s_{44} + \frac{4}{3} \left( s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right)$$

x, y, z: Cosinus der Winkel der Stabachse zu den 3 Würfelkanten;  
 $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ .

von  $E_{111} = 35,897 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  auf  $E_{100} = 30,171 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ . Die Ursache liegt in einer Zunahme des Anisotropiegrades  $E_{111}/E_{100}$  mit steigender Prüftemperatur. Die Steigerung des E-Moduls von der [100]-Richtung zur [111]-Richtung in der (110)-Ebene beträgt dabei rund 82 %. Soll andererseits z. B. ein zylindrischer Prüfkörper aus MgO auf Drilling beansprucht werden, so liegt jetzt der höchste Torsionsmodul in der [100]-Richtung und sinkt bis auf  $G_{111} = 7,918 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  (1473 °K) in der [111]-Richtung der (110)-Ebene ab. Die prozentualen Änderungsbeträge liegen etwa in der Höhe des E-Moduls, tragen aber umgekehrtes Vorzeichen. Die Bedeutung einer Kristallitenregelung liegt damit auf der Hand.

CoZn-Ferrite zeigen ebenfalls eine Zunahme des E-Moduls von der [100]-Richtung zur [111]-Richtung der (110)-Ebene und eine Abnahme des G-Moduls von der [100]- zur [111]-Richtung. Diese E-Modulzunahme um rund 33 %, allein durch Richtungsänderung der Messung im Einkristall ohne Temperaturänderung, liegt etwa über dem 150-fachen des Meßfehlers und ist auch technisch außerordentlich beträchtlich. Mit dem Werkstoff  $3(\text{Fe}_{0,81}\text{Mg}_{0,14}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,04})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  haben wir ein Beispiel

jener technisch wichtigen Werkstofftypen herausgegriffen, bei denen sich die Elastizität in Abhängigkeit von der Richtung im Einkristall kaum ändert, mit allen Konsequenzen hinsichtlich des Auftretens von Deformationsspannungen etc. Mit  $E_{100} = 24,484 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  und  $E_{111} = 24,032 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  beträgt die Änderung des Youngschen Moduls E in ihrem Maximalbetrag nur noch 1,8 %, die des Torsionsmoduls G nur 1,5 %. Außerdem läßt dieses Zahlenbeispiel erkennen, daß es möglich ist, die Zunahme des E-Moduls von der [100]-Richtung zur [111]-Richtung hin in das Gegenteil umzukehren, so daß letztlich der  $E_{111}$ -Wert auch bei kubisch kristallisierenden Oxiden kleiner ist als der  $E_{100}$ -Wert, was analog auch für den G-Modul gilt.  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  ist dann wieder ein Beispiel für die relativ starke Zunahme des E-Moduls bzw. Abnahme des G-Moduls von der [100]- über die [110]- zur [111]-Richtung. Abb. 1 gibt uns zur Vervollständigung den Beweis der starken Richtungsabhängigkeit auch der Poisson-Zahl  $\mu'_{13}$  in der (110)-Ebene der CoZn-Ferrite an, Abb. 2 die des  $3(\text{Fe}_{0,81}\text{Mg}_{0,14}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,04})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  und Abb. 3 die des  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  an (i' als auch j' liegen in der (110)-Ebene — vergleiche z. B. (22)).

Tabelle 7

Orientierungsabhängigkeit des E- und G-Moduls im hexagonalen und tetragonalen System

$$\frac{1}{E} = s_{11} (1 - x^2)^2 + s_{33}x^4 + (2s_{13} + s_{44})x^2 (1 - x^2)$$

$$\frac{1}{G} = s_{44} + ((s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44}) (1 - x^2) + 2 (s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44})x^2 (1 - x^2)$$

$$\frac{1}{E} = A_E x^4 + B_E x^2 + C_E$$

$$A_E = s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}$$

$$B_E = -2s_{11} + 2s_{13} + s_{44}$$

$$C_E = s_{11}$$

$$\frac{1}{G} = A_G x^4 + B_G x^2 + C_G$$

$$A_G = -2s_{11} - 2s_{33} + 4s_{13} + 2s_{44}$$

$$B_G = s_{11} + s_{12} - 4s_{13} + 2s_{33} - 3/2s_{44}$$

$$C_G = s_{11} - s_{12} + 1/2s_{44}$$

$$\frac{1}{E} = s_{11} (x^4 + y^4) + s_{33}z^4 + (2s_{12} + s_{66})x^2y^2 + (2s_{13} + s_{44})z^2 (1 - z^2)$$

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{2} (s_{44} + s_{66}) (x^4 + y^4) + s_{44}z^4 + (4(s_{11} - s_{12}) + (s_{44} - s_{66}))x^2y^2 + (2(s_{11} + s_{33} - 2s_{13}) + 1/2(s_{66} - s_{44}))z^2 (1 - z^2)$$

Hexagonal:  $x$  = Richtungscosinus des Winkels zwischen der betrachteten Richtung und der hexagonalen Achse

Tetragonal:  $z$  = Richtungscosinus des Winkels zur tetragonalen Achse  
 $x, y$  = Richtungscosinus der Winkel zu den beiden gleichwertigen Achsen

Tabelle 8

Beziehungen zwischen elastischen Einkristallkonstanten  $c_{ik}$  und Einkristallmoduln  $s_{ik}$  isotropen Materials im kubischen System

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}$$

$$c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}$$

$$c_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}$$

$$s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) = \frac{1}{c_{44}} = \frac{2}{c_{11} - c_{12}}$$

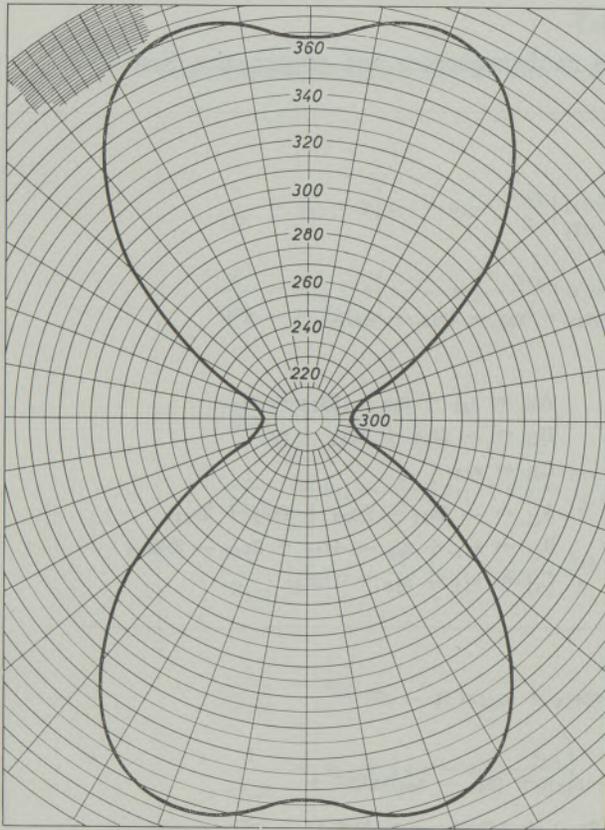


Abb. 1

Cobalt-Zink-Ferrite; Poisson-Zahl  $\mu_{13}$  in Abhängigkeit von der Richtung in der (110)-Ebene; sowohl  $i'$  als auch  $j'$  sind in der (110)-Ebene

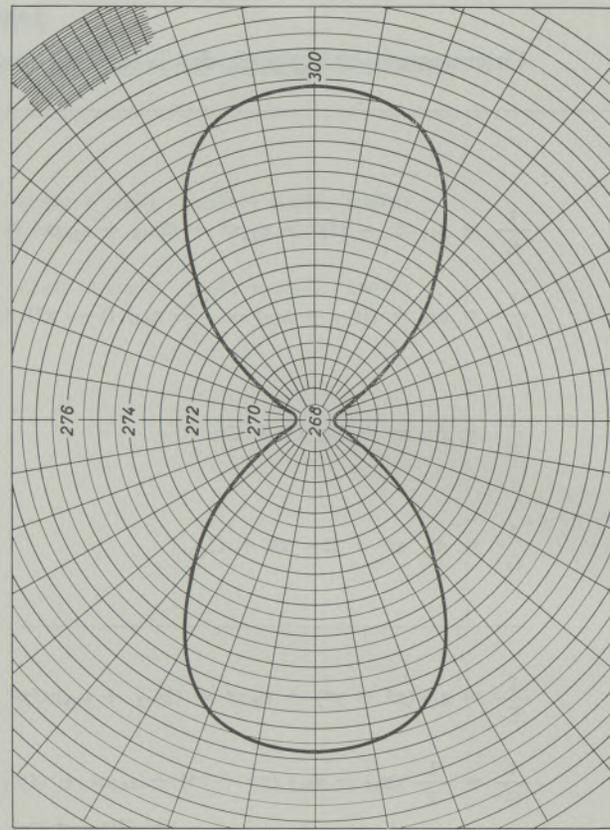


Abb. 2

$3(\text{Fe}_{0.81}\text{Mg}_{0.14}\text{Ca}_{0.04}\text{Mn}_{0.01})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; Poisson-Zahl in Abhängigkeit von der Richtung in der (110)-Ebene analog Abb. 1

Tabelle 9

Beziehungen zwischen den elastischen Moduln  $s_{ik}$  und den elastischen Konstanten  $c_{ik}$  im trigonalen, tetragonalen und hexagonalen System

#### Hexagonales System:

$$s_{11} + s_{12} = c_{33} / (c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2); \quad s_{11} - s_{12} = \frac{1}{c_{11} - c_{12}}; \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}};$$

$$s_{33} = (c_{11} + c_{12}) / (c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2); \quad s_{13} = -c_{13} / (c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2)$$

#### Tetragonales System: (6 Konstanten, Klassen $4\text{mm}$ , $\bar{4}2\text{m}$ , $42$ , $4/\text{mm}$ )

$$s_{11} = \frac{1}{2} \left( \frac{c_{33}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2} + \frac{1}{c_{11} - c_{12}} \right); \quad s_{33} = \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}; \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}$$

$$s_{12} = \frac{1}{2} \left( \frac{c_{33}}{c_{33}(c_{12} + c_{11}) - 2c_{13}^2} - \frac{1}{c_{11} - c_{12}} \right); \quad s_{13} = \frac{-c_{13}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}; \quad s_{66} = \frac{1}{c_{66}}$$

#### Trigonales System: (6 Konstanten, Klassen $3\text{m}$ , $\bar{3}\text{m}$ , $32$ )

$$s_{11} + s_{12} = c_{33}/X; \quad s_{11} - s_{12} = c_{44}/Y; \quad s_{13} = -c_{13}/X; \quad s_{14} = -c_{14}/Y;$$

$$s_{33} = (c_{11} + c_{12})/X; \quad s_{44} = (c_{11} - c_{12})/Y; \quad Y = c_{44}(c_{11} - c_{12}) - 2c_{14}^2; \quad X = c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2$$

Tabelle 10

Beziehungen zwischen den elastischen Konstanten  $c_{ik}$  und elastischen Moduln  $s_{ik}$  im trigonalen, tetragonalen und hexagonalen System

**Trigonales System:** (6 Konstanten, Klassen 3 m,  $\bar{3}m$ , 32)

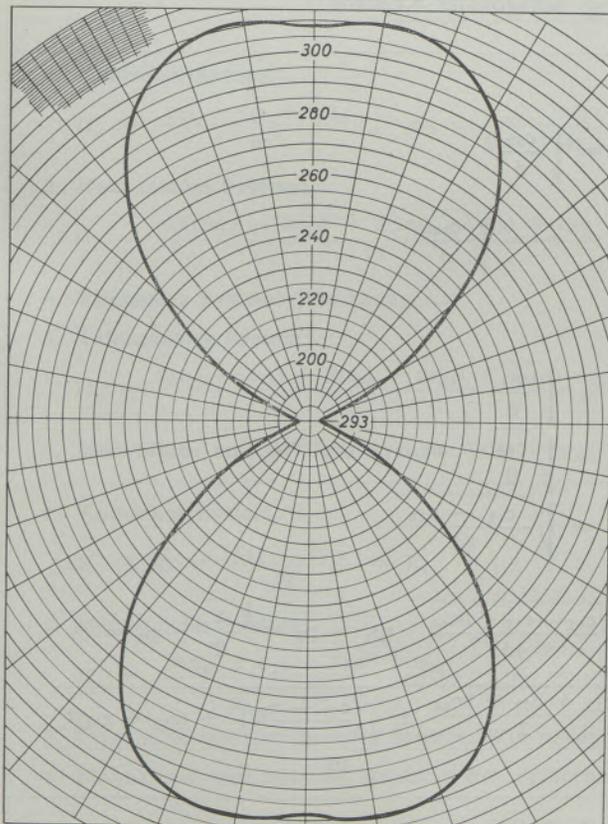
$$\begin{aligned} c_{11} + c_{12} &= s_{33}/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) & c_{11} - c_{12} &= s_{44}/(s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2) \\ c_{13} &= -s_{13}/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) & c_{14} &= -s_{14}/(s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2) \\ c_{33} &= (s_{11} + s_{12})/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) & c_{44} &= (s_{11} - s_{12})/(s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2) \end{aligned}$$

**Tetragonales System:** (6 Konstanten, Klassen 4 mm,  $\bar{4}2m$ , 42, 4/mm)

$$\begin{aligned} c_{11} + c_{12} &= s_{33}/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) & c_{11} - c_{12} &= 1/(s_{11} - s_{12}) \\ c_{13} &= -s_{13}/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) & c_{33} &= (s_{11} + s_{12})/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) \\ c_{44} &= 1/s_{44} & c_{66} &= 1/s_{66} \end{aligned}$$

**Hexagonales System:**  $c_{44} = 1/s_{44}$

$$\begin{aligned} c_{11} + c_{12} &= s_{33}/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) & c_{11} - c_{12} &= 1/(s_{11} - s_{12}) \\ c_{13} &= -s_{13}/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) & c_{33} &= (s_{11} + s_{12})/(s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2) \end{aligned}$$



#### 4. Vielkristalliner Werkstoff

Während wir mit der Tabelle 6 und 7 bereits gute Anhaltspunkte auch zur Ermittlung der Richtungsabhängigkeit des E- und G-Moduls im texturierten Vielkristallhaufwerk besitzen (und hier modulvermindernde Wirkungen von Spannungen, Dichteabnahmen, Rißstrukturen u. ä. berücksichtigen können), war die Festlegung geeigneter Werte des isotropen Vielkristallaggregates lange Zeit sehr umstritten. Es hat sich jedoch gezeigt (23), (24), daß das arithmetische Mittel aus den Voigtschen- und Reusschen Werten gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden bringen, die sich in der Regel nur unwesentlich von den theoretisch besser begründeten Werten nach Hashin und Shtrikman sowie Kröner und Kneer unterscheiden. Außerdem sind die genannten arithmetischen Mittel durch sehr einfache Formeln zu erhalten und bereits durchgehend für alle Kristallsysteme entwickelt, so daß wir in Tabelle 13 die betreffenden Ausdrücke in allgemeiner Form für beliebige Systeme (also auch das rhombische) bringen und

Abb. 3

$\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ; Poisson-Zahl in Abhängigkeit von der Richtung in der (110)-Ebene analog Abb. 1; es gilt für alle Abbildungen: Poisson-Werte in  $10^3$  auf senkrechter Zahlenwertachse aufgetragen ( $0^\circ$ -Richtung); Winkel gelten im Uhrzeigersinn; auf positiver x-Achse Prüftemperatur in  $^\circ\text{K}$  aufgetragen ( $90^\circ$ -Richtung)

Tabelle 11

Ultraschallgeschwindigkeit  $v_{\text{long}}$  und  $v_{\text{trans}}$  in [100]-, [110]- und [111]-Ausbreitungsrichtung kubischer Kristalle

1. Ausbreitung in [100]-Richtung:	
Teilchenverschiebung entlang [100] :	$v_1 = v_L = \sqrt{\frac{c_{11}}{d}} \quad (p_1 = 1; p_2 = p_3 = 0)$
Teilchenverschiebung entlang [001] :	$v_T = v_2 = v_3 = \sqrt{\frac{c_{44}}{d}} \quad (p_2 = 1; p_1 = p_3 = 0)$
2. Ausbreitung in [110]-Richtung:	
Teilchenverschiebung entlang [110] :	$v_1 = v_L = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2d}} \quad (p_1 = p_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}; p_3 = 0)$
Teilchenverschiebung entlang [001] :	$v_2 = v_T = \sqrt{\frac{c_{44}}{d}} \quad (p_3 = 1; p_1 = p_2 = 0)$
Teilchenverschiebung entlang [110] :	$v_3 = v_T = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2d}} \quad (p_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}; -p_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}; p_3 = 0)$
3. Ausbreitung in [111]-Richtung:	
Teilchenverschiebung entlang [111] :	$v_1 = v_L = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3d}} \quad (p_1 = p_2 = p_3 = \frac{\sqrt{3}}{3})$
Teilchenverschiebung in beliebiger Richtung der (111)-Ebene :	$v_2 = v_3 = v_T = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3d}} \quad (p_1 + p_2 + p_3 = 0)$

$p_i$  = Richtungskosinus,  $d$  = Dichte,  $c_{ik}$  = elastische Konstanten

Tabelle 12

Ultraschallgeschwindigkeit  $v_{\text{long}}$  und  $v_{\text{trans}}$  in Richtung der  $c$ -Achse, in [100]- Richtung sowie unter  $45^\circ$  zur [100]- und [001]-Richtung hexagonaler Kristalle

1. Ausbreitung in Richtung der $c$ -Achse :	
Teilchenverschiebung entlang [001] :	$v_1 = v_L = \sqrt{\frac{c_{33}}{d}}$
Teilchenverschiebung entlang einer beliebigen Richtung der (001)-Ebene :	$v_2 = v_3 = v_T = \sqrt{\frac{c_{44}}{d}}$
2. Ausbreitung in [100]-Richtung oder in einer anderen senkrecht zur [001]-Achse stehenden Richtung :	
Teilchenverschiebung entlang [100] :	$v_1 = v_L = \sqrt{\frac{c_{11}}{d}}$
Teilchenverschiebung entlang [001] :	$v_2 = v_T = \sqrt{\frac{c_{44}}{d}}$
Teilchenverschiebung entlang [010] :	$v_3 = v_T = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2d}}$
3. Ausbreitung in Richtung unter $45^\circ$ zur [100]- und [001]-Richtung :	
$v_1$ : Quasi-Logitudinalwelle	$v_1 = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12} + 2c_{44}}{4d}} \quad (p_1 = p_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}; p_2 = 0)$
$v_2, v_3$ : Quasi-Transversalwelle	$v_2, v_3 = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{33} + 2c_{44}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{c_{11} - c_{33}}{2}\right)^2 + (c_{13} + c_{44})^2}}{2d}$

$p_i$  = Richtungskosinus,  $d$  = Dichte,  $c_{ik}$  = Elastische Konstanten

Tabelle 13

Berechnung von Isotropiewerten  $K_i$  des Kompressionsmoduls und  $G_i$  des Torsionsmoduls durch Bildung des arithmetischen Mittels aus den Voigtschen- ( $K_v$ ,  $G_v$ ) und Reußschen- ( $K_r$ ,  $G_r$ ) durch Einkristallkonstanten bzw. -moduln erhaltenen Werten (gültig für beliebige Systeme)

$$\begin{aligned}
 9K_v &= (c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31}) \\
 15G_v &= (c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{23} + c_{31}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}) \\
 1/K_r &= (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}) \\
 15/G_r &= 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \\
 K_i &= 1/2 (K_v + K_r) & \bar{v}_t &= \sqrt{\frac{G_i}{d}} \\
 G_i &= 1/2 (G_v + G_r) & \bar{v}_l &= \sqrt{\frac{K_i + 4/3 \cdot G_i}{d}}
 \end{aligned}$$

$\bar{v}_t$  bzw.  $\bar{v}_l$ : Mittlere Schallgeschwindigkeit von Transversal- bzw. Longitudinalwellen,  $d$  = Dichte)

Tabelle 14

Berechnung von Isotropiewerten  $K_i$  des Kompressionsmoduls und  $G_i$  des Torsionsmoduls durch Bildung des arithmetischen Mittels aus dem Voigtschen- ( $K_v$ ,  $G_v$ ) und Reußschen- ( $K_r$ ,  $G_r$ ) durch Einkristallkonstanten bzw. -moduln erhaltenen Werten (gültig für spezielle Systeme)

<p>1. <b>Kubisches System:</b></p> $G_v = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5}; \quad G_r = \frac{5}{4s_{11} - 4s_{12} + 3s_{44}};$
<p>2. <b>Hexagonales System:</b></p> $G_v = \frac{0,5(7c_{11} - 5c_{12}) + 2(3c_{44} - c_{13}) + c_{33}}{15}; \quad G_r = \frac{15}{4(s_{33} - 2s_{13}) + 2(7s_{11} - 5s_{12} + 3s_{44})};$
<p>3. <b>Trigonales System:</b> Wie hexagonal</p>
<p>4. <b>Tetragonales System:</b></p> $G_v = \frac{2(c_{11} - c_{13}) + 3(c_{66} + 2c_{44}) + (c_{33} - c_{12})}{15}; \quad G_r = \frac{15}{4(s_{11} - s_{13}) + 4(s_{33} - s_{12}) + 3(s_{66} + 2s_{44})};$
<p>5. <b>Monoklines und triklines System:</b> Wie orthorhombisch</p>
<p>1. <b>Kubisches System:</b></p> $K_v = K_r = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = K_i$
<p>2. <b>Hexagonales System:</b></p> $K_v = \frac{2(c_{11} + c_{12} + 2c_{13}) + c_{33}}{9}; \quad K_r = \frac{1}{2(s_{11} + s_{12} + 2s_{13}) + s_{33}};$
<p>3. <b>Trigonales und tetragonales System:</b> Wie hexagonal</p>
<p>4. <b>Monoklines und triklines System:</b> Wie orthorhombisch</p>

in Tabelle 14 für spezielle Kristallsysteme. Sie sind außerordentlich einfach und leicht durch Einsetzen der Einkristallkonstanten  $c_{ik}$  zwecks Berechnung der Voigt-Werte und durch Einsetzen der Einkristallmoduln  $s_{ik}$  (zur Berechnung der Reuss-Werte) zu erhalten. So erhält man beispielsweise den Torsionsmodul  $G_v$  nach Voigt und  $G_r$  nach Reuss und nach Tabelle 13 über  $G_i = \frac{1}{2} (G_v + G_r)$  den Torsionsmodul  $G_i$  des isotropen Vielkristallaggregates. Mit dem Kompressionsmodul  $K_i$  verfährt man analog.

Tabelle 15 gibt uns dann die Formeln u. a. zur weiteren Berechnung des E- und G-Moduls der isotropen Aggregate an. Tabelle 16 definiert zusammenfassend die hier genannten Größen und Tabelle 17 zeigt uns am Beispiel der Poisson-Zahl die 3 Varianten der Querkontraktionszahl-Bestimmung mit einem kleinsten Fehler aus der Kompressionsmodul und Torsionsmodulbestimmung. Tabelle 18 nennt weitere Möglichkeiten der mit Elastizitätswerten ermittelbaren unterschiedlichen Eigenschaftswerte wie

Tabelle 15

Die 12 möglichen Beziehungen zwischen den 4 elastischen Konstanten im isotropen Material

Gesuchte Eigenschaft	Gegebene Größen					
	KE	KG	$K\mu$	EG	$E\mu$	$G\mu$
K	—	—	—	$\frac{EG}{3(3G - E)}$	$\frac{E}{3(1 - 2\mu)}$	$\frac{2}{3} G \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}$
E	—	$\frac{9KG}{3K + G}$	$3K(1 - 2\mu)$	—	—	$2G(1 + \mu)$
G	$\frac{3KE}{9K - E}$	—	$\frac{3}{2} K \frac{1 - 2\mu}{1 + \mu}$	—	$\frac{E}{2(1 + \mu)}$	—
$\mu$	$\frac{1}{2} - \frac{E}{6K}$	$\frac{1}{2} \frac{3K - 2G}{3K + G}$	—	$\frac{E}{2G} - 1$	—	—

Tabelle 16

Elastisch-theoretische Grundformeln des polykristallinen isotropen Materials

$\epsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma$	$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau$
Dehnung = Dehnzahl · Spannung	Scherung = Drillungszahl · Torsionsspannung
$-\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{K} \cdot P$	$-\frac{\epsilon_t}{\epsilon_l} = \mu$
rel. Vol.-Änderung = Kompressibilität · Kraft	$\frac{\text{Querkontraktion}}{\text{longit. Expansion}} = \text{Poiss. Zahl}$
$m = \frac{1}{\mu}$	$\alpha = \frac{1}{K}$
Querzahl = $\frac{1}{\text{Poisson-Zahl}}$	Kompressibilität = $\frac{1}{\text{Kompressionsmodul}}$
Dehnzahl = $\frac{1}{\text{Youngscher Modul}}$	Drillungszahl = $\frac{1}{\text{Torsionsmodul}}$
$\alpha = \frac{1}{E}$	$\beta = \frac{1}{G}$

Tabelle 17

Beispiel einer Fehlerabschätzung der Poisson-Zahl  
berechnet aus E, G bzw. K

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = A \left( \frac{\Delta E}{E} + \frac{\Delta G}{G} \right) = B \left( \frac{\Delta E}{E} + \frac{\Delta K}{K} \right) = C \left( \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta G}{G} \right)$$

$$A = \frac{1 + \mu}{\mu} \quad B = \frac{1 - 2\mu}{2\mu} \quad C = \frac{1 - \mu - 2\mu^2}{3\mu}$$

Für  $0,25 < \mu < 0,45$  als Grenzwerte entsprechend Formeln in Tabelle 12 wird

$$0,66 E \leq K \leq 3,5 E$$

$$3,2 \leq A \leq 5$$

$$0,34 E \leq G \leq 0,4 E$$

$$0,1 \leq B \leq 1$$

$$0,1 \leq C \leq 0,8$$

oder für  $\mu = 0,35$  :  $A = 3,9$

$$B = 0,43$$

$$C = 0,39$$

Kleinster Fehler der  $\mu$ -Bestimmung also aus G- und K- bzw. E- und K-Werten

Debye-Temperatur, Schallwiderstand und prozentuale Anteile einer Doppelfasertextur. Vor allem aber sind hier die zur Ermittlung der Ultraschallgeschwindigkeit in isotropen Medien notwendigen Formeln zusammengefaßt. Die formelmäßigen Grundlagen basieren vor allem auf den Arbeiten (4) bis (11), (22) und (25) bis (29). Wenn auch noch heute (oft ohne jede Anwendung von Isotropiekriterien wie röntgenographische Aufnahmen oder mechanische Prüfungen (30), (31)) diese Isotropieformeln recht bedenkenlos auch auf anisotrope Werkstoffe angewendet werden, so zeigt doch schon Tabelle 2, daß im technisch hergestellten Werkstück die Richtungsabhängigkeit in der Regel sehr bedeutend ist und damit das ganze hier geschilderte Problem. Außerdem werden wir in Zukunft neben der kristallographisch bedingten Anisotropie auch in systematischer Weise andere Anisotropiearten wie Versetzungsanisotropien usw. mehr als bisher berücksichtigen müssen, die z. B. beim kubischen System (das hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit als isotrop gilt) zu einer starken Richtungsabhängigkeit der physikalischen Werte führen.

##### 5. Isotropiewerte von oxidischem Vielkristallhaufwerk

Tabelle 3 zeigt für die in Tabelle 2 genannten Oxide die Isotropiewerte entsprechend Tabelle 14 und 15 (Voigt-Reusches Mittel) für den Kompressionsmodul  $K_i$ , den Torsionsmodul  $G_i$ , den Youngschen Modul  $E_i$  und die Poisson-Zahl  $\mu_i$ . Zunächst ist von Interesse, daß (wie auch bei verformungsbedingten Änderungen) die Poisson-Zahl durch die Temperatursteigerung mit 9,2 % am geringsten geändert wird (MgO: 293 bis 1473 °K). Der  $G_i$ -Modul ändert sich bei MgO um 12,8 %, der  $E_i$ -Modul um

13,0 % und der  $K_i$ -Modul um 13,5 %. Nun nimmt die Dichte mit Temperatursteigerung ab, so daß schon allein daraus der Modulabfall verständlich wird. Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß ein Vergleich der prozentualen Erniedrigungen von  $E_i$ ,  $G_i$  und  $K_i$  bei Steigerung des Porositätsgrades (Dichteabfall) mit der durch Temperatursteigerung bedingten Reihenfolge gerade die umgekehrte Reihenfolge bei den  $E_i$ -,  $G_i$ - und  $K_i$ -Prozentzahlen zeigt. So können wir nach Tabelle 19 mit Auftreten kugelförmiger Hohlräume (32) und einem Dichteabfall von z. B. 6,5 % des MgO bei Raumtemperatur mit einem Kompressionsmodulabfall von 12,7 %, mit einem E-Modulabfall von 12,9 % und einem G-Modulabfall von 13,1 % rechnen. Der unterschiedliche Einfluß makro- oder mikroskopischer Effekte bzw. Defekte (Porosität bei Raumtemperatur) gegenüber kontinuierlich auf atomare Bereiche übergreifende Wirkungen (Temperatursteigerung) auf die Erniedrigung einzelner Elastizitätskennwerte wird damit erkennbar. Es ist noch eine ganze Reihe anderer Formeln in dieser Richtung angegeben worden (z. B. (33) bis (41)), die sich u. a. auch mit elliptischen Formen von Hohlräumen und Einschlüssen beschäftigen. Meist sind die tatsächlich gemessenen Modulerniedrigungen jedoch immer etwas größer als die durch theoretische Formeln vorausgesagten (42), so daß dieses Gebiet noch verbesserungsfähig ist. Außerdem kann man sich leicht vorstellen, daß natürlich ganz abgesehen von möglichen Varianten in der Form der Hohlräume bzw. Einschlüsse innerhalb desselben Werkstückes (vergleiche z. B. Deformationsrißstruktur usw.), z. B. der modilvermindernde Spannungseinfluß in der Praxis des Experiments (auch bei guter Ausglühung) nicht vollständig wegzudenken ist oder mathematisch korrekt zu eliminieren sein wird u. a. m.

Tabelle 18

1. Prozentuale Anteile der Doppelfasertextur von Stangen und Drähten  
kflz. Metalle und Legierungen

$$Y (\%) = \frac{100 \left( \frac{1}{E} - \frac{1}{E_{111}} \right)}{\frac{1}{E_{100}} - \frac{1}{E_{111}}}$$

## 2. Debye-Temperatur:

$$\Theta_0 = \frac{h}{k} \left( \frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)^{-1/3}$$

$$\begin{aligned} c_l &= \left( \frac{E}{d} \cdot \frac{1-\mu}{(1+\mu)(1-2\mu)} \right)^{1/2} = \left( \frac{(K + 4/3 G)}{d} \right)^{1/2} = \\ &= \left( \frac{E}{d} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{2\mu^2}{1-\mu}\right)} \right)^{1/2} = \left( \frac{3K(1-\mu)}{d(1+\mu)} \right)^{1/2} = \\ &= \left( \frac{G}{d} \cdot \frac{4G-E}{3G-E} \right)^{1/2} = \left( \frac{3(1-\mu)}{\kappa \cdot d(1+\mu)} \right)^{1/2}; \end{aligned}$$

$$c_t = \left( \frac{3(1-2\mu)}{\kappa \cdot 2d(1+\mu)} \right)^{1/2} = \left( \frac{3K(1-2\mu)}{2d(1+\mu)} \right)^{1/2} = \left( \frac{E}{d} \cdot \frac{1}{2(1+\mu)} \right)^{1/2} = \left( \frac{G}{d} \right)^{1/2};$$

$$c_l/c_t = \left( \frac{2(1-\mu)}{1-2\mu} \right)^{1/2}$$

$$\mu = \frac{2 - (c_l/c_t)^2}{2 - 2(c_l/c_t)^2} = \frac{1/2 c_l^2 - c_t^2}{c_l^2 - c_t^2}$$

$$c_l = \left( \frac{L_1 + 2L_2}{d} \right)^{1/2}; \quad c_t = \left( \frac{L_2}{d} \right)^{1/2};$$

$$E = \frac{L_2(3L_1 + 2L_2)}{L_1 + L_2}; \quad \mu = \frac{L_1}{2(L_1 + L_2)};$$

## 3. Röntgenografische elastische Konstanten:

$$s_1 = -\mu/E$$

$$1/2 s_2 = (\mu + 1)/E$$

4. Schallwiderstand:  $W = d \cdot c_l$  (in  $10^6 \text{ kg/m}^2\text{s}$ )

(Dichte  $d$  in  $10^3 \text{ kg/m}^3$ ; longitudinale Schallgeschwindigkeit in  $10^3 \text{ m/s}$ )

## 5. Dichteänderung während Einwirkung äußerer Kraft:

$$\Delta d/d = - \frac{P \cdot (1-2\mu)}{E} \quad (P = \text{äußere Kraft beim Dehnversuch})$$

E = Jeweils in der vielkristallinen Probe gemessene Youngsche Moduln

Y = Prozentualer Anteil an  $\langle 100 \rangle$ -Komponente der  $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ -Textur

X =  $(100 - Y)$ : Prozentualer Anteil an  $\langle 111 \rangle$ -Komponente. Anteile regelloser Orientierung werden nicht berücksichtigt

h = Planck'sche Konstante

k = Boltz'mannsche Konstante

N = Atomzahl im Volumen V

$c_l, c_t$  = Geschwindigkeit der longitudinalen und transversalen Wellen in isotropen Medien in cm/s

d = Dichte

$\mu$  = Poisson-Zahl

$\kappa$  = Kompressibilität

K = Kompressionsmodul (dyn/cm<sup>2</sup>)

E = Young'scher Modul (dyn/cm<sup>2</sup>)

G = Torsionsmodul (dyn/cm<sup>2</sup>)

$L_1$  = 1. Lamé'sche Konstante

$L_2$  = 2. Lamé'sche Konstante

Tabelle 19

Relationen zwischen elastischen Größen und einigen anderen ausgewählten Eigenschaftswerten

## 1. Dichte- und Elastizitätsänderung:

$$\frac{\Delta K}{K} = -(1-D) \frac{3(1-\mu)}{2(1-2\mu)}; \quad \frac{\Delta G}{G} = -(1-D) \frac{15(1-\mu)}{7-5\mu}; \quad \frac{\Delta E}{E} = -(1-D) \frac{3(9+5\mu)(1-\mu)}{2(7-5\mu)}$$

(Die wahre röntgenographische Dichte für kflz. Systeme ist

$$d_0 = 3,97586 \cdot 10^{24} \cdot W_a / Na^3 \text{ gm} \cdot \text{cm}^{-3}; \quad d \text{ ist die tatsächliche Dichte: } D = \frac{d}{d_0};$$

N = 6,02472 · 10<sup>23</sup>; W = Atomgewicht; a = Gitterparameter in KX-Einheiten)

## 2. Arbeitsaufnahme für verschiedene Beanspruchungsrichtungen im kub. Gitter:

$$A_{100} = 0,5 \cdot G \pi^2$$

$$A_{111} = 2 \cdot G / \pi^2 \quad (\text{cmkg/cm}^3)$$

## 3. Oberflächenspannung fester Körper:

$$s \text{ (dyn/cm)} = 0,63 \cdot d^{1/4} \text{ (g/cm}^3) \cdot E^{3/4} \text{ (kg/mm}^2)$$

## Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, daß physikalische, chemische und technologische Werkstoffkennwerte in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren außerordentlich stark schwanken können. Anhand physikalischer Eigenschaftswerte wird nachgewiesen, daß nicht nur bei Metallen, sondern auch oxidischen Werkstoffen Schwankungen z. B. des Elastizitätsmoduls von 80 % und mehr in Abhängigkeit von der Werkstückrichtung auftreten. Am Beispiel von MgO bei Raum- und erhöhter Temperatur, CoZn-Ferriten, Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> und dem mehr komplexen 3 (Fe<sub>0,81</sub>Mg<sub>0,14</sub>Mn<sub>0,01</sub>Ca<sub>0,04</sub>)O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 SiO<sub>2</sub> werden verschiedene allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten abgeleitet. Z. B. besitzt der letztgenannte Werkstoff die herausragende Eigenschaft trotz Wahl extremster kristallographischer Richtungen sowohl im Dehnungs- als auch Drillungsverhalten nahezu konstante E- und G-Moduln

aufzuweisen (E<sub>100</sub> = 24,484, E<sub>110</sub> = 24,143 und E<sub>111</sub> = 24,032 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup>; oder G<sub>100</sub> = 9,440, G<sub>110</sub> = 9,544 und G<sub>111</sub> = 9,579 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup>). Demgegenüber besitzt MgO u. a. bei 1473 °K außerordentlich differenzierte Werte mit E<sub>100</sub> = 16,606 und E<sub>111</sub> = 30,171 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup> oder G<sub>100</sub> = 13,860 und G<sub>111</sub> = 7,918 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup>. Die Querkontraktionszahl der untersuchten Werkstoffe schwankt von 0,1724 des MgO bei 293 °K bis 0,3395 der CoZn-Ferrite bei 300 °K (Isotropiewerte). In Übereinstimmung mit den durch Deformation bedingten Änderungen der Poisson-Zahl erweisen sich auch die thermisch bedingten als minimal gegenüber Kompressions-, Youngschem und Torsionsmodul. Der Kompressionsmodul des MgO sinkt z. B. durch Temperatursteigerung von 293 auf 1473 °K um 13,5 %, die Poisson-Zahl um 9,2 %.

## Summary

It was found out that physical, chemical and technological material characteristics depend to a great extent on the technology of production. On basis of physical properties it was proven that not only metals but also oxydic material show a considerable variation of the modulus of elasticity up to 80 % and even more depending on the direction of the workpiece. On the example of MgO at room temperature and elevated temperature, on CoZn-Ferrites, on Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> and the more complex 3 (Fe<sub>0,81</sub>Mg<sub>0,14</sub>Mn<sub>0,01</sub>Ca<sub>0,04</sub>)O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 SiO<sub>2</sub> different laws of general validity could be derived. For instance shows the material mentioned last nearly constant E-modulus and G-modulus although extreme crystallographic directions have been chosen for the extension and torsion (E<sub>100</sub> = 24,484, E<sub>110</sub> = 24,143 and E<sub>111</sub> =

24,032 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup>; or G<sub>100</sub> = 9,440, G<sub>110</sub> = 9,544 and G<sub>111</sub> = 9,579 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup>).

On the other hand, MgO shows at a temperature of 1473 °K extremely differentiated values of E<sub>100</sub> = 16,606 and E<sub>111</sub> = 30,171 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup> or G<sub>100</sub> = 13,860 and G<sub>111</sub> = 7,918 · 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup>. The transversal value of contraction of the tested materials varies between 0,1724 of MgO at 293 °K and 0,3395 of CoZn-Ferrite at 300 °K. In accordance with the change of the Poisson-number caused by deformation also the changes caused by thermal influences are minimal in comparison with moduls of compression, moduls of torsion and "Young's" modulus. The modulus of compression of MgO e. g. is lowered about 13,5 %, the Poisson-number is lowered by 9,2 % at an increase of temperature from 293 to 1473 °K.

## Résumé

Il s'est avéré que les caractéristiques physiques, chimiques et technologiques des matériaux peuvent présenter des variations extrêmement fortes en fonction du procédé de fabrication. On montre, en se basant sur les caractéristiques physiques, que non seulement les métaux, mais aussi les matériaux constitués d'oxydes, peuvent présenter des variations, par exemple de module d'élasticité, de 80 % ou plus selon la direction de la pièce. On établit des règles ayant une valeur générale, en prenant comme exemples MgO à température ambiante et à température élevée, les ferrites de CoZn,  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  et un composé plus complexe  $3(\text{Fe}_{0,81}\text{Mg}_{0,14}\text{Mn}_{0,01}\text{Ca}_{0,04})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ . Ce dernier matériau possède par exemple des caractéristiques exceptionnelles malgré le choix de directions cristallographiques les plus extrêmes, consistant à présenter aussi bien en dilatation qu'en torsion des modules E et G à peu près constants ( $E_{100}$

$= 24,484$ ,  $E_{110} = 24,143$  et  $E_{111} = 24,032 \cdot 10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup>; ou  $G_{100} = 9,440$ ,  $G_{110} = 9,544$  et  $G_{111} = 9,579 \cdot 10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup>). Par contre, MgO possède, entre autres, à 1473 °K des valeurs exceptionnellement différenciées, avec  $E_{100} = 16,606$  et  $E_{111} = 30,171 \cdot 10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup> ou  $G_{100} = 13,860$  et  $G_{111} = 7,918 \cdot 10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup>. L'indice de retrait en travers des matériaux étudiés varie entre 0,1724 pour MgO à 293 °K et 0,3395 pour les ferrites de CoZn à 300 °K (valeurs d'isotropie). En conformité avec les variations du coefficient de Poisson dues à la déformation, les variations dues à la température sont également minimales par rapport au module de compression, au module d'Young et au module de torsion. Le module de compression de MgO baisse par exemple de 13,5 % pour une élévation de température de 293 à 1473 °K, alors que le coefficient de Poisson baisse de 9,2 %.

## Literaturverzeichnis

1. Wawra, H. H., Zeitschr. f. Metallkunde 59 (1968), S. 268.
2. Wawra, H. H., J. Phys. Soc. Japan 23 (1967), S. 856.
3. Wawra, H. H., Rev. de Metallurg. Mem. Sci. 64 (1967), S. 795.
4. Voigt, W., Wiedemann. Annalen 35 (1888), S. 642.
5. Voigt, W., Wiedeman. Annalen 39 (1890), S. 412.
6. Voigt, W., Wiedeman. Annalen 41 (1890), S. 712.
7. Voigt, W., Ann. Physik 22 (1907), S. 129.
8. Voigt, W., Ann. Phys. 24 (1907), S. 290.
9. Voigt, W., Göttinger Nachr. 424 (1918).
10. Voigt, W., Ann. Phys. Wiedemann. 34 (1888), S. 981.
11. Voigt, W., Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner-Verlag Leipzig 1928.
12. Freda, A. u. B. D. Cullity, Trans. AIME 215 (1959), S. 530.
13. Bastien, P. u. J. Pokorny, Rev. Metallurg. 53 (1956), S. 649.
14. Schmid, E. u. G. Wassermann, Z. Phys. 42 (1927), S. 779.
15. Dayal, P., Trans. Ind. Inst. Met. 10 (1956/57), S. 201.
16. Grewen, J. u. G. Wassermann, Zeitschr. f. Metallkunde 45 (1954), S. 498.
17. Faivre, R., Rev. Metallurg. 55 (1958), S. 53.
18. Wawra, H. H., Draht-Welt 54 (1968), S. 537.
19. Kuczynski, G. C., Nature 165 (1950), S. 562.
20. Cook, R. u. T. L. Richards, J. Inst. Met. 78 (1950/51), S. 463.
21. Hibbard, W. R. et. al, Trans AIME 175 (1948), S. 126.
- 21b. Ahlborn, H. u. G. Wassermann, Zeitschr. f. Metallkunde 54 (1963), S. 1.
22. Mason, W. P., Physical Acoustic, Academic Press, New York, London 1965.
23. Wawra, H. H., Die Technik 23 (1968), S. 93.
24. Wawra, H. H., Die Technik 23 (1968), S. 316.
25. Hearmon, R. F. S., An Introduction to applied anisotropic elasticity, Oxford University Press 1961.
26. Bhagavantam, S., Crystal Symmetry and Physical Properties, Academic Press, London 1966.
27. Wooster, W. A., A text-book on crystal physics, University Press Cambridge 1949.
28. Köster, W. u. H. Franz, Met. Rev. 6 (1961), S. 1.
29. Schmid, E. u. W. Boas, Kristallplastizität, Springer-Verlag 1935.
30. Wawra, H. H., Draht 19 (1968), S. 547.
31. Wawra, H. H., Die Technik, demnächst.
32. Mackenzie, J. K., Proc. Phys. Soc. 63 B (1950), S. 2.
33. Spinner, S., F. P. Knudsen u. L. Stone, J. Research Nat. Bur. Stand 67 C (Engr. and Instr.), No. 1 (1963), S. 39.
34. Spriggs, R. M., J. Amer. Ceram. Soc. 44 (1961), S. 628.
35. Spriggs, R. M., J. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962), S. 198.
36. Dewey, J. M., J. Appl. Phys. 18 (1947), S. 578.
37. Gatto, F., Alluminio 19 (1950), S. 19.
38. Coble, R. L. u. W. D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc. 39 (1956), S. 377.
39. Kerner, E. H., Proc. Phys. Soc. 69 B (1956), S. 808.
40. Hasselmann, D. P. H., J. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962), S. 452.
41. Weil, N. A., Parametric Effects governing the mechanics of ceramic materials, Chapter in „Proceedings of an International Symposium in High Temperature Technology“, Butterworths, London 1964.
42. Janowski, K. R. u. R. C. Rossi, AIR FORCE REP. No. SSD-Tr-67-148 u. pers. Mitt.
43. Drier, R. W. u. C. T. Eddy, Trans. AIME 89 (1930), S. 140.

DK 621.921-492.3 : 539.215.4 : 519.241.5

# Rechnerische Ermittlung der Streuungswerte in den Kornzahlen von Schleifkornmischungen

Von H. H a g e r, Wien

*(Herstellungsbedingt unterliegen Schleifkörnungen im Anlieferungszustand, bestimmt zur Anfertigung von Schleifkörpern, Schwankungen in ihren Kornzahlen/Gewichtseinheit; es soll rechnerisch unter Zugrundelegung eines angenommenen Modelles für die Kornzahlhäufigkeitsverteilung untersucht werden, ob und inwieweit eine Verringerung in den Streuungen durch Vermischen verschiedener Kornlieferungen der gleichen Größenbezeichnung oder dreier benachbarter Korngrößen erreicht werden kann.)*

*(Abrasive grit designated for the production of bonded abrasive discs, is subject to the fluctuation in the number of grains/unit of weight, dependent upon the method of grit production; it shall be determined by arithmetical method, using as foundation a model of curve of the number of grain dispersion, if and in which, extend a reduction of the deviation reached by mixing of different charges of delivered grits of the same grain size designation or mixing of three neighbouring grits.)*

*(Pour des causes dues à leur fabrication, les grains d'abrasifs destinés à la fabrication d'outils présentent, à l'état de livraison, des variations du rapport nombre de grains/unité de poids; on se propose d'étudier mathématiquement, en prenant comme base un modèle supposé de distribution de fréquence du nombre de grains, s'il est possible, et dans quelle mesure, d'obtenir un abaissement des dispersions en mélangeant des grains ayant une même caractéristique de grosseur mais provenant de différentes livraisons ou des grains présentant trois granulométries voisines.)*

## 1. Einleitung und Problemstellung

Schleifkörner bestehen aus mehr oder minder dichtgelagerten Körnern eines harten Materials, die durch geeignete Bindemittel den notwendigen Zusammenhalt zu einem Verband erfahren. Die eigentliche Schleifarbeit — den Werkstoffabtrag — leisten die Schleifkörner und sie haben in der Praxis eine Größe von 20 — 3000  $\mu$  (1). Die Hersteller von Schleifkörpern sind bemüht, die Qualität ihrer Erzeugnisse von Lieferung zu Lieferung konstant zu halten, um reproduzierbare Schleifergebnisse zu gewährleisten. Eine der Ursachen, warum diese Forderung nicht immer erfüllt werden kann und sich eine sichere Reproduzierbarkeit schwierig gestaltet, ist die, daß die Häufigkeitsverteilung der Körner nach Größe und Gestalt, trotz Siebung in engen Bereichen, oft großen Schwankungen unterworfen ist. Eine ideale Schleifkörnung sollte aus gleichgroßen und gleichgestaltigen Einzelkörnern bestehen; dieses Begehren kann in der Praxis aber nicht erfüllt werden. Es werden allerdings für Spezialzwecke Sinterkorundteilchen in zylindrischer Form neuerdings hergestellt. Der überwiegende Teil der Schleifkörnungen wird aus elektrothermisch erschmolzenen Blöcken des Schleifmaterials durch Zerkleinerung und anschließende Versiebung (2) gewonnen. Obwohl die Klassierung in engen Grenzen vorgenommen wird (1), ergeben sich doch bedeutende Unterschiede in der Kornform und -größe der Partikelchen innerhalb einer Siebfraction und vor allem von einer Charge zur anderen, sofern man die Größe nicht als „Siebkorngröße“ einfach akzeptiert, sondern dem Verwendungszweck entsprechend, die Größe mit dem Volumen der Teilchen oder davon abgeleitet mit der Anzahl der Körner/Gewichtseinheit charakterisiert (3). Die Beschaffenheit der Kornform ist abhängig von der chemischen

Zusammensetzung des Blockmaterials, den Kristallisations-, Zerkleinerungs- und Siebbedingungen (4).

Da es einerseits praktisch unmöglich ist, isomorphes und isodisperses Korngut für die Massenfertigung herzustellen, andererseits für die Verwendung der Schleifkörper die Anzahl der Körner/Volumeneinheit bzw. /Flächeneinheit in strukturgeregelten Scheiben (5) möglichst konstant gehalten werden soll, muß der Hersteller trachten, diese Schwierigkeit zu überwinden. Es wäre vorstellbar, durch Auszählen der Körner in verschiedenen Lieferungen oder Chargen von Körnungen der gleichen Größenbezeichnung und entsprechendes Verschneiden eine gewünschte, bestimmte Kornzahl für eine gewisse Körnung einzustellen. Dieser Weg wäre der exakteste, wenn auch der aufwendigste, da er umfangreiche Lagerhaltung und zusätzliche Manipulationen bedingen würde.

Im Zuge der nun anzustellenden Betrachtungen soll auf rechnerischer Grundlage an einem Modellfall allgemein und näherungsweise auch mit Zahlenwerten festgestellt werden, ob durch Verschneiden dreier benachbarter Körnungen oder einzelner Kornchargen der gleichen Größenbezeichnung, die alle selbst gewissen unvermeidlichen Schwankungen in der Kornzahl unterworfen sind, unter Bedachtnahme auf eine gewünschte Kornzahl der Mischung, bei gewissen Mischungsverhältnissen der Komponenten, sich ein Minimum der Streuung vom gewünschten Kornzahlwert einstellen läßt.

## 2. Betrachtungen zur Kornzahl

Wie bereits ausgeführt, soll die Korngröße durch die Kornzahl/Gramm =  $Z$  charakterisiert werden. Der Zusammenhang mit dem durchschnittlichen Kornvolumen  $v_m$  ergibt sich aus der Gleichung 1:

$$Z = \frac{1}{v_m \cdot \gamma} \quad [1]$$

$\gamma$  = Dichte des Kornmaterials

Zur handelsüblichen Kennzeichnung der Korngröße von Schleifmittel werden die Siebfractionen mit Nummern versehen, die die Anzahl der Maschen/Zoll jenes Siebes angeben, durch welches der überwiegende Anteil des Materials gerade noch durchgeht (6).

Die granulometrische Zusammensetzung der Lieferkörnungen wird mit Prüfsieben kontrolliert, deren Maschenweite sich in Form einer geometrischen Reihe mit dem Quotienten

$$q_0 = \sqrt[4]{2}$$

$\cong 1,19$  ändert; d. h., ein Sieb hat z. B. die lichte Maschenweite 2,83 mm, das nächste kleinere Sieb eine solche von 2,38 mm usf.

Die Kornzahl/Gramm der Siebfraction zwischen Sieb 1 und 2 wäre:

$$Z_{S1} = \frac{1}{m_1^3 \cdot \zeta \cdot \gamma} \quad [2]$$

$$Z_{S2} = \frac{1}{m_2^3 \cdot \zeta \cdot \gamma} \quad [3]$$

$Z_{S1}$  = Anzahl der Körner/Gramm der Fraction 1

$Z_{S2}$  = Anzahl der Körner/Gramm der Fraction 2

$m_1$  = lichte Maschenweite von Sieb 1

$m_2$  = lichte Maschenweite von Sieb 2

$\zeta$  = ein Raumerfüllungsgrad, gebildet durch den Quotienten aus dem Durchschnittsvolumen der Körner einer Siebfraction und dem Volumen des Würfels mit der Kantenlänge aus der lichten Maschenweite des Siebes, durch das die Körner durchgehen.

Aus Gleichung 2 und 3 errechnet sich unter Einbeziehung von

$$m_2 = \frac{m_1}{q_0} \quad \text{und} \quad q_0^3 = q = 1,7$$

und unter Annahme, daß  $\zeta$  und  $\gamma$  konstant und unabhängig von der Korngröße, folgende Beziehung:

$$Z_{S1} : Z_{S2} = 1 : q \quad [4]$$

Gleichung 4 besagt, daß die Kornzahl einer Siebfraction  $q$ -mal größer ist als jene auf dem vorhergehenden größeren Sieb, vorausgesetzt, daß sich die lichten Maschenweiten um den Quotienten  $q_0$  unterscheiden und  $\zeta$  konstant ist.

In der Praxis allerdings schwanken die durchschnittlichen Kornvolumina und dadurch natürlich auch  $\zeta$ ; wie Bestimmungen an Normalkorundkörnungen ergeben haben, nimmt  $\zeta$  etwa einen Wert von

$$50 - 70 \cdot 10^{-2} \text{ an.}$$

Die Kornzahlen der Kornlieferungen schwanken häufig  $\pm 10\%$ , manchmal  $\pm 20\%$  und selten mehr um ihren Mittelwert.

Für die Mittelwerte der Kornzahlen einer so aufgebauten Siebreihe und den erwähnten Voraussetzungen ergibt sich folgende Beziehung:

$$Z_{S1} : Z_{S2} : Z_{S3} : \dots : Z_{Sn} = 1 : q : q^2 : \dots : q^{n-1} \quad [5]$$

### 3. Charakterisierung der Streuung

Die Streuung in den Kornzahlwerten aus einem Gemisch verschiedener Körnungen von einer bestimmten und gewollten Kornzahl sei durch die der Standardabweichung  $\sigma$  analogen Beziehung wie folgt charakterisiert:

$$\bar{\sigma} = \pm \sqrt{\frac{\sum (X - b_w)^2}{m^p - 1}} \quad [6]$$

$\bar{\sigma}$  = Streuungscharakteristik

$X$  = Kornzahlen der einzelnen möglichen Mischungen

$b_w$  = gewollte Kornzahl der Mischung

$m^p$  = Anzahl der möglichen Mischungen

$\bar{\sigma}$  unterscheidet sich von  $\sigma$  nur insoweit, daß für die Berechnung von  $\bar{\sigma}$  ein gewollter Wert für  $b_w$  der Mischung und für  $\sigma$  das arithmetische Mittel einzusetzen ist. Wie im folgenden noch ausgeführt, wird unter den Bedingungen, wie sie für Schleifkorn gegeben sind, auch mit Vorteil das arithmetische Mittel als gewollter Kornzahlwert der Mischung einzusetzen sein, so daß dann

$$\bar{\sigma} = \sigma \text{ wird.}$$

#### 3.1 Streuungscharakteristik allgemein berechnet

##### 3.1.1 Streuungscharakteristik für Mischungen aus drei benachbarten Körnungen

Eine Körnung Nr. B hätte die mittlere Kornzahl/Gramm =  $b$ . Die benachbarte gröbere Körnung Nr. A hätte die Kornzahl/Gramm =  $a = b/q$ .

Die nächst feinere Körnung C hätte die Kornzahl/Gramm =  $c = b \cdot q$ , gemäß der Beziehung nach Gleichung 5.

Diese drei Körnungen werden nun mit den Anteilen

$r$  für A

$s$  für B

$t$  für C

miteinander vermischt, unter der Voraussetzung, daß

$$r + s + t = 1 \quad [7]$$

Die Mischung aus den drei Komponenten soll eine gewisse Kornzahl/Gramm =  $k \cdot b$  ergeben.  $k$  ist ein Faktor, der die Abweichung der gewollten, einzustellenden Kornzahl von jener der Körnung B angibt;

für  $k = 1$  wird die Kornzahl der Körnung B im Ausmaß von  $b$  eingestellt und  $\bar{\sigma}$  wird zu  $\sigma$ . Es ergibt sich sodann:

$$r \frac{b}{q} + b \cdot s + b \cdot t \cdot q = k \cdot b \quad \text{oder} \\ r + s \cdot q + t \cdot q^2 = k \cdot q \quad [8]$$

Nun ist es aber so, daß die einzelnen Lieferungen einer Körnung, wie bereits erwähnt, gewissen Schwankungen in den Kornzahlen unterworfen sind, wobei die Häufigkeitsverteilung in den Kornzahlen eine Glockenkurve darstellen soll, wo der Mittelwert am häufigsten und die anderen Kornzahlen mit höheren oder niedrigeren Werten weniger häufig aufscheinen. Die einzelnen Streuungen vom Mittelwert seien durch einen Summanden bzw. durch einen Differenzbetrag  $d$ , bzw. durch ein Vielfaches von  $d$  ausgewiesen.

$$d = \frac{b \cdot p_r}{100}$$

$p_r$  = prozentuelle Abweichung vom Mittelwert  $b$

$$\bar{\sigma} = \pm \frac{d}{q^2 - 1} \sqrt{\frac{2 [k^2 (q^4 + 1) + 2s (s - k) (q^4 - q^3 - q + 1) + 2sq (q - 1)^2 - 2kq (q^2 + 1) + 2q^2] \cdot Z_2}{m^p - 1}} \quad [14]$$

Die Häufigkeit des Vorkommens der mittleren Kornzahlen sei  $y_0$ ,

jene der um  $d$  verminderten oder vermehrten Kornzahlen  $y_1$ ,

jene der um  $2d$  verminderten oder vermehrten Kornzahlen  $y_2$ .

Allgemein ergeben sich so die Kornzahlen der einzelnen Lieferungen nach Tabelle 1.

Tabelle 1

Häufigkeiten	Kornzahlen der Körnungen		
	A	B	C
$y_2$	$(b - 2d) : q$	$b - 2d$	$(b - 2d) \cdot q$
$y_1$	$(b - d) : q$	$b - d$	$(b - d) \cdot q$
$y_0$	$b : q$	$b$	$b \cdot q$
$y_1$	$(b + d) : q$	$b + d$	$(b + d) \cdot q$
$y_2$	$(b + 2d) : q$	$b + 2d$	$(b + 2d) \cdot q$

Durch Mischung jeder einzelnen Lieferung der Körnung A mit dem Anteil  $r$  und jeder einzelnen Lieferung der Körnung B mit dem Anteil  $s$  und jeder einzelnen Lieferung der Körnung C mit dem Anteil  $t$  ergeben sich

$m^p$  Möglichkeiten der Mischung.

$$m = 2 (y_2 + y_1) + y_0 \quad \text{und} \quad p = 3$$

$\bar{\sigma}$  errechnet sich aus der Beziehung der Gleichung 6 für die in der Tabelle 1 aufgezeigten Häufigkeiten und Kornzahlwerten mit:

$$\bar{\sigma} = \pm \frac{d}{q} \sqrt{\frac{2 \cdot Z_1 \cdot Z_2}{m^p - 1}} \quad [9]$$

$$Z_1 = r^2 + s^2 q^2 + t^2 q^4 \quad [10]$$

$$Z_2 = 16y_2 (y_2 + y_1) (y_2 + y_1 + y_0) + 4y_1 (y_2 + y_1)^2 + y_0 [4 (y_2 y_0 + y_2 y_1 + y_1^2) + y_1 y_0] \quad [11]$$

In Gleichung 10  $r$  und  $t$  durch die Ausdrücke der Gleichungen 12 und 13 ersetzt, ergibt für die Gleichung 9 die in Gleichung 14 mit  $s$  als einzige Variable.

$$r = \frac{q [s(1 - q) - (k - q)]}{q^2 - 1} \quad [12]$$

$$t = \frac{q (k - s) + s - 1}{q^2 - 1} \quad [13]$$

Durch Bildung von  $\frac{d\bar{\sigma}}{ds}$  und Null setzen erhält man den Minimalwert von  $\bar{\sigma}$  für ein zugehöriges  $s_{\min}$ .

$$s_{\min} = \frac{k (q^2 + 1)}{2 (q^2 + q + 1)} \quad [15]$$

Man erkennt aus Gleichung 15, daß jenes  $s$  bei dem  $\bar{\sigma}$  ein Minimum wird, unabhängig ist von der Verteilung, sofern sie symmetrisch ist, und nur von  $q$  und  $k$  bestimmt wird.

### 3.1.2 Standardabweichung für Mischungen von Körnungen der gleichen Größenbezeichnung, jedoch aus verschiedenen Lieferungen stammend

Von einer Körnung seien verschiedene Lieferungen vorrätig, die in den Kornzahlen Schwankungen aufweisen. Die Differenz in den Kornzahlen sei durch den Ausdruck  $d$  bzw.  $2d$  dargestellt und die Häufigkeit mit  $y_0$ ,  $y_1$  und  $y_2$ , wie bereits unter 3.1.1 — Tabelle 1 unter B ausgeführt.  $k$  betrage 1, so daß die gewollte Kornzahl der Mischung dem häufigsten Wert — dem arithmetischen Mittel — entspreche und sich daher die Standardabweichung  $\sigma$  errechnet. Es errechnet sich sodann bei Verschnitt zweier Lieferungen zu je halben Anteilen

$$\sigma = \pm d \sqrt{\frac{8y_2^2 + 10y_2 y_1 + 4y_2 y_0 + 2y_1^2 + y_1 y_0}{m^p - 1}} \quad [16]$$

und  $p = 2$ .

Für Mischungen dreier Lieferungen der gleichen Größenbezeichnung ergibt sich für  $k = 1$  und  $q = 1$  aus Gleichung 15  $s = 1/3$  und aus Gleichung 14 ergibt sich

$$\sigma = \pm \frac{d}{3} \sqrt{\frac{6 \cdot Z_2}{m^p - 1}} \quad [17]$$

Zur Gegenüberstellung sei auch die Standardabweichung innerhalb einer Lieferung berechnet.

$$\sigma = \pm d \sqrt{\frac{2(4y_2 + y_1)}{m^p - 1}} \quad [18]$$

und  $p = 1$ .

### 3.2 Standardabweichung aus Zahlenwerten berechnet

#### 3.2.1 Standardabweichung für Mischungen aus drei benachbarten Körnungen

Folgende Zahlenwerte seien in Näherung an die tatsächlichen Gegebenheiten angenommen:

- $b = 100$ , als mittlere Kornzahl der Körnung B
- $p_r = 10\%$  und damit  $d = 10$
- $q = 1,7$
- $y_2 = 1$
- $y_1 = 2$
- $y_0 = 3$

Es ergeben sich so die Kornzahlen für die verschiedenen Körnungen nach Tabelle 2.

Tabelle 2

Häufigkeit	Körnung		
	A	B	C
1	47	80	136
2	53	90	153
3	59	100	170
2	65	110	187
1	71	120	204

Die graphische Darstellung ist in Abb. 1 zu sehen.

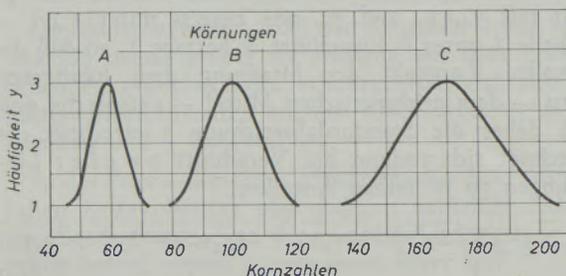


Abb. 1

Das heißt, für die mittlere Körnung z. B. beträgt die Kornzahl in 33,4 % der Lieferungen 100, in je 22,2 % der Lieferungen 90 bzw. 110 und in je 11,1 % der Lieferungen 80 bzw. 120.

Unter den angenommenen Bedingungen und  $k = 1$  ergibt sich ein Minimum der Standardabweichung bei  $s = 0,348$ . Für die einzelnen  $s$ -Werte und den zugehörigen  $r$ - bzw.  $t$ -Werten ergibt sich  $\sigma$  nach der Gleichung 9 wie aus Tabelle 3 und Abb. 2 ersichtlich.

Tabelle 3

s	r	t	$\sigma$
0,0	0,630	0,370	$\pm 8,4$
0,1	0,567	0,333	7,7
0,2	0,504	0,296	7,1
0,3	0,441	0,259	6,9
0,348	0,411	0,241	6,8
0,4	0,378	0,222	6,9
0,5	0,315	0,185	7,1
0,6	0,262	0,138	7,7
0,7	0,189	0,111	8,5
0,8	0,126	0,074	9,4
0,9	0,057	0,043	10,4
1,0	0,000	0,000	11,6

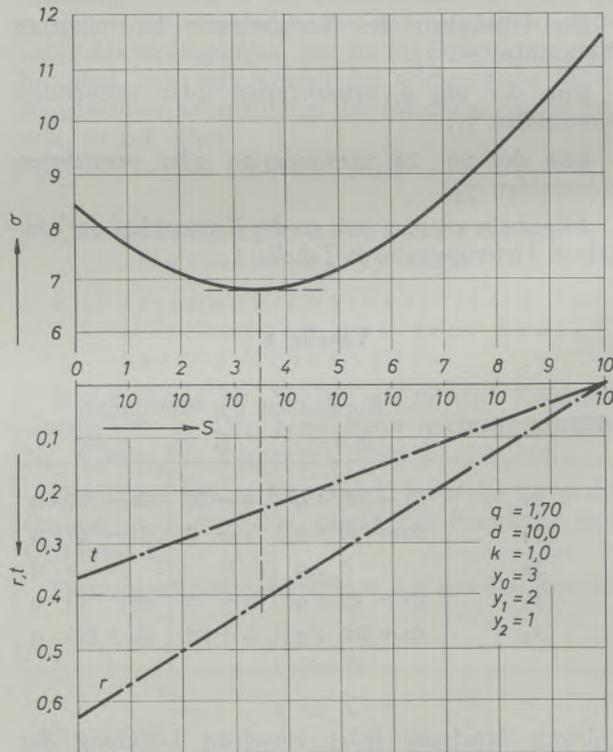


Abb. 2

Nach Gleichung 15 errechnen sich für verschiedene Zahlenwerte von  $k$  die entsprechenden  $s$ - und  $\sigma$ -Werte, wie in Tabelle 4 und Abb. 3 ersichtlich. Für Vergleichszwecke muß die Varianz

$$\gamma = \frac{\sigma}{b \cdot k} \cdot 100$$

herangezogen werden.

Tabelle 4

k	$s_{\min}$	$\sigma_{\min}$	$\gamma$
0,5	0,1740	$\pm 7,4$	$\pm 14,8$
0,6	0,2088	6,4	10,7
0,7	0,2436	5,8	8,3
0,8	0,2784	5,6	7,0
0,9	0,3132	6,0	6,7
1,0	0,3480	6,8	6,8
1,1	0,3827	7,9	7,2
1,2	0,4175	9,2	7,7
1,3	0,4523	10,7	8,3
1,5	0,5229	13,7	9,2

Es zeigt sich ein Minimum bei  $k = 0,9$ , die Auswirkung ist gegenüber dem Ergebnis bei  $k = 1$  sehr gering.

### 3.2.2 Standardabweichung für Mischungen aus verschiedenen Lieferungen der gleichen Korngrößenbezeichnung

Wenn man aus zwei Lieferungen einer Körnung diese je zur Hälfte vermengt, so berechnet sich für

### Zusammenfassung

Die Mittelwerte in den Kornzahlen/Gewichtseinheit einzelner Schleifkornungen sollen sich auf Grund des einheitlichen Siebquotienten  $q$  nach einer geometrischen Reihe aufbauen. In der Praxis allerdings schwanken die einzelnen Siebchargen bzw. Kornlieferungen um diesen Mittelwert. Die Häufigkeiten in den Abweichungen werden in Form einer einfachen, symmetrischen Verteilungskurve (Glockenkurve) als Modell angenommen. Die Streuungen um den Mittelwert werden durch einen Summanden bzw. Differenzbetrag  $-d-$  oder ein Vielfaches davon ausgedrückt. Unter diesen Voraussetzungen konnte allgemein errechnet werden, daß sich bei Vermengung dreier benachbarter Körnungen, in einem bestimmten Mischungsverhältnis, ein Minimum der Streuungscharakteristik — in besonderen Fall der Standardabweichung — einstellen läßt. Ferner wurde die Standardabweichung allgemein berechnet für Mischungen aus zwei und drei verschiedener Chargen der gleichen Körnungsgröße sowie für unvermishtes Korn.

Unter Annahme, daß das arithmetische Mittel auch die gewollte Kornzahl der Mischung von 100, der Wert für  $q = 1,7$ , für  $d = 10$  und als Ordinaten einer symmetrischen Verteilung  $y_0 = 3$ ,  $y_1 = 2$ ,  $y_2 = 1$  errechnet sich bei Verschnitt dreier benachbarter Körnungen ein Minimum der Standardabweichung bei einem Mischungsverhältnis von:

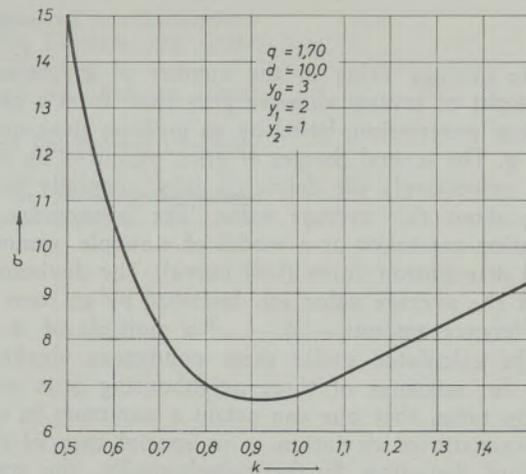


Abb. 3

eine mittlere Kornzahl von 100 und  $d = 10$  nach Gleichung 16

$$\sigma = \pm 8,2$$

Für Mischungen dreier Lieferungen einer Körnung zu je ein Drittel vermengt und unter gleichen Bedingungen wie für zwei Komponenten, nach Gleichung 17

$$\sigma = \pm 6,7$$

Zur Gegenüberstellung für unvermischte Körnungen ergibt sich nach Gleichung 18

$$\sigma = \pm 12,3$$

41 % Grobkorn (1. gröberes Vorkorn)

35 % Mittelkorn (Grundkorn)

24 % Feinkorn (1. feineres Folgekorn)

Dieses optimale Mischungsverhältnis ist unabhängig von Höhe und Breite der symmetrischen Verteilung.  $\sigma = \pm 6,8$ .

Eine geringfügige Verkleinerung läßt sich noch erreichen, wenn man den gewollten Kornzahlwert der Mischung dergestalt einstellt, daß man den Mittelwert mit dem Faktor  $k = 0,9$  multipliziert. Die gewünschte Kornzahl beträgt dann 90, gegenüber dem Mittelwert von 100.

$\sigma = \pm 6,0$  und die Varianz  $\gamma = \pm 6,7$  im Vergleich zu  $\sigma = \pm 6,8$ . Die Verbesserung ist also sehr geringfügig.

Bei Verschnitt zweier Chargen zu je halben Teilen errechnet sich  $\sigma = \pm 8,2$  für drei Komponenten  $\sigma = \pm 6,7$  zu je  $1/3$  gemischt.

Für unvermishtes Korn ergibt sich  $\sigma = \pm 12,3$ .

Die Vermengung streuender Kornlieferungen oder -chargen bewirkt eine wesentliche Verringerung der Standardabweichung in den Kornzahlen der Mischung.

### Summary

The average value in the number of grains/unit of weight of several abrasive grits shall form a geometrical progression, based on an uniform sieve-quotient  $q$ . The several charges of grits, produced by sieving, respectively the delivered grits, generally fluctuate about this average value. The frequencies in deviation are taken as a model of a simple, symmetrical distribution curve (bell curve). The deviations about the average value are described by an item or a difference amount  $-d-$ , or a multiple of it. It can be calculated under these conditions algebraically for mixtures of three neighbouring grits in a certain ratio, that one can attain a minimum in the characteristic of deviation — in special case of the standard deviation. Further, algebraically, the standard deviation was calculated for mixtures of two or three charges of grit with the same grain size description, and of unmixed grit.

On the supposition, that the average value is 100 — the desired number of grains — of the mixture, the value of  $q = 1,7$ ;  $d = 10$ ; and the frequencies of the symmetrical distribution curve are  $y_0 = 3$ ,  $y_1 = 2$ ,  $y_2 = 1$  is calculated by mixing of three

neighbouring grits a minimum of the standard deviation by a mixing ratio of

- 41 % coarse grit (first following coarser grit)
- 35 % base grit
- 24 % finer grit (first following finer grit).

This optimal ratio of mixing is not dependent on the height and the width of the symmetrical distribution curve;  $\sigma = \pm 6,8$ . It is possible to attain a slight reduction if one chooses the number of grains of the mixture in the manner that the average value is multiplied by the factor  $k = 0,9$ . The desired number of grains is 90 as compared to the average value of 100.  $\bar{\sigma} = \pm 6,0$  and the coefficient of variation  $\gamma = \pm 6,7$  compared with 6,8. Only a slight improvement is attained. If one mixes two charges to one half  $\sigma = \pm 8,2$ ; for three components mixed to one third  $\sigma = 6,7$ ; for unmixed grit  $\sigma = \pm 12,3$ . The mixing of fluctuating abrasive grit deliveries or charges causes an essential reduction of the standard deviation in the number of grain/unit of weight in the mixture.

### Résumé

Les valeurs moyennes du rapport nombre de grains/unité de poids des différents grains d'abrasifs, doivent être établis sur la base des quotients de tamisage unifiés suivant une série géométrique  $q$ . Mais dans la pratique, les différentes charges de tamisage ou les livraisons de grains varient autour de cette valeur moyenne. On prend comme modèle les fréquences des écarts exprimées sous la forme d'une courbe de distribution simple et symétrique (courbe en cloche). Les dispersions autour de la valeur moyenne sont exprimées au moyen du terme d'une somme ou d'une différence  $-d-$  ou d'un multiple de celui-ci. Dans ces conditions, on a pu calculer d'une manière générale que si l'on mélange trois granulométries voisines dans un rapport déterminé, on peut établir un minimum de la caractéristique de dispersion, qui est, dans un cas particulier, l'écart type. De plus, on a calculé l'écart type, d'une manière générale, pour des mélanges de deux ou trois charges différentes de même granulométrie ainsi que pour des grains non mélangés.

En supposant que la moyenne arithmétique et le nombre de grains désiré du mélange est de 100, que la valeur de  $q = 1,7$ , celle de  $d = 10$  et que les ordonnées d'une distribution symétrique sont de  $y_0 = 3$ ,  $y_1 = 2$ ,  $y_2 = 1$ , on calcule pour le mélange de trois granulométries voisines un minimum de l'écart type pour un rapport de mélange de:

- 41 % de grains grossiers (1ère succession de grains les plus grossiers)
- 35 % de grains moyens (grains de base)
- 24 % de grains fins (1ère succession de grains les plus fins)

Ce rapport optimal de mélange est indépendant de la hauteur et de la largeur de la distribution symétrique.  $\sigma = \pm 6,8$ .

On peut encore obtenir un faible abaissement en réglant la valeur du nombre de grains désirée dans le mélange de manière à multiplier la valeur moyenne par le facteur  $k = 0,9$ . Le nombre de grains désiré est alors de 90 par rapport à la valeur moyenne de 100.

$\bar{\sigma} = \pm 6,0$  et la variance  $\gamma = \pm 6,7$  par rapport à  $\sigma = \pm 6,8$ . L'amélioration est donc très justifiée.

Dans le cas de mélanges de deux charges par moitié on calcule  $\sigma = \pm 8,2$  et pour le mélange de trois constituants par tiers  $\sigma = \pm 6,7$ . Pour des grains non mélangés on obtient  $\sigma = \pm 12,3$ .

Le mélange de livraisons de grains ou de charges présentant des dispersions permet d'obtenir un abaissement notable de l'écart type des nombres de grains du mélange.

### Literaturverzeichnis

1. Simplified Practice Recommendation 118 — 50 for Abrasive Grain Sizes, vom U. S. Departement of Commerce.
2. Schneider, A., Herstellung keramischer und kunstharzgebundener Schleifkörper, Adhäsion 1, 1961, S. 94.

3. Hager, H. u. E. Sauer, Die Prüfsiebung von Schleifmittelkörnungen unter Beobachtung von Kornform und -größe, *Radex-Rundschau* **1969**, H. 5, S. 760 — 66.
4. Baumann, H. N., *Americ. Ceram. Soc. Bull.* **35** (1956), S. 387 — 90.
5. Hager, H., Über die Struktur von Schleifkörper, Oberfläche **1968**, H. 5, S. 178 — 80.
6. Buchner, S., Die Aufbereitung von Schleifmittelkörnungen im keramischen Betrieb, *Tonindustrie-Zeitung* **81**, 1957, S. 151 — 53.

DK 543.42.062 : 669.822 : 66.061.3 : 669.15-194.3

# Beitrag zur analytischen Bestimmung des Urans in hochlegierten Stählen

Von E. Peisteiner, Ternitz

Aus dem chemischen Laboratorium der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke-AG., Ternitz

*(Eine ausführliche Übersicht über bisher bekannte Arbeiten über die Anwendung und die Bestimmung von Uran im Stahl wird gegeben; Mitteilung eines naßchemischen Verfahrens zur genauen Bestimmung von Uran in hochlegierten Stählen und Anwendung der Ergebnisse zur Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers; das naßchemische Verfahren beruht auf der Extraktion von Uran aus der salpetersauren Lösung der Stahlprobe mit Tri-n-butylphosphat und Methylisobutylketon, Reextraktion aus der organischen Phase mit wäßriger Ammoniumazetat-Ammoniumfluoridlösung und Bildung einer gelbgefärbten 8-Hydroxychinolin-Uran-Komplexverbindung, die in Chloroform gelöst und spektralphotometrisch gemessen wird.)*

*(A detailed review of hitherto known methods for the use and the determination of uranium in steels is given; report of an analysis by wet process for the exact determination of uranium in high-alloy steels and the application of the results to the standardization of a vacuum-x-ray fluorescence spectrometer; the analysis is based on the extraction of uranium from the nitric solution of the steel sample by tributyl-phosphate and methylisobutylketone followed by re-extraction from the organic phase by an aqueous ammoniumacetate-ammoniumfluoride solution and, finally, formation of a yellow-coloured 8-hydroxyquinoline-uranium compound which is solved in chloroform and evaluated spectrophotometrically.)*

*(On donne une revue détaillée des travaux connus jusqu'à présent sur l'emploi et le dosage de l'uranium dans l'acier; on présente une méthode chimique humide pour le dosage précis de l'uranium dans les aciers fortement alliés et on utilise les résultats pour l'étalonnage d'un spectromètre à fluorescence X sous vide; la méthode chimique humide est basée sur l'extraction de l'uranium d'une solution de l'échantillon d'acier dans l'acide nitrique, avec du tri-n-butylphosphate et de la méthylisobutylcétone, la réextraction à partir de la phase organique avec une solution aqueuse d'acétate d'ammonium-fluorure d'ammonium et formation d'un complexe coloré en jaune de 8-hydroxyquinoléine-uranium, qui est dissous dans le chloroforme et dosé par spectrophotométrie.)*

## Einleitung

Uran, das im Stahl als karbidbildendes Element wirkt, wird seit ungefähr 50 Jahren in verschiedenen Veröffentlichungen als Legierungszusatz zu Stahl beschrieben.

Die grundlegenden Arbeiten hierzu wurden von Keeney (1), Gillett und Mack (2) und (3), Polushkin (4) sowie von Foote (5) durchgeführt, denen jedoch eine eindeutige Aussage über die Wirkung des Urans im Stahl nicht zu entnehmen ist.

Bennek und Holzschleiter (6) überarbeiteten die Ergebnisse der vorgenannten Publikationen, indem sie im besonderen den Einfluß dieses Elements auf die Gefügebeschaffenheit, Härbarkeit und Anlaßbeständigkeit in unlegierten Stählen untersuchten.

Eine ausführliche Beschreibung über die Wirkung von Zusätzen von Uran zu Gußeisen, einfachen Kohlenstoffstählen und legierten Stählen wurde von Knight und Faurschou (7) abgefaßt.

Parr (8) veröffentlichte in einem Artikel eine Zusammenfassung von Vorträgen, die auf dem Jahrestreffen des Canadian Institute of Mining and Metallurgy im Jahre 1962 in Ottawa über die Wirkung von Uran in Stahl gehalten worden waren.

Gatellier und Olette (9) berichten über eine Untersuchung der während der Behandlung von flüssigem Stahl mit Uran gebildeten Oxide und Sulfide.

Contractor (10) publizierte eine Arbeit, in welcher er auf den Einfluß von Uran auf die Eigen-

schaften kohlenstoffarmer Stähle sowie Stähle mit mittlerem Kohlenstoffgehalt einging.

Contractor und Buhr (11) ließen ein Verfahren zur Entfernung von Aluminiumoxid aus mit Aluminium beruhigtem Stahl durch Zugabe von 0,01 bis 0,20 % Uran patentieren. Uran, welches in Form einer Uran-Aluminium- oder Uran-Eisen-Legierung dem Aluminium-beruhigten Stahl vor dem Vergießen zugegeben wird, bildet mit dem in der Schmelze enthaltenen Aluminiumoxid mehrere Uran-Aluminium-Legierungen, welche spezifisch schwerer sind als die Stahlschmelze und sich daher im Blockfluß absetzen.

Eine weitere Verwendung von Uran bei der Erzeugung von legierten Stählen wurde in einem Patent von Riedl (12) angegeben. Zusätze von Uran in Gehalten von 0,01 bis 0,10 % zusammen mit Stickstoff in Gehalten von 0,02 bis 0,20 % verbessern bei Schnellarbeitsstahllegierungen infolge der erzielten Impfwirkung die Karbidverteilung, bewirken geringere Seigerungen sowie feinkörnigere Gußstruktur, wenn die Schnellarbeitsstahlschmelzen ausreichend desoxydiert sind und vor der Zugabe von Stickstoff (in Form einer aufgestickten Ferro-Legierung) und Uran geringe Aluminiumgehalte (unter 0,02 % Al) vorliegen. Laut Riedl (12) können durch weitere, einzelne oder gemeinsame Zusätze von Titan, Zirkon und Beryllium in Gehalten von 0,01 bis 0,10 % bei uranhaltigen Schnellarbeitsstahllegierungen die Karbidverteilung verbessert, ferner ein feinkörnigeres Gefüge mit weitestgehender Homogenität sowie geringere Seigerungen erreicht werden.

### Literaturübersicht

Das älteste in der Literatur beschriebene Verfahren für die Uranbestimmung im Stahl stammt von Kelley, Myers und Illingworth (13), welche die Probelösung nach der Entfernung von Wolfram und Silizium mit Alkalikarbonat behandeln, wodurch fast alle übrigen Legierungselemente des Stahls ausgefällt werden, während Uran als komplexes Uranylalkalिकarbonat gelöst bleibt. Eine anschließende Fällung des Urans mit Ammoniak in Gegenwart von Brom als Oxydationsmittel ergibt unlösliches Ammoniumuranat, welches zu Triuranooxid verglüht wird.

Eine ähnliche Methode wird von Kropf (14) vorgeschlagen, der zum Unterschied von der vorstehend erwähnten Arbeit nach der Sodatrenung und vor der Fällung mit Ammoniak die Probelösung mit Natronlauge versetzt, um eventuell vorhandenes Aluminium zu entfernen.

Eine fast vollständige Abtrennung des Eisens aus der uranhaltigen Probelösung durch Ausäthern wird von Campredon (15), Sisco (16) sowie nach einer von der United States Steel Corporation (17) veröffentlichten Arbeit vorgenommen.

Campredon (15) entfernt das Eisen durch Extraktion mit Äther, versetzt mit Ammoniumkarbonat, um das Uran in Lösung zu halten und fällt die störenden Legierungselemente des Stahls mit Ammoniumsulfid. Durch eine anschließende Fällung mit Ammoniumphosphat wird das Uran als Uranylammoniumphosphat abgeschieden.

Auch Sisco (16) verwendet sowohl die Eisenabtrennung mit Äther als auch die Uranabscheidung als Phosphat; nach seiner Methode wird dieses dann in Schwefelsäure gelöst, zu vierwertigem Uran reduziert und mit Kaliumpermanganat zu Uran(VI) titriert.

Nach dem Bericht der United States Steel Corporation (17) erfolgt die Entfernung des Eisens ebenfalls mit Äther. Das Chrom wird in salpetersaurer Lösung mit Kaliumchlorat oxydiert und dabei gleichzeitig das Mangan als Mangandioxidhydrat abgeschieden. Durch eine anschließende Fällung mit Ammoniak wird das Uran als Ammoniumuranat abgetrennt.

König (18) scheidet nach Entfernung des Siliziums und des Wolframs aus der Probelösung das Eisen elektrolytisch ab, fällt das Uran mit Ammoniak als Ammoniumuranat, behandelt diesen Niederschlag mit Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfid, wodurch mitgefällte Begleitelemente ungelöst bleiben, das Uran jedoch gelöst wird. Aus dieser Lösung erfolgt dann die endgültige Abscheidung des Urans mit Ammoniak.

Lundell, Hoffmann und Bright (19) lösen die Stahlprobe in Schwefelsäure und fällen mit Ammoniak. Der entstandene Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, das vorliegende Uran durch Zusatz von Ammoniumperoxodisulfat zu Uran(VI) oxy-

diert und wäßrige Kupferronlösung zugesetzt, wodurch das Eisen, nicht aber das Uran gefällt wird. Nach Abtrennung des Niederschlages wird die uranhaltige Lösung mit Zink versetzt, wodurch Reduktion zu Uran(IV) erfolgt, welches mit Kupferron ausgefällt und zu Triuranooxid verglüht wird.

Über eine röntgenfluoreszenzspektrometrische Bestimmung von Uran im Stahl berichten Silverman, Houk und Moudy (20). Hierbei erfolgt die Messung der Proben in perchlorsaurer Lösung, ohne daß die anderen Legierungselemente des Stahls vorher abgetrennt wurden. Als innerer Standard dient Strontiumnitrat, wodurch der Einfluß der in wechselnden Mengen vorhandenen Begleitelemente ausgeglichen wird.

### Prinzip der Methode

Uran wird aus der salpetersauren Lösung der Stahlprobe mit einem Gemisch von Tri-n-butylphosphat und Methylisobutylketon extrahiert. Nach Abtrennung der organischen Phase wird diese durch öfteres Schütteln mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und anschließend das Uran mit einer wäßrigen Ammoniumazetat-Ammoniumfluoridlösung, deren pH-Wert genau auf 7,60 eingestellt sein muß, aus der organischen Lösung reextrahiert. Durch Zugabe einer 8-Hydroxychinolin-Chloroformlösung zur uranhaltigen, wäßrigen Phase entsteht ein gelber Komplex von Uran mit 8-Hydroxychinolin, der sich in Chloroform löst und dessen Konzentration bei 470 nm spektralphotometrisch bestimmt wird.

Richtungsweisend für diese Arbeit war die Vorschrift für die spektralphotometrische Bestimmung des Urans in Uranerzen nach den vom Chemikerausschuß Deutscher Metallhütten- und Bergleute (21) herausgegebenen Analysemethoden.

### Reagenzien und Lösungen

1. Verdünnte Salzsäure (1 + 1)
2. Verdünnte Salzsäure (1 + 10)
3. Flußsäure 40-%ig p. A.
4. Konzentrierte Salpetersäure p. A.
5. Verdünnte Salpetersäure (2 + 3)
6. Verdünnte Salpetersäure (3 + 7)
7. Tri-n-butylphosphat-Methylisobutylketon (1 + 1)
8. Ammoniumazetat-Ammoniumfluoridlösung: 125 g Ammoniumazetat p. A. und 1 g Ammoniumfluorid p. A. werden in 500 ml destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wird mit Ammoniak auf 7,60 (pH-Meter mit Glaselektrode) eingestellt. Diese Lösung wird mit 100 ml 8-Hydroxychinolin-Chloroformlösung kräftig geschüttelt und nach der Abtrennung der organischen Phase nochmals mit 50 ml Chloroform nachgewaschen.

9. 8-Hydroxychinolin-Chloroformlösung:  
1 g 8-Hydroxychinolin p. A. werden in 100 ml Chloroform p. A. gelöst. Diese Lösung ist unmittelbar vor ihrem Gebrauch zuzubereiten.

#### Arbeitsvorschrift

2,0 g Stahlspäne werden in einem hohen 600-ml-Becherglas in 60 ml verdünnter Salzsäure (1 + 1) heiß gelöst, wobei man in Abständen von einigen Minuten 4- bis 6mal je 2 Tropfen 40-%ige Flußsäure zusetzt.

Nach dem Lösen wird unter weiterem Erhitzen auf ein Volumen von ungefähr 20 ml eingedampft und anschließend, ohne den Vorgang des Erhitzens zu unterbrechen, zur Oxydation tropfenweise konzentrierte Salpetersäure zugesetzt. Der Oxydationsvorgang in der Lösung beim Zusatz von konzentrierter Salpetersäure äußert sich in einem Aufsteigen der Flüssigkeit infolge starker Stickoxidentwicklung. Nach Beendigung der Oxydation, das heißt, wenn weiterer Salpetersäurezusatz weder Stickoxidentwicklung noch ein Aufsteigen der Flüssigkeit hervorruft, werden der Lösung 20 ml konzentrierte Salpetersäure zugesetzt und abermals auf ein Volumen von ungefähr 20 ml eingedampft.

Hat sich bei wolframhaltigen Stählen ein gelber Niederschlag von Wolframsäure abgeschieden, verdünnt man die Lösung mit 150 ml destilliertem Wasser und kocht etwa 20 Minuten, um die Wolframsäure in eine leicht filterbare Form überzuführen. Der Wolframsäureniederschlag wird dann wenige Minuten absitzen gelassen und durch zwei ineinandergelegte Weißbandfilter, welche eine dünne Schicht Filterflocken aufgeschüttet erhielten und mitsamt den Filterflocken mit verdünnter Salzsäure (1 + 10) angefeuchtet wurden, abfiltriert.

Das Filter mit dem Niederschlag wird danach mit verdünnter Salzsäure (1 + 10) ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit klar und eisenfrei abläuft.

Filtrat und Waschwasser werden in einer Porzellanschale vereinigt und die gesamte Lösung auf ein Volumen von ungefähr 20 ml eingedampft, mit 20 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und nochmals bis auf ein Restvolumen von ungefähr 20 ml eingedampft.

Die weitere Verarbeitung der Probelösung erfolgt dann in der gleichen Weise wie bei den Stahlproben ohne Wolfram.

Die auf ungefähr 20 ml eingedampfte salpetersaure Probelösung, die sich sowohl ohne als auch nach Wolframsäureabscheidung ergibt, wird in einen 100-ml-Meßkolben gespült, mit destilliertem Wasser bis zur Meßmarke aufgefüllt, geschüttelt und solche Volumsmengen zur weiteren Verarbeitung entnommen, daß die in ihnen enthaltene Menge Uran 0,1 bis 2,0 mg beträgt.

Der vom 100-ml-Meßkolben abgenommene aliquote Teil der Probe (ungefähr 0,1 – 2,0 mg Uran enthaltend) wird mit 20 ml verdünnter Salpetersäure (2 + 3) versetzt und mit destilliertem Wasser in

einen 300-ml-Scheidetrichter gespült, mit 15 ml Tri-n-butylphosphat-Methylisobutylketongemisch (1 + 1) versetzt und 5 Minuten geschüttelt. Nach dem Absitzen wird die wäßrige Phase in einen zweiten 300-ml-Scheidetrichter abgelassen und nochmals mit 15 ml Tri-n-butylphosphat-Methylisobutylketongemisch (1 + 1) 5 Minuten geschüttelt. Die wäßrige Phase wird danach verworfen.

Als nächster Schritt werden die beiden organischen Auszüge zusammen im ersten Scheidetrichter mit 20 ml verdünnter Salpetersäure (3 + 7) gewaschen (2 Minuten schütteln), die Waschsäure wird danach abgelassen und verworfen. Dieser Waschvorgang mit verdünnter Salpetersäure (3 + 7) ist noch viermal zu wiederholen.

Die mit verdünnter Salpetersäure (3 + 7) gereinigte organische Phase wird mit 20 ml Ammoniumazetat-Ammoniumfluoridlösung versetzt, 2 Minuten geschüttelt, absitzen gelassen und die wäßrige Phase in ein hohes 250-ml-Becherglas abgelassen. Die Extraktion der organischen Phase mit 20 ml Ammoniumazetat-Ammoniumfluoridlösung wird noch zweimal wiederholt und die wäßrigen Auszüge in das vorher erwähnte 250-ml-Becherglas gegossen, mit einem pH-Meter mit Glaselektrode durch Zugabe von Ammoniak genau auf pH 7,60 eingestellt und in einen 300-ml-Scheidetrichter übergeführt.

Der Auszug des Urans aus der Ammoniumazetat-Ammoniumfluoridlösung erfolgt anschließend durch den Zusatz von 30 ml 8-Hydroxychinolin-Chloroformlösung und 2 Minuten langes Schütteln im Scheidetrichter.

Bei Anwesenheit von Uran entsteht eine gelbe Färbung in der Chloroformphase, die nach dem Absitzen durch ein trockenes Faltenfilter in eine trockene 5-cm-Küvette filtriert und bei 470 nm in bedeckter Küvette sofort photometriert wird.

Als Vergleichslösung dient eine frisch bereitete 8-Hydroxychinolin-Chloroformlösung in einer trockenen 5-cm-Küvette, die mit einem Deckel zu verschließen ist.

Die Erstellung der Eichkurve erfolgt mit Proben aus wäßrigen Lösungen von Uranylazetat oder Uranylnitrat mit steigenden Gehalten von 0,1 bis 2,0 mg Uran. Diese Proben werden genau nach der angegebenen Vorschrift behandelt und danach photometriert.

#### Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers zur Uranbestimmung im Stahl

Für die Messung wurde ein Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer (Fluorprint Mk 2) der Firma Hilger und Watts, England, verwendet.

Die geschmiedeten Stahlproben, deren Urangehalt 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 (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 Schleifrippen parallel zu der Richtung der einfallenden und austretenden Röntgenstrahlen verlaufen, um auf diese Weise den Einfluß der Probeoberfläche auf das Meßergebnis konstant zu halten.

Die für die Messung wesentlichen röntgenphysikalischen Daten von Uran sind:

Niveau Uran L  $\alpha_1$  mit der Wellenlänge von 0,9105 Å;

Anregungsbedingungen der primären Röntgenstrahlung (Goldröhre): 50 KV und 20 mA;

Lithiumfluorid-Analysatorkristall;

Beugungswinkel am LiF-Analysatorkristall: 26,16°;

Zählzeit: 32 Sekunden.

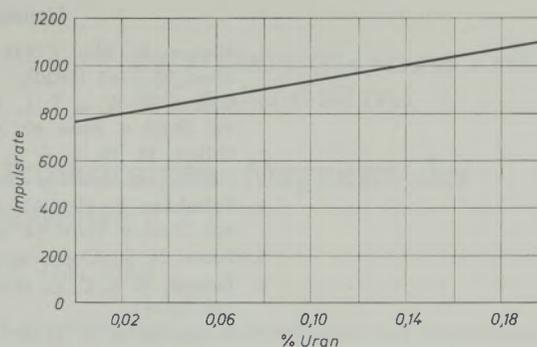


Abb. 1

Lage der Eichkurve für die Uranbestimmung in nichtrostenden martensitischen und ferritischen Stählen im Bereich von null bis 0,20 % Uran mit einem Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer (Fluoprint Mk 2)

### Zusammenfassung

Ein in der Literatur bekanntes Verfahren für die Analyse von Uran in Uranerzen wurde für die Uranbestimmung in hochlegierten Stählen modifiziert. Nach einer Zusammenfassung bisher bekannter Arbeiten über die Anwendung und die Bestimmung von Uran im Stahl erfolgt eine genaue Angabe der nachchemischen Arbeitsmethode. Diese beruht auf der Extraktion von Uran aus der salpetersauren Lösung der Stahlprobe mit Tri-n-butylphosphat und Methylisobutylketon, Reextraktion aus der organischen Phase mit wäßriger Ammoniumazetat-Ammoniumfluoridlösung und Bildung einer gelb gefärbten 8-Hy-

droxychinolin-Uran-Komplexverbindung, die in Chloroform gelöst und spektralphotometrisch gemessen wird.

Die Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers mit vorher nach der beschriebenen Methode nachchemisch analysierten uranhaltigen Stahlproben wird vorgenommen, wobei sich für den Bereich von null bis 0,20 % Uran eine lineare Beziehung zwischen der vom Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer angezeigten Impulsrate und der Urankonzentration der Eichproben ergibt.

### Summary

A former published method for the determination of the element of uranium in uranium containing ores has been modified to be applicable to the determination of uranium in high-alloy steels. A survey of the existing work concerning the use and the determination of uranium in steels is followed by exact instructions for the analysis by wet process; this is based on the extraction of uranium from the nitric solution of the steel sample by tributylphosphate and methylisobutylketone followed by re-extraction from the organic phase by an aqueous ammoniumacetate-ammoniumfluoride solution and,

finally, formation of a yellow-coloured 8-hydroxyquinoline-uranium compound which is solved in chloroform and evaluated spectrophotometrically.

A vacuum-x-ray fluorescence spectrometer has been standardized by means of the uranium containing steel samples according to the method described.

In the range from zero to 0,20 % of uranium, a linear dependence between the counting rate (counts per second) on the vacuum-x-ray fluorescence spectrometer and the content of uranium in the steel samples could be observed.

### Résumé

On a modifié, pour l'adapter au dosage de l'uranium dans les aciers fortement alliés, une méthode connue dans la littérature pour le dosage de l'uranium dans le minerai de ce métal. Après une revue des travaux connus jusqu'à présent sur l'utilisation et le dosage de l'uranium dans l'acier, on décrit avec précision cette méthode d'analyse chimique humide. Celle-ci est basée sur l'extraction de l'uranium d'une solution d'acier dans l'acide nitrique avec du tri-n-butylphosphate et de la méthylisobutylcétone, la réextraction à partir de la phase organique avec une solution aqueuse d'acétate d'ammonium-fluorure

d'ammonium et la formation d'un complexe coloré en jaune de 8-hydroxyquinoléine-uranium, qui est dissous dans le chloroforme et dosé par spectrophotométrie.

On a entrepris l'étalonnage d'un spectromètre à fluorescence X sous vide au moyen des échantillons d'acier contenant de l'uranium analysé par la méthode chimique humide précédemment décrite, et on a trouvé pour la zone allant de zéro à 0,20 % d'uranium une relation linéaire entre les impulsions indiquées par le spectromètre à fluorescence X solide et la teneur en uranium des échantillons d'étalonnage.

## Literaturverzeichnis

1. Keeney, R., Min. J. **123**, 558 u. 566 (1918); vgl. Stahl u. Eisen **40**, 1561 (1920).
2. Gillett, H. W. u. E. L. Mack, Engineering **109**, 41 (1918); vgl. Stahl u. Eisen **40**, 1561 (1920).
3. Gillett, H. W. u. E. L. Mack, Bull. Bur. Mines Nr. 199 (1922); vgl. Stahl u. Eisen **43**, 1014 (1923).
4. Polushkin, E., Carnegie Scholarship Mem. **10**, 129 (1920); vgl. Stahl u. Eisen **42**, 467 (1922).
5. Foote, H. S., Chem. metallurg. Engng. **25**, 789 (1921).
6. Bennek, H. u. C. G. Holzscheiter, Arch. Eisenhüttenwes. **9**, 193 (1935).
7. Knight, R. F. u. D. K. Faurshou, Iron and Steel **36** (2), 54 (1963).
8. Parr, J. G., Ingenieur Digest **2** (1/2), 37 (1963).
9. Gatellier, O. u. M. Olette, Rev. Métallurg. **61** (12), 1117 (1964).
10. Contractor, G. P., Iron and Steel **38** (1), 22 (1965).
11. Contractor, G. P. u. R. K. Buhr, Deutsches Bundespatent Nr. 1,172.285; erteilt am 17. Dezember 1964 (München); vgl. Stahl u. Eisen **87**, 288 (1967).
12. Riedl, J., Österreichisches Patent Nr. 268.350; erteilt am 10. Feber 1969 (Wien).
13. Kelley, G. L., F. B. Myers u. C. B. Illingworth, J. Ind. Engng. Chem. **11**, 316 (1919).
14. Kropf, A., Laboratoriumsbuch für den Eisenhütten- und Stahlwerks-Chemiker, 2. Aufl., Verlag Wilhelm Knapp, Halle a. d. Saale 1925, S. 93.
15. Campredon, L., Guide Pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur, 3 me Ed., Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris 1923, S. 641.
16. Sisco, F. T., Technical Analysis of Steel and Steel Works Materials, 1 st Ed., Mc Graw-Hill Book Comp., New York — London 1923, S. 291.
17. The Methods of the Chemists of the United States Steel Corporation for the Sampling and Analysis of Alloy Steels, 1921, S. 79.
18. König, H., Chemiker-Ztg. **37**, 1106 (1913).
19. Lundell, G. E. F., J. I. Hoffmann u. H. A. Bright, Chemical Analysis of Iron and Steel, Chapman and Hall Ltd., London 1931, S. 332.
20. Silvermann, L., W. W. Houk u. L. Moudy, Anal. Chem. **29**, 1762 (1957).
21. Analyse der Metalle. Hrsg. vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. Betriebsanalysen, 2. Band, 2. Teil, 2. neubearb. Aufl., Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S. 831.

DK 553.682.2 (234.321.71) : 539.215.4  
 DEC A 62/D 422/E 141a

## Achsenverteilungsanalyse am feinkörnigen Magnesit der Tuxer Lagerstätte

Von H. Wenger, Tux, Tirol

*(Einem kurzen geologisch-tektonischen Bericht über die Lagerstätte folgt eine Kornanalyse am feinkörnigen Magnesit.)*

*(A short geological and tectonic report concerning the deposit is followed by an analyses of the crystal size distribution determined on the magnesite.)*

*(Après un bref rapport sur l'état géologique et tectonique des gisements, on donne le compte-rendu de l'analyse granulométrique de magnésie fine.)*

### Geologischer Bericht

Ein ausführlicher Bericht über die Tuxer Magnesit-Lagerstätte und ihre Karbonate von F. Angel und P. Weiß findet sich in der Radex-Rundschau 1953, Heft 7/8, Seite 315 (1). Weitere Untersuchungen, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der Magnesitlagerstätte stehen, sind in (32) und (33) näher beschrieben.

Die Tuxer Magnesitlagerstätte befindet sich am Südhang des Wangl (Schrofenalpe) im Raume Lanersbach.

Die Karbonate liegen in der nördlichen Grauwackenzone, die Hüllgesteine sind Tonschiefer, Glanzschiefer, gewöhnliche Phyllite und Quarzphyllite. Weiters finden sich in unmittelbarer Nähe der Karbonatlagerstätte diabasische Grünschiefer.

Der uns heute in Form von einzelnen Lagern gegenüberstehende Karbonatkörper war einst ein Körper. Die einzelnen Lager sind: Wiese (Trümmerlagerstätte), Martha, Barbara und Nordlager. Nicht dazu zählen Lager Wangl und das Wanglalmhochlager, die sich durch ihren Chemismus von den übrigen unterscheiden. Lager Wiese, Martha, Barbara und das Nordlager bestehen aus ungefähr 50 % Dolomit und 50 % Magnesit. Auf den Unterschied in ihrem Chemismus soll hier nicht eingegangen werden. Mit Ausnahme des Lagers Wiese streichen alle Lager sowie ihre Hüllschiefer Ost-West und fallen mit 50 Grad nach Norden ein. Die Karbonatkörper sowie die Schiefer tauchen mit 15 — 20 Grad nach Westen ein. Eine Sonderstellung nimmt das Lager Barbara ein, das eine mit 70 — 80 Grad nach Nord-Ost fallende Achse besitzt. Im Lagerstättenbereich finden sich zwischen Dolomit und Magnesit nicht nur metasomatische, sondern auch tektonische Grenzen.

Wie die tektonische Analyse des Großraumes gezeigt hat, fanden im Lagerstättenbereich Zerscherungen statt, die Versetzungsbeträge von Millimeter bis Meter zur Folge hatten. Es handelt sich dabei um hOl, hOl, Okl und Okl-Klüfte. Die Striierung (Rifung) auf den Bewegungsflächen läßt den Bewegungssinn deutlich erkennen. Das Alter der Tuxer Karbonate wurde neuerdings durch Funde von Conodonten

und Brachiopoden-Atrypidea (Höll-Maucher, Bestimmung Walliser) mit „Unteres Ems“ festgelegt.

### Allgemeines

Bei den Magnesiten der Tuxer Lagerstätte handelt es sich um Pinolitmagnesit, Magnesit mit Pflasterstruktur, Magnesitrosetten, Bändermagnesit sowie Magnesitidioplasten in Ton und Talkschiefern, die sich am Kontakt zum Karbonat befinden. Für die Achsenverteilungsanalyse wurde eine feinkörnige Variante von Pinolitmagnesit ausgewählt. Diese entstammt dem Lager Martha.

Abb. 1 zeigt das Handstück, dem die beiden Dünnschliffe  $\perp a$  und  $\perp b$  entnommen wurden. Da für die Messung des Magnesits kein Segment der Licht-



Abb. 1

Feinkörniger Pinolitmagnesit mit „ss“

brechung  $n = 1,698$  zur Verfügung stand, wurde ein Segment der Lichtbrechung  $n = 1,649$  verwendet. Aus diesem Grunde mußte das Schmidt'sche Netz nach Bereck und Federow korrigiert werden.

### Beschreibung des Handstückes und der Dünnschliffe

Wie Abb. 1 erkennen läßt, handelt es sich um einen feinkörnigen Pinolitmagnesit, dessen Pinolite keine Regelung nach der Korngestalt erkennen lassen. Bei genauer Betrachtung der Abbildung kann man von oben nach unten führende schwarze Linien feststellen. Es handelt sich dabei um „ss“-Flächen, die stark gewellt sind. Einzelne Pinolite lassen ein wandständiges Wachstum zum „ss“ erkennen. Die „ss“-Flächen sind Zonen geringer Festigkeit im Magnesitgefüge. Dies ist dadurch bedingt, daß es entlang von „ss“-Flächen zur Anlagerung von graphitischem Pigment und Glimmer kam. Ebenso sind einzelne Pinolite von solchen Häuten zum Teil umgeben. Weiters finden sich entlang dieser markierten Linien („ss“-Flächen), Pyritkristalle und Mikrokorn von Magnesit, selten Quarz und Dolomit-Relikte.

#### Schliff $\perp$ b

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt dieses Dünnschliffes. Im Schliff können zwei bevorzugte Richtungen nach der Korngestalt (Wachstum der Magnesitpinolite) zum „ss“ beobachtet werden. Betrachten wir das Richtungsgruppenbild, so findet diese Feststellung darin ihre Bestätigung. Die einzelnen Pinolite stehen entweder fast senkrecht zum „ss“ mit ihrer c-Achse oder parallel dazu, aber auch Körner, die einen Winkel von 0 bis 90 Grad mit dem „ss“ einschließen, sind zu beobachten. Bei diesen dürfte es sich um Wachstumsbehinderung handeln.

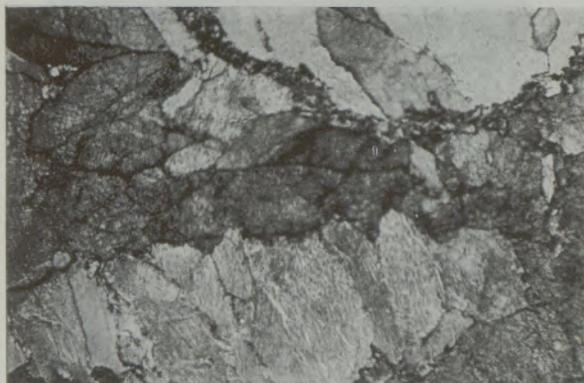


Abb. 2 Durchlicht 300 x  
Pinolitmagnesit mit „ss“

#### Schliff $\perp$ a

Abb. 3 zeigt einen Ausschnitt des Dünnschliffes  $\perp$  a. Auch hier wieder die annähernd gleiche Struktur, wie sie im Dünnschliff  $\perp$  b zu beobachten war. Die Mineralkomponenten sind die gleichen, auch das sedimentäre „ss“ von gleicher Art wie im Schliff  $\perp$  b.



Abb. 3 Durchlicht 300 x  
Pinolitmagnesit mit „ss“

#### Anschliff A

Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt eines Anschliffes  $\perp$  b, der angefertigt wurde, um die vorhandenen „ss“-Flächen besser studieren zu können. Da diese

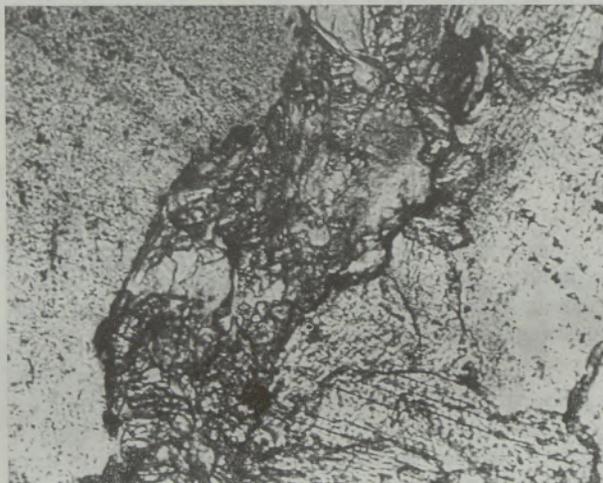


Abb. 4 Auflicht 380 x  
„ss“-Fläche

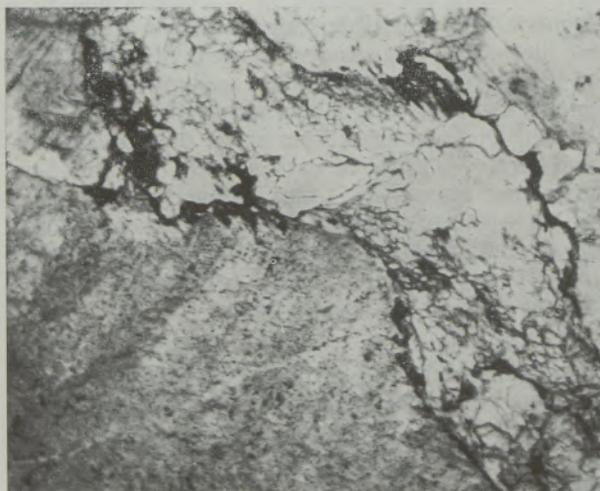


Abb. 5 Auflicht 380 x  
„ss“-Fläche



Abb. 6 400 x  
Magnesitreißkluft gefüllt mit Dolomit LL

im Magnesitgefüge Schwächezonen darstellen, waren sie auch bei späteren tektonischen Bewegungsvorgängen Bahnen, entlang denen es zur Zertrümmerung einzelner angrenzender Magnesitkörner kam. Abb. 4 und 5 zeigen ein sedimentäres „s“, dessen Kontakte zum Magnesit teilweise von graphitischem Pigment gebildet werden. Das später geöffnete „ss“ selbst ist ausgefüllt von Leuchtenbergit, etwas Serizit, Magnesittrümmern und äußerst selten Dolomitrelikten.

Abb. 6 zeigt einen zertrümmerten Magnesitkristall, dessen Reißkluft von Dolomit II ausgeheilt wurde. Eine Füllung der „ss“-Flächen mit Dolomit II konnte nicht beobachtet werden, wohl aber Überprägungen.

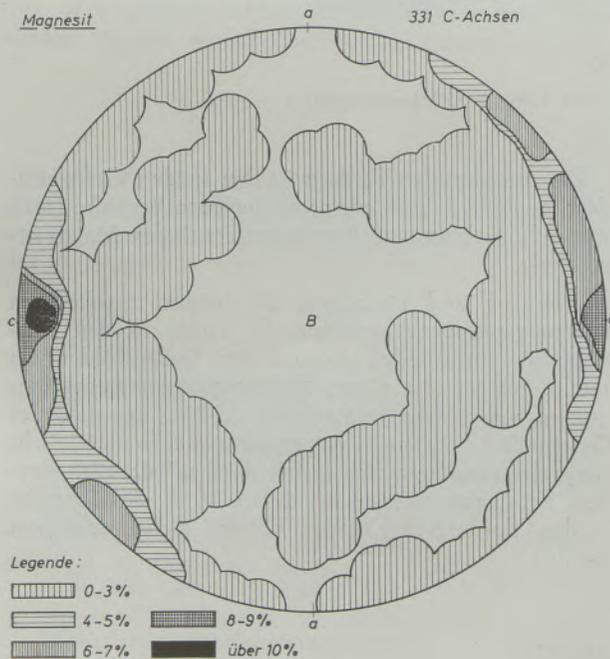


Abb. 7

### Achsenverteilungsanalyse (A. V. A.)

Wie eingangs beschrieben, gelangten zur Untersuchung zwei Dünnschliffe u. zw. Schliffe, angelegt senkrecht zu den Gefügekoordinaten a und b. Die Schliffe wurden bereits einleitend beschrieben, ebenso das Handstück, dem die Dünnschliffe entnommen wurden. Da die Magnesitpinolite weder im An- noch im Dünnschliff für eine Messung verwendbare Spalt- risse oder Zwillingslamellierung erkennen ließen, wurden die c-Achsen eingemessen. Die Meßergebnisse wurden auf einer dem Schmidt'schen Netz aufgelegten Oleate eingetragen und mit Nummern markiert. Nach Beendigung der Messung wurden die c-Achsenpole nach ihrer Besetzungsdichte ausgezählt

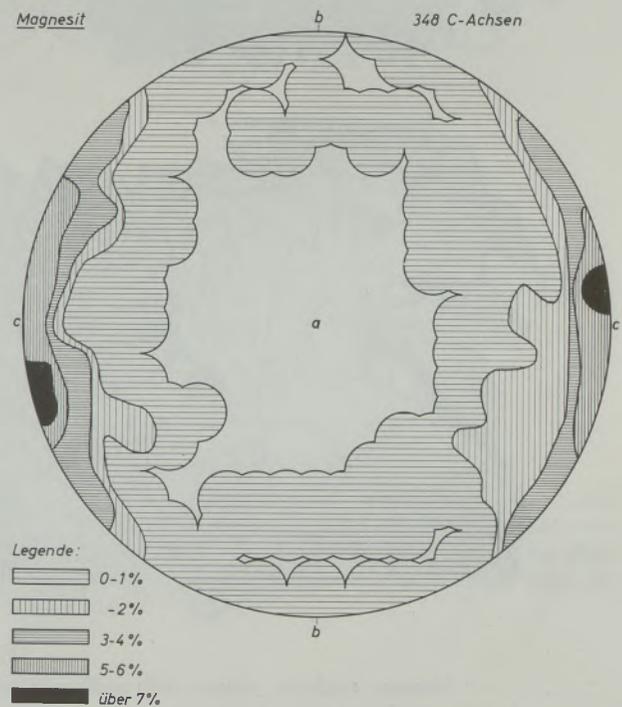


Abb. 8

und zusammengefaßt. Die so erhaltenen Maxima auf den beiden Meßtischoleaten, ausgezählt nach Prozenten der Besetzungsdichte, lassen das „ss“ deutlich werden, zeigen aber gleichzeitig die Stellung der Magnesit c-Achsen zu diesem „ss“ auf. In beiden Diagrammen wird das Zusammenfallen von a, b und „ss“ deutlich (siehe Abb. 7 und 8).

In Abb. 9 und 10 der Gefügebilder wurde auf eine genaue Markierung der „ss“-Flächen verzichtet. Die einzelnen Körner wurden ihren Meßdaten entsprechend in Richtungsgruppen zusammengefaßt. Im rechten oberen Eck der Gefügebilder sind die Richtungsgruppen mit ihren Signaturen festgehalten.

Wie aus den Abb. 9 und 10 zu ersehen, steht die Lage der c-Achsen in Zusammenhang mit der Korn- gestalt, Wachstumsbehinderungen sind relativ selten zu beobachten.

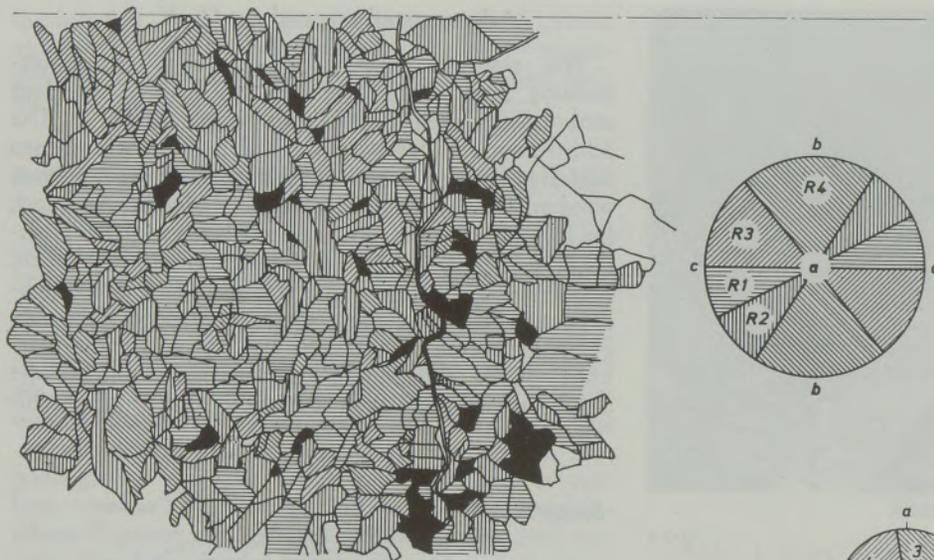


Abb. 9

Magnesit strichliert, schwarz nicht meßbare Körner, 348 Körner, Richtungsgruppen 1 – 4  $\perp$  a

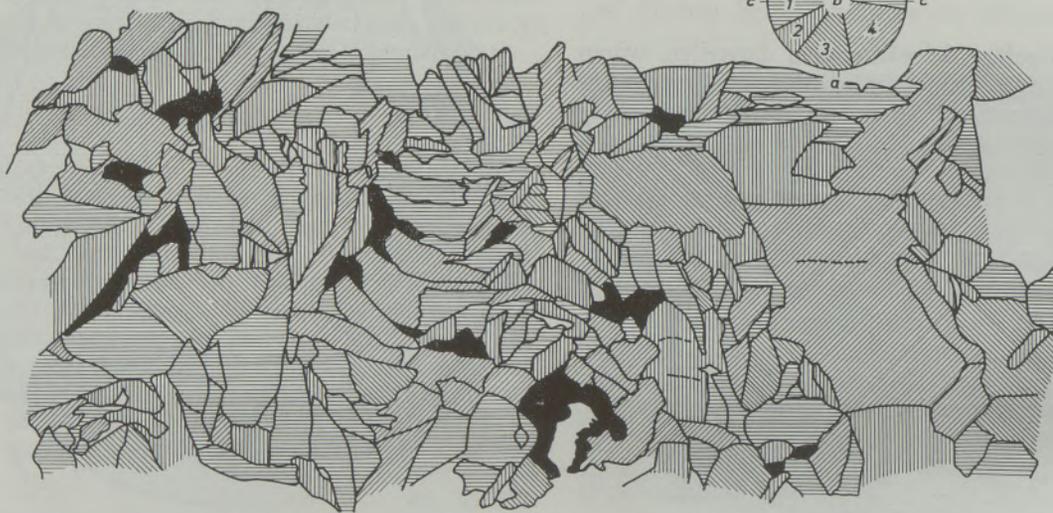
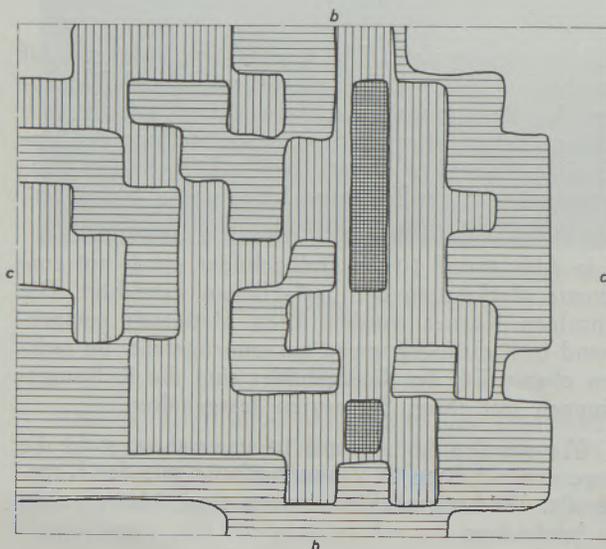


Abb. 10

Magnesit strichliert, schwarz nicht meßbare Körner, 248 Körner, Richtungsgruppen 1 – 4  $\perp$  b



Bei den dunklen Feldern in den beiden Gefügebildern handelt es sich um nicht meßbare Bereiche (teilweise Feinstkorn auf Intragranularen) des Magnesitgefüges.

Abb. 11 und 12 zeigen die beiden zugehörigen Richtungsgruppendiagramme. Es wurde in den Mittelpunkt eines jeden Kornes der Gefügebilder ein Punkt gesetzt und dieses Richtungsgruppenpunktdiagramm mit einem rechteckigen Löffel, der 1 % der Gesamtfläche betrug, ausgezählt. Die beiden Richtungsgruppendiagramme lassen das „ss“ deutlich werden. Feinlagen, wie sie bei der A. V. A. des Scheelits in den Vordergrund traten, können nicht beobachtet werden.

Abb. 11

Gefügebild R 1 – 4 v. Schliff  $\perp$  a Magnesit Tux, 0 – 1 – 2 – 3  $\%$ , Sammeldiagramm  $\perp$  a

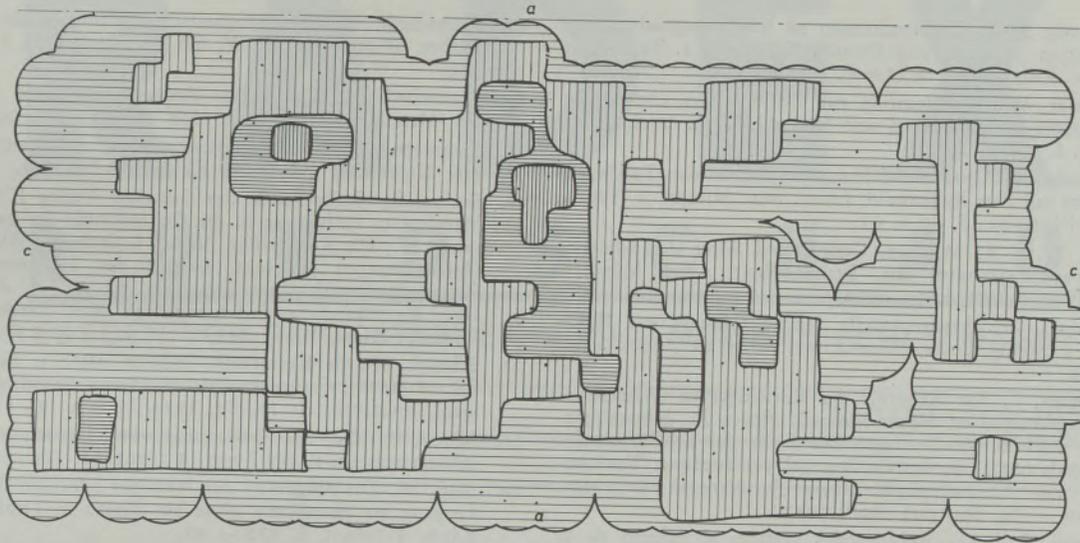


Abb. 12

Gefügebild R 1 v. Schliff b Magnesit Tux, 0 — 1 — 2 — 3 — 4  $\mu$ m, Sammeldiagramm  $\perp$  b

### Zusammenfassung

Wie die A. V. A. am feinkörnigen Magnesit von Tux gezeigt hat, kann dieses Magnesitgefüge als echtes Wachstumsgefüge bezeichnet werden. Das Magnesitgefüge lag bereits vor, als eine Öffnung der „ss“-Flächen eintrat.

Weitere Untersuchungen über das Magnesitvorkommen Tux werden durchgeführt, um die Entstehung eindeutig fixieren zu können.

### Summary

According to the analyses of the crystal axis distribution determined on the fine crystalline magnesite of the Tux deposit, it is possible to characterize this type of magnesite texture as a growth texture. The texture existed already before an opening of the

“ss” crystal face occurred. Further investigations on the magnesite deposit of Tux are planned to be able to determine definitely the origin of this type of magnesite.

### Résumé

Comme l'a montré l'analyse de la magnésite fine de Tux, on peut considérer qu'il s'agit d'une structure de croissance véritable de magnésite. La structure de magnésite existait déjà lorsque s'est produite

l'ouverture des plans “ss”. D'autres études du gisement de magnésite de Tux sont en cours pour déterminer la nature exacte de la formation.

### Literaturverzeichnis

1. Angel, F. u. F. Trojer, Der Ablauf der Spatmagnesit-Metasomatose, Radex-Rdsch. 7/8 (1953), S. 315 — 34.
2. Angel, F. u. F. Trojer, Zur Frage des Alters und der Genesis alpiner Spatmagnesite, Radex-Rdsch. 2 (1955), S. 374 — 392.
3. Angel, F., Magnesit- und Talklagerstätten in Österreich, Keram.-Ztg. 14 (1962), S. 508 — 26.
4. Angel, F., Retrograde Metamorphose und Diaphthoresis, N. Jb. Min. Abh. 102 (1965), S. 123 — 76.
5. Braitsch, O., Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten, Springer-Verlag, Berlin, 1962.
6. Clar, E., Zur Entstehungsfrage der ostalpinen Spatmagnesite, Angel Festschrift, Natw. Ver. Stmk. und Carinthia II, 20. Sonderheft (1956), S. 22 — 31.
7. Clar, E., Über die Herkunft der ostalpinen Vererzung, Geol. Rdsch. 42 (1953), S. 107 — 27.
8. Destombes, J. P., Art der Spatmagnesitlagerstätten der Westpyrenäen, Bg. hm. Moh. 103 (1959), S. 246 — 50.
9. Friedrich, O. M., Die Talklagerstätten des Rabenwaldes, Oststeiermark, Bg. hm. Moh. 92 (1947), S. 66 — 85.
10. Friedrich, O. M., Zur Genesis der ostalpinen Spatmagnesit-Lagerstätten, Radex-Rdsch., (1959), S. 393 — 420.
11. Friedrich, O. M., Zur Genesis des Magnesites vom Kaswassergraben und über ein ähnliches Vorkommen (Diegrub) im Lammertal, Radex-Rdsch., (1963), S. 421 — 32.
12. Friedrich, O. M., Beiträge über das Gefüge von Spatlagerstätten, Radex-Rdsch. 2 (1968), S. 113, 3 (1969), S. 550.

13. Haditsch, J. G., Untersuchungen an Bändermagnesiten von Asturreta (Spanien) und Dienten (Salzburg), 3. Teil dieser Reihe, Radex-Rdsch. 1 (1969), S. 426.
14. Hammer, W., Ein Nachtrag zur Geologie der Ortleralpen (Magnesit am Zumpenell und Stiereck), Verh. Geol. R. A. 1909, S. 199 — 204.
15. Heritsch, H., Über die Bildungstemperatur der Talklagerstätten auf dem Rabenwald, Joann. Min. Mittgbl. 1 (1967), Angel-Festschr., S. 40 — 45.
16. Höll, R. u. A. Maucher, Genese und Alter der Scheelit-Magnesit-Lagerstätte Tux, Sitzber. Bayr. Akad. München Mn-Nw., (1967), S. 1 — 11.
17. Johannes, W., Experimentelle Magnesitbildung aus Dolomit +  $MgCl_2$ , Contr. Mineral. und Petrol 13 (1966), S. 51 — 58.
18. Ladurner, J., Zur Kenntnis der Korundgefüge (Achsenverteilungsanalyse an Naxos-Smirgel), Neues Jb. Mineralogie, Abb. 84/1, S. 42, Stuttgart, Die Rolle der Endflächen des Korunds (0001) in der Gefügeregel verschiedener Vorkommen von Naxos-Smirgel, Neues Jb. Mineral. 4 (1942), S. 108 — 26, Stuttgart, April 1952.
19. Llarena, d. J. G., Aportaciones graficas al Estudio de la Magnesita sedimentaria de Asturreta (Navarra), Estud. Geolog. 20 (1965), S. 315 — 37.
20. Llarena, d. J. G., Obser vacaciones complementarias y experimentales sobre la Magnesita sedimentaria, Not y Comuns. Inst. Geolog. Espan., (1962), S. 5 — 36.
21. Metz, K., Über die tektonische Stellung der Magnesit- und Erzlagerstätten in der steirischen Grauwackenzone, Bg. hm. Moh. 86 (1938), S. 105 — 13.
22. Mostler, H., Conodonten aus der Magnesitlagerstätte Entachen-Alm, Ber. Nat. Med. Ver. Innsbruck 54 (1966), S. 21 — 31.
23. Petrascheck, W., Die Magnesite und Siderite der Alpen, Sitzber. Wien, Akad. d. W. Mn., I. 141 (1932), S. 195 — 242.
24. Petrascheck, W., Die österr. Magnesite als Glied der alpinen Metallogenese, Bg. hm. Moh. 98 (1953), S. 207 — 11.
25. Ramsauer, H., Achsenverteilungsanalyse an Quarztektoniten, Universität Innsbruck, Bibliotheks-Nr. 304.
26. Sander, B., Gefügekunde der Gesteine, Verlag J. Springer, Wien 1930, Einführung in die Gefügekunde der geol. Körper II. T., Die Korngefüge, Verlag J. Springer, Wien 1950, Untersuchungen am tekt. Gefüge des Tauernwestendes, Zeitschrift der D. Geol. Gesellsch. Bd. 91, H. 4 (1941), Über die Flächen- und Achsengefüge, Mitt. Reichsamt für Bodenforschung, Wien 1942.
27. Schmidt, W., Gefügestatistik. Tscherm. Minr. u. Petr. Mitt. Bd. 38 (1925), Gefügesymmetrie und Tektonik. Sd. a. d. Jbd. Geol. Bundesanstalt 76, Bd. 1926, H. 3 u. 4.
28. Schroll, E., Über das Vorkommen von Magnesit in alpinen salzlagerstätten, Radex-Rdsch. 5 (1961), S. 704 — 07.
29. Siegl, W., Die Magnesite der Werfener Schichten im Raume Leogang bis Hochfilzen sowie bei Ellmau in Tirol, Radex-Rdsch. 3 (1964), S. 178 — 91.
30. Siegl, W., Zur Vererzung einiger Magnesite, Karinthin 1953, S. 138 — 240.
31. Trojer, F., Die mikroskopische Untersuchung von Karbonatgesteinen im Auflicht, Bg. hm. Moh. 100 (1955), S. 73 — 79.
32. Wenger, H., Die Scheelitlagerstätte Tux, Radex-Rdsch. 2 (1964), S. 109.
33. Wenger, H., Achsenverteilungsanalyse am Scheelit der Tuxer Lagerstätte, Radex-Rdsch., (1965), S. 687 — 94.

727,  
453

# RADDEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM JUNI 1971

### INHALT

	Seite
Über die Ausbringensverbesserungen durch Blockkopfbehandlungen Von <i>W. Deilmann, Neunkirchen</i> . . . . .	455
Bildung von Mineralphasen bei der Verschlackung von Pfannensteinen durch manganhaltige Stahlschmelzen Von <i>A. Majdic, I. Patzak, K. Wohlleben, Bonn, L. Rohde und M. Wahlster, Hattingen</i> . . . . .	470
Untersuchung von Eisengegenständen aus der Wikingerzeit Von <i>R. Thomsen, Varde, Dänemark</i> . . . . .	479
Der kristalline Magnesit in Serpentin von Snarum (Norwegen) Von <i>W. E. Petrascheck, Leoben</i> . . . . .	487
Der Hochtemperaturreaktor in der Eisen- und Stahlindustrie Von <i>F. A. Silber und H. Weißhäupl, Linz</i> . . . . .	492



# RAD EX

## R U N D S C H A U

HERAUSGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERICANISCHEN 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 66.012.7 : 621.746.58 : 621.746.6 : 621.747.5

# Über die Ausbringensverbesserungen durch Blockkopfbehandlungen\*)

Von W. Deilmann, Neunkirchen

*(Unterschied zwischen Primär- und Sekundärlunkern; die Größe des Schrumpfvolumens; die Ermittlung der Erstarrungszeit; die Wärmeverluste im Blockkopf; Verminderung der Wärmeverluste durch Isolierung; Berechnung einer Blockhaube; Ausgleich der Wärmeverluste durch exotherme Massen; Überprüfung der Wärmeverhältnisse im Blockkopf durch Temperaturmessungen; Erörterung der Seigerungsverhältnisse; Versuche mit verschiedenen Blockkopfbehandlungen; Weiterentwicklung der Haubentechnik; Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen.)*

*(Difference between primary pipe and secondary pipe; volume of shrinkage; determination of the solidification period; loss of heat in top end of the ingot; decreased loss of heat by insulation; calculation of the shrink head casing; compensation of the loss of heat by exothermic mixes; control of the heat conditions in the hot top by checking the temperature; discussion of the segregation conditions; tests with various ingot top end treatments; further development of shrink head technique; feasibility study.)*

*(Différence entre les retassures primaires et secondaires; grandeur du volume de retrait; détermination de la durée de solidification; pertes calorifiques dans la tête du lingot; abaissement des pertes calorifiques par isolation; calcul d'une masselotte; égalisation des pertes calorifiques au moyen de poudres exothermiques; vérification des conditions calorifiques dans la tête du lingot au moyen de mesures de température; discussion des conditions de ségrégation; essais de différents traitements des têtes de lingots; développement de la technique du masselottage; considérations économiques.)*

## A. Einleitung

Da die Herstellungsverfahren des Stahles Hochtemperaturprozesse sind, ist es naturgemäß schwierig, völlig fehlerfreie Vorprodukte zu erzeugen. Dabei können Oberflächenfehler und Einschlüsse entstehen, deren Verhütung besondere Aufmerksamkeit erfordert. Unvermeidliche Ausbringensverluste treten daneben durch die Volumenkontraktion ein, die von der Abkühlung des Stahlblocks nach dem Vergießen abhängt. Von den zahlreichen Möglichkeiten, die Hohlräume, die sich dadurch im Blockinnern bilden — die sogenannten Lunker — zu verringern bzw. in eine für die weitere Verarbeitung unschädliche Form zu bringen, hat sich bei der Herstellung von Walzblöcken aus ber. Stahl nur die Methode, durch eine Blockkopfbehandlung diesen Lunker in den „verlorenen Kopf“ zu verlegen, durchgesetzt.

Hierbei muß unterschieden werden zwischen Primärlunkern, die sich innerhalb des verlorenen Kopfes befinden und deren Größe und Form durch dieses Verfahren zu beeinflussen sind, und Sekundärlunkern, die im Blockrumpf auftreten und in erster Linie von der geometrischen Form des Blockes abhängen. Dazu Abb. 1, die 2 Blöcke der Qualität C 35 derselben Charge darstellt, die die gleiche Kopfbehandlung erhielten und auch die gleiche Primärlunkerausbildung zeigen. Der rechte Block hat außerdem aber noch einen Sekundärlunker. Beide Blöcke unterscheiden sich nur durch ihre Konizität. Sie beträgt bei dem dichten Block nur 0,9 %, für den Block mit dem Sekundärlunker aber 3,5 %, und dürfte daher die Ursache für die Entstehung des Sekundärlunkers sein.

Der folgende Bericht befaßt sich vornehmlich mit den betrieblichen Möglichkeiten, das Ausbringen

durch Beeinflussung der Primärlunkerbildung zu erhöhen, insbesondere durch den Einsatz exothermer Stoffe. Wir werden aber auch dabei nochmal über den Sekundärlunker sprechen müssen. Um die vorhandenen Möglichkeiten ausnutzen zu können, ist es wohl richtig, zunächst die wesentlichsten Faktoren und Gesetzmäßigkeiten der Lunkerbildung zu erörtern.

## B. Die Größe des Schrumpfvolumens

Für eine erfolgreiche Blockkopfbehandlung ist die Kenntnis der Volumenänderung bis zur beendeten Erstarrung von grundlegender Bedeutung. Das dabei eintretende Schrumpfvolumen ist von der Stahlzusammensetzung abhängig, wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist. Danach hat der C-Gehalt den größten Einfluß auf die Dichteänderung, aber auch das Si bewirkt noch erhebliche Veränderungen (1).

Obwohl die Gesamtvolumenkontraktion beim Abkühlen von flüssigem Stahl über 10 % beträgt, ist für die Primärlunkerbildung nur die Schrumpfung bis zur vollständigen Erstarrung von Interesse. Sie verläuft im Bereich der Überhitzung nahezu linear und hat beim Erstarrungspunkt einen Volumensprung. Zum Ausgleich der Wärmeverluste, die vom Abstich bis zum beendeten Gießen eintreten, ist eine Überhitzung von 80 bis 100 °C notwendig, um die die Abstichtemperatur über dem Erstarrungspunkt liegen muß. In Abb. 3 sind die Erstarrungstemperaturen dargestellt. Sie hängen ebenfalls in erster Linie vom C-Gehalt ab. Die Differenzen in den Angaben lassen sich vielleicht durch die schwierige meßtechnische Erfassung der Erstarrungsintervalle dieser Vielstoffsysteme erklären. Die Meinungen darüber, welche Überhitzung in der Kokille noch vorhanden ist, sind nicht einheitlich. Nach Rechnungen russischer Forscher sind bei 6,5 t-Blöcken, die mit einer Gießgeschwindigkeit von 35 cm/min vergossen werden, 23 °C Überhitzung erforderlich, um in der Kokille

\*) Vortrag für die Sitzung des Stahlwerksausschusses der Eisenhütte Südwest, am 3. März 1971, in Neunkirchen-Saar.



Kokillen-Konzität:  
0,9 ‰ 3,5 ‰

Abb. 1

Einfluß der Kokillenzonizität auf die Sekundärlunkerbildung,  
Qualität: C 35

einen reinen Stahlspiegel zu gewährleisten (2). Wenn auch das heute übliche Gießen unter Gießpulvern geringere Überhitzungen zuläßt, so dürften wegen der dabei niedrigeren Gießgeschwindigkeit die errechneten Überhitzungen noch zutreffend sein (3). Das läßt sich mit Messungen bestätigen, die wir beim Vergießen von 5,3 t-Blöcken in der Kokille etwa 50 cm oberhalb der Gespannplatte machten (Abb. 4). Diese Messungen zeigen auch, daß die Angaben der Erstarrungstemperatur für einen C 35-Stahl nach Oiks zutreffend sind. Temperaturmessungen in Blöcken ergaben, daß etwa 10 Min. nach Gießende im Blockkern nur noch die Erstarrungstemperatur herrscht (4).

Bei der Erstarrung tritt für Stähle mit etwa 1 % C eine Maximalschrumpfung von 4 % auf (1). Da Kokillen und Kopfauskleidungen für einen breiten Qualitätsfächer ausgelegt werden müssen, wird für die

Berechnung der Haube dieser Maximalwert zugrunde gelegt. Zur Berücksichtigung der Überhitzungswärme und des Einflusses weiterer Legierungselemente dürfte ein Zuschlag von 1 % ausreichen, so daß mit einem Gesamtschrumpfvolumen von 5 % gerechnet werden sollte.

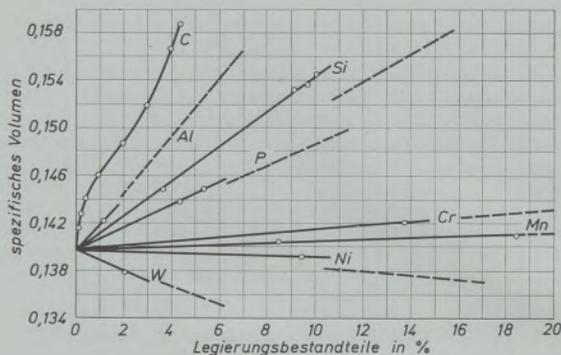


Abb. 2

Einfluß des Leg.-Gehaltes auf das spez. Volumen des Stahls bei  
1600 °C

### C. Die Ermittlung der Erstarrungszeit

Ein weiterer wesentlicher Faktor für die Lunkerbildung ist der zeitliche Ablauf der Erstarrung. Die Zeit, in der das im verlorenen Kopf vorhandene Stahlvolumen flüssig gehalten werden muß, damit es reibungslos in den Schwindungshohlraum nachfließen kann, muß etwas größer sein als die Erstarrungszeit des Blockrumpfes, für deren Bestimmung analytische, experimentelle und rechnerische Methoden angewandt werden. Allen Ermittlungsverfahren haften aber große Unsicherheiten an, da die Erstarrung weder über den Blockquerschnitt noch in der Blockhöhe gleichmäßig verläuft und von vielen nur sehr ungenau bestimmbar Faktoren abhängt. Alle damit zusammenhängenden Fragen und die zum Teil gegensätzlichen Untersuchungsergebnisse werden sehr ausführlich von H. R e l l e r m e y e r (5) behandelt.

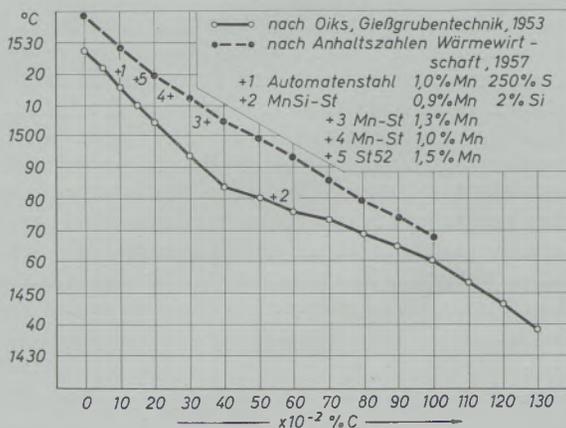


Abb. 3

Abhängigkeit der Erstarrungstemperatur des Stahles  
vom C-Gehalt

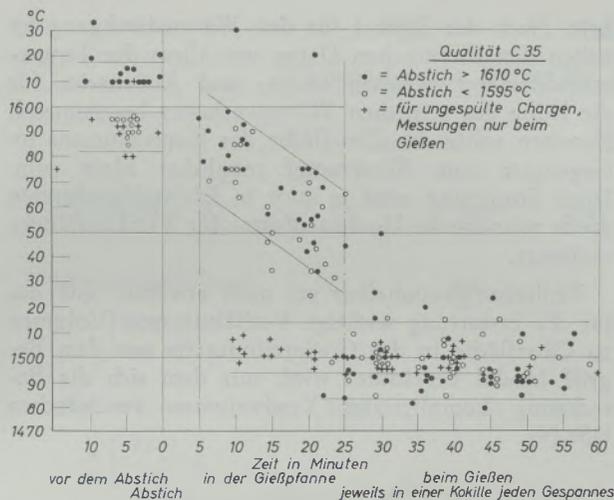


Abb. 4

Thermoelektrische Temperaturmessungen beim Abstechen und Gießen einer 75 t-Charge  
(Messungen in der Kokille bei 50 cm Blockhöhe)

Hier sollen sie nur soweit erörtert werden, wie sie für die Lunkerbildung von Bedeutung sind. Die Formel für die Errechnung der Erstarrungszeit dicht unterhalb der Haube, die sich für bestimmte Voraussetzungen und vereinfachende Annahmen aus den Gesetzen der Wärmeleitung ergibt, sowie die wichtigsten Faktoren, die sie beeinflussen, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die große Streubreite der Konstanten für die Kokillen- und Überhitzungseinflüsse zeigt schon, welche Genauigkeit die so ermittelte Erstarrungszeit beanspruchen kann. Diese Einflußfaktoren zeigen aber auch Möglichkeiten durch betriebliche Maßnahmen den Erstarrungsverlauf zu beeinflussen. Da die Erstarrungszeit durch die Kopfbehandlung keineswegs verlängert werden soll, weil

dadurch die Seigerungsverhältnisse des Blockes und die Kokillenhaltbarkeit verschlechtert, die Gießgrubenarbeit erschwert und die Tiefenstandzeit verlängert wird, sind also alle Betriebsverhältnisse zu vermeiden, die das bewirken können, wie z. B. höhere Kokillentemperatur. Die Überhitzungswärme des Stahls, die ja den gleichen Einfluß hat, kann durch langsames Gießen abgebaut werden, wie es durch Anwendung von Gießpulvern möglich ist, ohne Oberflächenfehler befürchten zu müssen.

Es muß aber hier bereits darauf hingewiesen werden, daß durch die Wirkung der isolierenden Hauben die Erstarrungszeit im oberen Teil des Blockrumpfes um etwa 15 bis 30 % verlängert wird (6), ein Punkt, über den später bei der Errechnung der Haubenhöhe noch zu sprechen ist.

#### D. Die Wärmeverluste im Blockkopf

Für die Form des Lunkers ist die Beherrschung der Wärmeverluste im Blockkopf das wichtigste Problem. Sie müssen durch die Blockkopfbehandlung so gesteuert werden, daß der Stahl in der Haube später erstarrt als im Blockrumpf.

Die Wärmequelle des Blockkopfes ist der beim Gießen aufsteigende Stahl. Dadurch tritt zunächst ein Aufheizen der Haube und nach Gießende langsames Abkühlen ein. Es handelt sich damit um eine nichtstationäre Wärmeströmung. Davon wird bis zum Eintritt des Beharrungszustandes ein Teil zur Erhöhung des Wärmeinhalts der Haube verbraucht. Die für diesen sehr komplizierten Zustand anwendbaren Gesetze sind in Abb. 5 dargestellt, wobei einige vereinfachende Voraussetzungen gemacht wurden, da die Formel nur für den Wärmedurchgang bei unendlich dicken Platten gilt (7), (8). Weil aber die Kokille einen wärmedämmenden Einfluß auf die Blockhaube ausübt,

Tabelle 1

Ermittlung der Erstarrungszeit für Vierkantblöcke

In der Zeit  $t$  erstarrte Stahlschicht:  $d = k \sqrt{t} - c$  [mm]

Erstarrungszeit:  $t = \left( \frac{d + c}{k} \right)^2$  [min]

$d = 1/2$  Blockseite  $s$  [mm]

$k =$  Erstarrungskonstante zur Berücksichtigung von Blockgröße, Kokillenform und -werkstoff  $\left( 24 \div 32 \left[ \frac{\text{mm}}{\text{min}^{1/2}} \right] \right)$

$c =$  Konstante zum Ausgleich des Überhitzungseinflusses  $(5 \div 35$  [mm])

#### Faktoren, die die Erstarrungszeit beeinflussen:

Kokillenform: Bei Vierkantblöcken 10  $\div$  25 % schnellere Erstarrung als bei Rundblöcken

Kok.-Wandstärke: Bei  $\frac{\text{Kokillengew.}}{\text{Blockgew.}} < 0,7$  Verlängerung

Kok.-Temp.: Bei 100 °C-Erhöhung, Verlängerung um 3 %

Überhitzung: Bei 25 °C, Verlängerung von 2,25  $\div$  2,5 %

wie später noch nachgewiesen wird, kann zur Berechnung der Wärmeverluste in der Haube diese Formel angewandt werden und liefert selbst für diese unübersichtlichen Wärmeverhältnisse die genauesten Werte. Für die Betrachtung der stark wechselnden und schwierig erfassbaren betrieblichen Verhältnisse ist es ohnehin ausreichend, die Größenordnungen und Tendenzen zu kennen. Die durch die Strahlung nach

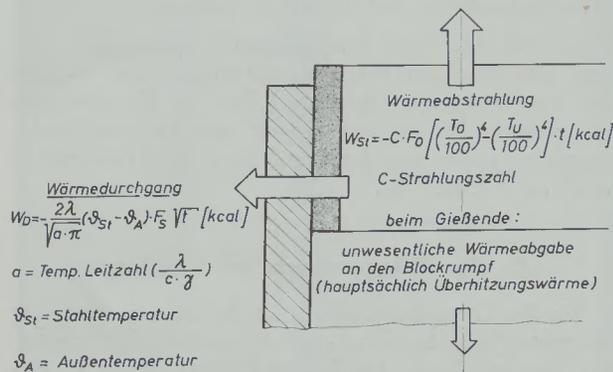


Abb. 5

Schema der Wärmeverluste im Blockkopf

oben abgeleitete Wärme soll aus unserer Betrachtung ausgeklammert werden, da sie nahezu vollständig durch Isolierstoffe abgeschirmt werden kann. Die Form des Lunkers wird ja auch im Wesentlichen durch den seitlichen Wärmeverlust bestimmt, wie die schematische Darstellung in Abb. 6 zeigt. Für den Aus-

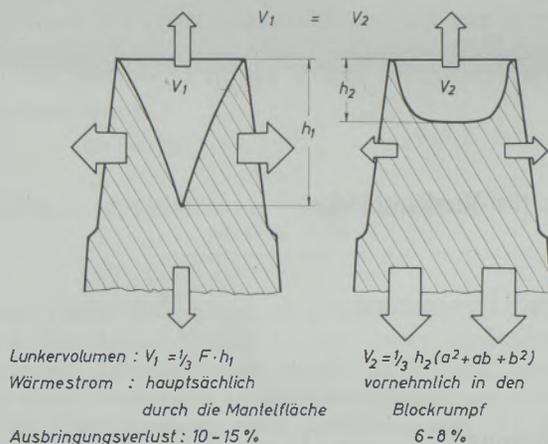


Abb. 6

Abhängigkeit der Lunkerform von der Wärmeableitung

bringungsverlust ist also weniger die Größe des Schrumpfvolumens, als vielmehr die Art der Wärmeableitung im Kopf maßgebend.

Die stofflichen Kennwerte für den Wärmedurchgang sind nicht die Wärmeleitfähigkeit, sondern die Temperaturleitfähigkeit, die auf die Wärmekapazität der durchströmten Stoffe bezogene Wärmeleitfähig-

keit. Nach der Formel für den Wärmedurchgang ist neben den thermischen Daten vor allem die Temperaturdifferenz zwischen Innen- und Außenseite für die Höhe des seitlichen Wärmeverlustes bestimmend. Daneben sollte die Oberfläche des Kopfvolumens im Gegensatz zum Blockrumpf möglichst klein sein. Diese Forderung wird ja auch in Edelstahlgießereien durch zylindrische Haubenaufsätze für Vierkantblöcke realisiert.

Vollständigkeitshalber sei noch erwähnt, daß das für die Erstarrung wichtige Verhältnis von Volumen zu Oberfläche in der Gießereiindustrie mit dem Begriff Modul bezeichnet wird, mit dem sich die Berechnung komplizierter Kopfvolumen vereinfachen läßt (9).

### E. Verringerung der Wärmeverluste durch Isolierung

Eine Möglichkeit zur Eindämmung der Wärmeverluste im Blockkopf bietet der Einsatz von Isolierstoffen, die durch hohes Porenvolumen, geringeres spezifisches Gewicht und niedrigere spezifische Wärme gekennzeichnet sind. Die hierbei bestehenden Möglichkeiten lassen sich am besten durch Vergleich der wärmetechnischen Daten, die für Gußeisen, Schamotte und Vermiculit in Tabelle 2 zusammengefaßt sind, abschätzen.

Dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die Werte für die Wärmeleitfähigkeit bei den ff-Stoffen mit steigender Temperatur ansteigen, während sie für die Metalle im Gegensatz dazu bei höheren Temperaturen geringer werden. Trotzdem wird aber auch bei Gußeisen die Wärmeverlustkonstante mit steigender Temperatur größer. Die für die Isolierwirkung der Stoffe wichtige Größe der Temperaturleitfähigkeit ist hier nicht sehr aussagekräftig, da sie lediglich das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zu Wärmespeichervermögen angibt. Daher ist auch die Temperaturleitfähigkeit für Schamotte bei 200 °C geringer als die für Vermiculit bei 0 °C. Die Wärmedämmung wird daher besser durch die Verlustkonstante  $\frac{2\lambda}{\sqrt{\alpha \cdot \pi}}$  gekennzeichnet; sie beträgt für loses Vermiculit etwa 4,0 % von der für Schamotte.

Für Vermiculit — der wohl beste, bekannte Wärmedämmstoff — wurden die Werte für lose Schüttungen, wie sie zum Abdecken der Blockoberfläche Verwendung finden, und für Isolierplatten, die für die Haube eingesetzt werden können, angegeben. Hier zeigt sich, daß die Werte für die Verlustkonstante bei 1000 °C gegenüber 0 °C nahezu doppelt so hoch sind. Im Verlauf der Blockerstarrung nehmen die Wärmeverluste bei Isolierung mit Vermiculit zu, wenn sie auch insgesamt noch wesentlich geringer sind als bei jedem anderen Isoliermittel. Allgemein ist festzustellen, daß die Verlustwerte durch Schamotte gegenüber Gußeisen auf etwa 1/10, und die von Schamotte durch Vermiculitplatten auf wiederum weniger als 1/10 verringert werden. Die Qualität der Isolierstoffe hat also einen ganz erheblichen Einfluß auf die Wärmeverluste im Blockkopf.

Tabelle 2

Wärmetechnische Daten für die Isolierung von Blockköpfen

Temperatur (C)	Gußeisen		Schamotte		Vermiculit			
	0°	400°	200°	500°	lose		in Platten	
	0°	1000°	0°	1000°	0°	1000°	0°	1000°
Wärmeleitfähigkeit $\lambda \left( \frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}} \right)$	43	39	1,0	1,16	0,034	0,15	0,08	0,21
Spez. Wärme $c \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right)$	0,12	0,14	0,3	0,3	0,22	0,2	0,2	0,2
Spez. Gewicht (Mittelwerte) $\gamma \text{ (kg/m}^3\text{)}$	7250		1900		75		150	
Temperaturleitfähigkeit $a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{h}} \right)$	0,049	0,039	0,00175	0,0020	0,00227	0,010	0,0027	0,0070
Verlustkonst. $\frac{2\lambda}{\sqrt{a \cdot \pi}}$	220	227	27	29	0,86	1,69	1,76	2,84

Um zur Blockkopfbehandlung eingesetzt werden zu können, müssen die Isolierstoffe aber noch über ausreichende Festigkeit und eine entsprechende Feuerfestigkeit verfügen. Zur Erfüllung dieser Forderungen, die in einem gewissen Gegensatz zu den Isoliereigenschaften stehen, kann der Einsatz mehrschichtiger Isolierstoffe durchaus sinnvoll sein. Die Stärke der zum Einsatz kommenden Isolierplatten ist in erster Linie durch die Transport- und Lagerfähigkeit der Platten bestimmt, da mit steigender Plattenstärke auch die Wärmekapazität der Platten und die hierdurch hervorgerufenen Wärmeverluste zunehmen. Die für die Isolierwirkung ausreichende Plattenstärke wird bei etwa 20 mm liegen. Eine weitere wesentliche Forderung ist die absolute Dichte und Glätte der Platteninnenseite mindestens in ihrem unteren Teil, damit nicht durch Schuppenbildung auf der Blockoberfläche, die durch Eindringen von Stahl in die Poren des Isoliermaterials hervorgerufen werden könnte, der Ausbringensverlust über die durch den Lunker bedingte Höhe hinaus vergrößert wird. Aus dem gleichen Grunde muß verhindert werden, daß sich beim Übergang in die Haube am Kokillenrand Gießpulverreste stauen.

Aber selbst durch den Einsatz hochwertiger Isolierstoffe allein läßt sich der Schopfschrotterverlust des Kopfes für unsere Verhältnisse nicht wesentlich unter 8 % senken.

#### F. Beispiel einer Haubenberechnung

Mit den Ergebnissen der bisherigen Betrachtungen kann die Berechnung eines verlorenen Kopfes vorgenommen werden. Das wurde für einen normalkonischen 6,3 t-Block in Tabelle 3 ausgeführt. Von den verschiedenen Möglichkeiten wurde hierbei nur die Berechnung der Lunkertiefe und die Überprüfung des Wärmebedarfs zum Flüssighalten des Schrumpfvolumens angewandt. Dazu sind zwar einige vereinfachende Annahmen notwendig, doch sind die erzielten Werte, wie die Betriebsergebnisse bestätigen, durchaus realistisch. Bei der Betrachtung der Kokillendaten ist festzustellen, daß zum Auffüllen des Schrumpfvolumens ein mehr als doppelt so großes Haubenvolumen eingesetzt wird. Zur Ermittlung des tatsächlich benötigten Haubenvolumens ist zunächst zu fordern, daß der Lunker mit Sicherheit noch innerhalb der Haube liegen muß. Aus dem Schrumpfvolumen ergibt sich die Lunkertiefe durch eine einfache geometrische Betrachtung. Wenn vorausgesetzt wird, daß die Wärmeverluste durch Strahlung nach oben vernachlässigt werden können, wird der Lunker bei vornehmlich seitlicher Wärmeableitung die Form einer Pyramide haben, deren Höhe für unser Beispiel 36 cm beträgt. Da durch die Kopfbehandlung aber eine muldenförmige Lunkerausbildung erreicht wird, ist die Formel für den Pyramidenstumpf anzuwenden (Abb. 7). Wenn die seitlichen Ansätze in Höhe der

Lunkermulde nicht stärker als 6 cm sind — eine durchaus wirklichkeitsnahe Annahme — ergibt sich eine Lunkertiefe von etwa 15 cm. Diese Lunkertiefen wurden auch tatsächlich bei Kopfausmessungen von Blöcken, die mit einfachen Isolierhauben vergossen wurden, ermittelt.

In einem zweiten Rechnungsgang ist nun die Wärmebilanz des Blockkopfes zu überprüfen. Zur Errechnung der Erstarrungszeit wurde eine Erstarrungskon-

stante  $k = 30 \text{ mm/min}^2$  zugrundegelegt, wie sie für die Anwendung bei großen Blöcken gefunden wurde (10). Die errechnete Erstarrungszeit von 1 h 55 min stimmt gut mit der beobachteten überein. Für das Haubenvolumen sollte die Erstarrungszeit nur wenige Minuten länger dauern. In dieser Zeit hat die bei der Erstarrung freiwerdende Wärme die Wärmeverluste bis zur Erstarrung des Kopfes zu decken und das zur Auffüllung des Schrumpfvolumens notwendige Stahl-

Tabelle 3

Beispiel einer Haubenberechnung (normalkonische Kokille)

1. Kokillendaten:		Länge	Querschnitt	
Kokille		2200 mm	$\phi 642,5^2$	0,4128 m <sup>2</sup>
Haube (30 mm stark) 40 mm überstehend		340 mm	570 <sup>2</sup>	0,325 m <sup>2</sup>
Mantelfläche der Haube: $F = 570 \cdot 300 \cdot 4 = 0,69 \text{ m}^2$				
2. Blockdaten:				
Rumpf	$0,413 \cdot 1900 =$	0,785 m <sup>3</sup>		
Schrumpfung		0,039 m <sup>3</sup>	= 5 %	= 276 kg
verl. Kopf	$0,325 \cdot 300 =$	0,098 m <sup>3</sup>	= 11,1 %	= 695 kg
		0,883 m <sup>3</sup>	= 100 %	= 6260 kg
3. Erstarrungszeit:				
$t = \frac{s^2}{k^2} = \frac{321^2}{30^2} = 114,5 = 1 \text{ h } 55 \text{ min}$				
4. Lunkertiefe:				
pyramidenförmig:	$V = 0,039 = 1/3 F \cdot h =$	$\frac{0,325}{3} h$		
		$h = 0,36 \text{ m}$		
schüsselförmig:	$V = 1/3 h (a^2 + ab + b^2)$			
(6 cm Ansatzstärke)	$= 1/3 h (0,325 + 0,267 + 0,202) =$	0,26 h		
		$h = 0,15$		
5. Wärmebilanz:				
a) Wärmekapazität des verl. Kopfes:	$695 \cdot 65 =$			45.000 kcal
b) Wärmeverluste:	$W = \frac{2\lambda}{\sqrt{a \cdot \pi}} \cdot \Delta T \cdot F \cdot \sqrt{t}$			
Isolierstoff:	$10 \cdot 800 \cdot 0,69 \cdot 1,42 =$			6.650 kcal
Verdoppelung zur Berücksichtigung der Strahlungsverluste:				13.000 kcal
(Speichervermögen bei 19 kg Haubengewicht: $19 \cdot 0,2 \cdot 800 =$				3040 kcal)
Verluste bei Vermiculitplatten:	$2,5 \cdot 800 \cdot 0,69 \cdot 1,42 =$			1660 kcal
c) notwendige Schmelzwärme für das Schrumpfvolumen:	$276 \cdot 65 =$			18.000 kcal
<b>Gesamtwärmebedarf:</b>				<b>31.300 kcal</b>
6. notwendige Blockhaube:				
$31.300/65 =$	$477 \text{ kg}/7100 =$	0,067 m <sup>3</sup>		
$0,067/0,325 =$		21 cm		Haubenhöhe

volumen flüssig zu halten. Die beim Wärmedurchgang entstehenden Wärmeverluste wurden nach der Formel für den nichtstationären Wärmestrom ermittelt. Da zuverlässige, physikalische Werte für die verwandten Isolierstoffe nicht vorliegen, wurde als Verlustkonstante ein Wert, der zwischen dem für Schamotte und dem für Vermiculit liegt, eingesetzt. Die Gegenüberstellung mit dem Wärmespeichervermögen des Isolierstoffes zeigt, daß nahezu die Hälfte der Verlustwärme zum Ausgleich der Speicherluste verbraucht wird. Der Ausgleich dieser Verluste durch exotherme Beschichtung der Haubenplatten ist daher durchaus sinnvoll. Zweifellos ist eine Verringerung der Wärmeverluste durch Einsatz von Vermiculit die beste Möglichkeit, aber leider reicht die Feuerfestigkeit hierzu nicht aus.

Daneben treten natürlich noch Strahlungsverluste sowohl seitlich als auch nach oben auf, die zwar nur geringfügig, aber auch sehr schwierig erfaßbar sind. Sie sind aber keinesfalls größer als die Verluste durch den Wärmedurchgang. Wenn zu ihrer Berücksichtigung eine Verdoppelung des hierfür errechneten Betrages angesetzt wird, so sollen damit gleichzeitig auch alle Ungleichmäßigkeiten einer Gießgrube, wie z. B. Kokillentemperatur, Witterungseinflüsse usw. abgegolten werden. Aus der Summe der Verlustwärme und der Erstarrungswärme für das Schrumpfvolumen errechnet sich ein Stahlvolumen, das eine Haubenhöhe von 21 cm verlangt. Aber diese Haubenhöhe enthält noch eine Sicherheit, da die aus der Haube in den Blockrumpf abfließende Restwärme mit der senkrecht zur Erstarrungsfront abfließenden Wärme des Blockrumpfes unterhalb der Haube zusammen trifft (Abb. 7) und die dabei entstehende Wärmestauung einer Ausstrahlung der Isolierwirkung der Haube in den oberen Blockteil hinein gleichkommt. Das wurde durch Messungen nachgewiesen, bei denen ermittelt wurde, daß die Isolierwirkung umso tiefer in den Block strahlt je breiter die Haube ist (6).

Die weiteren Betrachtungen sollen nun zur Beantwortung der Frage beitragen, in welcher Weise die Wärme, die durch den flüssigen Stahl zur Deckung

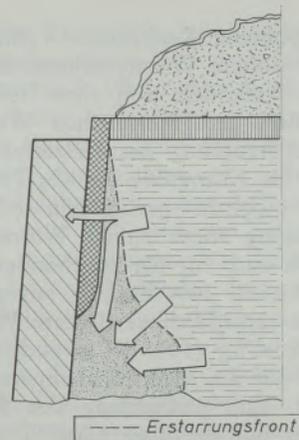


Abb. 7

Schematischer Verlauf der Wärmeströme im Blockkopf

der Wärmeverluste eingebracht wird, durch preiswertere Wärmeträger ersetzt werden kann.

### G. Ausgleich der Wärmeverluste durch exotherme Massen

Vor allem bei großen Blockquerschnitten und Blöcken mit längeren Erstarrungszeiten wird das zur Deckung der Wärmeverluste benötigte Stahlvolumen sehr groß und es ist schwierig, durch Isolierung allein die Wärmeverluste im Blockkopf so zu reduzieren, daß der entstehende Lunker einen Kopfabschnitt in der Größenordnung der Fußschopfung zuläßt. Um das zu erreichen, ist es naheliegend, den Blockkopf von außen zu beheizen. Wegen der einfachen Anwendungsmethode hat sich hierfür die Arbeitsweise mit exothermen Massen durchgesetzt. In der Literatur werden diese exothermen Stoffe vielfach behandelt (11); sie arbeiten nach dem aluminothermischen Prinzip und nutzen die Oxydationswärme von Metallen aus, wie sie in Tabelle 4 angegeben sind. Aus wirtschaftlichen Gründen werden zur Blockkopfheizung aber nur Al, FeSi und CaSi verwendet. Die exothermen Mischungen enthalten O<sub>2</sub>-Träger — meist Fe- oder Mn-Oxide — sowie Zündstoffe (Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) und

Tabelle 4

Reaktionswärmen bei Oxydation von Metallen

W	+ 3/2 O <sub>2</sub>	= WO <sub>3</sub>	— 10.520 kcal/kg Metall
(C <sub>Koks</sub> )	+ O <sub>2</sub>	= CO <sub>2</sub>	— 8.080 kcal/kg Material)
Si	+ O <sub>2</sub>	= SiO <sub>2</sub>	— 7.475 kcal/kg Metall
2 Al	+ 3/2 O <sub>2</sub>	= Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 7.427 kcal/kg Metall
Mg	+ 1/2 O <sub>2</sub>	= MgO	— 5.913 kcal/kg Metall
Ti	+ O <sub>2</sub>	= TiO <sub>2</sub>	— 4.713 kcal/kg Metall
2 V	+ 5/2 O <sub>2</sub>	= V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	— 4.290 kcal/kg Metall
Ca	+ 1/2 O <sub>2</sub>	= CaO	— 3.787 kcal/kg Metall
2 Cr	+ 3/2 O <sub>2</sub>	= Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 2.621 kcal/kg Metall

Füllstoffe die spontane Reaktionen verhindern sollen, damit nicht höhere Wärmeverluste durch Strahlung entstehen. Außerdem soll ihre Isolierwirkung nach der Reaktion den thermischen Wirkungsgrad verbessern. Eine Steuerung des Heizeffektes erfolgt außerdem durch die Korngröße der  $O_2$ -Träger, deren Bildungswärmen möglichst gering sein sollten, damit zu ihrer Zersetzung nicht zuviel Wärme benötigt wird. Wenngleich auch für die exothermen Mischungen Heizwerte bis zu 2000 kcal/kg angegeben werden, so liegt die tatsächlich verfügbare Wärme doch nicht über 450 kcal/kg (12), da ja auch zur Erwärmung der Stoffe auf die Reaktionstemperatur Wärme verbraucht wird. Zur Aufheizung des Blockkopfes kann davon aber nur die über 1500 °C vorhandene Wärme ausgenutzt werden, also kaum mehr als 20 % des Heizwertes.

Für den Einsatz der exothermen Stoffe gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Exotherme Beschichtung der Isolierstoffe, die die Wärmeverluste der Haubenplatte durch ihre Wärmekapazität ausgleichen sollen. Die Schwierigkeit hierbei liegt darin, daß die Innenfläche der Haube auch nach Verbrennen der Exostoffe noch so dicht und glatt sein muß, daß die Blockoberfläche nicht fehlerhaft wird.
2. Einsatz von Aufschweißpulvern, bei denen die Höhe der Reaktionstemperatur einen Wärmeübergang auf den im Blockkopf befindlichen Stahl zuläßt und damit sogar ein Wiederaufschmelzen bereits erstarrter Schichten ermöglicht.

Die Zugabe der Aufschweißpulver erfolgt am wirkungsvollsten kurz vor Erstarrungsende, da es dann genügt, eine geringe Menge Stahl zum Auffüllen des Lunkerhohlraumes aufzuschmelzen bzw. noch flüssig zu halten. Das Schweißen zeigt ja, daß es durchaus möglich ist, eine örtlich begrenzte Stelle des Stahls zum Schmelzen zu bringen. Bei dieser Kopfbehandlung muß also eine von der Erstarrungszeit abhängige Wartezeit eingehalten werden. Nach einer empirischen Formel (13) soll diese Wartezeit in Minuten  $0,0124 d^2$  betragen, worin  $d$  in cm den Haubendurchmesser angibt.

## H. Temperaturmessungen am Blockkopf

Um die Vorstellung von Ausmaß und Höhe der Temperaturfelder beim Verlassen der Kopfauskleidung zu bestätigen, wurden die Temperaturen am Übergang von der Haubenplatte auf die Kokille thermoelektrisch mit Ni-NiCr-Elementen gemessen (Abbildung 8). Wenn diese Methode wegen der meßtechnischen Schwierigkeiten auch keine absolut genauen Werte liefern kann, so sind die Ergebnisse, die im Diagramm der Abb. 9 dargestellt sind, doch sehr aufschlußreich und bestätigen im Prinzip die theoretischen Überlegungen. Es geht daraus hervor, daß die Temperatur beim Übergang von der exotherm beschichteten Platte sehr schnell einem hohen Wert zustrebt, der bis zur Erstarrung nur noch sehr

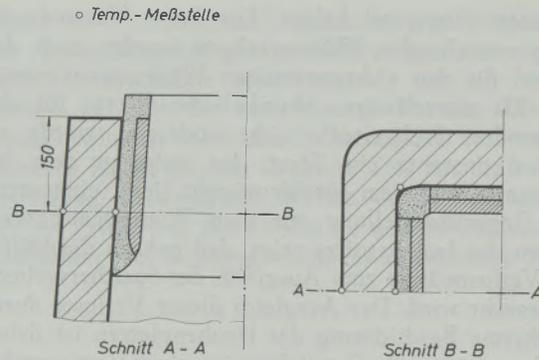


Abb. 8

Temperatur-Meßstellen am Blockkopf

wenig steigt. Das Temperaturfeld nähert sich damit bereits dem Beharrungszustand. Durch die exotherme Beschichtung wird also der Wärmeverlust, den die Wärmekapazität der Platte verursacht, ausgeglichen und gleichzeitig das Temperaturgefälle des Wärmeverlustes verkleinert. Dagegen steigt bei der Auskleidung mit reinen Isolierplatten die Temperatur am Übergang Platte/Kokille bis zum Erstarrungsende des Haubenvolumens stetig an und erreicht den Beharrungszustand nicht. Es wird also laufend Wärme zur Erhöhung der Plattentemperatur verbraucht. Für diese Speicherluste sind das spezifische Gewicht

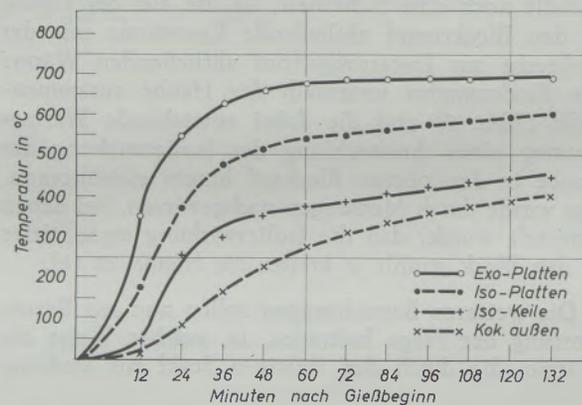


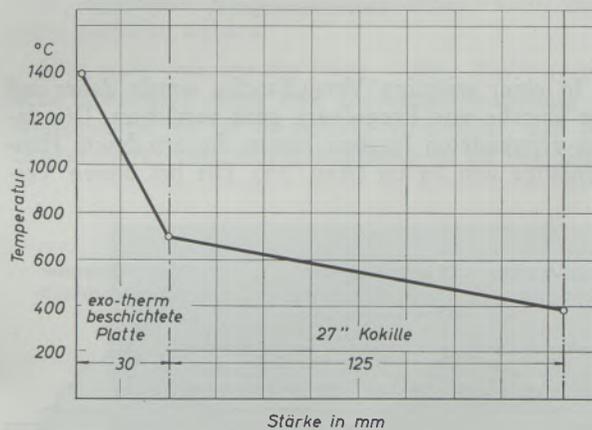
Abb. 9

Ergebnis der Temperatur-Messungen zwischen Haubenplatte und Kokille (27"-Kokillen, St. 35 sil.)

und die spezifische Wärme der Isolierstoffe bestimmend. Ähnliche Temperaturen wurden an Schamottehauben gemessen (14). Dabei sind die Meßwerte der Exoplaten denen analog, die dicht unter der Schamotteoberfläche gemessen wurden. Da sich die Speicherluste erst am äußeren Rand der Schamottehaube auswirken, haben die Temperaturmessungen an dieser Stelle auch die gleiche Charakteristik wie die an den Isolierplatten.

Die dritte Kurve gibt die Verhältnisse in der Kokillenkante an, die nur mit isolierenden Keilstücken ausgekleidet ist. Durch die Messung wird bestätigt,

daß die nach zwei Seiten mögliche Wärmeableitung eine größere Abkühlung verursacht. Das Auftreten einer Temperaturdifferenz von etwa 100 °C zwischen Kokillenkante und Seitenmitte im gleichen Querschnitt wurde in einer anderen Untersuchung festgestellt. Wie verwickelt und unübersichtlich die Wärmeverhältnisse im Blockkopf sind, zeigen besonders die Temperaturmessungen an der Kokillenaußenseite in Haubenhöhe. Wie die vierte Kurve zeigt, steigen hier die Temperaturen ziemlich gleichmäßig, beinahe linear, an. Das Temperaturfeld innerhalb der Kokillen wird aber nicht durch die von den Haubenplatten übergehende Wärme aufgebaut. Das ergaben Temperaturmessungen an der gleichen Stelle bei Blöcken, die nur bis in Höhe der Haube gegossen wurden und bei denen die gleichen Temperaturen gemessen wurden wie bei den vollgegossenen Haubenblöcken. Daraus ist zu schließen, daß ein Teil der während des Gießens im unteren Teil der Kokille übertragenen Wärme durch Leitung in die Höhe des Blockkopfes gelangt — da die Kokille ja an dieser Stelle wegen der Isolierhaube kälter ist — und dort gewissermaßen einen thermischen Schutz der Blockhaube gegen große Wärmeverluste bewirkt. Das Temperaturprofil, daß sich beim Erstarrungsende im Blockkopf einstellt, ist in Abb. 10 dargestellt. Ähnliche Ergeb-



Stärke in mm

Abb. 10

Temperatur-Verlauf innerhalb eines exotherm ausgekleideten Blockkopfes beim Erstarrungsende (St. 35)

nisse wurden bei wesentlich genaueren Messungen der Wärmeverluste im Blockkopf durch das IRSID ermittelt (15).

I. Betrachtungen über die Seigerungsbeeinflussung

Ein wichtiger Punkt für die Blockkopfbehandlung mit exothermen Massen, durch die gegebenenfalls sogar die Anwendung eingeschränkt bzw. sogar in Frage gestellt werden kann, ist das Verhalten der Seigerung. Verschiedentlich wird vermutet, daß durch die exothermen Stoffe wegen der Verlängerung der Erstarrungszeit eine Verschlechterung der Seigerungsverhältnisse eintrete. Die Abhängigkeit der Seigerung von der Erstarrungszeit ist unbestritten; das ist

auch durch den Extremfall des schroffen Abschreckens von Stahl nachzuweisen, bei dem Seigerungen nicht zu beobachten sind. Wenn aber durch die Blockkopfbehandlung keine wesentliche Verlängerung der Erstarrungszeit eintritt — und das kann durch entsprechende Haubenabmessungen, vor allem durch Verkürzung der Haubenhöhe ohne weiteres erreicht werden — dann darf sich auch am Seigerungsverhalten des Blockes nichts ändern. Das bestätigt eine sehr eingehende Untersuchung der Seigerungsverhältnisse für die Arbeitsweise mit exothermer Blockkopfheizung und für die mit Aufschweißpulver von M. Menzer, die auch vor diesem Ausschuß vorgebracht wurde, (16). Lediglich bei der Anwendung der Aufschweißpulver traten im Regulus Anreicherungen von Al und Si, das bei der Thermitreaktion aus SiO<sub>2</sub> reduziert wurde, auf. Sie führte zu einer entsprechenden Zunahme dieser Elemente bzw. Verdünnung der übrigen Begleitelemente im Blockkopf. Trotzdem lagen die Kopfverluste noch bei 4 bis 8 %, ohne daß ein ungünstiger Einfluß auf die Blockerstarrung festgestellt wurde.

Bei den heutigen hochwertigen Aufschweißpulvern darf ein Lösen von Al und Si im Regulus nicht eintreten, zudem lassen sich bei Einhalten einer Wartezeit bis zur Aufgabe der Aufschweißpulver diese nachteiligen Wirkungen auf das Seigerungsverhalten vermeiden. Auch andere Untersuchungen ergaben eher eine Verbesserung der Seigerung bei exothermer Kopfbehandlung. Es wurde beobachtet, daß bei flacher Lunkerausbildung die Seigerungstiefe geringer wird und das Ausmaß auf die Höhe des verlorenen Kopfes beschränkt bleibt. Eigene Untersuchungen über die Änderung der Seigerungsverhältnisse durch die exotherme Blockkopfbehandlung sind noch nicht abgeschlossen. Es kann aber jetzt schon mitgeteilt werden, daß irgendeine Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften nicht festgestellt wurde.

Die ersten Ergebnisse sind in den beiden nächsten Diagrammen dargestellt. Abb. 11 zeigt die Streuung der Gehalte an Mn, P und S für die verschiedenen

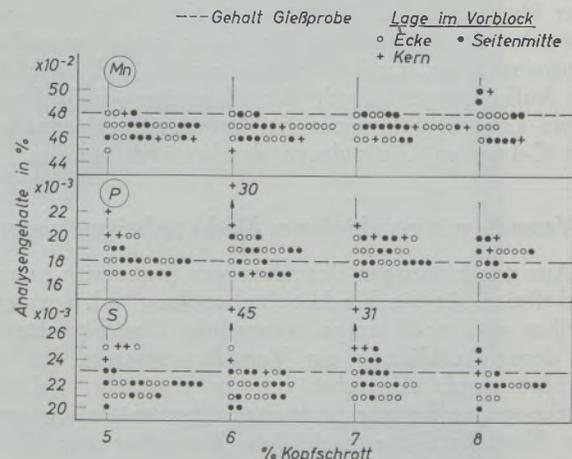


Abb. 11

Seigerungsverhalten der Elemente Mn, S, P (St. 50, Chg. 1 00 061) 6,3 t-Blöcke

Kopfabschnitte. Ausgewertet wurden 3 Blöcke des ersten Gespannes einer C 35-Qualität. Dabei wurden die Gehalte in den Ecken, in der Mitte der Seitenfläche und in der Kernzone des Vorblockquerschnitts besonders gekennzeichnet. Sieht man von einigen Ausreißern ab, so läßt das Diagramm keine wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Kopfab schnitten erkennen. Auch lassen sich gravierende Unterschiede zwischen den Gehalten der Vorblockkante und Seitenmitte, sowie der Kernzone nicht feststellen. Man kann allerdings für Mn und S eine negative, für P eine positive Seigerungstendenz sehen, doch betragen die Differenzen höchstens etwa 2 Hundertstel bzw. Tausendstel Prozent und dürften damit innerhalb der Analysengenauigkeitsspanne liegen.

Wegen des größeren Einflusses auf die Werkstoff-eigenschaften wurden die Seigerungsverhältnisse des C in Abb. 12 besonders behandelt. Dabei wurden

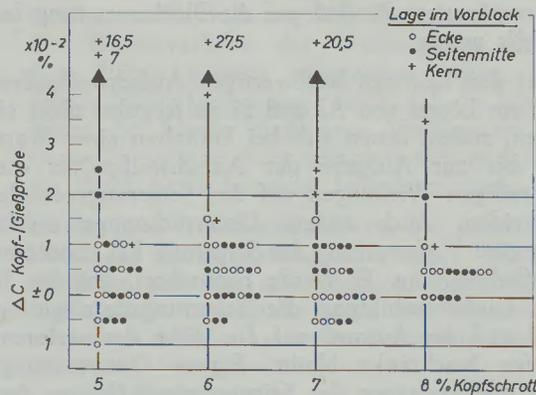


Abb. 12

Seigerungsverhalten des C bei St. 50, 27''-Block (Chg. 1 00 061)

die Differenzen zum Gießprobegehalt für die einzelnen Kopfab schnitte aufgetragen. Ebenso wie P neigt auch der C zur positiven Seigerung. Zwischen den Gehalten der einzelnen Schopfproben besteht allerdings kein wesentlicher Unterschied. Es liegen aber über 50 % der Kernzonengehalte außerhalb der normalen Streubandbreite. Da dieses keine generelle Erscheinung ist, muß vermutet werden, daß es hier zu Aufkohlungen durch das C-haltige Gießpulver (etwa 13 % C) gekommen ist. Daher sollen Versuche mit C-ärmeren Gießpulvern durchgeführt werden.

**J. Versuche mit verschiedenen Blockkopfbehandlungen**

Aus den bisherigen Betrachtungen lassen sich klare Richtlinien für die Blockkopfbehandlung ableiten; es bleiben aber noch einige, wesentliche Unsicherheiten, zu deren Aufklärung ein Versuchsprogramm durchgeführt wurde. Zunächst war zu ermitteln, welche Wirkung die Zugabe schwachexothermer Pulver auf die Blockoberfläche nach dem Vergießen hat. Der Sinn dieser Maßnahme kann nur darin liegen, die Wärmekapazität der Isoliermittel auszugleichen. Diese ist aber so gering, daß eine merkliche Verbesserung durch die Exopulver kaum nachzuweisen sein wird.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der die Menge der bisher zugegebenen Exopulver verdoppelt wurde, zeigt Abb. 13. Eine Verbesserung des Scherenausbringens ist bei den mit doppelter Exopulvermenge behandelten Blöcken nicht feststellbar, bei strenger Beurteilung müßte man sogar von einer leichten Verschlechterung sprechen.

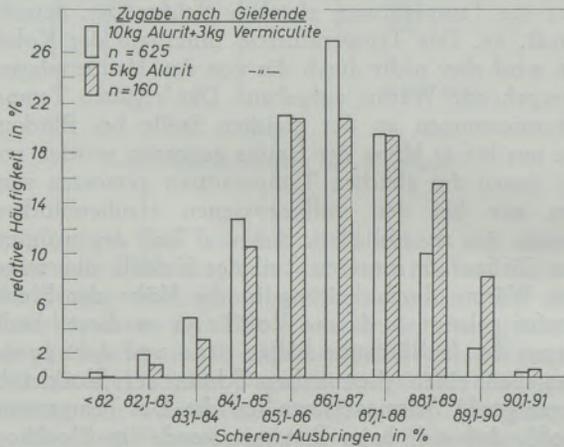


Abb. 13

Vergleich des Scherenausbringens, 27''-Blöcke bei verschiedenen Exopulvermengen

In einer weiteren Versuchsreihe wurde daher auf die Zugabe von Exopulvern ganz verzichtet. Die dabei verwendeten Hauben hatten die errechnete Haubenlänge von 24 cm (Abb. 14). Die bei diesen Ver-

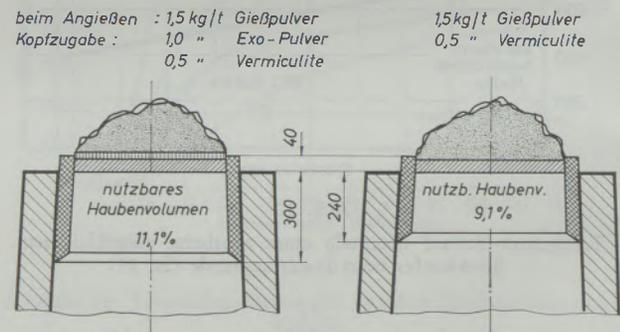


Abb. 14

Änderung der Blockkopfbehandlung bei 27''(6,3 t)-Blöcken

suchen erzielten Ergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt. Die Häufigkeitsanalyse läßt gegenüber den normalbehandelten Blöcken eine deutliche Verbesserung des Ausbringens erkennen. Da durch die vorherige Versuchsreihe die Wirkungslosigkeit des schwachexothermen Pulvers nachgewiesen wurde, ist die Ausbringensverbesserung der Verkürzung der Haubenlänge zuzuschreiben. Bei allen Hauben handelt es sich um exothermbeschichtete Isolierhauben. Die Ausmessung des Lunkers bei einem so vergossenen

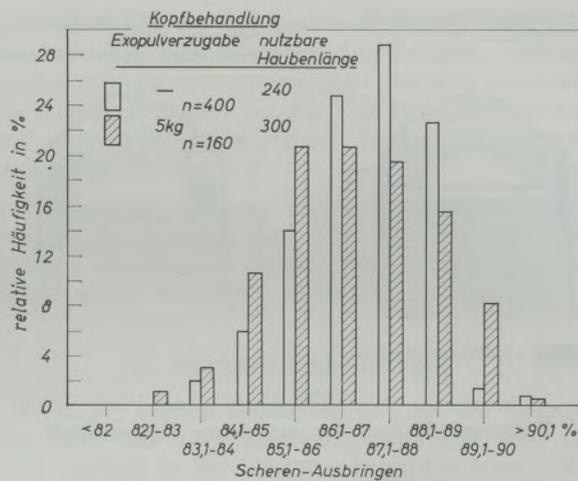


Abb. 15

Vergleich verschiedener Kopfbehandlungen bei 27''(6,3 t)-Blöcken

27''-Block zeigt Abb. 16. Hierbei ist zu erkennen, daß in der Mitte des Lunkers nochmal eine schüsselförmige Vertiefung auftritt, deren Ursache im Augenblick noch nicht erklärt werden kann. Das entsprechende Foto des Lunkers zeigt Abb. 17. Eine Aussage darüber, ob mit reinen Isolierhauben die gleichen Ergebnisse erzielt werden können, kann noch nicht gemacht werden.

Hier stellt sich nun die Frage, welche Ausbringenshöhe überhaupt durch eine Blockkopfbehandlung zu erreichen ist. Es ist theoretisch vorstellbar, daß der Lunker durch eine Kopfbehandlung so zu beeinflus-

sen ist, daß der Kopfabschnitt nicht größer als der Fußabschnitt wird, der bei uns 3 % beträgt und von der Größe des Vormaterialquerschnitts abhängt. Damit könnte das Ausbringen, bei Berücksichtigung von 2 % Abbrandverlust im Tiefofen, ein Maximum von 92 % erreichen.

Wie den Häufigkeitsauswertungen zu entnehmen war, reichen die Spitzenausbringen bereits bis über 90 %. Die noch mögliche Ausbringenssteigerung wird wohl nur durch Einsatz von Aufschweißpulvern zu erreichen sein, durch die bereits erstarrte Blockränder wieder aufgeschmolzen werden und die dabei entstehende Schmelze zur Auffüllung des Lunkerhohlraumes dann zur Verfügung steht.

Am bekanntesten hierzu ist die Arbeitsweise mit „Fonderitpaketen“ (Eurosid), die bei uns wegen des hohen Preises zunächst nur zur Behandlung von Blöcken angewandt werden, die die Haube nicht erreich-

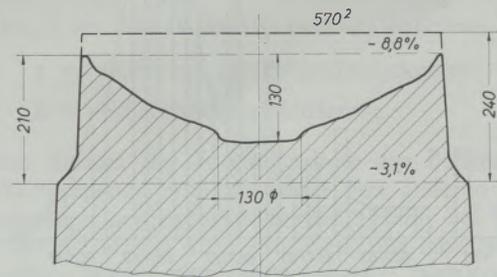


Abb. 16

Lunkerausbildung beim 27''-Block C 35, Gießpulver und Vermiculitabdeckung

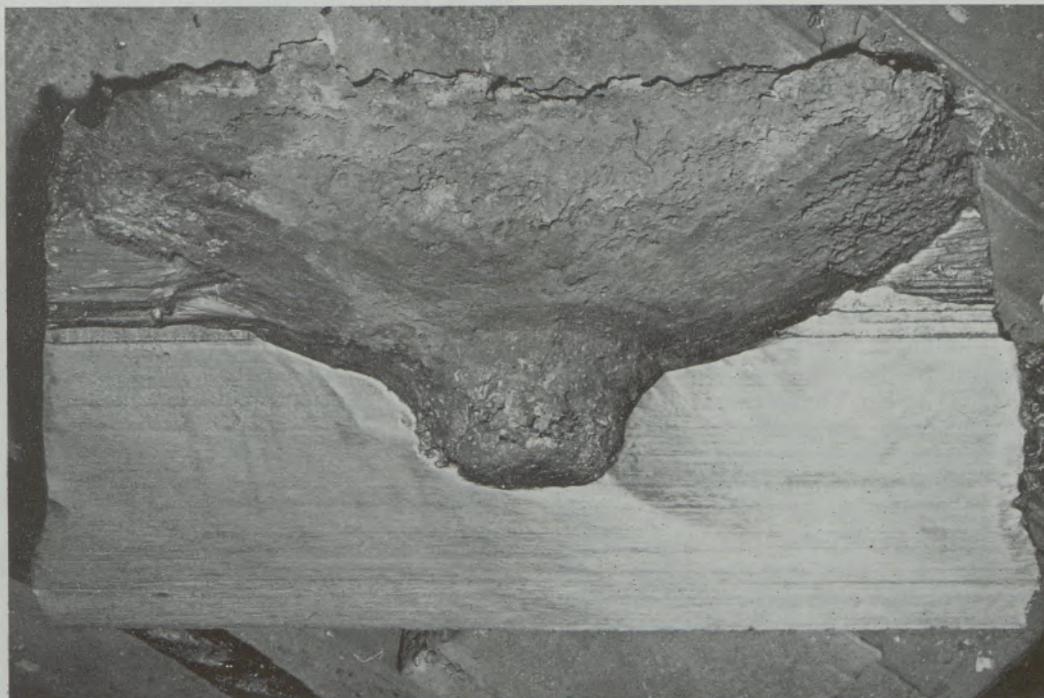


Abb. 17

Ausbildung des Lunkers bei 27''-Blöcken, kurze Haube, Isolierstoffabdeckung

ten oder nicht ganz gefüllt haben. Um voll wirksam zu sein, sollen die Pakete erst kurz vor Erstarrungsende auf die Blockoberfläche aufgegeben werden. Vorher muß aber die bis dahin auf der Blockoberfläche befindliche Abdeckmasse entfernt werden, um einen günstigen Wärmeübergang zu ermöglichen. Beide Maßnahmen stellen hohe Anforderungen an die Zuverlässigkeit des Personals und sind arbeits-technisch kaum noch zeitgemäß. Wie das Diagramm der Abb. 18 zeigt, liegt das Ausbringen bei dieser Arbeitsweise trotz dieser ungünstigen Verhältnisse — sieht man von 2 Ausreißern ab — an der oberen Grenze des bei der verbesserten Haubentechnik erreichten. Die an der unteren Grenze der Kurve lie-

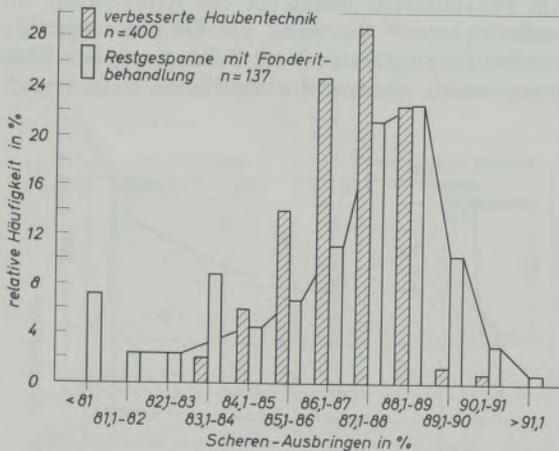


Abb. 18

Vergleich der Aufschweißbehandlung mit normaler Kopfbehandlung bei 5 — 6 t-Blöcken

genden Werte stammen vorwiegend von Blöcken, die die Haube nicht erreichten und bei denen daher die Isolierwirkung der Haubenplatten fehlte. Eine zusätzliche Isolierplatte ist für diese Arbeitsweise also nur vorteilhaft. Die Unsicherheit dieses Verfahrens geht daraus hervor, daß Blöcke des gleichen Gespanns trotz gleicher Behandlung Ausbringensstreuungen bis zu 5 % haben. Die günstigen Ergebnisse verlangen jedoch eine weitere Untersuchung dieser Arbeitsweise.

Zum Abschluß dieses Abschnitts sollen noch kurz die Weiterentwicklungen der Haubentechnik gezeigt werden, an denen wir noch arbeiten. Auf der linken Seite der Abb. 19 ist ein Verfahren zur Anwendung von Aufschweißpulvern dargestellt, das die Nachteile der Arbeitsweise mit Fonderitpaketen aufheben soll. Hier wird das Paket mit dem Aufschweißpulver unmittelbar nach Gießende auf die Blockoberfläche aufgegeben. Durch Ausführung und Material des Paketbodens kommt es aber erst nach einer vorher errechneten Zeit, die sich nach den betrieblichen Verhältnissen richtet, zur Zündung. Bis dahin wird die nach oben entweichende Wärme im Aufschweißpulver gespeichert und zur Wiederaufschmelzung nutzbar gemacht. Durch Schwierigkeiten bei der Herstellerfirma konnten die Versuche mit diesem Verfahren leider noch nicht zu Ende geführt werden.

Aufschweißpulveranwendung (P 20 29 124.1)

Arbeitsweise mit am Block haftenden Hauben (verschieden. Pat.-Anmeldungen)

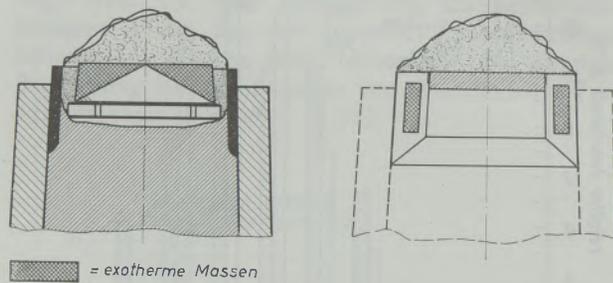


Abb. 19

Weiterentwicklungen der exothermen Haubentechnik

Auf der rechten Bildseite ist eine Haube dargestellt, die selbst nach dem Strippen der Kokille am Block festhaftet, so daß die Isolierwirkung bestehen bleibt. Dadurch wird es möglich, die Kokillen schon vor dem völligen Erstarren des Blockes abziehen und eine Verkürzung der Erstarrungszeit zur Verbesserung der Seigerungsverhältnisse zu erreichen (16). Daneben ergibt sich damit eine Verbesserung der Gießgrubenorganisation, der Kokillenhaltbarkeit und last not least eine Erhöhung des Tiefofenwirkungsgrades. Das günstige Bild dieses Verfahrens wird aber durch die damit verknüpften Probleme abgeschwächt. Da bei dieser Arbeitsweise nach dem Strippen der Wärmeschutz der Kokille fortfällt, muß eine völlige Änderung der Isoliertechnik angewandt werden. Bei den bisherigen Lösungen wurde das Anhaften der Haubenplatten durch Bolzen, Bleche oder Aussparungen in der Platte erreicht (Abb. 20) und damit gleichzeitig die Isolierwirkung der Platte erniedrigt, so daß im Blockkopf wegen des kleineren Durchmessers die Erstarrung eher beendet ist als im Blockrumpf und damit die Gefahr der Sekundärlunkerbildung gegeben ist. Für diese veränderten Erstarrungsverhältnisse des Blockkopfes ist die Sekundärlunkerbildung also nicht nur von der geometrischen Form des Blockes, sondern auch noch von der Haubentechnik abhängig.

Bei der von uns vorgeschlagenen Lösung soll durch eine Wärmeschranke, die durch einen exothermen

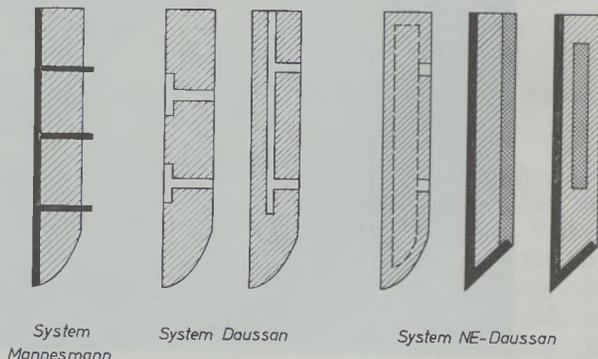


Abb. 20

Entwicklung der am Block haftenden Hauben

Kern innerhalb der Haubenplatte erzeugt wird und der erst nach dem Abziehen der Kokillen wirksam werden soll, die Erstarrungsgeschwindigkeit innerhalb des Kopfes verzögert werden. Zu ihrer Realisierung sind aber noch umfangreiche Entwicklungsarbeiten notwendig.

Die weiteren Probleme dieses Verfahrens beziehen sich auf das Strippen und Transportieren des noch flüssigen Blockes und können noch nicht als befriedigend gelöst betrachtet werden.

### K. Wirtschaftlichkeitsfragen

Trotz der großen Bedeutung soll auf die Kostenfrage hier nur kurz eingegangen werden, weil sie schon vielfach in der Literatur behandelt wurde (8), (17). Die Knüppelkosten sind wegen der ständig wechselnden Kapazitätsauslastungen der einzelnen Zwischenstufen wenig überschaubar. Da hier nur die Unterschiede, die durch die Exobehandlung verursacht werden, interessieren, werden die Rohblock- und Walzwerkskosten für die Kostenbetrachtung konstant gehalten. Die Kostenformel muß trotzdem eine große Genauigkeit haben, da bei uns die exotherme Behandlung bei normalen Qualitätsstählen durchge-

führt wird, deren Ausbringen bereits relativ hoch ist. Die möglichen Kostenänderungen werden daher nur gering sein. Ein hierzu entwickeltes Kostendiagramm, wie Abb. 21 zeigt, wurde bereits vor diesem Ausschluß vorgetragen (18). Es zeigt die Knüppelkostenänderung in Abhängigkeit von den Blockbehandlungskosten, wobei die Ausbringensverbesserung als Parameter dient. Das eingezeichnete Beispiel gibt an, daß ein Aufwand von 5.—DM/t nur zu rechtfertigen ist, wenn damit mehr als 2 % Ausbringenssteigerung zu erzielen sind. Bei 3 % Ausbringensverbesserung werden die Knüppelkosten dadurch um ca. 1.—DM/t erniedrigt. Die Kostenersparnis kann aber auch sehr genau mit folgender Formel\*) berechnet werden:

$$\Delta K = \frac{K_N}{\eta_N} - \frac{K_N + a + b}{\eta_{Exo}}$$

Neben den bereits bekannten Symbolen ( $St =$  Rohstahlkosten,  $VW =$  Walzwerksverarbeitungs-Kosten,  $S =$  Schopfschrottgutschrift) bedeuten darin

$a =$  Differenz der Behandlungskosten

$b =$  Schrottgutschriftsdifferenz.

Beim Einsatz der Fonderitpakete zur Behandlung der Restgespanne muß allerdings von anderen Voraussetzungen ausgegangen werden. Wenn bei Blöcken, die die Haube nicht erreichen, nur eine Isolierbehandlung durchgeführt würde, wäre ein Kopfschnitt von etwa 30 % notwendig. Eine Ausbringensverbesserung um mehr als 20 % rechtfertigt daher in jedem Fall den hohen Aufwand der Aufschweißpulver.

Aus dieser Kostenbetrachtung geht aber deutlich hervor, wie sehr die Wirtschaftlichkeit der Kopfbehandlung mit Exostoffen von der sorgfältigen und gewissenhaften Arbeitsweise der Leute an der Blockschere abhängt. Eine schnellwirkende, objektive Lunkeranzeige wäre daher sehr nützlich.

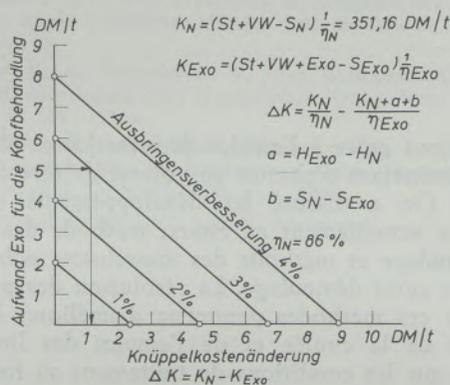


Abb. 21

Kostendiagramm für exotherme Blockkopfbehandlung

\*) Die Formel wurde durch G. Burmester entwickelt.

### Zusammenfassung

Nach eingehender Erörterung der Faktoren, die die Lunkerbildung bei Walzblöcken beeinflussen — Schrumpfvolumen, Erstarrungsgeschwindigkeit und Wärmeverluste — wird die Berechnung einer Blockhaube besprochen.

Beim üblichen Gießverfahren wird fließender Stahl als Wärmeträger zum Ausgleich der Wärmeverluste eingesetzt. Es werden die Möglichkeiten des Austausches durch exotherme Massen behandelt. Die theoretischen Vorstellungen der Wirkungsweise lassen sich durch Temperaturmessungen an der Blockhaube bestätigen. Veränderungen der Seigerungsverhältnisse durch die Blockkopfbehandlung, die eine negative Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften verursachen, konnten bisher nicht festgestellt werden.

Bestehende Unsicherheiten der Haubentechnik wurden durch zwei Versuchsreihen aufgeklärt. Dabei konnte eine Verbesserung des Ausbringens durch Zugabe schwachexothermer Pulver nicht ermittelt werden. Ausbringensverbesserungen ließen sich aber durch Einsatz verkürzter Hauben, die ein Kopfvolumen von etwa 9 % ergaben, erzielen. Von den Weiterentwicklungen, an denen noch gearbeitet wird, wurden besprochen: die Arbeitsweise mit Aufschweißpulvern und das Verfahren mit Hauben, die nach dem Strippen am Block haften. Bei Lösung der damit verknüpften Probleme ist eine Verbesserung der Gieß- und Kokillenkirtschaft, sowie der Tiefofenverhältnisse möglich.

Zum Abschätzen der Wirtschaftlichkeit wurde ein übersichtliches Kostendiagramm entwickelt.

Die mitgeteilten Werte sind Ergebnisse von Betriebsuntersuchungen mit all' ihren Vor- und Nachteilen. Sie können daher nur die Genauigkeit einer derartigen Untersuchungsmethode beanspruchen. Da

das Ausbringen sehr stark von den örtlichen Verhältnissen beeinflusst wird, ist die Arbeit in erster Linie als Diskussionsgrundlage und Anregung für eigene Untersuchungen aufzufassen.

### Summary

After having given detailed explanations for the facts which influence the formation of piping with rolled ingots — shrinkage volume, solidification period and loss of heat — the calculation of the ingot casing will be discussed.

In the usual casting technique liquid steel is used to compensate the loss of heat. The possibilities of the exchange by exothermic mixes are investigated. The theoretical considerations on the efficiencies are confirmed by the measurements of the temperature at the ingot casing. A change in segregation conditions by the treatment of the ingot hot top causing a negative influence on the properties of the material could not be observed so far.

The existing uncertainties of the casing technique were clarified by two test series. They could not show an improvement of the yield by adding low exothermic powder. However the yield could get

improved by means of shortened casing with a casing volume of about 9 %. Concerning the further research work the following items were discussed: working with welding powder and the technique with casing sticking to the ingot after stripping. If the problems in this relation can be resolved an improvement of the casting technique and the handling of moulds can be expected as well as the situation at the soaking pit.

In order to evaluate the feasibility a detailed cost diagram was presented.

The indicated values are results of plant trials with all their advantages and disadvantages. They are reliable to the extend of such a trial method. Since the yield largely depends on the local situation this report should be considered as basis for further discussions and to stimulate proper investigations.

### Résumé

Après examen approfondi des facteurs agissant sur la formation de retassures dans les lingots de laminage — volume de retrait, vitesse de solidification et pertes calorifiques — on étudie le calcul d'une masselotte.

Dans le procédé courant de coulée en lingotière, on utilise de l'acier liquide comme porteur de chaleur pour l'égalisation des pertes calorifiques. On examine les possibilités de l'échange au moyen de poudres exothermiques. Les hypothèses théoriques de leur action sont confirmées par des mesures de température effectuées dans la masselotte. On n'a pas pu trouver jusqu'à présent de modifications des conditions de ségrégation résultant du traitement de la tête de lingot, qui auraient une influence défavorable sur les caractéristiques du matériau.

Les incertitudes qui subsistent dans la technique du masselottage ont été étudiées au cours de deux séries d'essais. On n'a pas pu constater d'amélioration du rendement par addition de poudre faiblement exothermique. Mais on a pu obtenir des amé-

liorations grâce à l'emploi de masselottes plus courtes permettant d'obtenir un volume de tête d'environ 9 %. On a discuté les développements qui sont encore actuellement en cours: méthode des poudres de soudage et méthode des masselottes adhérent au lingot après démoulage. La résolution des problèmes liés à ces méthodes permettra d'améliorer la rentabilité de la coulée et de l'emploi des lingotières, ainsi que les conditions de traitement au four pit.

Pour évaluer la rentabilité, on a construit un diagramme des frais donnant une vue d'ensemble.

Les données présentées sont les résultats d'essais industriels, avec tous leurs avantages et inconvénients. Ils ne peuvent donc prétendre qu'à la précision que l'on peut obtenir avec une telle méthode d'étude. Etant donné que le résultat est fortement influencé par les conditions locales, ce travail est destiné à servir en premier lieu de base de discussion et de point de départ à des études à entreprendre par les intéressés.

### Literaturverzeichnis

1. Benedicks, C., N. Ericsson u. G. Ericson, Bestimmung des spez. Volumens von Fe-, Ni- und Fe-Legierungen im geschmolzenen Zustand, Archiv EH 1930, S. 473 — 86.
2. Efimov, V. A., V. B. Malachov u. N. Ja. Jscuk, Wärme-physikalische Eigenschaften des Vergießens von Stahl, Veröffentlich. aus dem Geb. Eisen und Stahl der UdSSR 1965, S. 1015 — 24.
3. Kosmider, H., H. Neuhaus, H. J. Kirschning u. W. Münstermann, Über die phys. u. chem. Vorgänge beim Gießen und Erstarren von Stahl, Stahl u. Eisen 1957, S. 133 — 43.
4. Müller, K., P. Hammerschmidt u. P. Funke jr., Temp.-Verlauf in ber. vergossenen Stahlblöcken während der Erstarrung, Abkühlung und Wiedererwärmung im Tiefofen, Techn. Mittl. Krupp, Forsch.-Ber. 1969, S. 13 — 26.

5. Rellermeyer, H., Der Erstarrungsverlauf bei Stahlblöcken, aus „Gießen und Erstarren von Stahl“, Stahleisen 1967.
  6. Lepie, G. u. H. Rellermeyer, Untersuchungen über den Erstarrungsverlauf in Gußblöcken, Archiv EH 1966, S. 925 — 934.
  7. Schack, A., Der industrielle Wärmeübergang, Stahleisen 1957, S. 30 — 39.
  8. Kiesel, K. L. u. P. Schulz, Blockkopfbeheizung Teil I, Übersicht über die einzelnen Verfahren u. theor. Grundlagen, Neue Hütte 1961, S. 391 — 99.
  9. Krauskopf, W., Lunkerbeeinflussung bei der Erstarrung von Stahl durch exothermische u. isolierende Stoffe, Gießerei 1970, S. 681 — 86.
  10. Behrens, K. F. u. H. Weingart, Untersuchungen des Erstarrungsablaufes bei schweren Blöcken u. Brammen, Thyssen Forschung 1970, S. 55 — 65.
  11. Fenton, G., Heat Flow in Ingot Hot-Tops, Journal of the Iron and Steel Institut 1957, S. 396 — 405.
- Nouveau, M., Le masselottage exothermique, CIT No. 6, 1959, S. 1327 — 34.
- Theis, A. u. K. Nitschke, Versuche mit einem neuen Seitenheizmittel zur Verringerung des verlorenen Blockkopfes, Stahl u. Eisen 1958, S. 1380 — 83.
- Schöberl, A. u. R. Plessing, Erfahrungen mit Blockaufsätzen aus verbrennlichen Platten u. Hauben mit exothermer Innenauskleidung, Stahl u. Eisen 1961, S. 22 — 30.
- Fiedler, H. u. G. Scharf, Blockkopfbeheizung Teil II, Betriebliche Anwendung der Beheizung von Blockköpfen durch Aufstreuen exothermer Massen, Neue Hütte 1961, S. 751 — 761.
- Bakumenko, S. P., S. G. Wysotin u. a., Aufheizen des Blockkopfes durch exotherme Massen, Stal in Deutsch 1962, S. 15 — 23.
- Fellicht, K., K. Schneider u. W. Stieg, Blockkopfbeheizung Teil III, Anwendung einer synthetischen Haube, Neue Hütte 1962, S. 299 — 306.
- Schmalhaus, G. u. K. Fabian, Kopfschrottanfall, Lunker- u. Seigerungsabildung bei Blöcken mit versch. Haubenarten, Unterausschuß SM-Stahlbetrieb 2. 6. 1964.
- Erörterungsbeitrag hierzu von H. Pottgiesser.
- Knüppel, H., A. Diener u. R. Scheel, Lunkerausbildung u. Kopfseigerung beim Gießen in Kokillen mit ausgekleideten Hauben, Archiv EH 1964, S. 603 — 12.
- II. Betriebsversuche, Stahl u. Eisen 1964, S. 1128 — 35.
- Bönschen, W. u. K. Axmann, Die Anwendung von Hauben beim Vergießen von ber. Stahl im Thomas- u. SM-Stahlwerk, Stahlwerksausschuß Eisenhütte Südwest, Dez. 1967.
- Schöberl, A. u. E. Pink, Über den Einfluß von Haubenarten u. Haubenformen auf das Erstarrungsverhalten von Stahlblöcken, Radex-Rundschau 1968, S. 41 — 52.
- Artelt, P., U. Eulenburg u. G. Fahrenkamp, Einsatz von Plattenhauben u. Abdeckpulvern zur Brammenkopfisolierung bei ber. Feinblechbrammen, Stahl u. Eisen 1969, S. 573 — 580.
- Petz, M. u. W. Schlager, Einsatz von Gießbehelfen und Lunkermitteln im Stahlwerksbetrieb, Berg- u. Hüttenmänn. Monatshefte, 115. Jahrg., S. 174 — 85.
12. Aigmüller, M., Thermischer Effekt exothermer Form- u. Abdeckmittel, Gießerei Nachrichten 1962, S. 43 — 44.
13. Schmruga, L. u. I. Brodskij, Verwendung exothermer Massen und Einsätze zur Blockkopfbeheizung, Stal in Deutsch 1962, S. 23 — 28.
14. Beda, N. I., Verringerung der Schopfverluste am Blockkopf durch Verbesserung der Gestalt der Kokillenhauben, Stal in Deutsch 1964, S. 144 — 45.
- Goldfarb, E. M., I. A. Goncarow, u. a., Untersuchung der Erstarrung großer Blöcke mit rechteckigem Querschnitt, Stal in Deutsch 1963, S. 666 — 68.
15. Martinot, M., M. Heidemann u. R. Alberny, Etude du Transfert de Chaleur dans la Masselotte d'un Lingot d'Acier calmé de 3,8 t, Irsid-Maizieres, N. DML. 311, 25. 3. 1969. Diskussion Journée des Jeunes Ingénieurs, Paris 30. 4. 1969.
16. Menzer, M., Vergleich zweier chem. Verfahren zur exothermen Behandlung verlorener Blockköpfe, Stahl u. Eisen 1965, S. 990 — 97.
17. Krauskopf, W., Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit exothermischer Blockkopfbehandlungen, Radex-Rundschau 1962, S. 167 — 76.
18. Deilmann, W., Diskussionsbeitrag zu (17) auf der Sitzung des Stahlwerksausschusses der Eisenhütte Südwest, am 27. 2. 1962 in Saarbrücken.

DK 620.193.93 : 620.186.1 : 543.423.8.062 : 666.763.2 : 669.18  
 DEC E 12 d / K 2711

## Bildung von Mineralphasen bei der Verschlackung von Pfannensteinen durch manganhaltige Stahlschmelzen

Von A. Majdič, I. Patzak, K. Wohlleben, Bonn, L. Rohde  
 und M. Wahlster, Hattingen

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie Bonn und der Forschungsabteilung der Rhein Stahl Hüttenwerke AG, Hattingen

*(Reduktion der Kieselsäure aus Schamotte durch Mangan und Bildung von exogenen oxidischen Einschlüssen im Stahl; Identifizierung manganoxidhaltiger Phasen.)*

*(Reduction of silica from fire-clay by manganese and formation of exogene oxide inclusions in steel; identification of the manganese oxide phases.)*

*(Réduction de la silice provenant de l'argile réfractaire, par le manganèse, et formation d'inclusions d'oxydes exogènes dans l'acier; identification des phases contenant de l'oxyde de manganèse.)*

### 1. Einleitung

Die Frage der Haltbarkeit der feuerfesten Zustellung von Stahlwerkspfannen ist sowohl in wirtschaftlicher wie in technischer Hinsicht von großer Bedeutung. Dies zeigt sich beispielsweise in der Anzahl der Abgüsse mit einer Pfannenzustellung einerseits und andererseits in der Menge der oxidischen Verunreinigungen des Stahles, die über exogene Einschlußbildung in das flüssige Metall gelangen. In neueren Arbeiten zu dieser Frage (1), (2) wurden daher die Reaktionen zwischen manganhaltigen Schmelzen und der feuerfesten Zustellung eingehender untersucht. Entsprechend der Summenreaktion



kann die Kieselsäure aus der Zustellung durch in Eisen gelöstes Mangan reduziert werden. Eine zusammenfassende Darstellung der Überlegungen hierzu zeigt Abb. 1, an der einige Gedanken zur Verschlackung erörtert werden sollen. Ausgehend von den grundlegenden Untersuchungen von Körber und Oelsen (4) zur Gleichgewichtslage zwischen manganhaltigen Eisenschmelzen unter einer  $\text{SiO}_2$ -gesättigten Schlacke (unteres linkes Teilbild) ergibt sich, daß über den Mangangehalt der Schmelze eine entsprechende Siliziumkonzentration eingestellt wird; die Gehalte werden im Gleichgewicht durch die Siliziumisotherme bei  $1600^\circ\text{C}$  beschrieben. Bei der Betrachtung der Vorgänge an einem Schamottestein als der sättigenden Oxidkomponente ist dagegen zu berücksichtigen, daß eine flüssige oxidische Phase auf der Steinoberfläche gebildet und durch konvektive Strömungsvorgänge in der Schmelze ständig abgetragen wird. Hieraus folgt, daß unter betrieblichen Bedingungen ein Gleichgewicht nicht zu erreichen ist, da das System „Metall-Oxidschmelze-Stein“ dauernd gestört wird und die Reaktion zwischen Kieselsäure und gelöstem Mangan nicht zum Stillstand kommt (siehe Verlauf der eingetragenen Analysenwerte). Aus einer neueren Arbeit von Abratis (5) kann

entnommen werden, daß die Transportvorgänge für die Grenzflächenreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind.

Bei der Auswertung der Versuche (3) wurde die Tonerdekomponente des Steinmaterials zunächst vernachlässigt und die Gehalte an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{FeO}$  auf 100 % umgerechnet. Die auf diesem Wege auf das Gleichgewicht unter  $\text{SiO}_2$ -gesättigten Schlacken bezogenen Angaben wurden daher in der Abbildung als „theoretische  $\text{MnO}$ -Gehalte bei  $1600^\circ\text{C}$ “ bezeichnet. Aus dem unteren rechten Teilbild von Abb. 1 ist zu ersehen, daß sich nur zwischen der Reaktionsschicht auf der Steinoberfläche und der Stahlschmelze, nicht aber zwischen dem feuerfesten Material und dem flüssigen Stahl gleichgewichtsähnliche Verhältnisse einstellen können. In einer früheren Arbeit (2) wurde festgestellt, daß sich die Tonerde der Schamotte an der chemischen Reaktion der Kieselsäurereduktion durch Mangan nicht beteiligt. Um die andere Hauptkomponente der Schamotte — die Tonerde, die in der Oxidphase gelöst wird und hierüber in den Stahl gelangt — jedoch mit in die Betrachtung einzubeziehen, wurden die Analysen von Reaktionsschichten an Steinen aus der Schamottezustellung von 100 t-Stahlwerkspfannen und die Zusammensetzung von Oxideinschlüssen im fertigen Stahl in das System  $\text{SiO}_2$ -( $\text{FeO} + \text{MnO}$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingetragen. (Abb. 1, oben). Anhand dieser Darstellung ist zu ersehen, daß die makroskopischen Einschlüsse in ihrer Zusammensetzung mit den Reaktionsschichten auf der Oberfläche der Schamottesteine übereinstimmen, d. h. daß die vielfach gefundenen Aluminiummangansilikatschlacken exogenen Ursprungs sind. Die bei der Untersuchung von makroskopischen Oxideinschlüssen ebenfalls häufig gefundenen  $\text{CaO}$ -Gehalte weisen darüber hinaus auf eine Beteiligung der Pfannenschlacke an der Einschlußbildung bzw. an der Verschlackung der Pfannenzustellung hin.

In Untersuchungen von Gans u. a. (6) und Kosmid u. a. (7) wurden die physikalischen und che-

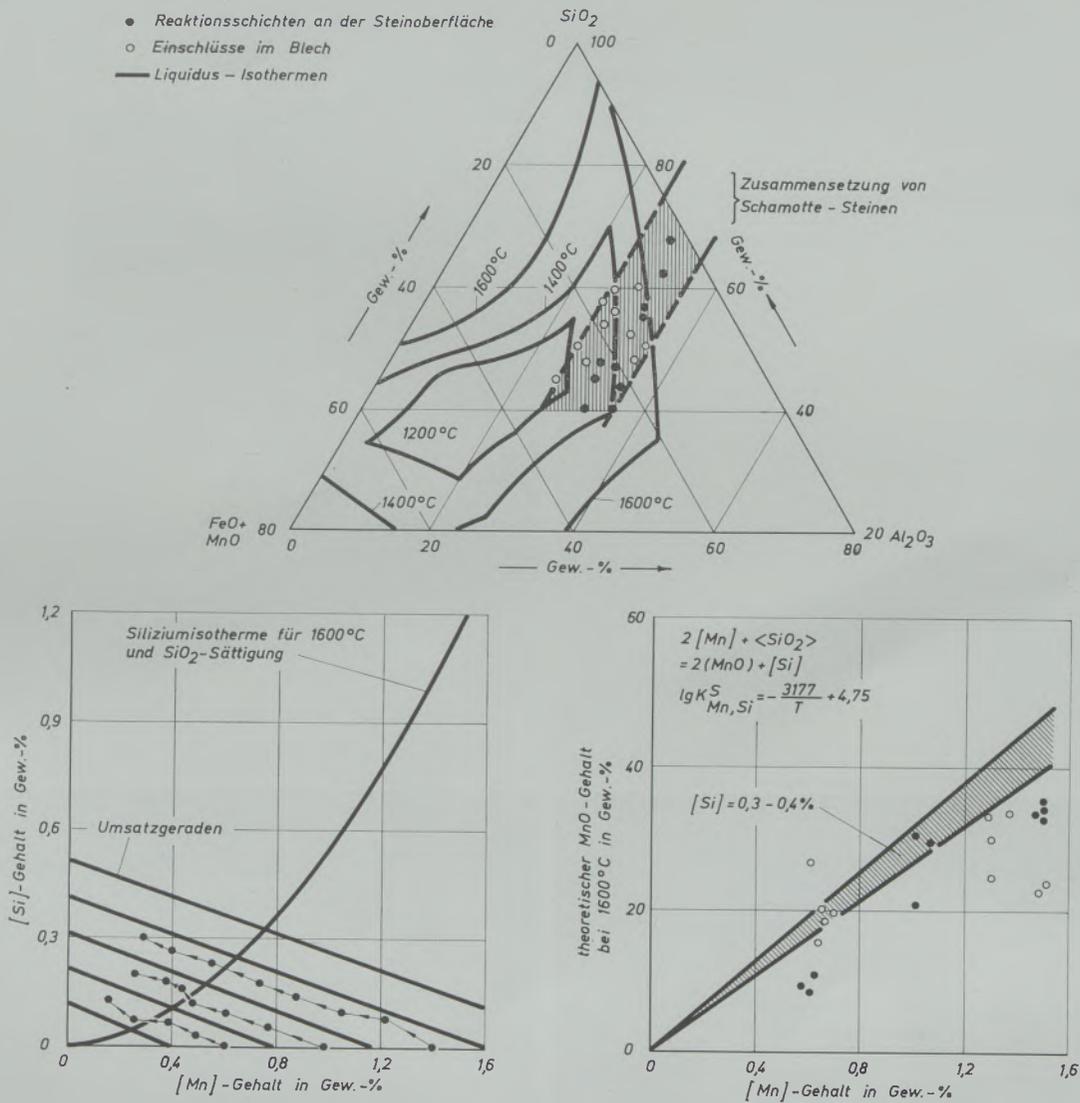


Abb. 1

Exogene Einschlußbildung durch Schamotte-Pfannensteine in manganhaltigen Stählen (nach Wahlster u. a. (3))

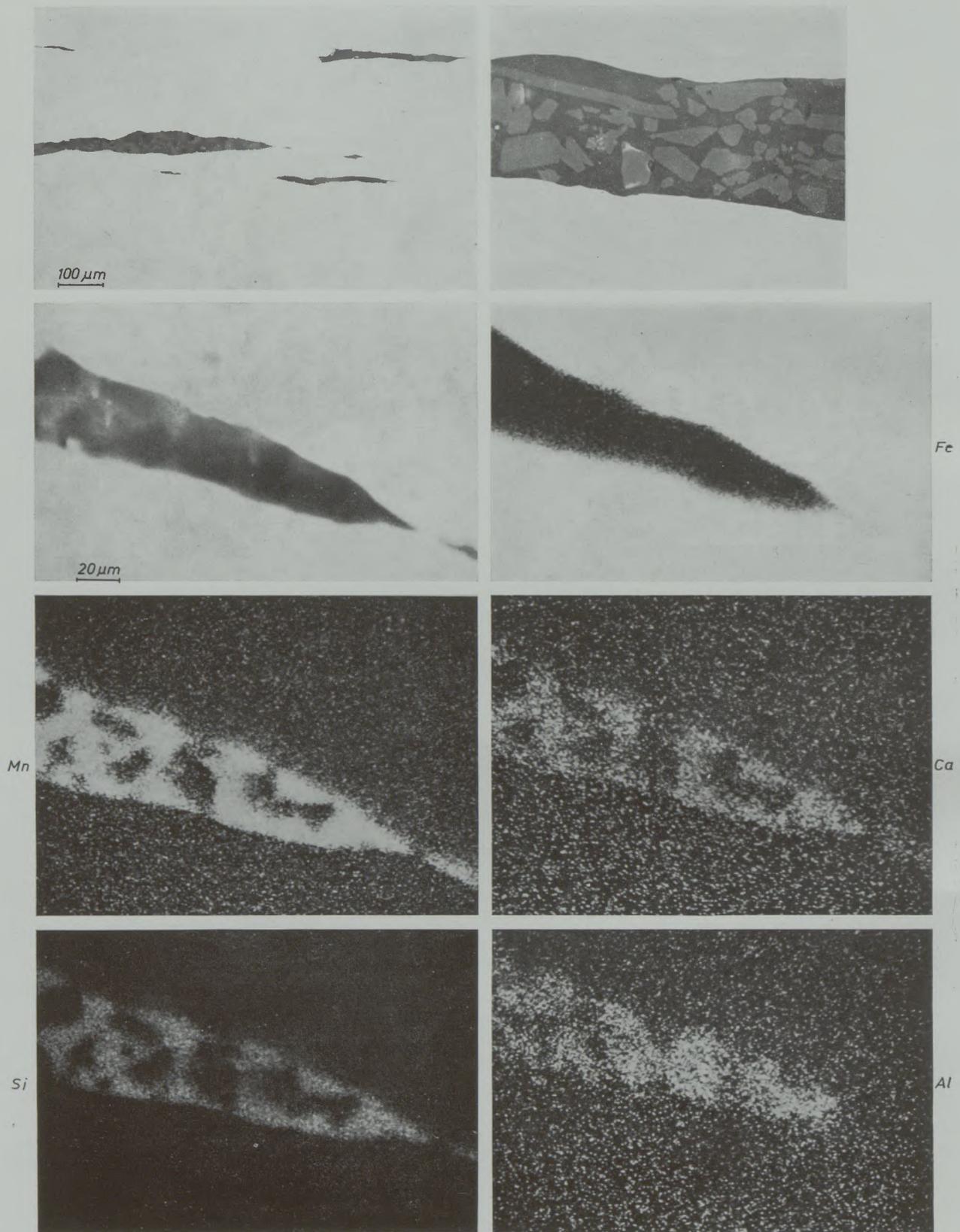
mischen Vorgänge bei der Verschlackung von feuerfesten Steinen näher dargelegt. Hiernach kann der Verschlackungsvorgang sowohl über eine Tränkung der oberflächennahen Steinzonen mit Schlacke verlaufen als auch über eine Auflösung an der Grenze „Stein/Schlacke“ ohne vorherige Infiltration. Die Arbeiten zeigen, daß die Schlackenbeständigkeit in erster Linie durch den chemischen Angriff der metallurgischen Schlacken bestimmt wird. Die Porosität des Steinmaterials übt demgegenüber erst im Zusammenwirken mit anderen physikalischen Faktoren einen Einfluß aus. Betriebliche Untersuchungen an 100 t-Pfannen erbrachten, daß die Infiltration der feuerfesten Zustellung auch von dem Temperaturgradienten in der Ausmauerung und von der Viskosität der Schlacken abhängt (8), (9). Eine geschlossene Darstellung der Verschlackungsvorgänge, die an der Phasengrenze „manganhaltige Stahlschmelze/Schamottestein“ unter Mitwirkung der Pfannenschlacke ablaufen, konnte jedoch noch nicht gegeben werden.

Einen Anhalt über den Ursprung der oxidischen Verunreinigungen im Stahl gibt Leach (10):

Desoxydationsprodukte	15 %
Schlacke	8 %
Schlacke und Desoxydationsprodukte	4 %
hochtonerdehaltiges ff-Material	15 %
Reaktionsprodukte über das ff-Material	58 %

Diese Aufzählung zeigt die Bedeutung, die den Reaktionen zwischen Stahl, Schlacke und feuerfestem Material zukommt.

Die Untersuchung der Verschlackung und die Bestimmung des Ursprungs der Einschlüsse wird darüber hinaus durch unterschiedliche Kristallphasen in den Einschlüssen erschwert. Als Beispiel hierfür zeigt Abb. 2 einen Einschluß aus einem Bohrkern aus einem geschmiedeten 100 t-Block. Die Untersuchung mit der Elektronenstahl-Mikrosonde ergab für die Matrix ca.



V = 500 x

Abb. 2

Mehrphasig aufgebauter Einschluß aus einem Bohrkern eines geschmiedeten 100 t-Blocks; Matrix (dunkelgrau) mit  $\alpha$ -Korundeinlagerungen (mittelgrau); Elektronen- und Röntgenbilder von Fe, Mn, Ca, Si und Al

65 %  $\text{SiO}_2$ , 16 %  $\text{MnO}$ , 11 %  $\text{CaO}$  und 9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie für die Einlagerungen 100 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -Korund). Der  $\alpha$ -Korund war z. T. von der Grundmasse angelöst; der Reaktionssaum hat die Zusammensetzung 44 %  $\text{SiO}_2$ , 42 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{CaO}$  und 6 %  $\text{MnO}$ . Für das Auftreten der kristallinen Phasen in den Einschlüssen kommen zwei Vorgänge in Betracht:

- Ausscheidung aus einer unterkühlten Oxidschmelze während der lang andauernden Blockerstarrung in der Kokille oder während der Aufheizzeiten auf Schmiedetemperatur;
- feuerfestes Material, das von der Aluminiummangansilikatschlacke aus dem Kornverband des Steines herausgelöst und nicht vollkommen in der flüssigen Oxidschmelze gelöst wurde.

Abb. 2 verdeutlicht den heterogenen Charakter derartiger exogener Einschlüsse.

Mit der vorliegenden Untersuchung soll nun versucht werden, einen Beitrag zu der Frage der Verschlackung von Schamottesteinen sowie der sich je nach den Bedingungen ausscheidenden kristallinen Phasen zu liefern. Die Identifizierung dieser Oxidphasen ist auch deswegen von besonderem Interesse, da der „Fußsand“ bei Schmiedeblocken zu einem Großteil aus Einschlüssen exogenen Ursprungs besteht. Dies zeigten Wahlster u. a. (11) in einer Untersuchung an Proben, die während der Erstarrung von schweren Schmiedeblocken aus der Kokille entnommen wurden, sowie an Bohrkernen.

## 2. Untersuchungsergebnisse

Für die Untersuchungen wurden Steinproben aus der Schamottetzustellung von 100 t-Stahlwerkspfannen entnommen. Die Mangangehalte der Schmelzen lagen zwischen 1,1 und 1,4 %, die Abstichtemperaturen zwischen 1600 und 1640 °C. In Tabelle 1 sind die Analysen der Reaktionsschichten an Schamottesteinen der Sorte A III zusammengestellt. Zusätzlich werden noch Ergebnisse aus Laborversuchen angege-

Tabelle 1

Chemische Analysen der untersuchten Reaktionsschichten (in Gew.-%)

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$
Laborproben	43,5	31,1	22,1	3,3	< 1,0
	40,1	32,7	24,8	2,4	< 1,0
	40,3	32,3	22,5	4,8	< 1,0
Betriebsproben	40,6	34,6	10,4	7,8	6,4
	47,3	32,5	14,2	2,9	3,0
	41,8	27,3	15,3	9,0	6,5
	47,0	36,4	6,5	3,8	6,0

ben, bei denen die Steinproben in eine manganhaltige Armcoeisenschmelze während 10 min eingetaucht wurden. An den Proben wurden mineralogische, röntgenographische sowie Untersuchungen mit einer Elektronenstrahlmikrosonde durchgeführt.

Für die Untersuchung von kristallinen Ausscheidungen im Bereich der Reaktionszonen wurden einige Steinproben 12 Stunden bei 1050 °C geblüht.

### 2.1 Manganoxidhaltige Ausscheidungen

Die Bildung der beobachteten Mineralphasen kann vereinfacht in dem System  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  diskutiert werden (Abb. 3).

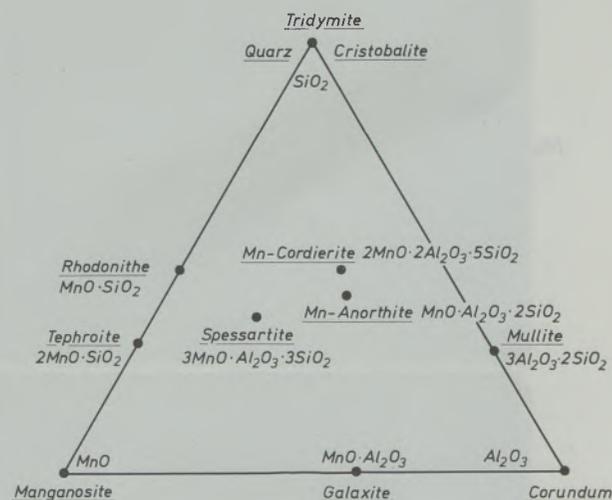


Abb. 3

Phasen im System  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Das Diagramm stützt sich auf Untersuchungen von Levin und Trojer (12), (13) und wird von Kiessling und Lange (14) ausführlich behandelt.

In den glasig verschlackten, schwarz aussehenden Steinschichten werden Mn-Spinelle und/oder Magnetit neben Mn-Feldspäten, weiterhin metallisches Eisen und oxidische Schmelzphase beobachtet. In einigen verschlackten Schichten tritt zusätzlich eine neue Phase auf, deren Röntgenbeugungsdiagramm dem  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (Marokit) zugeordnet werden kann.

Die dem Zweistoffsystem  $\text{CaO-Mn}_2\text{O}_3$  zugehörige Verbindung ist neben der Schmelze beständig (15). Der Marokit wurde 1963 als ein neues Mineral von Gauderoy u. a. (16) auf der Manganerzlagstätte von Tachgagalt im Hohen Atlas, Marokko, beobachtet. Im Anschliff zeigt der Marokit eine graue Farbe mit einem bräunlichen Stich. Er ist etwas dunkler als Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) und hat einen deutlichen Reflexionspleochroismus von gelblichgrau nach graubraun. Bei gekreuzten Nicols beobachtet man eine intensive Anisotropie von gelblichgrün nach grünlichgelb. Der orthorhombische Marokit ist bis 1400 °C beständig. Die charakteristischen Daten für

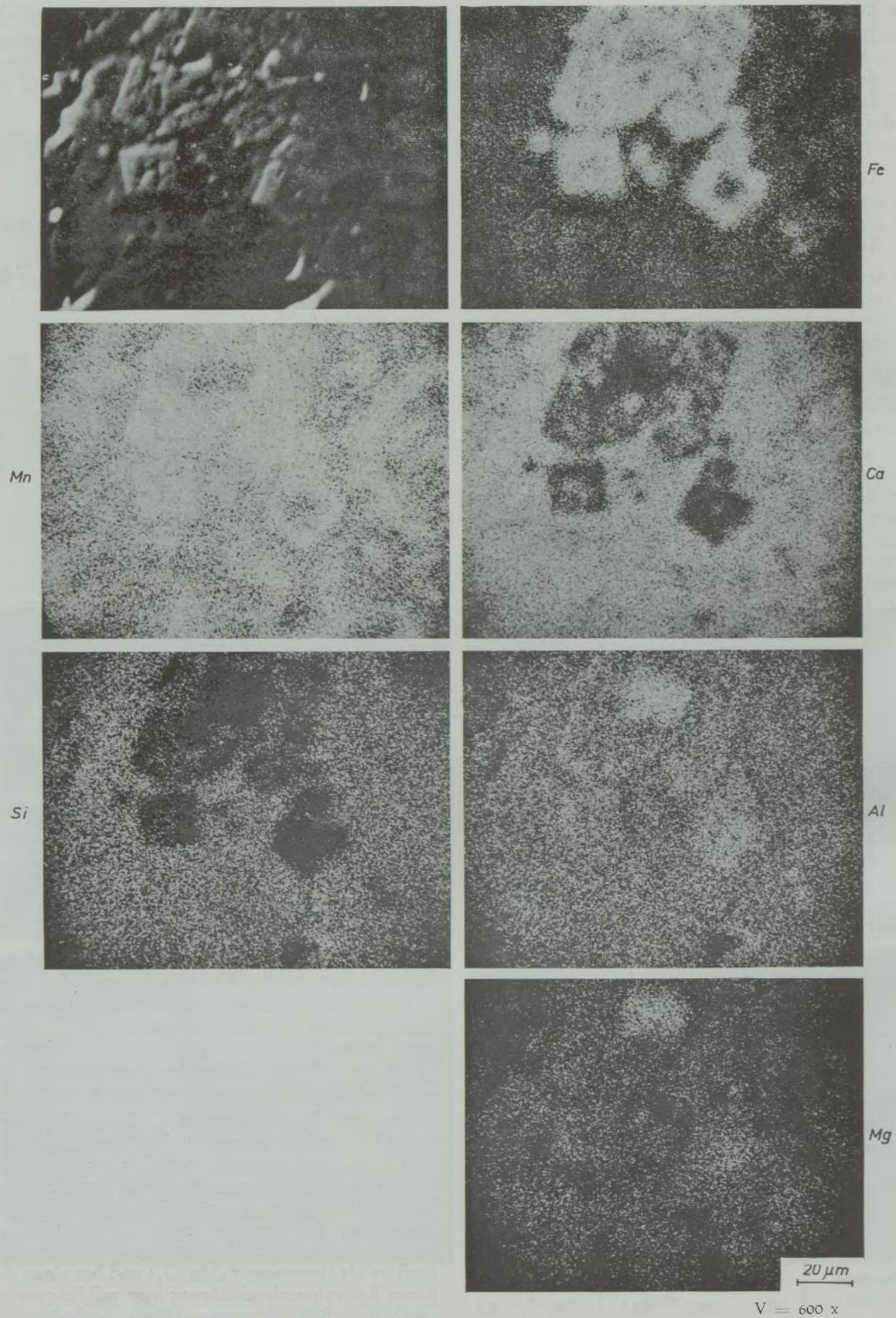


Abb. 4

Verschlackte Zone eines Pfannensteines; Elektronen- und Röntgenbilder von Fe, Mn, Ca, Si, Al und Mg

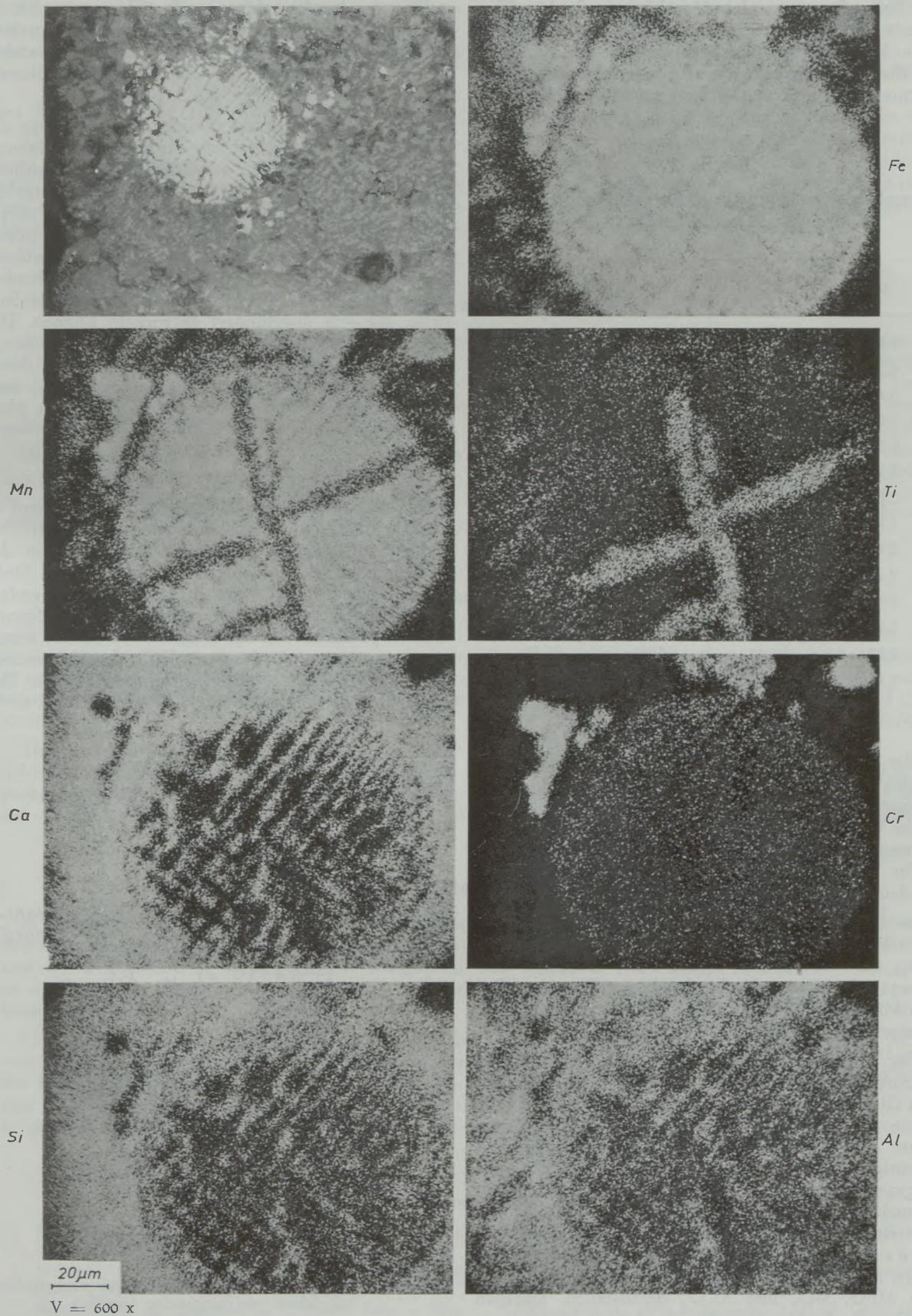


Abb. 5

Verteilung der Elemente nach zwölfstündigem Tempern bei 1050 °C in Luft; Anschliffbild ( $V = 410 \times$ ); Röntgenbilder von Fe, Mn, Ti, Ca, Cr, Si und Al

das Pulverdiagramm des Marokits werden in Tabelle 2 wiedergegeben; die optischen und physikalischen Eigenschaften sind dem Hausmannit ähnlich. Der Marokit kann leicht aus Kaliumpermanganat und Calciumchlorit bei 800 °C hergestellt werden.

Tabelle 2

Netzebenenabstände (d) und Intensitäten (I/I<sub>0</sub>) des Marokit (CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>
4,82	40	2,07	80
4,27	5	1,92	20
3,47	40	1,88	20
3,01	40	1,81	20
2,87	60	1,80	5
2,71	100	1,74	5
2,67	5	1,66	20
2,56	60	1,63	60
2,49	40	1,61	40
2,41	5	1,59	20
2,33	5	1,58	60
2,29	80	1,56	40
2,22	100	1,49	60
2,17	40	1,48	60

Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde wurde an den verschlackten Steinzonen quantitativ die Verteilung der Elemente bestimmt. Abb. 4 zeigt bei 600-facher Vergrößerung neben Calcium und Mangan noch Aluminium und Eisen. Eine quantitative Auswertung ergibt bei Berücksichtigung aller Korrekturfaktoren für den vorliegenden Marokit eine Zusammensetzung (Ca<sub>0,20</sub>Fe<sub>0,16</sub>Mn<sub>0,64</sub>) (Mn<sub>0,63</sub>Al<sub>0,37</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Es kann also ein Teil des Mn<sup>+++</sup> durch Al<sup>+++</sup> sowie Ca<sup>++</sup> durch Mn<sup>++</sup> und Fe<sup>++</sup> isomorph vertreten sein. Neben der beschriebenen Phase werden der Mn-Spinell Galaxit (MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und mehr oder weniger ein Mn-Anorthit beobachtet.

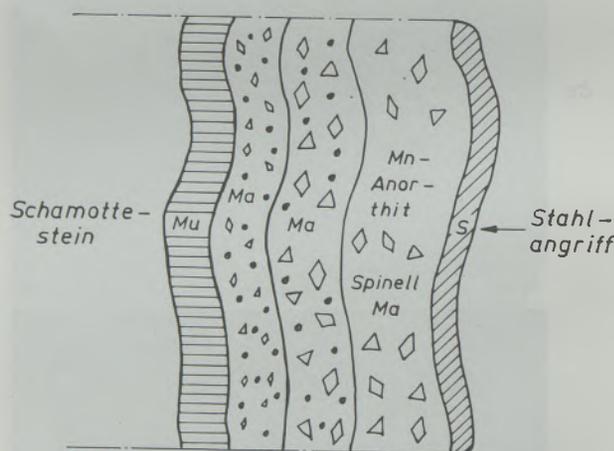
Der Mn-Anorthit (MnAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) mit Spuren von Calciumoxid (Ca-Mn-Anorthit) wurde in Schlacken von Gießpfannen gefunden. Rait und Pinder (17) sowie Bruch (18) haben die Anwesenheit dieser Phase in Makro-Einschlüssen aus Blaubruchproben bestätigt. Ebenso haben sie die Verbindung in sehr langsam auskristallisierten, synthetischen oxidischen Schmelzen beobachtet. Es ist jedoch zweifelhaft, ob der reine Mn-Anorthit überhaupt existiert, da es nach Kiessling und Lange (14) nicht möglich war, einen Mn-Anorthit synthetisch aus den reinen Oxiden MnO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> herzustellen. Dagegen wurde ein Ca-Mn-Anorthit als dunkle Kristalle in einer nachträglich bei 1100 °C geglühten Pfannenschlacke beobachtet. Das Glühen bewirkte eine Kri-

stallisation des Anorthits aus der Glasmatrix. Kiessling und Lange vermuten, daß die Mn-Anorthit-Phase nur bestehen kann, wenn sie durch CaO stabilisiert wird. Deshalb tritt die Verbindung überall dort auf, wo CaO neben MnO vorliegt.

Sowohl die röntgenographische Phasenanalyse als auch die mit der Mikrosonde durchgeführten eigenen Untersuchungen an den verschlackten Steinschichten bestätigen diese Annahme. Aus den Verteilungsbildern der Elemente ist zu entnehmen, daß man neben Mn, Si, Al stets Ca antrifft (Abb. 4). Daneben liegen noch geringe Mengen Eisen vor. Primärausscheidungen durch Übersättigung aus den abkühlenden Schmelzen sind die idiomorph ausgebildeten Mn-Spinelle, die sich ungehindert entwickeln können. Die Galaxite (MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) enthalten stets mehr oder weniger Eisen in fester Lösung, wobei Mangan durch geringe Mengen Fe<sup>++</sup> und Mg<sup>++</sup> (max. 5 %) und Al<sup>+++</sup> durch Fe<sup>+++</sup> substituiert sein können (Abbildung 4).

## 2.2 Glühbehandlung der Proben

Nach 12-stündigem Glühen bei 1050 °C kommt es zu einer besseren Auskristallisation der bereits bestehenden Phasen. Die Marokit-Phase wird in der Reaktionsschicht beobachtet, wo sich CaO und MnO angereichert haben. Zusätzlich wird ein etwas anders zusammengesetzter Spinell neben dem Mn-Spinell Galaxit gefunden. An der verschlackten Schicht wurde eine quantitative Analyse mit Hilfe der Mikrosonde durchgeführt (Abb. 5). Die Verteilungsbilder der Elemente zeigen neben Mn noch Fe, Al, Ti und Cr\*).



- ▨ Mu = Mullit
- ▨ S = amorphe Schlacke
- ▨ Ma = Matrix (Oxidschmelze)
- ◊ = Galaxit
- △ = Mn Anorthit
- = α-Eisentropfen

Abb. 6

Schematische Darstellung einer Reaktionsschicht manganhaltiger Stahl-Schamotte-Pfannensteine (geglüht)

\*) Das Chrom stammt offensichtlich von einer der vorhergehenden Chargen.

Röntgenographisch kann neben Galaxit noch ein weiterer Spinell beobachtet werden, der nach der Untersuchung mit der Mikrosonde die Zusammensetzung



bei Berücksichtigung aller Korrekturfaktoren ergibt.

Abb. 6 gibt eine schematische Darstellung des Aufbaus einer Reaktionsschicht wieder. Der nicht aufgelöste Schamottestein wird durch einen Saum von fast senkrecht stehenden feinen Mullitnadelchen von der übrigen Schlackenschicht abgegrenzt. Diese Mul-

litausscheidung kommt dadurch zustande, daß durch Reaktion zwischen Mangan aus der Stahlschmelze und Kieselsäure die Oxidschmelze relativ an Tonerde angereichert wird; der Rest der Schmelze erstarrt glasig. Daran schließt sich eine Zone mit sehr kleinen  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ -Ausscheidungen neben Mn-Anorthit in einer dunkelgrauerer Matrix an. Vereinzelt sind runde  $\alpha$ -Eisentröpfchen sichtbar. Anschließend zur heißen Seite ist eine Zunahme des Kristallwachstums sowohl der Mn-Spinelle als auch des Mn-Anorthits in der Matrix zu erkennen.

### Zusammenfassung

Anknüpfend an frühere Untersuchungen über die Entstehung von exogenen Oxideinschlüssen in Stählen, die durch Reduktion von Kieselsäure mit Mangan entstanden sind, wurden mineralogische Untersuchungen an den gebildeten Phasen durchgeführt.

Die mikroskopischen, röntgenographischen sowie mit der Mikrosonde durchgeführten Bestimmungen an Schamottesteinen zeigen die Bildung von Mineralphasen, wie sie einmal im System  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

und zum anderen im System  $\text{CaO-Mn}_2\text{O}_3$  anzutreffen sind. Es werden eine bis jetzt nicht beschriebene Phase dem Marokit ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ) verwandte Verbindung ( $\text{Ca}_{0,20}\text{Fe}_{0,16}\text{Mn}_{0,64}$ ) ( $\text{Mn}_{0,63}\text{Al}_{0,37}$ ) $_2\text{O}_4$  und ein Spinell der Zusammensetzung  $\text{Mn}(\text{Fe}_{0,43}\text{Al}_{0,31}\text{Cr}_{0,25}\text{Ti}_{0,01})_2\text{O}_4$  mit Hilfe der Mikrosonde identifiziert. Neben diesen Phasen treten noch Galaxit ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ), Mn-Anorthit ( $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) mit Spuren von CaO und/oder Magnetit sowie Schmelzphase auf.

### Summary

In continuation to previous investigations concerning the formation of exogene oxide inclusions in steels formed by reduction of silica by manganese, mineralogical tests have been carried out with the formed phases.

The examination on fire-clay brick made with light microscope, X-ray as well as with the microprobe, show the formation of mineral phases as they can be found on the one hand in the system of

$\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and in  $\text{CaO-Mn}_2\text{O}_3$  on the other hand. By means of the microprobe a phase could be identified which was not yet determined so far ( $\text{Ca}_{0,20}\text{Fe}_{0,16}\text{Mn}_{0,64}$ ) ( $\text{Mn}_{0,63}\text{Al}_{0,37}$ ) $_2\text{O}_4$  related to Marokit ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ), and a spinel of the compounds  $\text{Mn}(\text{Fe}_{0,43}\text{Al}_{0,31}\text{Cr}_{0,25}\text{Ti}_{0,01})_2\text{O}_4$ .

Apart of these phases, Galaxit ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ), Mn-Anorthit ( $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) with traces of CaO and/or Magnetit as well as a melting phase exist besides.

### Résumé

A la suite de précédents essais sur la formation des inclusions d'oxydes exogènes dans l'acier, résultant de la réduction de la silice par le manganèse, on a effectué des examens minéralogiques des phases formées.

Les examens effectués par microscopie, analyse aux rayons X et au moyen d'une microsonde, sur des briques d'argile réfractaire, indiquent la formation de phases minérales que l'on trouve tantôt dans le système  $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  et tantôt dans le sys-

tème  $\text{CaO-Mn}_2\text{O}_3$ . On a pu identifier à la microsonde une phase non encore décrite, apparentée à la Marokite ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ), le composé ( $\text{Ca}_{0,20}\text{Fe}_{0,16}\text{Mn}_{0,64}$ ) ( $\text{Mn}_{0,63}\text{Al}_{0,37}$ ) $_2\text{O}_4$  et un spinelle ayant la composition  $\text{Mn}(\text{Fe}_{0,43}\text{Al}_{0,31}\text{Cr}_{0,25}\text{Ti}_{0,01})_2\text{O}_4$ . En plus de ces phases, on trouve également de la galaxite ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ), de l'anorthite manganéuse ( $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) avec des traces de CaO et/ou de magnétite ainsi que de phase fondue.

### Literaturverzeichnis

1. Maas, H. u. H. Abratis, Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 153 — 57.
2. Wahlster, M., H. Maas, H. Abratis u. A. Choudhury, Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 37 — 42.
3. Wahlster, M., A. Choudhury u. L. Rohde, Berg- u. Hüttenm. Mh. 115 (1970), S. 335 — 43.
4. Körber, F. u. W. Oelsen, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 15 (1933), S. 271 — 309.
5. Abratis, H., Archiv Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 909 — 915.
6. Gans, W., O. Knacke u. E. Maarouf, Archiv Eisenhüttenwes. 39 (1968), S. 66 — 72.
7. Kosmider, H., H.-J. Langhammer u. H.-G. Geck, Stahl u. Eisen 89 (1969), S. 724 — 35.
8. Zimmermann, A., Diplom-Arbeit Clausthal 1969.

9. Lehmann, H. u. J. Manthuruthil, Arch. Eisenhüttenwes. 71 (1970), S. 1075 — 79.
10. Leach, J. C. C., Vortrag auf der Internationalen Tagung über „Clean Steel“, Balatonfured, 23.—26. Juni 1970.
11. Wahlster, M. u. A. Choudhury, Stahl u. Eisen 89 (1969), S. 78 — 84.
12. Levin, E. M. et al., Columbus, Ohio (1964), Amer. Ceram. Soc.
13. Trojer, F., Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlg., Stuttgart 1963.
14. Kiessling, R. u. N. Lange, Part I., The Iron and Steel Institute, London 1964, special Report 90.
15. Riboud, P. V. u. A. Muan, J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963), S. 33 — 36.
16. Gaudefroy, C., G. Jouravsky et F. Permingeat, Bull. Soc. franc. Minér. Crist. 86 (1963), S. 159 — 67.
17. Rait, J. R. u. H. W. Pinder, JISI 154 (1946), S. 371 — 98.
18. Bruch, J., U. Grisar u. E. Müller, Archiv Eisenhüttenwes. 36 (1965), S. 799 — 807.

DK 672.3 : 936.8

## Untersuchung von Eisengegenständen aus der Wikingerzeit

Von R. Thomsen, Varde, Dänemark

*(Kleine Überreste von Eisengegenständen aus der Wikingerzeit werden beschrieben; obwohl die Gegenstände stark korrodiert waren, konnten auf Grund von Untersuchungen einige Erkenntnisse über die damalige Grobschmiedekunst in Erfahrung gebracht werden.)*

*(Small fragments of iron tools from the Viking period are described; although the objects showed heavy corrosion the tests transmitted some knowledge about the art of the blacksmith at that time.)*

*(On décrit de petits restes d'objets en fer datant de l'époque des Normands; quoique ces objets soient fortement corrodés, on a pu mettre en évidence, d'après les résultats d'étude, quelques indications sur l'art du forgeage grossier de l'époque.)*

Die Reste von Geräten, welche nachstehend behandelt werden sollen, stammen von Ausgrabungen in Hagestad in Skåne, Südschweden.

Dozent Märta Strömberg, vom Historischen Museum der Universität in Lund, hat die Gegenstände für chemische und metallographische Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die Gegenstände sind klein, so daß man nicht unmittelbar auf Grund ihres Aussehens beurteilen kann, für welche Zwecke sie hergestellt worden sind. Metallographische und chemische Untersuchungen geben aber sowohl über die Verwendungsgebiete als auch über das Herstellverfahren gute Aufschlüsse, daß die Untersuchungen verdienen, einen größeren Kreis bekanntgegeben zu werden.

Der Zweck der Untersuchungen war, zu beurteilen, ob die Gegenstände aus Eisen, welches aus dem örtlichen Rasenerz gewonnen wurde, geschmiedet sein könnten. Es wurden am gleichen Ort Eisenschlacken gefunden, welche einen hohen Gehalt an Phosphor ( $2,2\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) haben und zwar mit einer chemischen Zusammensetzung, die derjenigen entspricht, die man in Dänemark an großen Schlackenblöcken aus der römischen Eisenzeit findet. Mit Sicherheit weiß man, daß die Schlackenblöcke Abfallprodukte eines Eisengewinnungsverfahrens auf Basis von Rasenerz sind. Es besteht somit kaum ein Zweifel, daß ein entsprechendes Verfahren in Skåne verwendet worden ist. Eisen, gewonnen aus Rasenerz, weist immer einen hohen Gehalt an Phosphor auf (1). Man kann aber für diesen P-Gehalt keine Grenze angeben, welche eindeutig angibt, ob das Eisen aus Rasenerz oder aus Bergerz gewonnen ist.

Es ist jedoch sicher, daß die Geräte Nr. 8 und 9 nicht aus Rasenerz-Eisen geschmiedet sein können und es ist wahrscheinlich, daß das Rohmaterial für Nr. 2 und 5 aus Rasenerz gewonnen worden ist.

Das Aussehen der Eisengegenstände ist aus Abb. 1 ersichtlich und die Abbildung gibt zugleich den Gehalt von Si, Mn und P an. Der Gehalt an Si und Mn hat nur wenig Interesse, da diese Stoffe praktisch nur in Eisen aus der Vorzeit in Form von Schlacken-Ein-

Nr.	Analysen		
	Si	Mn	P
1	0,52	0,00	0,210
2	0,14	0,00	0,450
3			
4			
5	0,22	0,00	0,347
6	0,27	0,09	0,276
7	0,15	0,02	0,152
8	0,12	0,00	0,044
9	0,40	0,02	0,060
10	0,10	0,01	0,200

Abb. 1

Eisengegenstände gefunden bei Hagestad, Skåne, Schweden

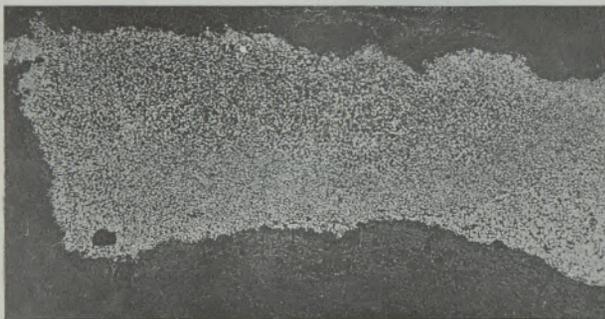
schlüssen gefunden werden. Die Analysen sind mitangeführt, weil sie mit der Stammlösung, welche für die Phosphorbestimmung verwendet wird, ausgeführt werden können.

### Eisengegenstand Nr. 1

Dieser Gegenstand hat unter einer dicken Rostschicht einen Kern von metallischem Eisen mit folgender chemischer Zusammensetzung:

0,52 % Si  
0,00 % Mn  
0,210 % P

Der relativ hohe P-Gehalt zeigt, daß das für diesen Gegenstand verwendete Eisen aus Rasenerz gewonnen worden sein könnte. Aus den Mikroaufnahmen (Abb. 2, 35 x vergrößert und Abb. 3, 350 x



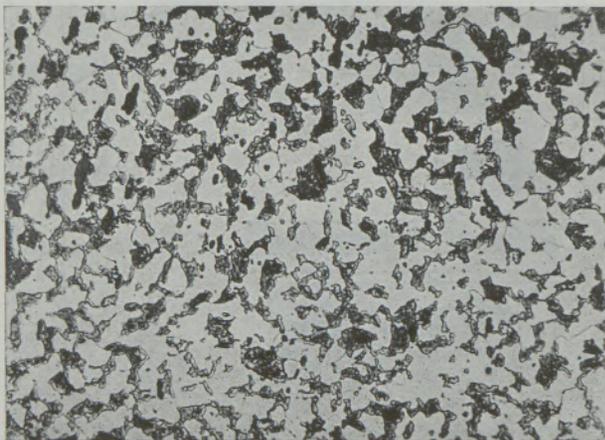
V = 35 x

Abb. 2

Querschnitt von Gegenstand Nr. 1, in Salpetersäure geätzt

vergrößert) ist aus den sehr feinkörnigen Ferrit-Perlit-Strukturen zu erkennen, daß der Kohlenstoffgehalt um 0,3 % liegt. Die Härte wurde an drei Eindrücken gemessen, die alle HV 1 = 185 zeigten.

Es kann ein Zufall gewesen sein, daß dieser Gegenstand aus Stahl geschmiedet worden ist und nicht



V = 350 x

Abb. 3

Wie Abb. 2

aus C-freiem Eisen, wie dies damals für einfachere Geräte üblich war. Wenn aber die Verwendung des teuren Stahls absichtlich geschehen ist, muß man auf Grund der Form des Gegenstandes annehmen, daß man Federkraft erzielen wollte, nicht Härte.

### Eisengegenstand Nr. 2

Mit der Durchschnittsanalyse von 0,14 % Si, 0,00 % Mn und 0,458 % P weist der Gegenstand Nr. 2 den höchsten Phosphorgehalt aller hier untersuchten Gegenstände auf, und zweifellos ist dieser Gegenstand auf der Basis von Rasenerz hergestellt. Das Gerät besteht aus drei zusammengeschweißten Schichten, von welchen die Mittelschicht einen höheren C-Gehalt hat als die beiden äußeren Lagen. Die drei Schichten sind in Abb. 4 zu erkennen. Diese



V = 35 x

Abb. 4

Gegenstand Nr. 2, eine Schicht aus Stahl ist zwischen zwei Schichten aus weichem Eisen geschweißt

Abbildung zeigt in 35-facher Vergrößerung den Querschnitt. Der sehr hohe Phosphorgehalt erschwert die Beurteilung des C-Gehaltes in der Mittelschicht. P erhöht ja die Löslichkeit des Kohlenstoffes in Ferrit, es herrscht aber Uneinigkeit darüber, in welchem Ausmaß diese Löslichkeit erhöht wird. Der C-Gehalt war jedoch groß genug um das Gerät härten zu können.

Die beiden Außenschichten sind an dem dünnen flachen Ende ganz weggerostet und man findet hier eine martensitische Struktur, die zeigt, daß das Gerät in Wasser gehärtet worden ist. Die Härtestruktur hat sich später durch Erwärmung teilweise geändert. Dieses Anlassen machte das Material weicher und kann während der Konservierung eingetreten sein.

Die Härtemessungen ergaben folgende Zahlen:

Außenschicht: HV 1 = 217 — 217 — 217

Mittelschicht: HV 1 = 185 — 195

Außenschicht: HV 1 = 242 — 257

Es ist eigenartig, daß die kohlenstoffhaltige Mittelschicht weicher ist, als die Außenschichte. Die Re-

sultate wurden aber durch Mikrohärtemessungen bestätigt:

MH<sub>10</sub> für das Mittelstück = 205  
MH<sub>10</sub> für die Außenschichten = 225.

Dieses umgekehrte Verhalten, nämlich daß kohlenstoffhaltiges Eisen weicher ist als kohlenstoffarmes, ist aber auf den P-Gehalt zurückzuführen, weil der Phosphorgehalt ja sehr zur Materialhärte beiträgt. Die Mittelschicht hat also einen niedrigeren Phosphorgehalt als die Außenschichten. Da die Analyse einen Durchschnittswert für alle drei Schichten darstellt, müssen die Außenschichten einen wesentlich höheren Phosphorgehalt haben, als der Durchschnittswert von 0,458 % P.

Wie bereits erwähnt, ist die Spitze in Wasser gehärtet, was auch aufgrund entsprechender Härtemessungen erkennbar ist:

HV 1 am gehärteten Ende = 378 — 439 — 439.

Es handelt sich hier sicher um ein schneidendes Werkzeug. Ein Schnitt durch das äußere flache Ende deutet an, daß die Schneide derart angebracht gewesen ist, daß man das Gerät eher als ein Stemmeisen wie ein Messer bezeichnen muß.

Das Stemmeisen und die beiden Messer Nr. 6 und 7 sind gute Beispiele der alten Wikingerschmiedekunst.

#### Eisengegenstände Nr. 3 und 4

Diese Gegenstände bestehen hauptsächlich aus Rost mit ganz wenigen Körnern reinem Eisens. Die chemische Zusammensetzung der Stücke ist:

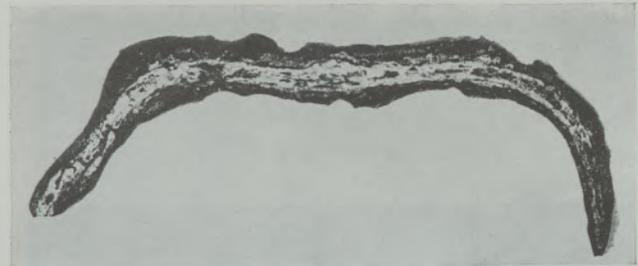
Nr. 3 2,53 % Si — 0,00 % Mn — 0,908 % P  
Nr. 4 1,55 % Si — 0,04 % Mn — 0,530 % P.

Es wurden sowohl vom Rost als auch vom Metall der Gegenstände Nr. 1, 2 und 5 Analysen ausgeführt, um zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zwischen dem Phosphorgehalt des Rostes und dem des ursprünglichen metallischen Eisens besteht. Die erwähnten Gegenstände sind alle stark vom Rost angegriffen, enthalten jedoch alle einen Kern metallischen Eisens:

Nr. 1 Rost: 1,22 % Si — 0,07 % Mn — 0,490 % P  
Eisen: 0,52 % Si — 0,00 % Mn — 0,210 % P  
Nr. 2 Rost: 0,53 % Si — 0,00 % Mn — 0,750 % P  
Eisen: 0,14 % Si — 0,00 % Mn — 0,458 % P  
Nr. 5 Rost: 3,82 % Si — 0,03 % Mn — 0,910 % P  
Eisen: 0,22 % Si — 0,00 % Mn — 0,347 % P

Diese Zahlen zeigen, daß man aus Rostanalysen keine direkten Schlußfolgerungen bezüglich der ursprünglichen Zusammensetzung des Eisens ziehen kann. Die Untersuchungen der Gegenstände Nr. 3 und 4 sind dann ohne Wert.

Abb. 5 zeigt einen Querschnitt von Nr. 4, Vergrößerung = 5 x.



V = 5 x

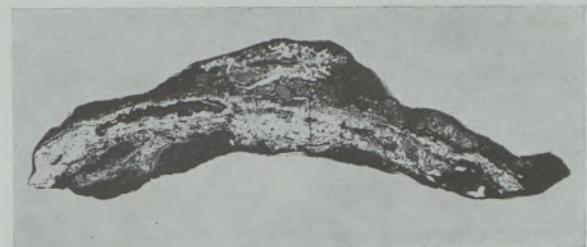
Abb. 5

Querschnitt von Gegenstand Nr. 4, besteht nur aus Rost

#### Eisengegenstand Nr. 5

Dieser Gegenstand ist ein schwach konisches Rohr, das offenbar für die Befestigung an einem Schaft bestimmt gewesen ist. Form und Größe deuten darauf hin, daß das Rohr ein Teil einer Speerspitze war. Das Material ist größtenteils durchgerostet (Abb. 6), es ist jedoch im Mittelteil ein Kern mit metallischem Eisen mit folgender chemischer Analyse vorhanden:

0,22 % Si  
0,00 % Mn  
0,347 % P



V = 5 x

Abb. 6

Querschnitt von Gegenstand Nr. 5, wahrscheinlich ein Teil eines Speers

Die Mikrostruktur ist rein ferritisch und das Eisen enthält nur eine geringe Menge Kohlenstoff. Der hohe Phosphorgehalt zeigt, daß das Eisen höchst wahrscheinlich aus Rasenerz hergestellt wurde. Das Rohmaterial kann demnach von der Fundstelle stammen. Zur Herstellung des Rohres ist ein dünnes Blech über einem zylindrischen Gegenstand gebogen worden, so daß die Kanten sich überlappt haben. Dann wurde es bis zur Schmiedetemperatur erhitzt und die Kanten über dem runden Gegenstand zusammengeschmiedet.

Abb. 7 zeigt die Schmiedestelle in 35-facher Vergrößerung.

#### Eisengegenstand Nr. 6

Bei Gegenstand Nr. 6 handelt es sich um den Rest eines Messers, welches vom metallurgischen Standpunkt gesehen der interessanteste der untersuchten

Gegenstände ist. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung ist folgende:

0,27 % Si  
0,09 % Mn  
0,276 % P



V = 35 x

Abb. 7

Gegenstand Nr. 5 ist aus Blech hergestellt, gebogen um einen zylindrischen Gegenstand. Die Kanten des Bleches überlappen sich und sind an der auf der Mikroaufnahme gezeigten Stelle zusammengeschweißt

Das Messer ist offenbar viele Jahre in Gebrauch gewesen, der vorhandene Rest hat die gleiche Form wie ein modernes, oftmals geschliffenes Messer. In Abb. 8 ist ein Versuch unternommen worden, dies zu illustrieren. Der Vollstrich zeigt die vorhandene

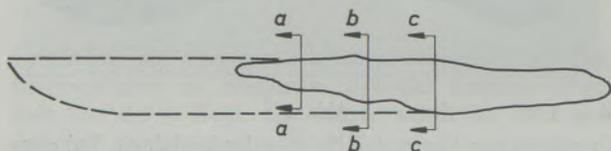


Abb. 8

Gegenstand Nr. 6 ist der Rest eines Messers. Die gestrichelte Linie gibt den ursprünglichen Umriss des Messers an. Die Schnittmarkierungen zeigen, wo das Messer für die metallografische Untersuchung durchsägt wurde

Form des Messers, die Schnittmarkierungen bezeichnen die Stellen, wo das Messer durchsägt wurde. Der Schnitt a-a ist in Abb. 9 bei 11-facher Vergrößerung gezeigt. In Abb. 10 sind die Schnitte b-b und c-c bei 10-facher Vergrößerung zu sehen. Das Messer ist aus drei Schichten zusammenschmiedet, von welchen die mittlere Schicht einen sehr hohen Gehalt an Kohlenstoff hat. Die auf beiden Seiten der mittleren Rippe befindlichen Stücke aus weichem Eisen haben nur Kohlenstoff an den Oberflächen. Zwischen der Mittelrippe und den Schichten aus weichem Eisen ist ein ganz dünner Streifen, der durch Salpetersäure weiß geätzt wurde. Die Mikrostruktur der Mittelrippe ist angelassener Martensit und das zeigt, daß das Messer in Wasser gehärtet und darnach angelassen worden ist. Das Anlassen kann jedoch noch von der Er-



V = 11 x

Abb. 9

Gegenstand Nr. 6, Schnitt a-a. Der dunkle Streifen in der Mitte ist Kohlenstoffstahl mit hohem Gehalt an Kohlenstoff

wärmung während der Konservierung herrühren. Die Härte der Mittelrippe wurde mit

HV 1 = 439 — 515 — 613

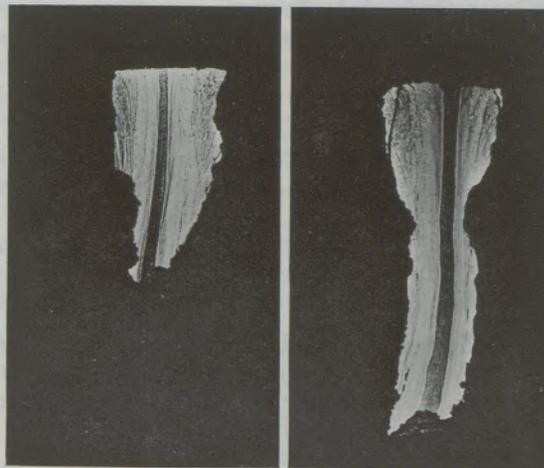
gemessen, während die Härte der umgebenden Schichten zwischen

HV 1 = 129 und 148

variiert.

Mikrohärtemessungen zeigen, daß die dünnen weißen Streifen die gleiche Härte haben, wie der Ferrit der äußeren Schichten.

Die Absicht bei der Anwendung dieser schwierigen Herstellungstechnik, nämlich harten Stahl und weiches Eisen zusammenschmieden, ist offenbar gewe-

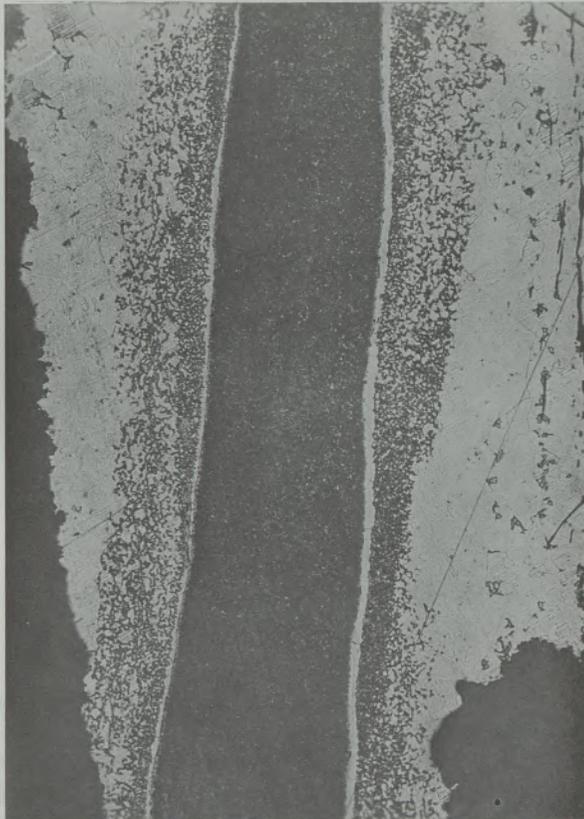


V = 10 x

Abb. 10

Gegenstand Nr. 6 Schnitt b-b und Schnitt c-c

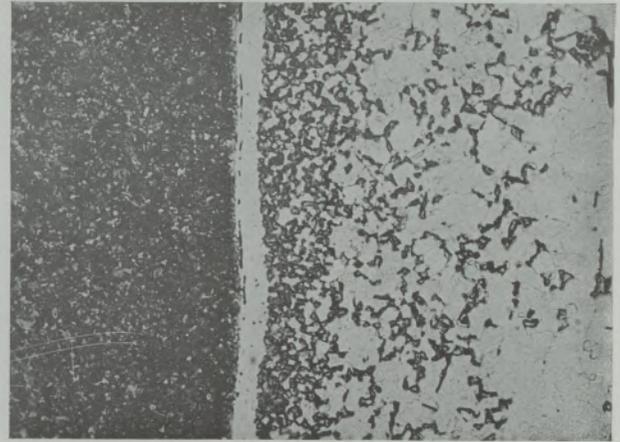
sen, bei diesem Gerät die harte aber zerbrechliche Schneide durch weiches und zähes Eisen zu schützen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Aufkohlung der Oberflächen des weichen Eisens deshalb erfolgt ist, um die *Zusammenschweißung* zu erleichtern, weil die beiden Schichten durch den dünnen weißen Streifen getrennt sind.



V = 50 x Abb. 11

Gegenstand Nr. 6, die weichen ferritischen Schichten sind an der Oberfläche aufgekohlt. Die dünnen hellen Streifen enthalten ca. 1% As

Die ganz dünnen weißen Streifen können dadurch entstanden sein, daß die aufgekohnten Oberflächenschichten während des Schmiedevorganges oxidiert sind. In Entkohlungsprozessen, die bei jedem Glühen in oxidierender Atmosphäre stattfinden, ist aber der Übergang zwischen kohlenstoffhaltigem und kohlenstoffarmem Eisen gewöhnlich nicht so *scharf* wie hier und die Annahme, daß die Streifen als Resultat eines Entkohlungsprozesses entstanden sind, ist nicht sehr wahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit ist, daß man, um das *Schweißen* zu erleichtern, versucht hat, die für diesen Vorgang erforderliche Temperatur durch Zugabe eines geeigneten Stoffes herabzusetzen. Diese Technik ist beim Anschmieden der Schneide eines römischen Schwertes verwendet worden. Becker (3) hat gefunden, daß die Schneide mit der Klinke mit Hilfe von arsenhaltigem Eisen verbunden ist, welches einen so niedrigen Schmelzpunkt hat, daß das Verfahren eher als ein Hartlöten wie ein Feuerschweißen zu bezeichnen ist (Abb. 11 und 12).



V = 350 x

Abb. 12

Wie Abb. 11

Die Materialmengen in den dünnen Übergangszonen sind zu klein, um eine konventionelle chemische Analyse zu ermöglichen. Die Streifen sind deswegen mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht worden, und diese Untersuchung zeigt deutlich einen erhöhten Arsengehalt (Abb. 13). Die hellen

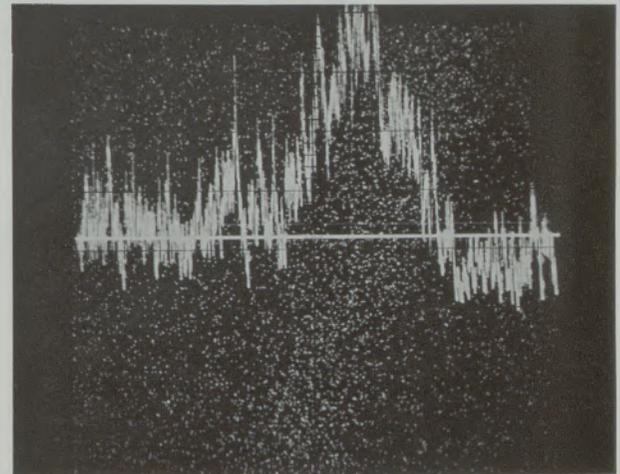


Abb. 13

Elektronenstrahl-Mikrosonde-Aufnahme (line-scanning) zeigt den As-Gehalt in dem hellen Streifen. Das Bild deckt  $90 \mu^2$

Gebiete enthalten nur etwa 1% As und es ist schwierig, sich die für diese Zugabe von arsenhaltigem Material verwendete Technik vorzustellen. Es kann aber kaum bezweifelt werden, daß die Zugabe mit Absicht geschehen ist, mit dem Zweck, eine Senkung der erforderlichen Schweißtemperatur zu erzielen.

In der Makroaufnahme Abb. 9 sieht man in der rechten oberen Ecke eine Kante mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt. Es ist möglich, daß man eine solche harte Kante gewünscht hat um darauf mit einem Hammer schlagen zu können ohne das Messer zu beschädigen (2).

### Eisengegenstand Nr. 7

Auch der Gegenstand Nr. 7 ist der Rest eines Messers, zusammengeschnitten aus mindestens fünf Stücken. Jede zweite Schicht ist feinkörnig und die übrigen sind aus grobkörnigem Material. Sämtliche Schichten sind kohlenstofffrei und weich und die Härtemessungen zeigen nur geringfügige Unterschiede zwischen fein- und grobkörnigen Schichten:

Feinkörnige Schichten HV 1 = 106 – 110

Grobkörnige Schichten HV 1 = 88 – 100 – 110

Die chemische Analyse lautet:

0,15 % Si

0,02 % Mn

0,152 % P.

Es ist von einem Fund bei Haithabu (Schleswig) bekannt, daß die gleiche Technik bei der Herstellung einer kleinen Axt verwendet worden ist. Diese Axt war auch aus fein- und grobkörnigen Schichten zusammengeschnitten und ein Vergleich der Mikrostrukturen des Messers (Abb. 15) und der Hait-



V = 5 x

Abb. 14

Gegenstand Nr. 7 ist ein Messer bestehend aus wechselnden Schichten von grob- und feinkörnigen ferritischem Eisen

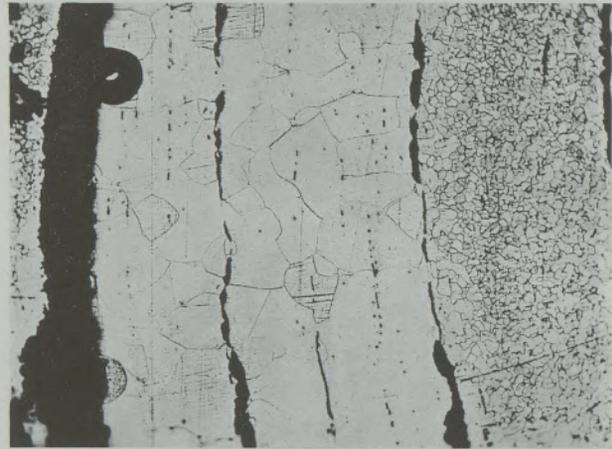


V = 35 x

Abb. 15

Gegenstand Nr. 7

habu-Axt (Abb. 16) zeigt deutlich die Ähnlichkeit. Bei der Untersuchung der Haithabu-Axt war es auf Grund der schlechten Qualität der Schweißung möglich, die feinkörnigen und die grobkörnigen Schichten zu trennen. Eine chemische Analyse zeigte, daß die grobkörnigen Schichten mehr als 0,2 % P, während die feinkörnigen Schichten weniger als 0,1 % P enthielten.



V = 35 x

Abb. 16

Die gleiche Schmiedetechnik wie beim Messer Nr. 7 ist bei der Herstellung der Axt von Haithabu angewendet worden

Durch Schleifen und Ätzen der Oberfläche der Haithabu-Axt konnte man ein sehr schönes Damascener-Muster hervorrufen, wo das phosphorreiche Eisen ganz weiß hervortrat, während der andere Strukturbestandteil grau wurde.

Auf Grund der geringen Härte sind weder die Haithabu-Axt noch das hier beschriebene Messer als effektive Waffen zu betrachten. Beide Geräte haben aber eine schöne Oberfläche gehabt und man kann kaum bezweifeln, daß sie in erster Linie dekorativen Zwecken dienen sollten.

### Eisengegenstand Nr. 8

Gegenstand Nr. 8 ist ein Nagelkopf. Aus den Abb. 17 und 18, wo sowohl die Mikrostruktur als auch die Schlackeneinschlüsse der Deformationsrichtung folgen, geht hervor, daß der Kopf durch Stauhen geschmiedet worden ist. Der Nagel hat einen höheren Gehalt an Kohlenstoff als man erwarten sollte. Nägel werden ja heute noch aus weichem, kohlenstoffarmen Eisen hergestellt. Man hat jedoch Nägel von der römischen Eisenzeit mit einem noch größeren Kohlenstoffgehalt gefunden (2).

Die hellen Gebiete des Querschnittes enthalten keinen oder nur wenig Kohlenstoff. Diese Gebiete sind an Stellen zu finden, wo auch Schlackeneinschlüsse vorkommen. Der Sauerstoff der Schlackeneinschlüsse hat diese Entkohlung verursacht.

Die chemische Zusammensetzung des Gegenstandes nämlich:

0,12 % Si  
0,00 % Mn  
0,044 % P

zeigt, daß das Rohmaterial nicht aus Rasenerz gewonnen wurde.

Härtemessungen: kohlenstoffarme Gebiete: 102 — 115 — 129  
Gebiete mit mittleren C-Gehalt: 140 — 148 — 168  
Gebiete mit hohem C-Gehalt: 205 — 205.



V = 5 x

Abb. 17

Gegenstand Nr. 8, Schnitt durch den Nagelkopf. In den hellen Partien um die Schlackeneinschlüsse ist der Stahl entkohlt



V = 35 x

Abb. 18

Gegenstand Nr. 8, der Verlauf von Mikrostrukturen und Schlackeneinschlüssen zeigt, daß der Nagelkopf durch Stauchen geschmiedet worden ist

#### Eisengegenstand Nr. 9

Auch der Gegenstand Nr. 9 kann der Rest eines Nagels sein, wie Nr. 8. Der Querschnitt zeigt (Abbildung 19), daß der Eisenbarren, aus welchem der Nagel geschmiedet wurde, aus mehreren Stücken zusammengesetzt gewesen ist. Ein Teil, das dunkle



V = 35 x

Abb. 19

Gegenstand Nr. 9, der Querschnitt dieses Nagels zeigt, daß das Rohmaterial aus mehreren Eisenstücken geschmiedet wurde

Dreieck oben im Bild, hat einen höheren Kohlenstoffgehalt als die übrigen Bestandteile.

Die chemische Zusammensetzung des Nagels:

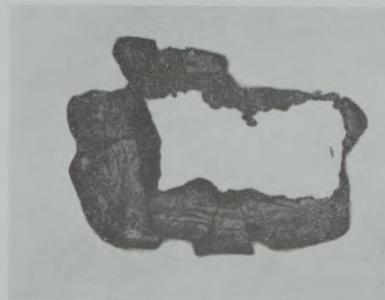
0,40 % Si  
0,02 % Mn  
0,060 % P

zeigt, daß das Ausgangsmaterial nicht Rasenerz gewesen sein kann.

Härtemessungen: kohlenstoffhaltiges Dreieck: 119  
übrige Gebiete: 88 — 82.

#### Eisengegenstand Nr. 10

Die dunkle Schicht um den ganz weißen Kern in Abb. 20 ist Rost. Der Kern ist rein ferritisches Eisen



V = 5 x

Abb. 20

Gegenstand Nr. 10, der weiße Kern ist kohlenstofffreies ferritisches Eisen. Die dunkle Außenschicht ist Rost

ohne Kohlenstoff und die chemische Zusammensetzung:

0,10 % Si  
0,01 % Mn  
0,200 % P

zeigt, daß das Material aus Rasenerz hergestellt sein kann.

Härtemessungen: 125 — 135 — 115 — 135 — 148.

### Zusammenfassung

Die untersuchten Überreste von Eisengeräten, die alle aus der Wikingerzeit stammen, sind klein und stark korrodiert. Es war jedoch genügend Material vorhanden, so daß die Untersuchungen einen guten Eindruck von der imponierenden fachmännischen

Tüchtigkeit vermitteln konnte, die der Grobschmied aus der Frühgeschichte besaß.

Die meisten Gegenstände haben einen so hohen Gehalt an Phosphor, daß sie aus Rasenerz geschmiedet und somit örtlich hergestellte Produkte sein können.

### Summary

The tested fragments of iron tools all of them to be from the Viking period are small and show heavy corrosion. There was sufficient testing material available so that the test could give a real good impression about the fascinating professional skill of the blacksmith of the pre-history.

Most of the tools have such a high content of phosphorus that they are expected to be made of bog iron ore and thus locally produced.

### Résumé

Les restes étudiés d'ustensiles en fer, datant tous de l'époque des Normands, sont petits et fortement corrodés. Mais on a disposé d'une quantité suffisante de matériau pour que l'étude puisse donner une bonne impression de la compétence professionnelle imposante que possédaient les forgerons des débuts de l'histoire.

La plupart des objets possèdent une teneur en phosphore tellement élevée que l'on peut avoir affaire à des produits de minerai de fer brun forgé et par conséquent provenant d'une industrie locale.

### Literaturverzeichnis

1. Arrhenius, O., Die Grundlagen unserer älteren Eisenherstellung, Stockholm 1959.
2. Schaaber, O., Eisenwerkstoffe vor 2000 Jahren, Mitteilung aus dem Institut für Härterei-Technik, Abhandlung 81.
3. Becker, G., Niedrig schmelzende Eisen-Arsen-Legierungen als Hilfsmittel für den Verbund römischer Schwertklingen, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Okt. 1961.

DK 549.742.112.01 : 549.623.7.01 : 553.682.2 (481) : 553.061.17

DEC A 542/A 5543

## Der kristalline Magnesit in Serpentin von Snarum (Norwegen)

Von W. E. Petrascheck, Leoben

*(Die ungewöhnliche Paragenese: weißer Spatmagnesit neben Serpentin, die in der Literatur von Snarum in Süd-norwegen gemeldet wurde, gab Anlaß zu einer Untersuchung; dabei ergab sich, daß Forsterit, Serpentin und Chlorit aus praecambrischen sedimentären Magnesitlinsen unter den Bedingungen einer katazonalen bis mesozonalen Metamorphose entstanden sind.)*

*(The paragenesis: white crystalline magnesite together with serpentine, reported from Snarum, S-Norway and evidently quite unusual gave reason for a study; the result is that forsterite, serpentine and chlorite, together with some talc are derived from a sedimentary magnesite which was subjected to a catazonal and mesozonal metamorphism.)*

*(Une paragenèse exceptionnelle — magnesite spathique blanche et serpentine — qui a été indiquée dans la littérature dans la région de Snarum en Norvège du Sud, a fait l'objet d'une étude; il a été vérifié que la forsterite, la serpentine et la chlorite ont été formées à partir de lentilles de magnésite sédimentaires de l'ère précambrienne dans des conditions de métamorphisme catazonal et mésozonal.)*

In O. Stutzers „Lagerstätten der Nicht-Erze, Band V, ist in dem von A. Himmelbauer (1) verfaßten Abschnitt über Magnesit auf Seite 287 ein kristalliner Magnesit in serpentiniertem Olivinegestein in Snarum, Norwegen, erwähnt, über den wenig bekannt ist. Das Mineral ist körnig, rein weiß und weist zufolge fehlenden Kalkgehalts einen besonders hohen Sinterpunkt auf. „Kristalliner Magnesit in Serpentin“ — das ist ein ungewöhnlicher Lagerstättentyp. Im Zuge vergleichender Untersuchungen über die Arten der Magnesitlagerstätten schien mir darum eine Ortsbesichtigung wünschenswert. Sie wurde mir in dankenswerter Weise aus Mitteln des „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ (eines Zweiges des Österreichischen Forschungsrates) ermöglicht.

Der Snarum-Elv durchfließt das Modumfeltet, eine glazial überprägte waldige Hügellandschaft Südnorwegens, etwa 60 km westlich von Drammen. In geologischer Hinsicht gehört das Gebiet zu der proterozoischen Kongsberg-Bamble-Formation (Alter 800 — 1000 Mill. Jahre), deren klastisch-sedimentärer und basisch vulkanischer Gesteinsbestand eine Metamorphose unter katazonalen Bedingungen und eine Migmatisierung erfahren hat (T. W. Barth und P. H. Reitan, *The Precambrian of Norway*, 1968). Eine sehr ausführliche geologisch-petrologische Beschreibung des Modumfeldes mit einer sehr detaillierten Karte stammt von Ottar Josang (2), auf die mich Herr Kollege Vokes in Trondheim freundlich hingewiesen hat.

Die erste Vermutung, die mir bei der Nachricht von weißem kristallinem Magnesit in Serpentin kam, ging dahin, daß es sich um eine metamorphe Lagerstätte vom „Typus Kraubath“, also um einen rekristallisierten, dichten Magnesit in Serpentinegestein handle. Aber auch eine direkte Bildung von kristallinem Magnesit aus Serpentin durch Kohlensäure in tieferen Erdkrustenbereichen stand im Bereiche der Möglichkeit. Schon das Studium der Abhandlung von O. Josang und seiner Karte ließ aber sehr den Verdacht nach einer sedimentären Entstehung dieses ge-

mischten Serpentin-Magnesitgesteins (Ophimagnesit) aufkommen, wie sie auch von Josang angenommen wird.

Westlich des Snarum-Flusses erscheinen auf 10 km streichender Erstreckung sieben dünne stratiforme Ophimagnesitlinsen in derselben Serie von Quarziten, die von vertalkten Amphiboliten unmittelbar begleitet werden. Mächtige Amphibolit- und Olivinabbkörper begleiten diese Quarzite an beiden Seiten. In einer gleichartigen Schichtfolge liegen die über 1000 m streichend auftretenden Serpentin-Magnesitkörper der Grube Dypingen östlich des Snarum-Flusses. Die übrigen Gesteine der Serie bestehen aus Sillimanitlimmerschiefer, Sillimanitgneisen, Cordieritquarziten, Pegmatiten und Albit-Amphibol-Quarzgesteinen mit und ohne Chlorit und Phlogopit. Alle Gesteine streichen N-S und fallen zumeist mit 85 — 70 Grad nach Osten ein. Das Kartenbild zeigt für alle Gesteinsglieder streichenden Linsenbau, wobei die einzelnen Linsen einige hundert bis einige Zehner Meter lang sind. Der Linsenbau ist durch Schuppung und isoklinale Faltung zu erklären.

Die Magnesit-Serpentinlager sind meist nur einige Meter, im Falle der Grube Dypingen fast 20 Meter mächtig; ihre streichende Länge beträgt 30 — 100 m. Auf der einen Seite der Ophimagnesitlager ist oft ein Cordierit-Quarzit mit Amphibol zu finden, auf der anderen Seite Quarz-Phlogopit-Hämatitschiefer; daraus konstruierte Josang ein schematisches Bild einer mehrfachen Wiederholung desselben Horizontes durch isoklinale Faltung. Der den Magnesit von Dypingen begleitende Quarzit ist feinkörnig; die gerundeten Quarzkörner sind infolge Rekristallisation lappig verzahnt und von reinlichen klaren Albitkörnern, sowie etwas Zirkon durchsetzt.

Die Erscheinungsbilder im Aufschlußbereich führen zu dem Eindruck, daß der Serpentin (und der Talk) sekundär aus dem Magnesit entstanden ist. In dem Tagbau der Grube Dypingen ist sichtbar, daß hellgrüner Serpentin längs

schichtparalleler Fugen, aber zum Teil auch in Fugen senkrecht dazu in den weißgrauen zuckerkörnigen Magnesit eindringt (Abb. 1). An der NE-Wand der

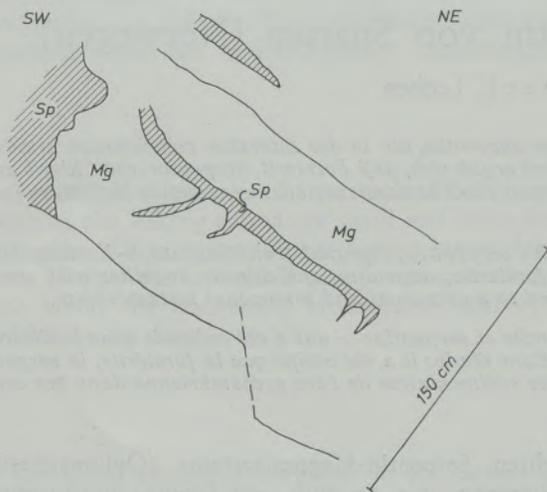


Abb. 1

Serpentin (Sp) verdrängt zum Teil nach der Richtung der NE fallenden Schichtung weißen, grobkristallinen Magnesit (Grube Dypingen, östlich Snarum)

Grube wird die Schichtung des Magnesits, auch dort, wo sie im Hangenteil der Ophimagnesitbank Spezialfaltung zeigt, phantomartig vom hellen Serpentin nachgezeichnet. Der oberste Teil des Lagers wird von grobschuppigem Talkgestein mit lagerförmig eingestreuten Hämatitafeln eingenommen. Im Fortstreichen gegen Norden, aber noch innerhalb des Tagbaus der Grube Dypingen wird der Ophimagnesit von dunklem Serpentin, der z. T. reichlich Phlogopit führt, ersetzt; in diesem setzen an einer Stelle weiße dichte (!) Magnesitadern auf.

Das weiße, grobspätige Gestein ist Magnesit, nur im oberen, nordöstlichen, kleinen Tagbau tritt auch serpentinisierter, heller, zuckerkörniger Dolomit auf. Ferner setzen durch den Ophimagnesit bisweilen Gängchen von Dolomitspat.

Abb. 2 zeigt einen Block von weißem Magnesit mit einer dunklen, dünnen Kluftfüllung aus Serpentin.



Abb. 2

Dunkle Serpentinader in Magnesitblock (Dypingen)

Am Westufer des Flusses liegt knapp an der Straße bei Dovikollen ein unter Wasser gesetzter Steinbruch und eine alte Verladeeinrichtung. Nur in Haldenblöcken ist weißer, marmorartiger Magnesit mit Flecken von Serpentin sichtbar. Etwas weiter nordwestlich liegt am Ursprung eines kleinen Baches eine etwa 20 m lange Steilwand, die einen Übergang von dunklem Serpentinestein zu Magnesit mit eingesprengten grünen, länglichen grünen Flecken von Serpentin und Chlorit zeigt. Diese Flecken sind Pseudomorphosen nach einem garbenförmigen Mineral (Abbildung 3). Hier ist mit freiem Auge nicht entscheid-

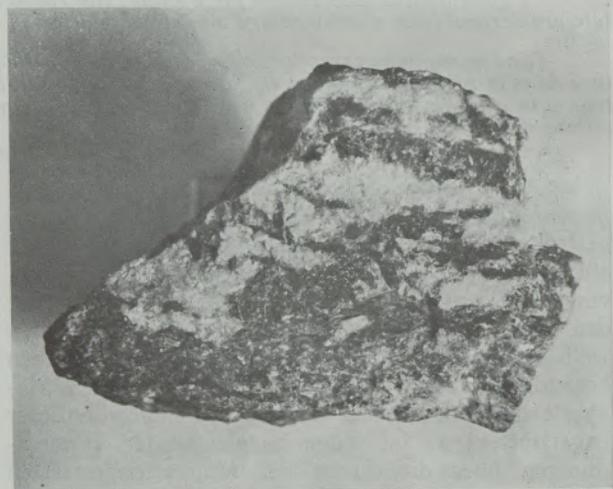


Abb. 3

Ehemalige Enstatit-(?) kristalle, in Magnesit aufsprießend, später serpentiniert (Westlich Snarum Fluß)

bar, ob die Silikate oder das Carbonat der verdrängende Teil sind. Der dunkle Serpentin wird an der Grenze gegen den fleckigen Magnesit reichlich von Phlogopit durchsetzt.

Dunkelgrüner und gelbgrüner Serpentin treten teils getrennt, teils miteinander auf. Der gelbgrüne Serpentin scheint der jüngere zu sein, da er an einer Stelle den dunklen verdrängt. Der dunkelgrüne allein bildet homogene Gesteinspartien, während der helle mit dem Magnesit und oft auch mit grobschuppigem Talk gemischt vorkommt. Ein mikroskopischer Unterschied zwischen beiden Serpentinvarietäten war nicht feststellbar, es sei denn, daß im dunklen häufiger Gitterstruktur, Pyroxenreste und Phlogopit, im hellen häufiger Maschenstruktur, Chlorit und Talk zu finden sind. Meist ist es der helle Serpentin, der den Magnesit verdrängt; ich konnte aber auch Verdrängungsbilder durch den dunklen Serpentin beobachten.

Josang erwähnt in seiner Abhandlung, deren abschnittsweise Übersetzung aus dem Norwegischen ich dem Kandidaten der Montangeologie an meinem Institut, Herrn Kjartansson, verdanke, daß an einigen Orten der Magnesit auch als reine zuckerkörnige Masse ohne Serpentin-Beimengung vorkommt, so in

der unteren Langerud-Grube und auch in der Dypingsdal-Grube; aus der letzteren war aber zur Zeit meines Besuches der meiste reine Magnesit schon abgebaut gewesen.

Anders als im Aufschlußbereich stellt sich unter dem Mikroskop der Magnesit als das gegenüber den verschiedenen Mg-Silikaten jüngere Mineral dar.

Das dunkle Serpentinegestein von Dypingen erweist sich als ein wirrer Filz von Chrysotil und Antigorit. Deutliche Reste von Pseudomorphosen von Chrysotil nach Olivin sind erkennbar. In der Serpentingrundmasse liegen rundliche Partien von Chlorit, und zwar Pennin und Leuchtenbergit in einer kreuzförmigen Anordnung. Die Gesteinspartien, die reichlich Phlogopit enthalten, lassen erkennen, daß dieser Glimmer wohl vorwiegend aus Enstatit entstanden ist. In dieser silikatischen Masse dringt nun Magnesit deutlich als jüngeres Mineral ein. Das ist sowohl an Verdrängungsstrukturen, als auch an Magnesitadern zu erkennen, die ungestört von den geschlossenen Magnesitpartien ausschwärmen (Abb. 4). Auch in die Hämatit tafeln tritt das Carbonat als Spaltenfüllung ein.



Abb. 4

Magnesitadern durchsetzen Gitterserpentin

Eine eigenartige Erscheinung ist die Chloritisierung, die mit einer jüngeren Wanderung von Tonerde verbunden sein muß. Serpentinegestein mit Olivinresten wird von 0,3 mm starken Adern tafeligen Leuchtenbergits durchzogen; der Gitterserpentin hat gegen das jüngere Carbonat oft einen Penninsaum.

Die Schiffe der Serpentin-Magnesit-Übergangzone an der oben beschriebenen Steilwand westlich des Snarum-Flusses zeigen, daß der dunkle Serpentin aus einem Pyroxenit entstanden ist, der aus zwei verschiedenen Pyroxenen bestanden hatte: Pyroxen I (vermutlich Enstatit) wurde in Phlogopit, Pyroxen II (Augit) in Gitterserpentin umgewandelt. Neben dem Phlogopit erscheint Talk. Noch vor der Umwandlung wurde der ältere Pyroxen I durch den etwas jüngeren Pyroxen II verdrängt. In dem „Flecken-

magnesit“ tritt das Carbonat teils als jüngere Verdrängungsmasse auf, teils aber liegt es als Kern von Chrysotil umsäumt und scheint hier älter. Chrysotiladern durchsetzen bisweilen den Magnesit (Abb. 5).



Abb. 5

Chrysotiladern durchsetzen Magnesit (Westlich Snarum Fluß)

Im Anschliff ist schließlich zu sehen, daß die bis 4 cm langen Hämatit tafeln im Talkgestein von Dypingen zahlreiche Entmischungen von Rutil enthalten.

Zusammengefaßt liegen also folgende Befunde vor: Magnesit + Serpentin treten als stratiforme Lagerlinsen, im Streichen hintereinander angereiht, in einigen parallelen Zügen auf. Die umgebenden Gesteine sind katazonale, ursprünglich tonig-sandige, marine Sedimente mit reichlichen Einschaltungen von Amphiboliten, die z. T. offensichtlich aus Olivinabbro entstanden sind. Der mit dem Magnesit verknüpfte Serpentin ist zum Teil aus einem olivinführenden Enstatit-Augit-Gestein hervorgegangen. Im Aufschlußbild verdrängt der Serpentin, der später z. T. von Phlogopit, Chlorit und Talk durchsetzt wurde, den Magnesit. Im Dünnschliffbild dagegen ist der Magnesit jünger als das Gemenge der Mg-reichen Silikatminerale.

Aus diesen etwas widersprüchlichen Befunden ist hinsichtlich der Entstehung folgendes — allerdings nicht mit Sicherheit — abzuleiten: Der Ophi-magnesit von Snarum ist kein regional-metamorpher, ursprünglich dichter Magnesit in einem Peridotit-Serpentin, denn es fehlen stockförmige Peridotit-Serpentine, es fehlen auch nur Spuren von Cr-haltigen Mineralien und es liegen keine Magnesitgänge oder Adernetzwerk vor. Die stratiforme Ausbildung und die lithologische Horizontgebundenheit lassen auf sedimentäre bzw. metasomatische Entstehung schließen, wie es auch Josang in einem Satz in seiner deutschsprachigen Zusammenfassung sagt: „Meine Beobachtungen deuten bis jetzt darauf, daß die Magnesit- und Serpentinegesteine aus dolomitischen Gesteinen entstanden sind. Die bor- und eisenreichen Quarz-Phlogopit-Hämatitschiefer deuten auf marine Sedimente. Auch die Sillimanitglimmerschiefer enthalten verhältnismäßig viel Bor als Turmalin“.

Nun würde mir eine Entstehung aus einem Dolomithorizont weniger wahrscheinlich sein, weil

1. die Ophimagnesitlinsen zu kurz und zu spärlich für einen marinen Dolomithorizont sind und weil
2. das bei der Metasomatose eines Dolomits zu Magnesit und zu Serpentin freiwerdende Calcium in der Umgebung nicht zu finden ist.

Die das Gestein durchsetzende Dolomitadern sind sehr selten und entsprechen keineswegs der Redolomitierung alpiner Magnesitlagerstätten. Auch in die umgebenden Silikatminerale ist kein Ca eingegangen.

Ich vermute daher, daß es sich um eine regional-metamorphe, sedimentäre Magnesitlagerstätten vom „Typus Bela Stena“ handelt; allerdings nicht in lakustrischem, sondern in marinem oder lagunärem Milieu gebildet. Für die örtlichen Mg-bringenden submarinen Hydrothermen würde reichlicher Olivinabbau verantwortlich gemacht werden können. Die kleinen Magnesitlager, denen durchaus auch basisches Tuffitmaterial beigemischt gewesen sein kann, wurden vielleicht vorher, vielleicht bei der Regionalmetamorphose von einer  $\text{SiO}_2$ -Metasomatose erfaßt, die aus dem Magnesit Forsterit, Enstatit und vor allem auch Serpentin und Talk entstehen ließ. Das mikroskopische Bild einer gegenüber den Silikaten jüngeren Magnesitbildung wäre durch metamorphe Umkristallisation zu erklären.

Die Bildung von schwarzem Serpentin aus Dolomit durch kontaktmetasomatische Zufuhr von Kieselsäure und Eisen hatte schon A. Neuhäus (3) von der Arsenlagerstätte Reichenstein in Schlesien auf Grund eingehender mikroskopischer Untersuchungen beschrieben. P. Wyllie erwähnt in seinem Buch „Ultramafic and related rocks“ (4), daß in deformierten sedimentären Dolomiten oft Flecken und Linsen von Serpentin und Talk liegen, die durch metasomatische Umwandlung aus kieseligem Dolomit entstanden und arm an Cr und Ni sind. In den Kale-

doniden Norwegens sei aus unreinen Carbonatgesteinen Forsterit durch Hochdruck-Metamorphose gebildet worden; solche metamorphe Carbonatgesteine gehen allmählich in Gesteine mit Olivin, Enstatit, Amphibol und Phlogopit über.

Ich muß durchaus bekennen, daß die obige Darstellung der Entstehung des Ophimagnesits von Snarum nur eine Hypothese ist.

Schließlich sei die technische Bedeutung des Magnesits von Snarum erwähnt. Der Magnesit wurde von 1900 bis in die letzten vergangenen Jahre in stets bescheidenem Umfang abgebaut. Der reine Magnesit hat laut Josang nach einer Analyse der Magnesitwerke folgende Zusammensetzung:

MgO	44 %	
CaO	1 %	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2 %	(wohl z. T. Hämatit)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1 %	
$\text{SiO}_2$	10 %	(vermutlich Serpentin etc.)
$\text{CO}_2$	38 %	
$\text{H}_2\text{O}$	4 %	

Während des letzten Krieges hat angeblich die Firma Krupp dort Magnesit abgebaut. Die Vorräte an Magnesit sind sicher nicht groß.

Heute wird der Ophimagnesit, der wegen seines Farbwechsels: dunkelgrün-weiß-hellgrün, ein sehr dekoratives Gestein ist, nördlich Vikersund aus dem Tagbau gewonnen und zu großen Fassadenplatten sowie Fußböden verarbeitet.

Ich danke Herrn Dr. Wolfgang Frisch vom Geologischen Institut Leoben für seine sehr wertvolle Hilfe bei der nicht immer einfachen Mineralbestimmung im Dünnschliff und für Anregungen und Hinweise bei den sich anschließenden Diskussionen.

### Zusammenfassung

Der grobkristalline, weiße Magnesit, der zusammen mit Serpentin aus dem Snarumgebiet von Südnorwegen bekannt ist, erscheint in stratiformen, kleinen Linsen zwischen einer Serie von katazonalen sillimanithaltigen Sedimenten und Olivin-Gabbro-Amphiboliten. Der Magnesit ist nicht aus Serpentin

entstanden, sondern umgekehrt: einige kleine sedimentäre Magnesitlager vom „Typus Bela Stena“ wurden bei der Regionalmetamorphose in Forsterit-Enstatit-Serpentin-Phlogopit-Magnesitgesteine umgewandelt, wobei das Carbonat umkristallisierte.

### Summary

The coarse grained, crystalline white magnesite, connected with serpentine in the Snarum district (S-Norway), appears in small stratiform lenses, within a series of catazonal sillimaniteschists and gabbro-amphibolites. This magnesite is not derived from serpentine, but on the contrary, a few small

magnesite lenses of sedimentary origin (type „Bela Stena“) have been transformed into forsterite-enstatite-serpentine-phlogopite-magnesite rocks by the regional metamorphism. The carbonate got remobilised by recrystallisation.

## Résumé

La magnésite blanche cristalline a gros grains, qui apparaît avec la serpentine dans la région de Snarum (Norvège du sud) se présente sous forme de petites lentilles stratiformes insérées dans une série de schistes catazonaux à sillimanite et d'olivine-gabbro-amphibolites. Cette magnésite n'a pas été formée à

partir de serpentine, mais au contraire quelques petits gisements sédimentaires de magnésite du type "Bela Stena" ont été transformés par métamorphisme régional en roches de forstérite-enstatite-serpentine-phlogopite-magnésite, avec remobilisation du carbonate par recristallisation.

## Literaturverzeichnis

1. Himmelbauer, A., Magnesit in Stutzer, Lagerstätten der Nicht-Erze, Berlin 1933.
2. Josang, O., Geologiske og petrografiske undersøkelser, Modumfeltet Norges Geol. Undersök. 235, Oslo 1966.
3. Neuhaus, A., Die Arsen-Goldlagerstätten von Reichenstein in Schlesien, Archiv f. Lagerstättenforschung 56, Berlin 1933.
4. Wyllie, P. B., Ultramafic and related rocks, New York 1967.

DK 621.039.577 : 621.039.534.3.669.1 : 669.181.423  
DEC H 6

## Der Hochtemperaturreaktor in der Eisen- und Stahlindustrie\*)

Von F. A. Silber und H. Weißhäupl, Linz

*(Einsatz der Kernenergie für industrielle Zwecke; physikalische Grundlagen der Kernenergiegewinnung; der Kernkraftwerksreaktor; der Hochtemperaturreaktor; der Hochtemperaturreaktor in der Eisen- und Stahlindustrie.)*

*(The use of atomic power for industrial purposes; theoretical aspects of atomic power; atomic powerreactors; high temperature reactors; high temperature reactor in the iron and steel industrie.)*

*(Application de l'énergie nucléaire aux buts industriels; principes physiques de l'obtention de l'énergie nucléaire; réacteur utilisant l'énergie nucléaire; réacteur nucléaire à haute température; le réacteur nucléaire à haute température dans l'industrie sidérurgique.)*

### Vorwort

Der vorliegende Bericht über den Einsatz des Hochtemperaturreaktors in Hüttenwerken ist allgemeiner gehalten als zum Thema unbedingt notwendig wäre. So sind im Abschnitt 2 die physikalischen Grundlagen der Kernenergiegewinnung verständlich dargestellt. (Dieses Kapitel kann vom eiligen Leser auch übersprungen werden). Wer sich jedoch eingehender mit der Kernenergiegewinnung beschäftigen will, findet im Literaturverzeichnis genügend Hinweise für weitere Studien.

### Einleitung

Der rasche Aufschwung der Reaktortechnik in den letzten Jahren bewirkt in Zusammenhang mit einer steigenden Wirtschaftlichkeit und Sicherheit der Kernkraftanlagen eine zunehmende Verwendung der Kernenergie nicht nur zur Elektrizitätserzeugung, sondern immer mehr auch für industrielle Zwecke wie die Erzeugung von Prozeßwärme für Chemie- und Hüttenwerke, sowie für Fernheizung, Meerwasserentsalzung usw. Während die Kernkraftwerksleistung der freien Welt im Jahre 1970 ungefähr 30 Mio. kW<sub>netto</sub> beträgt, wird sie für das Jahr 1975 auf 100 Mio. kW<sub>netto</sub> geschätzt und soll im Jahre 1980 die 300 Mio. kW<sub>netto</sub> Schwelle erreichen (1). Der Wärmepreis der Kernkraftwerke liegt wesentlich niedriger als der konventioneller Energieträger und läßt sich im Zuge einer Weiterentwicklung insbesondere durch die starke Kostendegression bei Übergang auf größere Blockeinheiten von mindestens 600 MW<sub>el</sub> noch weiter senken. So beträgt der Wärmepreis der Steinkohle etwa 0,9 Dpf/Mcal, des leichten Heizöles 0,8 Dpf/Mcal, des Erdgases 0,7 Dpf/Mcal und der Braunkohle 0,6 Dpf/Mcal, während hingegen der Wärmepreis fortschrittlicher Reaktortypen auf etwa 0,3 – 0,5 Dpf/Mcal (mit Anlagekosten) geschätzt wird (2).

Mit der Gewinnung billiger Energie aus den Atomkernprozessen rückten in letzter Zeit Mehrzweckreaktoren, die neben der Stromversorgung zur Lie-

ferung von Prozeßwärme für die chemische Industrie, die Stahlerzeugung, die Kohlevergasung usw. herangezogen werden können, immer mehr in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses (3). Ein solches Industriekernkraftwerk ist die Anlage Midland in den USA, die Prozeßdampf für ein Werk der Dow Chemical Corp. liefern soll und deren Fertigstellung für 1974 geplant ist. Vor allem aber ist es die Bundesrepublik Deutschland, die sich intensiv mit Mehrzweckanlagen zur Stromerzeugung und Lieferung von Prozeßwärme beschäftigt und in der drei solcher Projekte in Planung stehen (4), wobei sich aus Wirtschaftlichkeitsgründen die Industriekonzerne meist mit einem Energieversorgungsunternehmen zusammengeschlossen haben. Gemeinsam mit der Chemische Werke Hüls AG. plant die Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen AG. ein Industriekraftwerk von 600-MW<sub>el</sub>-Leistung, das zu ein Drittel für die Lieferung von Prozeßdampf dienen soll. Die BASF plant die Errichtung eines 600-MW<sub>el</sub>-Blockes bzw. in Zusammenarbeit mit einem Energieversorgungsunternehmen zweier Blöcke mit je 600 MW<sub>el</sub>, wobei neben dem elektrischen Strom auf jeden Fall 2000 t/h Prozeßdampf geliefert werden soll. Für die Salzgitter AG. ist ein Kraftwerk mit einer Leistung von 300 MW<sub>el</sub> vorgesehen, 150 MW<sub>el</sub> dienen dabei der Stromerzeugung, der Rest ist für die Lieferung von 220 t/h Prozeßdampf für das Hüttenwerk Salzgitter bestimmt. Die Inbetriebnahme dieser Reaktoranlagen ist mit 1974/75 geplant. Weiters interessieren sich auch die Chemiekonzerne Bayer und Hoechst für derartige Anlagen.

Während die erste Generation der Atomreaktoren nur eine Wärme von etwa 300 bis 500 °C produzieren kann, hat die Entwicklung des gasgekühlten Reaktors neue Temperaturbereiche erschlossen und erreicht nun mit dem sogenannten fortgeschrittenen gasgekühlten Reaktoren (AGR) eine Kühlgastemperatur von bis zu 750 °C. Die Weiterentwicklung dieses Reaktortyps zum heliumgekühlten Hochtemperaturreaktor (HTR) führt zu Kühlgastemperaturen von 800 bis 900 °C und läßt sich in nächster Zukunft eine Steigerung bis auf 1200 °C und mehr erwarten. Der HTR gewinnt also gerade für ein Hüttenwerk als Lieferant von hochtemperierter billiger Prozeß-

\*) Mitteilung aus der Abt. Forschung und Qualität der Vereinigten Österreichischen Eisen- und Stahlwerke A. G.

wärme für die Eisenverhüttung besonders Interesse (5).

So plant der Japanische Stahl- und Eisenverband zunächst einen Versuchsreaktor mit 50 bis 60 MW<sub>el</sub> im JAERI-Forschungszentrum Tokai Mura zu errichten und in Anschluß daran die Entwicklung eines 500-MW<sub>el</sub>-Hochtemperaturreaktors, der neben der Stromerzeugung auch Prozeßdampf für die Stahlindustrie und für die Meerwasserentsalzung liefern soll, in Angriff zu nehmen (6). Das große Interesse der Japaner an der Verwendung der Kernenergie für metallurgische Prozesse zeigt auch ein Artikel (7), in dem ein von einem CO<sub>2</sub>-gekühlten AGR-Core umgebenes heliumgekühltes HTR-Core zur Erzeugung ultrahochtemperierten Heliumgases von 1200 °C beschrieben wird.

### Physikalische Grundlagen (8) bis (11)

Stößt ein Neutron mit einem Atomkern zusammen, so besteht neben den reinen Streu- und Absorptionsprozessen auch eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß der Atomkern gespalten wird. Dabei zeigen aber nur die schwersten Kerne ungerader Massenzahl eine größere Tendenz, durch Neutronenbeschuß in Bruchstücke zu zerfallen. Als Spaltmaterial finden vor allem U-235 und in schwächerem Maße U-233 und Pu-239 Verwendung. Es erweist sich nun, daß die Summe der Massen der Spaltprodukte kleiner als die Masse des gespaltenen Kernes ist, es tritt also ein Massendefekt auf, der auf Grund der Einstein'schen Formel  $E = mc^2$ , d. h. also der Äquivalenz zwischen Energie und Masse, sich in Form von kinetischer Energie der Spaltprodukte bemerkbar macht. Durch Zusammenstoß dieser Kernbruchstücke mit anderen Atomen wird ein Teil der kinetischen Energie auf diese Atome übertragen, wodurch sich letzten Endes eine gleichmäßigere Temperaturerhöhung der umgebenden Materie einstellt — die Spaltungsenergie läßt sich also in Form von Wärme gewinnen.

Die bei der Spaltung freiwerdenden Neutronen besitzen eine mittlere Energie von 1 bis 2 MeV, für eine weitere Spaltung werden aber langsame, thermische Neutronen benötigt, da nur für diese ein großer Spaltwirkungsquerschnitt besteht. Mit Hilfe einer dem Brennstoff beigemengten Bremssubstanz, dem Moderator, können nun die schnellen Spaltneutronen durch elastische Stöße mit den Moderator-kernen auf eine thermische Energie abgebremst werden. Dabei soll die Bremssubstanz aus möglichst leichten Atomen bestehen, um bei jedem Stoß möglichst viel Energie übertragen zu können und dadurch eine schnelle Abbremsung zu erreichen. Besteht nämlich der Brennstoff aus natürlichem Uran, das nur 0,7 % spaltbares U-235 und 99,3 % U-238 enthält, oder auch aus angereichertem Uran, so wird auf diese Weise jener Energiebereich, in dem das U-238 eine sehr hohe Einfangwahrscheinlichkeit für Neutronen besitzt, in einigen wenigen Schritten überwunden. Der Moderator soll außerdem ein großes Streuvermögen und ein möglichst verschwindendes Absorp-

tionsvermögen für Neutronen aufweisen, damit bei der Abbremsung nicht zu viele Neutronen unnötig verloren gehen. Als Bremsmaterial kommen vor allem schweres Wasser, reinsten Kohlenstoff in Form von Graphit, sowie reinstes Beryllium bzw. dessen Oxid in Betracht. Auch leichtes Wasser findet als Moderator Verwendung, allerdings werden hier die geringeren Kosten und das gute Bremsvermögen durch eine stärkere Absorption und den damit notwendig werdenden erhöhten Aufwand an teurem angereichertem Spaltmaterial mehr als aufgewogen. Schweres Wasser absorbiert hingegen fast keine Neutronen, bremst dafür aber etwas schlechter. Graphit bremst noch wesentlich schwächer, zeichnet sich aber durch sein günstiges technologisches Verhalten aus.

Die bei der Kernspaltung entstehende Wärme wird durch ein geeignetes Kühlmittel abgeführt. Es finden dabei sowohl flüssige Kühlmittel wie leichtes (H<sub>2</sub>O) und schweres Wasser (D<sub>2</sub>O) als auch gasförmige Kühlmittel wie Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Helium (He) Verwendung. Nebenbei gewinnen auch flüssige Metalle wie Natrium (vor allem für den schnellen Brutreaktor) und in geringerem Maße organische Flüssigkeiten und geschmolzene Salze an Bedeutung. Die im erwärmten Kühlmittel enthaltene Wärme kann wie bei konventionellen Wärmekraftwerken in andere Energieformen umgewandelt oder auch direkt verwendet werden.

### Der Kernkraftwerksreaktor (8), (9), (12), (13)

Der Hauptzweck eines Leistungsreaktors besteht darin, die bei der Kernspaltung frei gesetzte Energie nutzbringend zu verwenden. Dabei soll eine möglichst hohe Temperatur des Kühlmittels erzielt werden, um einen guten thermodynamischen Wirkungsgrad erreichen zu können. Die Kraftwerksreaktoren arbeiten vor allem mit leichtem Wasser als Moderator und Kühlmittel, wobei wegen der relativ hohen Neutronenabsorption im H<sub>2</sub>O, angereichertes Uran als Brennstoff benötigt wird, oder mit Graphit bzw. schwerem Wasser als Moderator und CO<sub>2</sub> oder D<sub>2</sub>O als Kühlmittel, wobei diese Reaktortypen mit dem billigeren Natururan betrieben werden können. Auch flüssiges Natrium findet hier als Kühlmittel Verwendung.

Der erste Natururan-Leistungsreaktor wurde von den Engländern in Calder Hall gebaut und im Mai 1956 kritisch. Er ist graphitmoderiert und CO<sub>2</sub>-gekühlt. Neben dem Gas-Graphit-Reaktor haben besonders der Druckwasserreaktor und der Siedewasserreaktor als Leistungsreaktoren Bedeutung erlangt. Im Druckwasserreaktor wird meistens leichtes oder schweres Wasser als Moderator und Kühlmittel zugleich verwendet. Da nun einerseits im Reaktorcore jegliche Dampfblasenbildung verhindert werden soll und andererseits im Hinblick auf den Wirkungsgrad eine möglichst hohe Temperatur angestrebt werden muß, steht das Wasser im Primärkreislauf unter einem sehr großen Druck. Dies führt zwar zu dickwandigen Behältern, infolge der hohen Leistungsdichte sind die Abmessungen des Reaktors aber relativ klein. Alle

im Reaktorkern verwendeten Materialien müssen neben einer kernphysikalischen Eignung korrosionsbeständig gegenüber heißem Wasser sein.

In der ersten Reaktorgeneration haben sich die leichtwassermoderierten Reaktoren vor allem in den USA, sowie in den USSR und auch in Deutschland durchgesetzt. Sie zeichnen sich besonders durch ökonomische und betriebliche Eigenschaften aus, d. h. sie besitzen gegenüber konventionellen Anlagen niedrigere Stromerzeugungskosten durch wesentlich niedrigere Brennstoffkosten und nicht erheblich teurere Anlagekosten. Bezüglich höherer Kühlmitteltemperaturen sind aber den flüssigkeitsgekühlten Reaktoren Grenzen gesetzt. Zur Erreichung sehr hoher Temperaturen erweisen sich die gasgekühlten Reaktoren als wesentlich günstiger. Gegenüber den Flüssigkeiten haben die Gase den Vorteil, daß sie keiner Phasenänderung mehr unterworfen sind und ein gutes Korrosionsverhalten aufweisen. Dafür sind aber die Wärmeübertragungseigenschaften der Gase durchwegs schlechter, so daß das Kühlgas sehr schnell, unter hohem Druck umgewälzt werden muß, um die nötige Wärmeenergie abzuführen. Im Leistungsreaktor kommen als gasförmige Kühlmittel in erster Linie Kohlendioxid und Helium in Frage.  $\text{CO}_2$  ist dabei das am häufigsten verwendete Gas, es ist billig, ungefährlich und besitzt einen niedrigen Absorptions-Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen. Bei hoher Temperatur wird es jedoch instabil und reagiert mit dem Graphit. Für den Hochtemperaturreaktor bietet sich daher das chemisch inerte Helium als ideales Kühlmittel an.

Ausgehend von den ersten Prototypen wurde der gasgekühlte Graphit-Reaktor zunächst besonders in England entsprechend den Anforderungen einer wirtschaftlichen Energieerzeugung in Richtung niedriger Anlagekosten, niedriger Brennstoffkreislaufkosten und hoher thermischer Wirkungsgrade weiterentwickelt. Während noch beim  $\text{CO}_2$ -gekühlten, Graphit-modierten sogenannten Magnox-Reaktor, dessen Brennelemente aus metallischem Natururan in Magnox-Hüllen bestehen, auf Grund der metallurgischen Eigenschaften dieser Magnesiumlegierung die zulässige Temperatur an der Oberfläche der Brennelemente auf etwa  $450^\circ\text{C}$  begrenzt ist und damit eine Kühlmitteltemperatur von maximal  $400^\circ\text{C}$  erreicht werden kann, läßt die Fortentwicklung dieses Typs zum sogenannten fortgeschrittenen gasgekühlten Reaktor (Advanced Gas-Cooled Reactor = AGR) eine Steigerung der Kühlgastemperaturen auf  $675^\circ\text{C}$  zu. Der AGR besitzt Brennelemente aus leicht angereichertem Uranoxid in Edstahlhüllen, der Moderator besteht aus Graphit, das Kühlmittel aus  $\text{CO}_2$ . Durch den Übergang zu Helium als Kühlmittel und keramischen Brennelementen können im sogenannten Hochtemperaturreaktor (HTR) Kühlgastemperaturen von ungefähr  $800$  bis  $900^\circ\text{C}$  erzielt werden. Die in Angriff genommene Weiterentwicklung zu Kühlgastemperaturen von  $1200^\circ\text{C}$  bei Drücken von etwa 40 bis 60 ata rückt den HTR als Lieferanten von Prozeßwärme für die Eisenverhüttung oder Kohleveredelung in den Blickpunkt des Interesses eines Hüttenwerkes.

Neben dem Hochtemperaturreaktor gewinnt in der zweiten Reaktorgeneration der schnelle Brüter immer mehr an Bedeutung (13). Im Gegensatz zum thermischen Reaktor, bei dem die Kernspaltungen durch thermische Neutronen erfolgen, werden beim schnellen Brüter schnelle Neutronen zur Spaltung herangezogen, wodurch ein Moderator überflüssig wird. Außerdem wird beim Brüter durch die Umwandlung von U-238 bzw. Th-232 zum Pu-239 bzw. U-233 mehr spaltbares Material erzeugt als gleichzeitig unter Energieerzeugung verbraucht wird. Als Kühlmittel findet vor allem flüssiges Natrium, das neben ausgezeichneten Wärmeübertragungseigenschaften nur eine schwache Moderierfähigkeit besitzt, Verwendung. Auch eine gasgekühlte Variante dieses Reaktortyps wird entwickelt. Der schnelle Brüter wird zusammen mit dem gasgekühlten Hochtemperaturreaktor infolge der hohen Wirtschaftlichkeit und besseren Ausnutzung der Brennstoffe die konventionellen Kernkraftwerke der ersten Generation bis zum Jahre 1990 weitgehendst verdrängt haben.

### Der Hochtemperaturreaktor (2), (14), (26)

Das Bestreben nach einer immer besseren Ausnutzung der Kernenergie und somit möglichst billigen Energiequelle führte zur Entwicklung der Hochtemperaturreaktoren, die sich neben einer durch die Steigerung des thermodynamischen Wirkungsgrades und die rationelle Ausnutzung der natürlichen Vorräte an Kernbrennstoffen bedingten hohen Wirtschaftlichkeit auch durch eine große Sicherheit auszeichnen. Während der HTR zunächst nur als Zwischengeneration zwischen den konventionellen Reaktorsystemen und den schnellen Brütern gedacht waren, zeigt es sich nun, daß der HTR in den nächsten Jahrzehnten neben dem schnellen Brüter eine entscheidende Rolle spielen wird und als eine ausgezeichnete Ergänzung zum Brüter angesehen werden kann (14).

Die Betriebserfahrungen mit den drei Hochtemperatur-Versuchsreaktoren Peach Botton (USA) (15), Dragon-Project der OECD (Großbritannien) (16) und dem Kugelhaufenreaktor der Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH (AVR) in Jülich (BRD) (17) haben die hohe technische Zuverlässigkeit und das günstige sicherheitstechnische Betriebsverhalten dieses Reaktortyps gezeigt. Der Schritt von den Versuchsreaktoren zu den Leistungsreaktoren wird daher schnell in Angriff genommen. So steht in den USA das  $330 \text{ MW}_{\text{el}}$ -Kernkraftwerk Fort St. Vrain der Gulf General Atomic bereits im Bau, das Anfang 1972 in Betrieb gehen soll, und die Entwicklungsarbeiten für HTRs im Leistungsbereich von 600 bis  $1100 \text{ MW}_{\text{el}}$  schreiten schnell voran (18).

Neben den USA ist es aber vor allem die Bundesrepublik Deutschland und im besonderen die Brown Boveri/Krupp-Reaktorbau GmbH., die sich zusammen mit der Kernforschungsanlage Jülich und Euratom intensiv mit der Entwicklung der heliumgekühlten Hochtemperaturreaktoren beschäftigt. Der AVR-Versuchsreaktor mit einer Leistung von  $15 \text{ MW}_{\text{el}}$  wurde erstmals im Sommer 1966 kritisch und nahm

im Dezember 1967 seinen Leistungsbetrieb auf. Im Gegensatz zu den in den USA verwendeten prismatischen Brennelementen wird in Deutschland das Schwergewicht auf kugelförmige Brennelemente gelegt, die den Vorteil eines relativ kleinen Entwicklungsaufwandes und der kontinuierlichen Beschickung während des Betriebes und damit geringen Überschubreaktivität zur Kompensation des Abbrandes besitzen und die Verwendung verschiedener Brennstoffkreisläufe ohne Änderung des Reaktors ermöglichen. Das Kühlgas ist Helium. Seine Austrittstemperatur beträgt 850 °C. Ausgehend vom AVR-Kugelhaufenreaktor entwickelt Brown Boveri/Krupp einen Leistungsreaktor-Prototyp von 300 MW<sub>el</sub>, den Thorium-Hochtemperatur-Reaktor THTR (2), (19), (20), (21), dessen Baubeginn in Kürze erwartet wird. Als Spaltstoff wird hochangereichertes Uran (93 %) und als Brutstoff Thorium verwendet. Das Kugelhaufen-Core besteht aus 675.000 Graphitkugeln von 6 cm Durchmesser, die den Brennstoff in Form von beschichteten Teilchen (coated particles) enthalten. Die THTR-Kraftwerksanlage besteht aus einem Zweikreissystem. Das im Reaktorcore erhitzte Primärgas (Helium) gibt im Wärmetauscher seine Wärmeenergie an den sekundärseitigen Kreis ab. Es ergibt sich hieraus eine klare Trennung zwischen dem aktiven Primärkreis und dem nichtaktiven Sekundärkreis. Als Druckbehälter dient ein Spannbetonbehälter, der sowohl technische als auch sicherheitstechnische Vorteile bietet. Parallel zur THTR-Entwicklung läuft die Projektierung von kommerziellen HTR-Kraftwerken mit Leistungen von 600 bis 1200 MW<sub>el</sub>.

Durch die ausschließliche Verwendung von keramischen Brennstoffen und von Graphit als Moderator und Strukturmaterial und damit von Stoffen mit hohem Schmelzpunkt und hoher Wärmekapazität zeigt sich der HTR infolge der großen Wärmekapazität des Cores gegenüber Leistungsüberschlägen oder einem zeitweiligen Ausfall der Wärmeabfuhr als praktisch unempfindlich. Ein Schmelzen des Cores kommt daher nicht vor. Ein anderer wesentlicher Vorteil des HTR besteht in der Verwendung von Helium als Kühlmittel. Das Helium besitzt neben seiner hohen Wärmeleitfähigkeit, die nicht nur bei der Aufnahme der Prozeßwärme im Reaktor, sondern auch bei der Abgabe der an die Umgebung abzuführenden Wärme sehr erwünscht ist, und seiner geringen Neutronenabsorption und damit geringen induzierten Aktivität, als Edelgas ein inertes Verhalten gegenüber den Strukturmaterialien. Außerdem ist es als Gas keiner Phasenänderung mehr unterworfen. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Verwendung der beschichteten Teilchen in den Brennelementen, wodurch ein hoher Abbrand und damit eine hohe Wirtschaftlichkeit erzielt werden und außerdem durch das große Rückhaltevermögen gegenüber radioaktiven Spaltprodukten die Verseuchung des Primärkreislaufes sehr gering ist. Durch den negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktivität ergibt sich ein zusätzliches Sicherheitsmerkmal des HTR, da dadurch ein störfallbedingtes Ansteigen der Reaktorleistung automatisch begrenzt wird. Die äußerst günstigen sicherheitstechnischen Eigenschaften läßt den Bau von Hochtempera-

turreaktoren gerade für dichtbesiedelte Gebiete und industrielle Ballungszentren geeignet erscheinen (Die Behandlung der allgemeinen Vorteile und der wesentlichen sicherheitstechnischen Merkmale des HTR befinden sich in (2), (19), (22), (25).

Bezüglich des Brennstoffzyklus weist der Hochtemperaturreaktor eine große Flexibilität auf. Er kann mit verschiedenen Brennstoffzyklen (insbesondere Zyklen mit hochangereichertem Uran und Thorium, Zyklen mit niedrigangereichertem Uran, Zyklen mit Berylliumoxid und Thorium und Zyklen mit Plutonium) betrieben werden, wobei die Auswahl des jeweiligen Zyklus vor allem von der momentanen markt- bzw. versorgungspolitischen Situation abhängen wird (14). Auf Grund seiner guten Neutronenökonomie ist also der HTR von den steigenden Uranerzpreisen relativ unabhängig. Durch eine funktionsmäßig und sicherheitstechnisch einfache Bauweise und damit vergleichsweise niedrige Anlagekosten, durch eine gute Brennstoffausnutzung, die mit hohen Abbränden verbunden ist, und eine hohe spezifische Leistung, die ein nur geringes Spaltstoffinventar erforderlich macht, sowie durch den hohen thermischen Wirkungsgrad, der durch die hohe Kühlgastemperatur bedingt ist, ergibt sich für den HTR zusätzlich zu seinen ausgezeichneten Sicherheitseigenschaften auch eine hohe Wirtschaftlichkeit (26).

Der HTR ist ein äußerst entwicklungsfähiger Reaktortyp. Die weitere Entwicklung dieser Baulinie beinhaltet neben dem Übergang auf größere Blockeinheiten auch eine weitere Steigerung der Kühlgastemperaturen. Die Verwendung keramischer Brennelemente und von Graphit als Moderator und Strukturmaterial ermöglichen durch das Fehlen von leicht schmelzbaren Bauelementen auch Temperaturen über 1000 °C. Die im HTR bei sehr hohen Temperaturen anfallende nukleare Wärme legt eine Verwendung dieser Wärme nicht nur zur Umwandlung in elektrische Energie, sondern auch unmittelbar als Prozeßwärme nahe, insbesondere wenn ein großer Bedarf an billiger hochtemperierter Wärme besteht und eine Transformation dieser Energie in eine andere Energieform, wie Elektrizität, und wieder Rückverwandlung in Wärme den Wirkungsgrad der Anlage stark herabsetzt. So laufen bei Brown Boveri/Krupp zurzeit schon umfangreiche Entwicklungsarbeiten zur Anwendung der im Hochtemperaturreaktor gewonnenen Wärmeenergie, und derartige Reaktoren für die Erzeugung von Prozeßwärme für die chemische und metallurgische Industrie sowie die Meerwasserentsalzung stehen bereits in Planung (2).

#### Der HTR in der Eisen- und Stahlindustrie (3), (5), (27)

Der heliumgekühlte Hochtemperaturreaktor erlangt durch die Lieferung billiger Wärmeenergie und durch die hohen Temperaturen, bei denen diese Wärme anfällt, immer mehr Bedeutung als Industriekernkraftwerk. Insbesondere gewinnt der HTR mit zunehmender Austrittstemperatur des Kühlmittels für ein Hüttenwerk durch die direkte Verwendungsmöglichkeit der Reaktorwärme für metallurgische Pro-

zesse ohne Umweg über eine andere Energieform an Interesse. Die gegenwärtigen Kühlmitteltemperaturen liegen im Bereich von 800 bis 900 °C, eine Erhöhung auf 1000 °C bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten und in absehbarer Zeit wird eine Temperatur von 1200 °C erwartet. Eine weitere Steigerung der Temperatur führt in den Verflüssigungsbereich des Roheisens und schließlich des Stahles, mit diesen Temperaturen ist allerdings in nächster Zukunft noch nicht zu rechnen.

Wirtschaftlich besonders günstig ist die Verwendung des Reaktors als Mehrzweckanlage, d. h. sowohl zur Erzeugung von Prozeßwärme als auch zur Elektrizitätsgewinnung. Das Leistungsverhältnis dieser beiden Energieformen wird natürlich vom jeweiligen Bedarf abhängen. Dabei wird man die Reaktorwärme möglichst überall dort einzusetzen versuchen, wo eben die Energie gerade in dieser Form benötigt wird. Eine Umwandlung der Reaktorwärme in elektrische Energie und wieder Rückverwandlung in Wärme ist nämlich mit einem Verlust von etwa 60 bis 70 % der Primärenergie verbunden. Die Elektrizitätskosten aus dem Kernkraftwerk liegen aber trotzdem noch immer wesentlich tiefer als die der meisten konventionellen Kraftwerke. Da sich die Prozeßwärme über größere Entfernungen nicht wirtschaftlich transportieren läßt, soll das Kernkraftwerk innerhalb oder in unmittelbarer Nähe des Werksgeländes der mit Prozeßwärme zu versorgenden Industrieanlagen errichtet werden. Kann ein Teil der Wärme nur in weiterer Entfernung vom Reaktor abgenommen werden, so erweist sich unter Umständen die Verwendung des Reaktorstromes als vorteilhafter. Eine Optimalisierung des Standortes des Reaktors in bezug auf die einzelnen energieverbrauchenden Einheiten und umgekehrt führt zu einer wirtschaftlicheren Ausnutzung der in Form von Wärme und Elektrizität angebotenen Energie. Da das Kühlmittelsystem eines HTR einen geschlossenen Kreislauf bildet, muß die Wärme im sogenannten Wärmetauscher auf ein anderes Trägermaterial übertragen werden. Ein solcher Wärmetauscher ist also primärseitig vom Helium und sekundärseitig von dem für den betreffenden metallurgischen oder chemischen Prozeß benötigten Wärmeträger (Reduktionsgas, Prozeßdampf) durchströmt und verbindet somit den Reaktor mit der Prozeßanlage. Dabei kann das Reaktorkühlmittel seine Wärme in mehreren Stufen abgeben: Nachdem es in einem ersten Wärmetauscher einen Teil seiner Temperatur zur Erzeugung hochtemperierter Prozeßwärme (z. B. für metallurgische Prozesse) abgegeben hat, kann in einem zweiten Wärmetauscher ein weiterer Abbau der Temperatur des Heliums zur Prozeßdampferzeugung (z. B. für chemische Prozesse) erfolgen. In einer nachgeschalteten Energieerzeugungstufe, die am besten mit einer Heliumturbine im direkten Kühlmittelkreislauf arbeitet, kann schließlich noch elektrischer Strom gewonnen werden.

Um wirtschaftlicher als konventionelle, mit fossilen Brennstoffen betriebene Kraftwerke Energie produzieren zu können, ist für ein Kernkraftwerk eine Anlagengröße von mindestens 600 MW<sub>el</sub> (dies

entspricht ungefähr 1800 MW<sub>th</sub>) erforderlich. Ein Hüttenwerk der heute üblichen Größe von etwa 3 bis 6 Mio. t Stahlerzeugung pro Jahr kann aber unter der Voraussetzung konventioneller Stahlerzeugungsmethoden nur einen Bruchteil der von einem solchen Reaktor angebotenen Energie abnehmen, aber auch bei Verwendung von Prozeßwärme für eine Direktreduktion von Erzen entspricht der Energiebedarf des Hüttenwerkes im allgemeinen noch immer nicht dem Energieangebot des Kernkraftwerkes. Eine Partnerschaft zwischen dem Hüttenwerk und der Elektrizitätswirtschaft bzw. einem anderen Industrieunternehmen erweist sich daher für eine wirtschaftliche Nutzung der Kernenergie als äußerst vorteilhaft.

Beim Einsatz der Kernenergie für die Eisenverhüttung kommt nun sowohl direkt die Wärme des Hochtemperaturreaktors als auch die in elektrischen Strom umgewandelte Wärmeenergie in Betracht. Wärme wird in verschiedenen Temperaturhöhen für die einzelnen Prozeßfolgen der Eisengewinnung, wie etwa für die Direktreduktion, für das Einschmelzen des Eisens, sowie für die Weiterverarbeitung des metallischen Eisens bis zum Endprodukt usw., benötigt. Für die Agglomeration der Eisenerze sind Temperaturen von über 1200 °C erforderlich. Diese hohen Temperaturen können aber vorerst noch nicht von den Hochtemperaturreaktoren zur Verfügung gestellt werden, da Kühlmittelspitzentemperaturen von etwa 1300 bis 1400 °C erforderlich sind. Es könnte hier aber der Atomstrom zur Aufbringung der notwendigen Erhitzungswärme eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind bereits in Entwicklung. Zur Verkokung der Kohle werden Spitzentemperaturen von 900 bis 1000 °C gebraucht, eine Beheizung dieser Prozesse mit der Wärme aus dem HTR ist also ohne weiteres möglich. Zur Einsetzung der Reaktorwärme für den Hochofenprozeß kommt praktisch nur die Vorwärmung des Hochofenwindes in Frage, so lange Kühlmitteltemperaturen von weniger als 1200 °C zur Verfügung stehen. Wird dabei im Zuge einer Weiterentwicklung des Hochofenprozesses (z. B. durch Anwendung des „idealen Gasreduktionsverfahrens“) der Heizwert des Gichtgases vernachlässigbar klein, so erlangt die Windvorwärmung mittels der Reaktorwärme wirtschaftliche Bedeutung. Wird nun aber die Temperatur des Reaktorkühlmittels oberhalb der Schmelztemperatur des Roheisens angeboten, so könnte ein avancierter Hochofenprozeß entwickelt werden, bei dem auf den zwecks Wärmeerzeugung im Gestell des Ofens verbrannten sogenannten Heizkoks weitgehendst verzichtet wird. Auch eine elektrische Gestellerhitzung liegt grundsätzlich im Bereich der Möglichkeit.

Ein Hauptanwendungsgebiet der Reaktorwärme ist die Eisenschwamm-Gewinnung, die im Temperaturbereich von etwa 900 bis 1150 °C stattfindet, ein Temperaturbereich, der von den heutigen HTR-Typen schon ohne große Schwierigkeiten erreicht werden kann. Mit Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff als Reduktionsgas kann der Eisenschwamm auch schon bei geringeren Temperaturen aus dem Eisenerz ge-

wonnen werden, wobei die Anlage zur Erzeugung des Reduktionsgases (z. B. aus Erdgas) ebenfalls mit der Reaktorwärme gespeist werden kann (Abb. 1). Solange Kühlmitteltemperaturen unter  $1200^{\circ}\text{C}$  zur Verfügung stehen, wird das Einschmelzen des Eisenschwammes zweckmäßig auf elektrischem Wege in Lichtbogenöfen oder in Induktionsöfen mittels der billigen elektrischen Energie aus dem Kernkraftwerk erfolgen. Stehen schließlich höhere Temperaturen zur Verfügung, so kann zum Einschmelzen wieder die Reaktorwärme direkt eingesetzt werden.

Die Hauptanwendungsbereiche von billigem Atomstrom liegen bei den Elektro-Niederschachtöfen, den Stahlschmelzöfen, aber auch bei den verschiedenen Wärmeöfen, falls sich diese zu weit weg vom Reaktor befinden und dadurch der Wärmetransport mit zu großen Verlusten verbunden ist, sowie bei der Verwendung des elektrischen Stromes für die mechanischen Antriebe und für den sonstigen Verbrauch eines Hüttenwerkes. Überall wo aber unmittelbar die Reaktorwärme eingesetzt werden kann, soll diese auch wirklich verwendet werden, da der Energiepreis der Wärme wesentlich niedriger als der des elektrischen Stromes liegt. In der folgenden Tabelle 1 sind die Wärmekosten einiger verschiedener Energieträger für den Standort „Deutsches Ruhrgebiet“ zusammengestellt.

Es ist dabei aber zu beachten, daß ein großer Teil des Wärmeinhaltes der fossilen Brennstoffe als Abfallwärme in den Verbrennungsgasen zurückbleibt, während hingegen die Kosten der Kernenergie sich auf die tatsächlich ausgenutzte Wärmemenge beziehen.

Tabelle 1

Energieträger	Kosten für Wärmeenergie frei verbrauchender Industrieanlage DM / $10^6$ kcal
Hochofenkoks	13,50
Trockenbraunkohle	8,75
Steinkohle	9,50
Heizöl	8,50
Erdgas	6,50
elektrische Energie	46,50
Kernenergiewärme	4,50
Kernenergie elektrisch	17,50

Die große Rentabilität der Hochtemperaturreaktoren als wirtschaftlicher Wärmeerzeuger und die steigenden Temperaturen, bei denen diese Wärme angeboten wird, legen es nahe, diesen Reaktortyp im zunehmenden Maße für industrielle Prozesse einzusetzen. Dabei erweist sich eine Verwendung des Reaktors als Mehrzweckanlage, die zugleich Prozesswärme und elektrischen Strom zu liefern imstande ist, in Zusammenhang mit einer Partnerschaft zwischen der industriellen Kraftwirtschaft und der Elektrizitätswirtschaft als besonders günstig. Auch für die österreichische Industrie gewinnt die wirtschaftliche Ausnutzung der Kernenergie steigende Bedeutung.

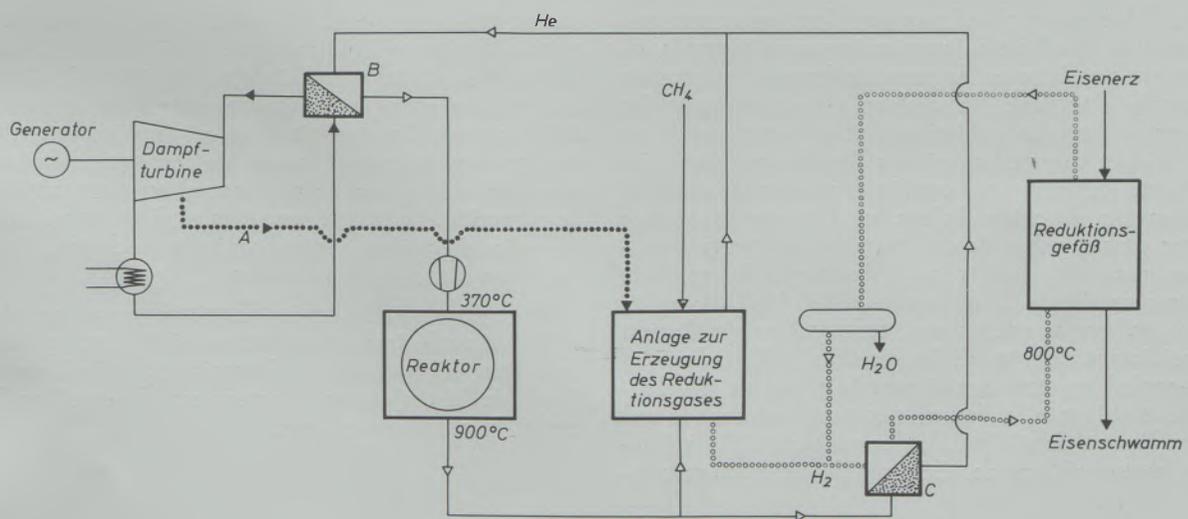


Abb. 1

- A) Dampfzabzapfung für die Erzeugung des Reduktionsgases
- B) Wärmetauscher Helium/ $\text{H}_2\text{O}$
- C) Wärmetauscher Helium/Reduktionsgas

### Zusammenfassung

Eine besonders wirtschaftliche Verwertung der Kernenergie scheint durch Mehrzweckreaktoren möglich zu sein, bei denen neben der elektrischen Energie auch noch Prozeßwärme für Chemie und Hüttenwerke gewonnen werden kann. Für die Gewinnung der Prozeßwärme ist aus thermodynamischen Gründen besonders der Hochtemperaturreaktor geeignet, der eine Weiterentwicklung der ersten  $\text{CO}_2$ -gekühlten Natururanreaktoren mit Graphit als Moderator vom Calder Hall-Typ darstellt. Bei diesem Reaktor wurde eine Kühlmitteltemperatur von  $400^\circ\text{C}$  erreicht. Der AGR (advanced gas-cooled reactor) als nächste Entwicklungsstufe brachte Kühlgastemperaturen von  $675^\circ\text{C}$ . Durch Übergang von  $\text{CO}_2$  zu Helium und keramischen Brennelementen können heute Kühlgas-

temperaturen von  $800$  bis  $900^\circ\text{C}$  erzielt werden, die man hofft in nächster Zeit auf  $1200^\circ\text{C}$  steigern zu können. Dies ist eine Temperatur, die für Hüttenwerke bereits sehr interessant ist. Hier zeichnet sich eine wirtschaftliche Gewinnung von Eisenschwamm ab, vor allem in Kombination mit Erdgas als Reduktionsmittel. Das Einschmelzen kann mit Hilfe der elektrischen Energie aus dem Kernkraftwerk in Lichtbogen oder Induktionsöfen erfolgen.

Selbstverständlich kann die elektrische Energie aus Kernkraftwerken bei nahezu allen Hüttenprozessen zum Einsatz gelangen, besonders wirtschaftlich wird aber die direkte Verwendung der Reaktorwärme sein.

### Summary

A particular economic utilization of nuclear energy seems possible by multiple-purpose reactors, from which process heat for chemical and siderurgical plants can be gained in addition to electric energy. For the recuperation of process heat the high-temperature reactors is particularly suitable for thermodynamic reasons, which is a further stage of development of the first  $\text{CO}_2$ -cooled natural uranium reactors with graphite as moderator of the Calder Hall-type. In this reactor a coolant temperature of  $400^\circ\text{C}$  was obtained. The advanced gas-cooled reactor as next stage of development showed cooling gas temperatures of  $675^\circ\text{C}$ . By substituting  $\text{CO}_2$  by helium and ceramic burning elements, cooling-gas

temperatures of  $800 - 900^\circ\text{C}$  can be achieved today, and it is hoped to increase same to  $1200^\circ\text{C}$  in the near future. This is a temperature which is already highly interesting for siderurgical plants. Here an economic production of sponge iron is possible, above all in combination with natural gas as reducing agent.

Melting can be done by means of the electric energy from the nuclear power plant in arc- or induction furnaces. Of course the electric energy from nuclear power plants can be utilized in almost any siderurgical process, special economies are offered, however, by the direct use of the reactor heat.

### Résumé

Les réacteurs polyvalents semblent présenter une possibilité d'utilisation particulièrement rentable de l'énergie nucléaire et ils peuvent fournir, en plus de l'énergie électrique, la chaleur nécessaire pour les processus des usines chimiques et sidérurgiques. Pour des raisons thermodynamiques, le réacteur nucléaire à haute température convient particulièrement à l'obtention de cette chaleur, ce réacteur étant une forme plus développée des premiers réacteurs à uranium naturel refroidis au  $\text{CO}_2$  avec du graphite comme modérateur, du type Calder Hall. Avec ce réacteur, on a atteint une température de l'agent refroidissant de  $400^\circ\text{C}$ . Le réacteur AGR (advanced gas-cooled reactor) constituant la phase de développement suivante, a fourni des températures de gaz refroidissant de  $675^\circ\text{C}$ . En passant du  $\text{CO}_2$  à l'hélium et en utilisant des éléments de combustion céra-

miques on a pu obtenir à l'heure actuelle des températures de gaz refroidissant de  $800 - 900^\circ\text{C}$ , que l'on espère élever prochainement à  $1200^\circ\text{C}$ . Cette température est déjà très intéressante pour les usines sidérurgiques. On prévoit dans ce domaine une production économique d'éponge de fer, principalement en combinaison avec le gaz naturel en tant qu'agent de réduction. La fusion peut être réalisée en utilisant l'énergie électrique d'une centrale nucléaire, dans des fours à arcs ou à induction.

Naturellement, l'énergie électrique provenant des centrales nucléaires pourra être utilisée pratiquement dans tous les processus sidérurgiques, mais l'emploi direct de la chaleur du réacteur semble être l'application la plus économique.

### Literaturverzeichnis

(ATW = Atomwirtschaft)

1. Mandel, H., ATW 13 (1968), S. 23.
2. Brown Boveri/Krupp-Reaktorbau GmbH., Mitteilungsblatt zur Nuclex 1969.
3. ATW 14, Heft 8 (August 1969). Das ganze Heft ist den verschiedenen Aspekten von Industriekraftwerken gewidmet.

4. ATW 14 (1969), S. 171, Eigenbericht der ATW.
5. Wenzel, W., Die Eisengewinnung mit Energie aus Atomreaktoren, Klopzig Fachberichte, Februar 1969, S. 105.
6. ATW 14 (August 1969), Nachrichten S. 375.
7. Andoh, M., Nucl. Eng. International, Dezember 1969, S. 1094.
8. Riezler, W. u. W. Walcher, Kerntechnik (Teubner, Stuttgart, 1958).
9. Schulten, R. u. W. Güth, Reaktorphysik I, Hochschultaschenbuch 6 (Bibliograph. Institut, Mannheim, 1960).
10. Glasstone, S. u. M. C. Eklund, The Elements of Nuclear Reactor Theory (New York, 1952).
11. Finkelnburg, W., Einführung in die Atomphysik (Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1962), S. 313 ff.
12. Dubs, W. R., in Kernenergie, Techn. Rundschau, Heft 30 (Hallwag Bern, 1960).
13. Ernst, R. et al., Nucl. Eng. International, Oktober 1969, Fachtagung Nr. 4/4.
14. Krämer, H., B. Markoski and K. Wagemann, IAEA-Symposium on advanced and high-temperature gas-cooled reactors, Jülich, Oct. 1968, p. 831.
15. Green, R. W. and J. S. Kemper, IAEA-Symposium on advanced and high-temperature gas-cooled reactors, Jülich, Oct. 1968, p. 21.
16. Gray, P. S. and C. Watts, IAEA-Symposium, Jülich 1968, p. 3.
17. Cautius, W., H. J. Hantke, G. Ivens and F. Schweiger, IAEA-Symposium, Jülich 1968, p. 37.
18. Rickard, C. L. and P. U. Fischer, Nucl. Eng. International, Oktober 1969, Technical Meeting No. 3/6.
19. Hennings, U. et al., Nucl. Eng. International, Oktober 1969, Fachtagung Nr. 3/8.
20. Müller, H. W. IAEA-Symposium, Jülich 1968, p. 135.
21. ATW. 14, Heft 3 (März 1969), detaillierte Beschreibungen des THTR in sieben Beiträgen, S. 188 ff.
22. Baust, E., ATW 14 (1969), S. 32; ATW 14 (1969), S. 122.
23. Schulten, R., ATW 14 (1969), S. 176.
24. Lindackers, K. H., W. Stöbel and M. Tscherner, IAEA-Symposium, Jülich 1968, p. 433.
25. Yellowlees, J. M. and R. Scheider, IAEA-Symposium, Jülich 1968, p. 449.
26. Böhm, E. u. K. Bammert, Nucl. Eng. International, Oktober 1969, Fachtagung Nr. 3/10.
27. Wenzel, W., Verwendung von Atomenergie beim Hochofenprozeß, Klopzig Fachberichte, Heft 10, Okt. 69, S. 613.

The first part of the paper deals with the general properties of the material. It is shown that the material is a solid solution of the two components. The second part of the paper deals with the mechanical properties of the material. It is shown that the material is very strong and hard. The third part of the paper deals with the electrical properties of the material. It is shown that the material is a good insulator. The fourth part of the paper deals with the thermal properties of the material. It is shown that the material is very stable at high temperatures. The fifth part of the paper deals with the chemical properties of the material. It is shown that the material is very resistant to corrosion.

The first part of the paper deals with the general properties of the material. It is shown that the material is a solid solution of the two components. The second part of the paper deals with the mechanical properties of the material. It is shown that the material is very strong and hard. The third part of the paper deals with the electrical properties of the material. It is shown that the material is a good insulator. The fourth part of the paper deals with the thermal properties of the material. It is shown that the material is very stable at high temperatures. The fifth part of the paper deals with the chemical properties of the material. It is shown that the material is very resistant to corrosion.

The first part of the paper deals with the general properties of the material. It is shown that the material is a solid solution of the two components. The second part of the paper deals with the mechanical properties of the material. It is shown that the material is very strong and hard. The third part of the paper deals with the electrical properties of the material. It is shown that the material is a good insulator. The fourth part of the paper deals with the thermal properties of the material. It is shown that the material is very stable at high temperatures. The fifth part of the paper deals with the chemical properties of the material. It is shown that the material is very resistant to corrosion.

The first part of the paper deals with the general properties of the material. It is shown that the material is a solid solution of the two components. The second part of the paper deals with the mechanical properties of the material. It is shown that the material is very strong and hard. The third part of the paper deals with the electrical properties of the material. It is shown that the material is a good insulator. The fourth part of the paper deals with the thermal properties of the material. It is shown that the material is very stable at high temperatures. The fifth part of the paper deals with the chemical properties of the material. It is shown that the material is very resistant to corrosion.

724  
/ 507

# 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 SEPTEMBER 1971

### INHALT

	Seite
Porigkeit und Festigkeit von Eisenerzpellets im Hinblick auf Reduktionsverfahren und Reduktionsmittel <i>Von A. Majdic, Bonn, und U. Vollrath, Aachen . . . . .</i>	503
Ermittlung von Kennwerten für Mn-Sulfide in Automatenstählen mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse <i>Von W. Bartholome, M. Fröhlke und H. J. Köstler, Neunkirchen/Saar . . . . .</i>	514
Bauschinger-Effekt der Metalle und Erweichungsverhalten feuerfester Stoffe <i>Von W. Späth, Speyer am Rhein . . . . .</i>	526
Einfluß der Attritormahlung auf die Struktur und Eigenschaftswerte technischer Hartmetall-Legierungen <i>Von W. Mader und K. F. Müller, Kapfenberg . . . . .</i>	535
Mineralogische Untersuchungen zur Feststellung der Einwirkung von Zinkoxiden auf basische Gittersteine <i>Von W. Zednicek, Radenthein . . . . .</i>	546



# RADIX

## 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, USA.

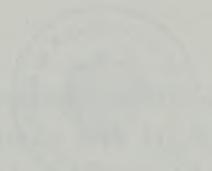
Die Radex-Rundschau wird in enger Zusammenarbeit mit den Hauptbüros der General Refractories Company und deren Forschungsinstituten herausgegeben.

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 669.162.12.046.462 : 620.173 : 539.217.1 : 620.186.1

## Porigkeit und Festigkeit von Eisenerzpellets im Hinblick auf Reduktionsverfahren und Reduktionsmittel

Von A. Majdič, Bonn, und U. Vollrath, Aachen

(Einfluß unterschiedlicher Ausgangsporigkeit teilreduzierter Pellets und Preßkörper aus Eisenoxid auf die Phasengrenzen und die Menge der gebildeten Phasen; Zusammenhang zwischen Ausgangs- und Reduktionsporigkeit, Druckfestigkeit, Reduktionszeit und Reduktionsgrad; Möglichkeit einer Optimierung der Reduktionszeit in Abhängigkeit von der Festigkeit.)

(The influence of varying initial porosity of partly reduced pellets and bodies of ironoxide on the phase boundaries and the quantity of formed phases; relation between initial porosity and reduction porosity, compressive strength, reduction period and reduction degree; possibility to maximize reduction depending on strength.)

(Influence des différences de porosité initiale de boulettes et de comprimés d'oxyde de fer partiellement réduits, sur les limites de phases et sur la quantité de phases formées; relation entre la porosité initiale et la porosité à l'état réduit, la résistance à la compression, la durée de réduction et le degré de réduction; possibilité d'une optimisation de la durée de réduction en fonction de la résistance.)

### 1. Problemstellung

Der ständig wachsende Anteil an Feinsterzen und Konzentraten auf dem Weltmarkt und die günstigen Verhüttungseigenschaften von Eisenerzpellets haben in der letzten Zeit zu einem sprunghaften Anstieg der industriellen Pelletproduktion geführt. Es hat sich gezeigt, daß Eisenerzpellets neben dem Hochofen auch bei verschiedenen anderen Eisenerzreduktionsverfahren eingesetzt werden können und dementsprechend verschiedenen Anforderungen unterliegen.

Die wesentlichen Einflüsse gehen dabei von der Verfahrensart, d. h. von den Verfahrensaggregaten und den verwendeten Reduktionsmitteln, aus. W. Wenzel und H. W. Gudenau (1) stellen im Rahmen einer Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Pelletforschung die bisher untersuchten Anforderungen an die Güte der Pellets im Hinblick auf die Reduktionsverfahren dar. Bei näherer Betrachtung fällt auf, daß das Hauptaugenmerk der bisherigen Pelletforschung — besonders im Hinblick auf eine Verwendung im Hochofen als bislang noch weitaus bedeutendstem Verfahren — auf die Verbesserung der Formbeständigkeit gerichtet war.

Während beim klassischen Hochofenverfahren neben hoher Druck- und Abriebfestigkeit auch gute Reduzierbarkeit und begrenztes Schwellverhalten gefordert werden, kommt man bei den immer mehr an Bedeutung gewinnenden Verfahren außerhalb des Hochofens mit wesentlich geringeren Gütezahlen aus.

Die modernen Verfahren der Direktreduktionstechnik zeichnen sich durch Anwendung ganz neuartiger Hilfsmittel aus (2), (3):

— Anwendung neuer verfahrenstechnischer Aggregate:

Reduktionsschachtofen, Reduktionsdrehofen, Wanderrost, Retorten und Reaktionskammern;

— Verwendung neuer Reduktionsmittel:

Braunkohle, gasförmige Stoffe (z. B. Erdgas (4)).

Die Anforderungen der Verfahrensaggregate gehen in erster Linie auf die Formbeständigkeit aus. Bei Aggregaten etwa mit geringer Beschichtungshöhe (Wanderrost) kommt man schon mit der Festigkeit von Grünpellets aus. Bei höheren Anforderungen etwa an die Abriebfestigkeit (Drehofen) werden die Pellets auf einem Wanderrost erst gehärtet und vorreduziert.

Die Art der verwendeten Reduktionsmittel und deren Reduktionspotential haben auf den Reduktionsvorgang einen großen Einfluß. Für die Reduzierbarkeit ist gegenüber der direkten Reduktion über feste Reduktionsmittel der Anteil der indirekten Reduktion über die Gasphase der wesentlich bedeutendere Anteil. Da die Reduktion über die Gasphase vornehmlich über Porendiffusion vor sich geht (5), kommt es also auf eine möglichst große Reduktionsporigkeit, d. h. innere Reduktionsoberfläche an.

Es zeigt sich also, daß eine für das Verfahren ausreichende Formbeständigkeit und eine dem Reduktionsmittel angepaßte bestmögliche Reduzierbarkeit notwendig sind. Es liegt daher nahe, die Beziehungen zwischen der Festigkeit und der Porigkeit als wesentlichen Eigenschaften einer näheren Untersuchung zu unterziehen, um den unterschiedlichen Verfahren und Reduktionsarten angepaßte optimale Kombinationen herauszufinden.

Untersuchungen der Porenstruktur an Pellets sind relativ spärlich, meist nur als zusätzliche Information bei Untersuchungen anderer Fragestellungen und daher von begrenzter Aussagekraft. Eingehendere Untersuchungen über Porigkeit und Festigkeit liegen von H. Schenck, A. Majdič und U. Putzier (6), (7), (8) vor.

In der vorliegenden Untersuchung wird daher der Einfluß einer unterschiedlichen Ausgangsporigkeit der Pellets auf die Beziehung zwischen Festigkeit und Porigkeit mit steigender Reduktion untersucht.

## 2. Probenmaterial und Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung kamen die in Tabelle 1 mit ihren Eigenschaften aufgeführten Pellets und Preßkörper. Die unterschiedliche Ausgangsporigkeit wurde bei den Pellets durch unterschiedliche Aufmahlgrade des Erzes und Zumischung von Verflüchtigungsstoffen, bei den Preßkörpern durch unterschiedlichen Preßdruck bei der Herstellung erreicht. Die Herstellung der Preßkörper (6) und die Reduktionsanlage (7) werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Die Prüfung der Punktdruck- bzw. Druckfestigkeit der gehärteten Pellets und Preßkörper erfolgte zwischen zwei planparallelen Stahlplatten auf einer hydraulischen Presse bei Raumtemperatur.

Für die Untersuchung der Ausgangsporigkeit der unreduzierten und der Reduktionsporigkeit der teilreduzierten Proben stand ein Quecksilber-Porosimeter (9) zur Verfügung, mit dem Poren mit Radien  $r_p \geq 75 \text{ \AA}$  erfaßt werden können.

Zur Veranschaulichung der fortschreitenden reduzierten Zonen wurden Schliffbilder herangezogen.

## 3. Versuchsergebnisse und Diskussion

### 3.1 Einfluß der Ausgangsporigkeit auf den Reduktionsablauf

Die Reduktionsgrad-Reduktionszeit-Kurven (Abb. 1 und 2) bestätigen — bei Pellets wie bei Preßkörpern — die bekannte Tatsache, daß die Proben mit der größeren Porigkeit eine kürzere Reduktionszeit zur Folge haben. Für die Phasen-

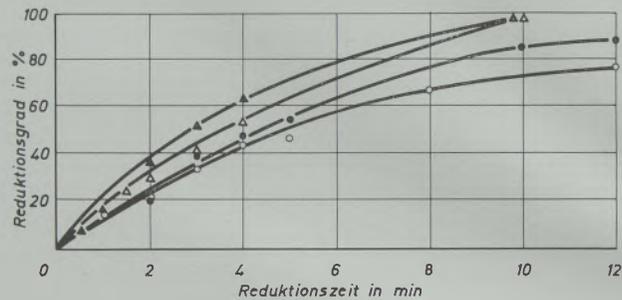


Abb. 1

Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Reduktionszeit für Marcona-Pellets. Pellet-Bezeichnung: ● — A<sub>1</sub>, ○ — A<sub>2</sub>, ▲ — B<sub>1</sub>, △ — B<sub>2</sub>

grenzreaktion fest-gasförmig bietet das größere Porenvolumen einmal eine bessere Möglichkeit der Gasdiffusion und zum anderen eine größere Reaktionsoberfläche. Diese zweifache Begünstigung kommt auch deutlich in der Reduktionsgeschwindigkeits-Reduktionsgrad-Kurve für Preß-

Tabelle 1

Kenndaten der untersuchten Proben

Bezeichnung	Probenart	Ausgangsmaterial		Herstellung der Grünproben		Thermische Behandlung			Ausgangsporigkeit cm <sup>3</sup> /g	
		Art	Körnungsband mm	Aggregat	besondere Bedingungen	Brennaggregat	Brenntemperatur °C	Brennzeit h		
A <sub>1</sub>	Pellet (Marcona)	Magnetit mit wenig Hämatit	100 % < 0,315 10 % < 0,05	Teller	Feinanteil < 0,05	10 %	stationäres Band mit Stadtgasfeuerung	1200	1/2	0,0981
A <sub>2</sub>			100 % < 0,315 30 % < 0,05			30 %				0,0866
B <sub>1</sub>	Pellet (Marcona)	Magnetit mit wenig Hämatit	100 % < 0,315 40 % < 0,05	Teller	Zumischung von NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	3 : 1	elektr. Laborofen	1200	1/2	0,1288
B <sub>2</sub>			100 % < 0,315 40 % < 0,05			4 : 1				0,1180
C <sub>1</sub>	Preßkörper (Eisen(III)-oxid)	Eisen(III)-oxid chem. rein	Pulver	hydraulische Presse	Preßdruck	1 t	elektr. Laborofen	900	2	0,2065
C <sub>2</sub>						2 t				1100

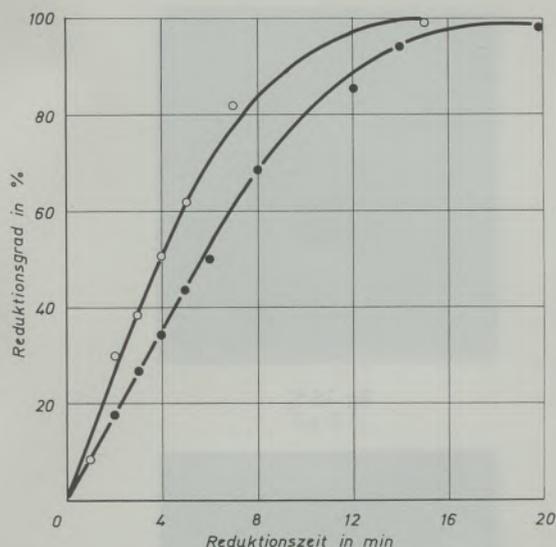


Abb. 2

Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Reduktionszeit für Eisen(III)oxid-Preßkörper. ○ — Preßkörper C<sub>1</sub>, ● — Preßkörper C<sub>2</sub>

körper (Abb. 3) zum Ausdruck, die für die weniger stark verdichtete Probe (1 t Preßdruck) bei gleichem Reduktionsgrad eine größere Reduktionsgeschwindigkeit zeigt.

Zusammen mit Schliffbildern teilreduzierter Preßkörper (Abb. 4a, b) geben diese Reduktionsgeschwindigkeits-Reduktionsgrad-Kurven Aufschluß über den Reduktionsablauf. Da die Pellets qualitativ gleiches Reduktions-, Festigkeits- und Porigkeitsverhalten wie die Preßkörper zeigen, wird die Übertragung der bei den Preßkörpern gefundenen Ergebnisse auf die Pellets als erlaubt betrachtet.

Die beobachtete unterschiedliche Reduktionsgeschwindigkeit macht sich bei der Ausbildung der Phasenanteile und Phasengrenzen während der Reduktion deutlich bemerkbar. Die Schliffbilder der teilreduzierten Preßkörper zeigen den topochemischen Verlauf der Reduktion: Die Phasengrenzen schieben sich konzentrisch auf die Mitte

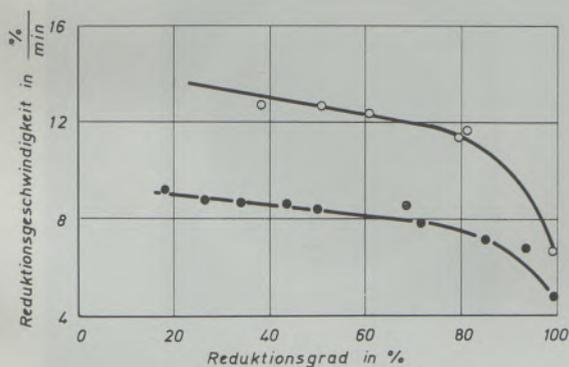


Abb. 3

Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom Reduktionsgrad für Eisen(III)oxid-Preßkörper. ○ — Preßkörper C<sub>1</sub>, ● — Preßkörper C<sub>2</sub>

der Probe hin vor. Die Proben geringerer Verdichtung (Abb. 4a) zeigen hinsichtlich der Phasengrenzen bei weitem keine so scharfe Abgrenzung wie die höherer Verdichtung (Abb. 4b).

Vergleiche zeigen bei teilreduzierten Pellets (Abb. 5) keine scharf ausgeprägten Phasengrenzen. Wegen der relativ hohen Porigkeit wächst die Eisenschicht mit unregelmäßiger Begrenzung zur Mitte hin. Diese Erscheinung ist einmal durch den weniger großen Druck beim Zusammenballen und daneben durch die größere Körnung der Erzteilechen bedingt.

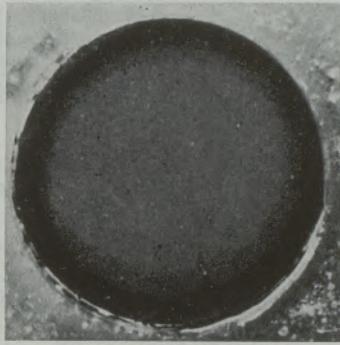
Die größere Reduktionsgeschwindigkeit führt bei den weniger dichten Proben zu einer schnelleren Reduktion und damit verbunden zu weniger exakt ausgebildeten Phasengrenzen. Bei den dichteren Proben nimmt die Reduktion einen langsameren Verlauf, der durch ein intensiveres „Ausreduzieren“ der Probe zu schärfer begrenzten Fronten führt.

Neben der Phasenbegrenzung fällt besonders die unterschiedliche Menge der gebildeten Phasenanteile auf, die ihre Erklärung ebenfalls in der abweichenden Reduktionsgeschwindigkeit findet. Die Schliffbilder der weniger dichten Proben (Abb. 4a) zeigen ein allmähliches Vordringen einer dunkleren Front bis ca. 50% Reduktion. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um die Phasenanteile FeO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nebst der Zweiphasen-Übergangsgebiete Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> handelt, wobei lediglich die Reduktionsfront als Grenze zu erkennen ist. Erst nachdem die Probe ausschließlich aus Magnetit- und Wüstitanteilen besteht, beginnt sich bei ca. 50% Reduktion die Eisenschicht zu bilden. Diese vordringende Eisenschicht hat eine stetige Abnahme der verbliebenen Oxidphasen zur Folge.

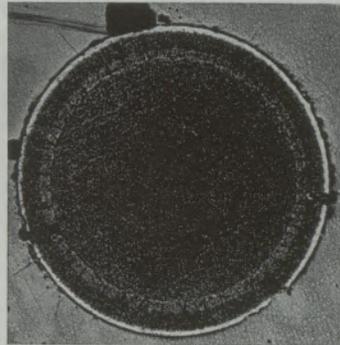
Anders verhalten sich die stärker verdichteten Proben. Schon bei geringen Reduktionsgraden sind die einzelnen Phasenanteile deutlich zu erkennen (Abb. 4b). Während die Reduktionsfront zwischen den Phasenanteilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> noch voranschreitet, wird bereits das vorhandene Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu FeO weiterreduziert. Dieser Vorgang hat zur Folge, daß im mittleren Reduktionsbereich — im Gegensatz zu den weniger dichten Proben — sämtliche Phasenanteile gleichzeitig vorliegen.

Für diese Erscheinung spricht weiterhin, daß die Grenze des linearen Verlaufes der Reduktionsgeschwindigkeit (Abb. 3) bei den weniger dichten Proben zu höheren Reduktionsgraden verschoben liegt, daß also noch bei 80% Reduktion die Reduktionsfront schneller vordringt als bei den 70% der weniger dichten. Der zunächst parallele Verlauf und der nachfolgende unterschiedliche Abfall der Reduktionsgeschwindigkeiten tragen zur Erklärung des Reduktionsablaufes bei.

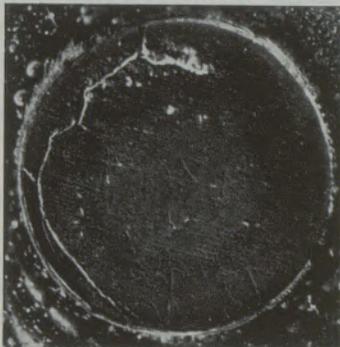
Der Beginn der Reduktion ist vorwiegend durch die Phasengrenzreaktion zwischen dem Oxid und dem Reduktionsgas bestimmt; daher sind die



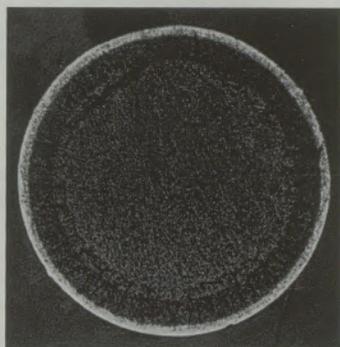
Rg 20 %



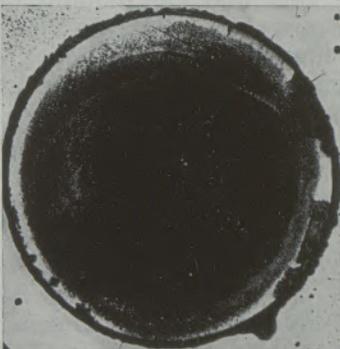
Rg 15 %



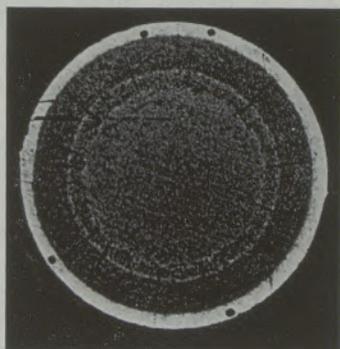
Rg 30 %



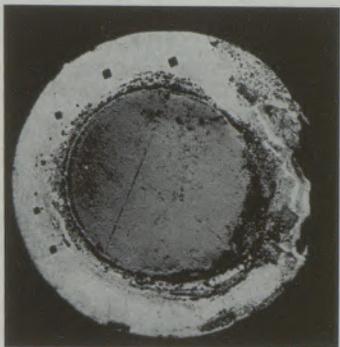
Rg 27 %



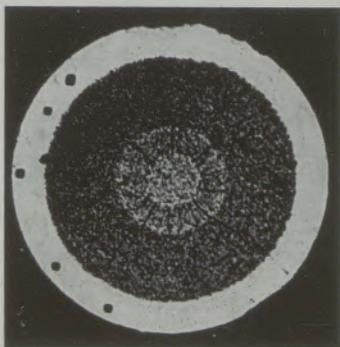
Rg 50 %



Rg 42 %



Rg 90 %



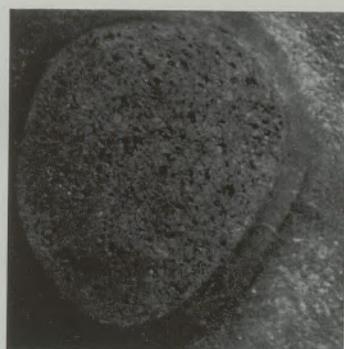
Rg 59 %

Abb. 4 a

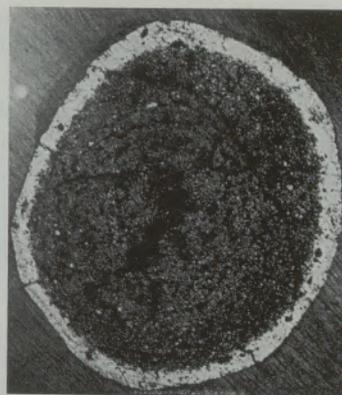
Abb. 4

Abb. 4 b

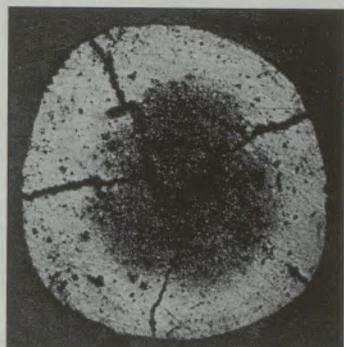
Schliffbilder teilreduzierter Preßkörper bei verschiedenen Reduktionsgraden  
Teilbild a: Preßkörper C<sub>1</sub> (Preßdruck 1 t); Teilbild b: Preßkörper C<sub>2</sub> (Preßdruck 2 t)



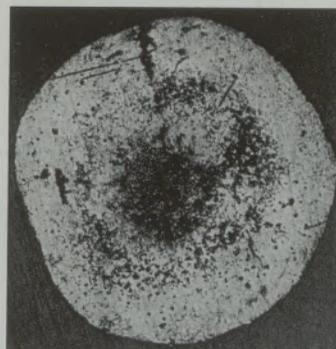
Rg 0 %



Rg 40 %



Rg 74 %



Rg 92 %

Abb. 5

Schliffbilder teilreduzierter Marcona-Pellets  
(Vergrößerung 5:1)

Proben mit der geringeren Verdichtung durch ihre größere Reaktionsoberfläche schneller reduzierbar. Im mittleren Reduktionsgradbereich zeigen die Kurvenzüge für die Reduktionsgeschwindigkeiten einen parallelen Verlauf. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß der Reduktionsablauf hier in beiden Fällen summarisch gleich ist. Nach diesem Bereich fällt die Reduktionsgeschwindigkeit bei den weniger dichten

Proben stärker als bei den dichteren Proben. In dieser Reduktionsstufe nimmt die Wirkung der Phasengrenzreaktion zugunsten der Ionendiffusion ab (5). Für die unterschiedliche Stärke der Abnahme ist wahrscheinlich die Dichte der ausreduzierten Eisenschicht verantwortlich. Diese Erscheinung konnte durch Messungen der Vickershärte an den gebildeten Eisenschichten bestätigt werden (Abb. 6).

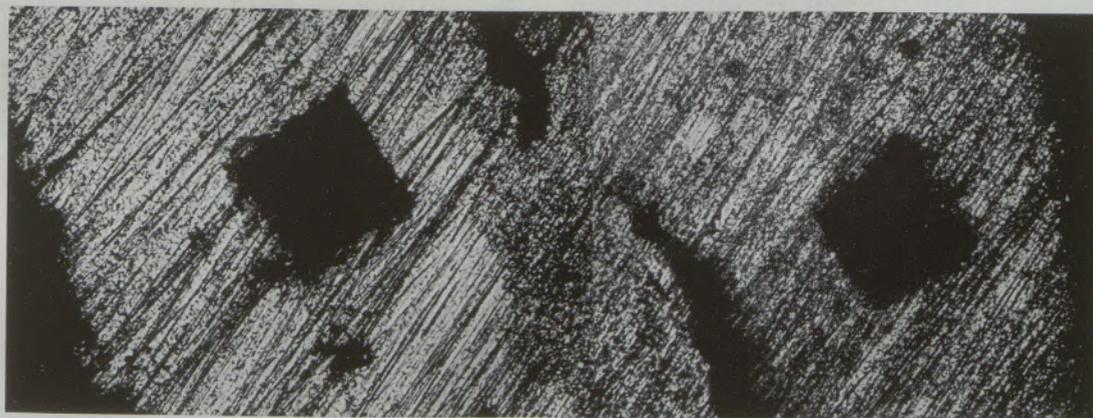


Abb. 6

Mikrohärteeindrücke in der Eisenrandschicht eines teilreduzierten Preßkörpers C<sub>2</sub>

### 3.2 Einfluß der Ausgangsporigkeit auf die Druck- bzw. Punktdruckfestigkeit

Die Abhängigkeit der Ausgangspunktdruckfestigkeit von der Ausgangsporigkeit der in einer Null-Reihe hergestellten Pellets zeigt Abb. 7. Die

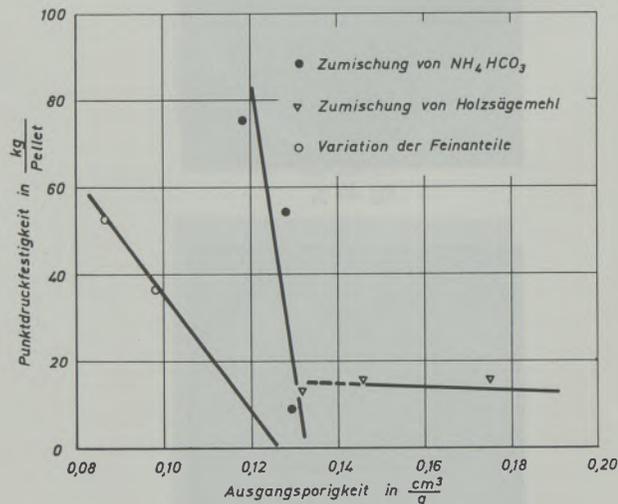


Abb. 7

Abhängigkeit der Punktdruckfestigkeit von der Ausgangsporigkeit für Marcona-Pellets

bekannte Tatsache, daß mit zunehmender Ausgangsporigkeit die Ausgangspunktdruckfestigkeit sinkt, ist auf die unterschiedliche Dichte der tragenden Brücken des Feinaufbaues zurückzuführen.

Auffallend ist jedoch, daß die Kurvenzüge mit steigender Ausgangsporigkeit und sinkender Ausgangspunktdruckfestigkeit einer Grenze im engeren Bereich um  $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$  Porenvolumen zustreben. Pellets mit einem Porenvolumen von über  $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ , das z. B. durch den Ausbrennstoff Sägemehl geschaffen wurde, sind nicht nur wegen ihrer geringeren Ausgangspunktdruckfestigkeit — besonders im Hinblick auf die Forderungen der Praxis — nicht geeignet, sondern sie werden bei der Reduktion für das Festigkeitsminimum auch noch geringere Werte erbringen. Daher kamen nur Sorten mit höherer Ausgangspunktdruckfestigkeit in Betracht, deren Ausgangsporenvolumen also kleiner als  $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$  war.

Bei der Untersuchung der Punktdruckfestigkeit teilreduzierter Pellets wurde sowohl für die Pellets mit natürlichem als auch mit künstlichem Porenvolumen (Abb. 8) und auch bei den Preßkörpern (Abb. 9) der bekannte Verlauf der Festigkeits-Reduktionsgrad-Kurven gefunden. Die Festigkeit fällt mit fortschreitender Magnetitbildung ab und erreicht bei der höchsten Wüstitkonzentration im Gefüge ihren Tiefstwert. Die Druckfestigkeit steigt mit der Bildung metallischen Eisens wieder an. Es gelten hier die Erklärungen, wie sie früher (7) gegeben werden.

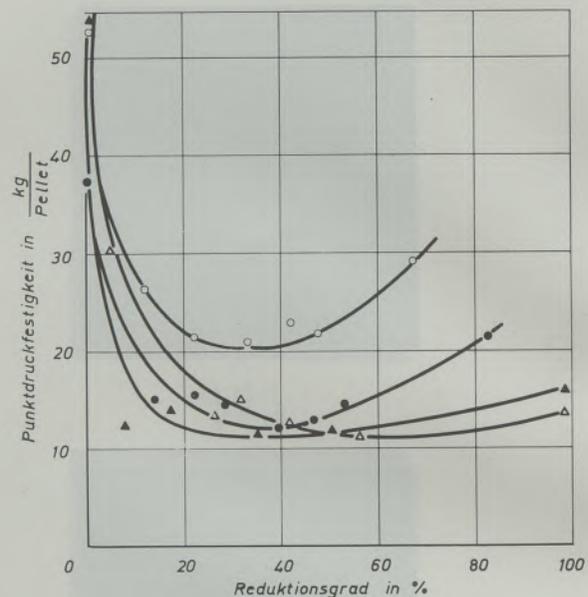


Abb. 8

Abhängigkeit der Punktdruckfestigkeit vom Reduktionsgrad bei verschiedener Ausgangsporigkeit für normale Marcona-Pellets (● — A<sub>1</sub>, ○ — A<sub>2</sub>) und solche mit Verflüchtigungstoff (▲ — B<sub>1</sub>, △ — B<sub>2</sub>)

Auch die Beobachtung, daß die durch geringere Ausgangsporigkeit bedingte höhere Festigkeit im Verlauf der Reduktion erhalten bleibt, war zu erwarten. Die in diesem Falle größere Ausgangsdichte pflanzt sich offensichtlich auf die Dichte der gebildeten Oxid- und Eisenschichten fort.

Als interessant erwies sich der Vergleich der Kurvenverläufe zwischen den Druckfestigkeits-Reduktionsgrad-Kurven bei unterschiedlicher Ausgangsporigkeit. Die Festigkeitswerte der

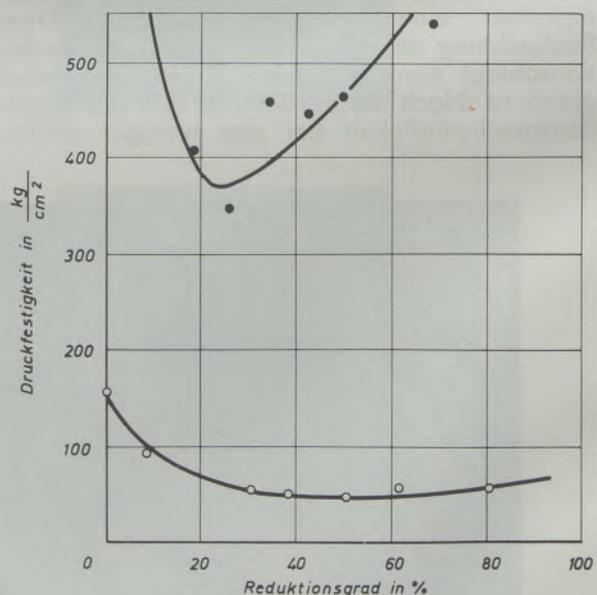


Abb. 9

Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom Reduktionsgrad für Eisen(III)oxid-Preßkörper (○ — C<sub>1</sub>, ● — C<sub>2</sub>)

weniger porigen Proben fallen mit fortschreitender Reduktion bis zum Minimum stärker und steigen nach dem Minimum wieder steiler an als die der porenreicheren Proben. Daneben ist dieses Minimum zu geringeren Reduktionsgraden verschoben.

Diese Ergebnisse sind zunächst auffallend, da bei den porigeren Proben eine schnellere Ausbildung der schwachen Wüsttphase und damit verbunden ein stärkeres Sinken der Festigkeitswerte und schnelleres Auftreten des Festigkeitsminimums zu erwarten gewesen wäre. Ein solcher Verlauf konnte zwar schon beobachtet werden; jedoch handelt es sich dabei um Pellets verschiedener Erzsorten, die sich neben der Ausgangsporigkeit noch durch eine Reihe weiterer Eigenschaften unterscheiden (8).

Zur Erklärung der gefundenen Erscheinungen wurden die Ergebnisse der Versuche mit Eisen(III)oxid-Preßkörpern unterschiedlicher Ausgangsporigkeit herangezogen (Abb. 9), die sich durch definiertere Versuchsbedingungen (reiner Stoff, ebene Preßflächen, konstante Verdichtung) auszeichnen. Da die Ergebnisse von Pellets und Preßkörpern qualitativ keine Unterschiede zeigen, wird die Übertragbarkeit als gewährleistet angesehen.

Die Schliffbilder der stärker verdichteten Proben zeigen deutlich abgegrenzte Phasenanteile (Abb. 4b), während bei den weniger dichten Proben die Phasengrenzen ineinander verschwimmen (Abb. 4a). Diese Beobachtungen erklären auch das unterschiedliche Verhalten während der Druckfestigkeitsprüfung. Die Bruchstücke einer stärker verdichteten Probe (Abb. 10b) lassen deutlich einzelne Phasengrenzen erkennen und haben eine scharfer begrenzte und stärker zersplitterte Form. In der Probenmitte bleibt ein zusammenhängender Anteil fest erhalten. Eine weniger verdichtete Probe gleichen Reduktionsgrades bricht grobstückiger und weniger scharf begrenzt und läßt keinerlei Phasengrenzen erkennen (Abb. 10a).

Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß ein unterschiedlicher Zusammenhalt der ausgebildeten Phasen vorliegt. Bei der Druckfestigkeitsprüfung brechen die dichteren Proben vorwiegend an den Phasengrenzen auf, wobei teilweise ganze Phasenschichten abplatzen. Dadurch wird der tragende Querschnitt erheblich vermindert, so daß die Festigkeit steil abfällt.

Durch die weitaus einheitlichere Zusammensetzung und die dadurch bedingte größere Homogenität des Gefüges ist bei den weniger dichten Proben ein gleichmäßigerer Zusammenhalt des Preßkörpers gewährleistet. Daneben wird durch die weniger scharf ausgebildeten Phasengrenzen eine Verzahnung erreicht, so daß die Festigkeit hier weniger stark abfällt.

Die Bedeutung der Phasenübergänge für die Festigkeit der Probe geht schon aus dem Einfluß



Abb. 10 a



Abb. 10 b

Abb. 10

Bruchstücke teilreduzierter Preßkörper. Vergrößerung 2:1. Rg = 40%. a — Herstellpreßdruck 1 t; b — Herstellpreßdruck 2 t

der Kristallstrukturen der Phasenanteile auf die Volumenänderung während der Reduktion hervor: Der Übergang vom hexagonalen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gitter in das kubische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gitter führt zu einer Volumenzunahme; die anschließende Reduktion des Magnetit über den Wüstt zum Eisen hat eine Kontraktion und dadurch die Bildung von Querrissen an den Proben zur Folge.

Die gleiche Erklärung gilt für die im mittleren Reduktionsgradbereich beobachtete Verschiebung des Festigkeitsminimums. Zu einer bestimmten Reduktionszeit haben die stärker verdichteten Proben zwar einen geringeren Reduktionsgrad, jedoch setzt die Verminderung des tragenden Querschnittes bereits bei geringeren Reduktionsgraden ein und wirkt sich im steileren

Abfall der Festigkeitswerte aus. Die homogenere Zusammensetzung, verbunden mit der stärkeren Verzahnung der Phasenanteile, fördert bei den weniger verdichteten Proben den Zusammenhalt innerhalb der Probe stärker und verzögert dadurch die Ausbildung des Festigkeitsminimums.

Die Erklärung des unterschiedlichen Anstieges nach dem Festigkeitsminimum führte zur Untersuchung der von außen nach innen wachsenden Eisenschicht, der als tragender Schicht eine große Bedeutung zukommt. Dies zeigt sich schon in der plastischen Verformbarkeit gesinterter Preßkörper bei sehr hohen Reduktionsgraden.

Für diese Eisenschicht wurde mit steigender Reduktion die Veränderung der Vickershärte untersucht. Ein Vergleich zeigt größere Härte- werte der Eisenschicht der dichteren Probe (Abb. 11). Dieses Ergebnis war zu erwarten, da

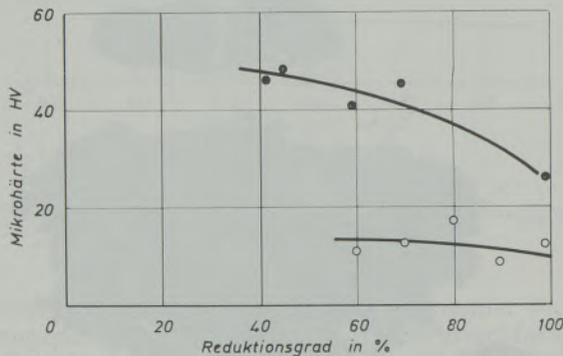


Abb. 11

Abhängigkeit der Mikrohärte der Eisenrandschicht vom Reduktionsgrad für Eisen(III)oxid-Preßkörper (○ — C<sub>1</sub>, ● — C<sub>2</sub>)

der höhere Preßdruck eine stärkere Verdichtung des Gefüges zur Folge hat. Diese größere Härte bei der anwachsenden Eisenmenge erklärt den unterschiedlichen Anstieg der Festigkeit.

Daneben zeigt Abb. 6 die unterschiedliche Dichte innerhalb der Eisenschicht einer Probe. Die zuerst gebildete weichere Eisenschwammschicht geht bei längerer Reduktionszeit in eine härtere Schicht aus Sinter Eisen über. Diese unterschiedlichen Härte werte innerhalb einer Probe führten zu den ersichtlichen Streuwerten.

### 3.3 Einfluß der Ausgangsporigkeit auf die Reduktionsporigkeit

Die Zunahme des Porenvolumens von Pellets bei steigender Reduktion bestätigt bereits früher gefundene Ergebnisse. Dabei wird in Abb. 12 deutlich, daß die größere Ausgangsporigkeit der Pelletsorte A<sub>1</sub> eine größere Reduktionsporigkeit zur Folge hat. Der stetige und fast parallele Anstieg beider Kurvenzüge läßt auf eine ähnliche Änderung der Reaktionsoberfläche und einen weitgehend gleichen Reduktionsablauf schließen.

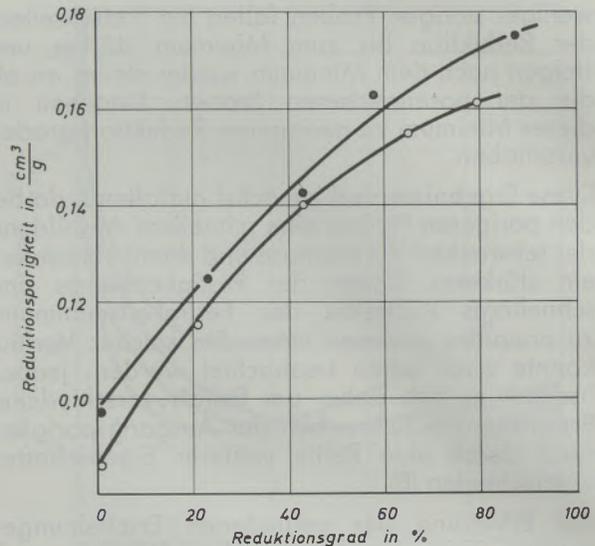


Abb. 12

Abhängigkeit der Reduktionsporigkeit bei verschiedenen Ausgangsporigkeiten vom Reduktionsgrad für Marcona-Pellets (● — A<sub>1</sub>, ○ — A<sub>2</sub>)

Die Zunahme der Reduktionsporigkeit wird auf das Entstehen zahlreicher Gitterfehlstellen zurückgeführt, die bei der Umwandlung des hexagonalen Hämatitgitters in das kubische Magnetit- und Wüstitgitter entstehen. Durch den Sauerstoffentzug während der Reduktion wird somit die Porigkeit erhöht. Da gleichzeitig auch Sintervorgänge stattfinden, ist die Endporigkeit durch eine Überlagerung von Porigkeitszu- und -abnahme bestimmt.

Diese Überlegungen tragen zur Deutung des Reduktionsporigkeitsverlaufes bei den Preßkörpern (Abb. 13) bei, der von dem der Pellets abweicht. Die stärker verdichteten Proben zeigen einen Anstieg der Porigkeit bis ca. 70% Reduktion mit nachfolgend abfallender Tendenz. Dieser Verlauf läßt sich aus der Änderung der Phasen-

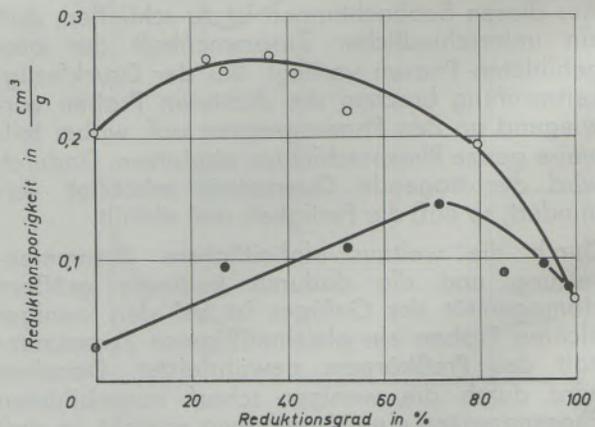


Abb. 13

Abhängigkeit der Reduktionsporigkeit vom Reduktionsgrad für Eisen(III)oxid-Preßkörper (○ — C<sub>1</sub>, ● — C<sub>2</sub>)

zusammensetzung mit steigendem Reduktionsgrad, in Verbindung mit Messungen der Mikrohärtigkeit über den Probenradius, erklären: Bei ca. 20% Reduktion sind neben den neugebildeten porigen Phasenanteilen Magnetit (40%) und Wüstit (40%) nur noch 20% Hämatit vorhanden. Bei 40% Reduktion haben die porigen Anteile weiter zugenommen; es zeigen sich neben ca. 80% Wüstit und 10% Magnetit noch Resthämatit und beginnend porenreicher Eisenschwamm. Bis ca. 70% Reduktion bleiben die porigen Phasenanteile Wüstit und Eisenschwamm dominierend. Erst ab 70% Reduktion sinkt der Wüstitanteil erheblich ab und die längere Reduktionszeit führt zur Sinterung des Eisens und damit zu einer Porigkeitsabnahme, die in einer Härtesteigerung zum Ausdruck kommt.

Bei den weniger verdichteten Proben steigt die Reduktionsporigkeit zunächst bis 35% Reduktion an, um dann abzunehmen; ab etwa 80% Reduktion hat sie einen steil abfallenden Verlauf zu einem Wert unter der Ausgangsgröße.

Durch die geringere Verdichtung und die damit verbundene, wesentlich höhere Reduktionsgeschwindigkeit muß die Ausbildung der Phasenanteile so stark zu geringeren Reduktionsgraden verschoben liegen, daß ab etwa 35% Reduktion der Einfluß der porenreicheren gegenüber dem der porenärmeren Phasenanteile sinkt. Der steil abfallende Verlauf der Porigkeit ab etwa 80% Reduktion ist wieder der starken Sinterneigung der Eisenschicht zuzuordnen.

### 3.4 Zusammenhang der untersuchten Größen

Abb. 14 stellt die Abhängigkeit der Festigkeit und der Reduktionszeit vom Reduktionsgrad für unterschiedliche Ausgangsporigkeiten dar. Es

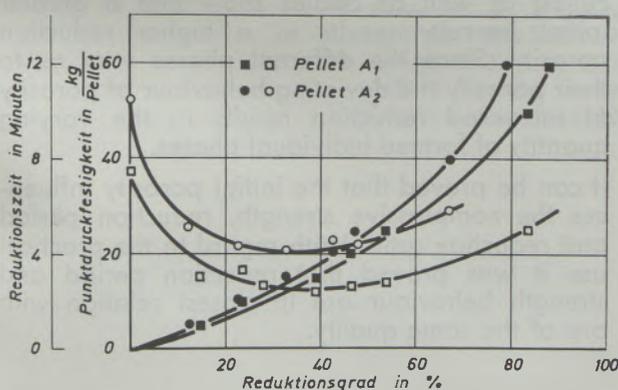


Abb. 14

Abhängigkeit der Punktdruckfestigkeit und der Reduktionszeit vom Reduktionsgrad für Marcona-Pellets (● ■ Reduktionszeit, ○ □ Reduktionsgrad)

zeigt sich, daß es möglich ist, für eine bestimmte Erzsorte durch geeignete Wahl der Ausgangs-porigkeit die Größen Druckfestigkeit und Reduktionszeit zu kombinieren. Dabei steht die Reduk-

tionszeit über die Reduktionsporigkeit mit der Reduktionsgeschwindigkeit in direktem Zusammenhang.

Gelingt es also, für ein vorgegebenes Verfahren eine ausreichende Festigkeit der Pellets zu finden, könnte die dazugehörige günstigste Reduzierbarkeit angegeben werden. Liegt umgekehrt die Reduzierbarkeit eines Erzes vor, können Aussagen über das mögliche Festigkeitsverhalten unter reduzierenden Bedingungen gemacht werden.

### 4. Zur Methodik weiterer Porenstrukturuntersuchungen

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß eine systematische Untersuchung des Porenraumes einmal den engen Zusammenhang mit anderen Kenngrößen (z. B. Festigkeit) erkennen läßt und zum anderen Kenngrößen — besonders bei Reduktion über die Gasphase — über die Reduzierbarkeit vermittelt.

Darüber hinaus jedoch können eine genauere Kenntnis des Porenraumes und seiner Veränderungen durch verschiedene Einflüsse (Brennen, Reduzieren) Beiträge zur Klärung anderer bisher ungeklärter Erscheinungen — etwa des Schwellverhaltens — geben. Dieses für die industrielle Praxis so wichtige Gebiet ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen, so daß es im Hinblick auf das Schwellverhalten etwa „für die Erklärung der Vorgänge bei der Reduktion wichtig sein dürfte, daß die mit Rückgut versetzten Pellets bei Beginn der Reduktion zunächst mehr Mikroporen aufweisen als die üblichen Pellets, daß aber dann ihr Mikroporenanteil zurückgeht“ (1). Zur Erfassung des Mikrostrukturbereiches kommt der Gassorptions-Methode besondere Bedeutung zu (10). Im Hinblick auf den erfaßbaren Porenbereich ergänzen sich die Quecksilberpenetration und die Gas-Sorption nahtlos: Während mit dem Quecksilberporosimeter Porenradien bis  $r_p \geq 75 \text{ \AA}$  erfaßt werden können, ergänzt die Stickstoff-Sorption mit einem Bereich von etwa  $15 \text{ \AA} < r_p < 300 \text{ \AA}$  sehr gut zu kleinen Poren hin. Als Kennwerte des Mikrostrukturbereiches ergeben sich die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und die Porengrößenverteilung.

Schließlich sei noch angemerkt, daß mit dem Quecksilber-Porosimeter durch eine geringfügige Modifizierung des ursprünglichen Verfahrens neben der Porenradienverteilung, dem spezifischen Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche noch die Dichte, das Raumgewicht und die Gesamtporosität ermittelt werden können (11).

Die Untersuchungen sind im Institut für Eisenhüttenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt worden. Dem ehemaligen Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr.-Ing. Dress. h. c. Hermann Schenck, wird für seine Förderung dieser Arbeit gedankt.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Pellets der gleichen Erzsorte, die durch verschiedenen Aufmahlgrad oder durch Zumischen von Verflüchtigungsstoff eine unterschiedliche Ausgangsporigkeit erhalten haben, und Preßkörper aus reinem Eisen(III)oxid-Pulver, die durch verschieden starken Preßdruck bei der Herstellung der Grünproben verschieden stark verdichtet wurden, bei 900 °C und einem Reduktionsgasangebot von 53 l H<sub>2</sub>/h reduziert.

An Hand von Schliffbildern wird gezeigt, daß eine unterschiedliche Ausgangsporigkeit teilreduzierter Preßkörper einen erheblichen Einfluß sowohl auf die Ausbildung der Phasengrenzen als auch auf die Menge der gebildeten Phasenteile hat. Es wird beobachtet, daß die stärker verdichteten Proben — im Gegensatz zu den weniger dichten — mit steigendem Reduktionsgrad scharf ausgeprägte Phasengrenzen und daneben ein gleichzeitiges Vordringen aller Phasenteile zeigen. Die Erklärung liegt in der unterschiedlichen Reduktionsgeschwindigkeit.

Eine durch geringere Ausgangsporigkeit bedingte, höher liegende Festigkeit bleibt bei Pellets wie bei Preßkörpern über den gesamten

Reduktionsgradbereich erhalten. Es zeigt sich, daß mit steigender Reduktion die Festigkeit der Proben mit der geringeren Ausgangsporigkeit bis zu einem Minimum steiler abfällt und danach stärker ansteigt; daneben liegt dieses Festigkeitsminimum zu geringeren Reduktionsgraden verschoben. Dieses unterschiedliche Festigkeitsverhalten wird durch die abweichende Ausbildung der Phasengrenzen und den davon abhängigen inneren Zusammenhalt der Proben erklärt.

Bei Pellets wie bei Preßkörpern zeigt sich, daß eine größere Ausgangsporigkeit auch eine höhere Reduktionsporigkeit zur Folge hat. Da sich die einzelnen Phasenteile in ihrer Porigkeit unterscheiden, wird das abweichende Porigkeitsverhalten mit steigender Reduktion auf die unterschiedliche Menge der entstehenden Phasenteile zurückgeführt.

Es gelingt der Nachweis, daß die Ausgangsporigkeit die Größen Druckfestigkeit, Reduktionszeit und Reduktionsgrad verbindet. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung wird an einem Beispiel gezeigt, daß bei einer gleichen Erzsorte für Reduktionszeit und Festigkeitsverhalten eine optimale Kombination gefunden werden kann.

### Summary

The presented paper describes investigations with pellets of the same ore quality but of different initial porosity — due to a different milling specification or to the adding of a volatile agent — and dobies of pure iron(III)oxide powder — compressed with a varying pressure which were reduced at 900 °C with a reduction gas rate of 53 l H<sub>2</sub>/h.

By micro-graphs of polished sections it is shown that a varying initial porosity of partly reduced dobies influences largely not only the formation of the phase boundaries but also the quantity of the formed phases. It could be observed that the specimen formed under high pressure in contrary to those formed under less pressure, show with increased reduction ratio clearly profiled phase boundaries together with a simultaneous advance of all phases. This can be explained by the different rates of reduction.

A greater strength due to a lower initial porosity is maintained constant throughout the reduction process with pellets and dobies alike. It is reali-

zed that with increased reduction the strength of the specimen with the lower initial porosity decreased sharply to a minimum and increased afterwards more quickly. Besides there is this minimum of strength displaced to lower reduction ratios. This difference of behaviour with regard to the strength can be explained by the different formation of the phase boundaries and consequently the internal consistency of the specimen. Pellets as well as dobies show that a greater initial porosity results in a higher reduction porosity. Since the different phases vary as to their porosity the deviating behaviour of porosity at increased reduction results in the varying quantity of formed individual phases.

It can be proved that the initial porosity influences the compressive strength, reduction period and reduction ratio. With regard to the practical use it was proved that reduction period and strength behaviour are in closest relation with ore of the same quality.

### Résumé

Dans ce travail, on a effectué la réduction à 900 °C et sous un apport de réduction de 53 l H<sub>2</sub>/h, de boulettes constituées d'un même type de minerai présentant des porosités initiales différentes grâce à des variations de la finesse de broyage et à l'addition de substance volatile, ainsi que de comprimés de poudre d'oxyde fer-

rique pur, dont les échantillons en vert ont été comprimés sous des pressions différentes pour obtenir des densités variables.

On montre, au moyen de micrographies de coupes polies, que les différences de porosité initiale exercent une influence notable sur la constitution

des limites de phases et sur les proportions de phases formées, dans les comprimés partiellement réduits. On observe que les échantillons les plus denses — contrairement aux moins denses — présentent, avec l'accroissement du degré de réduction, des limites de phases fortement développées ainsi qu'une progression simultanée de toutes les portions de phases. On explique ce phénomène par des différences de vitesse de réduction.

Une résistance plus élevée, due à une plus faible porosité initiale, se conserve sur l'ensemble du domaine du degré de réduction, aussi bien pour les boulettes que pour les comprimés. A mesure que la réduction augmente, la résistance des échantillons ayant la plus faible porosité initiale, s'abaisse en pente plus abrupte jusqu'à un minimum et croît ensuite plus fortement; ce minimum de résistance se trouve déplacé vers de plus faibles degrés de réduction. Ces différences de comportement de la résistance s'expliquent

par des écarts de constitution des limites de phases et par la cohésion interne des échantillons qui en dépend.

On constate, aussi bien pour les boulettes que pour les comprimés, qu'une plus forte porosité initiale a également comme conséquence une porosité plus élevée à l'état réduit. Etant donné que les différentes portions de phases ont des porosités différentes, on attribue les écarts du comportement de la porosité à mesure que la réduction progresse, à des proportions différentes de phases formées.

On réussit à prouver que la porosité initiale présente une relation avec les paramètres résistance à la compression, durée de réduction et degré de réduction. Dans le domaine de l'application pratique, on montre sur un exemple que pour un même type de minerai, on peut trouver une combinaison optimale pour la durée de réduction et le comportement de la résistance.

#### Literaturverzeichnis

1. Wenzel, W., u. H. W. Gudenau; Aufbereitungstechnik **10** (1969), S. 167/174.
2. Wenzel, W., u. H. F. Seelig; Klepzig Fachberichte **77** (1969), S. 232/238.
3. Bibliographische Auswertung der Verfahren der direkten Reduktion von Eisenerzen; Herausg.: Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl; Luxemburg **1967**.
4. OS 1 914 400 vom 19. Februar **1970**.
5. Bogdandy, L. von, u. H. J. Engell; Die Reduktion der Eisenerze; Düsseldorf **1967**.
6. Schenck, H., A. Majdič u. U. Putzier; Arch. Eisenhüttenwes. **38** (1967) 8, S. 577/584.
7. Schenck, H., A. Majdič u. U. Putzier; Arch. Eisenhüttenwes. **38** (1967) 9, S. 669/673.
8. Schenck, H., A. Majdič u. U. Putzier; Stahl u. Eisen **87** (1967) 18, S. 1065/1070.
9. Guyer jr., A., B. Böhlen u. A. Guyer; Helv. Chim. Acta **42** (1959), S. 2103/2111.
10. Gregg, S. J., u. K. S. W. Sing; Adsorption, Surface Area u. Porosity; London u. New York **1967**.
11. Žagar, L.; Sprechsaal **101** (1968) 24, S. 1114/1120.

DK 669.14.018.23 : 539.219.1 : 546.712'22 : 543.42.062 QTM

## Ermittlung von Kennwerten für Mn-Sulfide in Automatenstählen mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse

Von W. Bartholome, M. Fröhlke und H. J. Köstler, Neunkirchen/Saar

(Nachteile der Beurteilung von Mn-Sulfiden in Automatenstählen im Längsschliff; die Erfassung der Mn-Sulfideinschlüsse im Querschliff mit dem quantitativen Bildanalysator QTM 720 von Metals Research führt zu einer statistisch gesicherten Aussage über Größe und Verteilung der Mn-Sulfide; Erörterung des Einflusses des Legierungselementes Tellur und des Verformungsgrades auf die Ausbildung der Mn-Sulfide.)

(Disadvantages of the evaluation of Mn-sulfides in low-carbon free-cutting steel in longitudinal sections; the identification of Mn-sulfide inclusions in the cross section by means of the microscope analyzer QTM 720 of Metals Research results in statistically competent indications on volume and distribution of Mn-sulfides; explanation of the influence of the alloying elements Tellur and the degree of deformation on the formation of the Mn-sulfides.)

(Inconvénients de la détermination des sulfures de Mn dans les aciers doux de décolletage sur des coupes longitudinales; la détermination des inclusions de sulfures de Mn dans des coupes transversales au moyen de l'analyseur quantitatif QTM 720 de la Metals Research permet d'obtenir des résultats offrant une bonne certitude statistique sur la grosseur et la distribution des sulfures de Mn; études de l'influence du tellure utilisé comme élément d'alliage ainsi que de l'influence du taux de déformation sur la configuration des sulfures de Mn.)

### 1. Grundsätzliches zur Mn-Sulfidbeurteilung in Automatenstählen

#### 1.1 Beurteilung im Längsschliff

Die Beurteilung der für die zu erwartende Zerspanbarkeit eines Automatenstahles ausschlaggebenden Mn-Sulfidausbildung wird derzeit noch nach der von H. Diergarten (1) aufgestellten Richtreihe vorgenommen, wobei den im Längsschliff sichtbaren Mn-Sulfiden je nach Größe und Häufigkeit Kennzahlen zugeordnet werden. In den letzten Jahren wurden verschiedene Verbesserungen und Vereinfachungen dieser Richtreihe durch Hersteller und Verarbeiter von Automatenstahl vorgenommen, die im Stahl-Eisen-Prüfblatt 1571 ihre vorläufig endgültige Fassung gefunden haben (2). Allgemein haben Richtreihen aber den grundsätzlichen Fehler, daß sie nur eine begrenzte Anzahl von Vergleichsbildern beinhalten können, so daß neben dem Nachteil der Subjektivität eine exakte Zuordnung hinsichtlich Größe und Häufigkeit nicht vorgenommen werden kann.

Völlig neue Gesichtspunkte ergeben sich nach der Entwicklung und Herstellung elektronischer Bildanalysatoren, mit deren Hilfe Gefügebestandteile unterschiedlicher Gravtöne gezählt und in Größenklassen eingeordnet werden können. Im vorliegenden Fall gestattet das in polierten Schliffen für die Mn-Sulfide typische „Taubengrau“ deren einwandfreie Unterscheidung vom wesentlich helleren Grundgefüge und von den dunkleren oxidischen Einschlüssen.

Infolge der ausschließlichen Verwendung des Längsschliffes zur Mn-Sulfidbeurteilung an Hand von Richtreihen lag es nahe, auch bei der elektronischen quantitativen Schliffbildanalyse mit Längsschliffen zu arbeiten. Der Einsatz der elektronischen Bildanalysatoren sollte eine mög-

lichst exakte Zuordnung der in einem Blickfeld vorgefundenen Teilchen zu vorgegebenen Größenklassen ermöglichen.

Bei der Beurteilung im Längsschliff werden die Größenklassen jedoch von 2 Parametern, der Breite und der Länge der sulfidischen Einschlüsse bestimmt. Die Möglichkeit, Größenklassen durch 2 Parameter zu kennzeichnen, scheidet jedoch wegen des nicht vertretbaren elektronischen Aufwandes zur Schaffung entsprechender Speicherkapazitäten aus. Man war demnach gezwungen, auf andere Kenngrößen für die Mn-Sulfide auszuweichen. So bestimmen D. Radtke und D. Schreiber (3) im Hinblick auf das für die Zerspanbarkeit bisher als entscheidend angesehene Verhältnis Länge zu Breite die Häufigkeitsverteilung ihrer Länge  $L_k$  sowie ihre mittlere Streckung, worunter der Quotient  $L/B$  aus der Gesamtlänge  $L$  und der Gesamtbreite  $B$  aller im untersuchten Meßfeld sichtbaren Mn-Sulfide zu verstehen ist. Aus den genannten Größen kann eine Häufigkeitsverteilung für die Sulfidbreite ( $B_k$ ) nach Gleichung

$$B_k = \frac{L_k}{L} \cdot B$$

errechnet werden.

Es ist aber aus der Praxis bekannt, daß der Längsschliff eines Automatenstahles in ein und demselben Meßfeld Sulfide mit verschiedensten Werten für das Längen-Breiten-Verhältnis zeigt. Das durchschnittliche Längen-Breiten-Verhältnis stellt daher einen aus stark unterschiedlichen Größen errechneten Mittelwert dar, dem tatsächlich nur sehr wenige Mn-Sulfide entsprechen. Die Forderung nach einem kleinen Wert für das Verhältnis  $L/B$  (4), also nach nahezu kugeligen Einschlüssen zur Erzielung einer guten Zerspan-

barkeit, beinhaltet unausgesprochen einen großen Wert für die Breite. Untersucht man diese Forderung genauer, so erkennt man folgende Widersprüche:

- a) In Abb. 1 hat das Sulfid 1 mit dem Durchmesser  $d$  und einer Länge  $L_1 = m \cdot d$  ein  $L/B = m$ . Gemäß der bisher gültigen Aussage führt es zu einer angeblich schlechteren Zerspanbarkeit als das Sulfid 2 mit dem gleichen Durchmesser  $d$ , aber einer kleineren Länge  $L_2 = n \cdot d$  und entsprechend kleinerem  $L/B = n$ . In Wirklichkeit ist jedoch bei Vorhandensein langer Sulfide mit dem Durchmesser  $d$  der Anteil sulfidischer Querschnittsflächen an aufeinanderfolgenden Spanungsflächen eines in Längsrichtung zu zerspannenden Stabes gleichmäßiger als im Falle kurzer Einschlüsse desselben Durchmessers  $d$ . Damit ist aber auch ein größeres Gleichmaß des Zerspannungsvorganges gegeben.
- b) Darüber hinaus kann die Kennzeichnung der Mn-Sulfide durch das mittlere  $L/B$ -Verhältnis und durch die Häufigkeitsverteilung der Länge nicht befriedigen, denn sehr kleine, annähernd kugelige Mn-Sulfide können durchaus ein besseres  $L/B$ -Verhältnis erreichen als gestreckte mit größerem Durchmesser, ob-

wohl — wie aus der Praxis hinlänglich bekannt ist — von besserer Zerspanbarkeit keine Rede sein kann. Der Einfluß der Größe  $B$  kommt also bei diesem Kriterium nicht genügend zum Ausdruck. Deshalb wurde als zusätzliche Kenngröße das Produkt  $L \cdot B$  zur Beurteilung der Mangansulfidausbildung hinzugezogen. Die Geometrie eines einzelnen Mangansulfides liegt damit eindeutig fest. Das setzt aber voraus, daß für alle im Längsschliff auftretenden Mangansulfide die individuelle Länge und Breite erfaßt werden müssen, womit wiederum das Problem der Kennzeichnung dieser Einschlüsse durch zwei Parameter gestellt ist.

## 1.2 Beurteilung im Querschliff

Diese notwendige Berücksichtigung der Breite weist aber bereits auf den Durchmesser hin, nämlich auf jene Größe, die für die Querschnittsfläche der sulfidischen Einschlüsse wirklich maßgebend ist. Diese wiederum ist aber neben der Anzahl der Sulfide und bei Konstanthaltung anderer Faktoren, wie z. B. der chemischen Zusammensetzung des Stahles, von stärkstem Einfluß auf die Zerspanbarkeit.

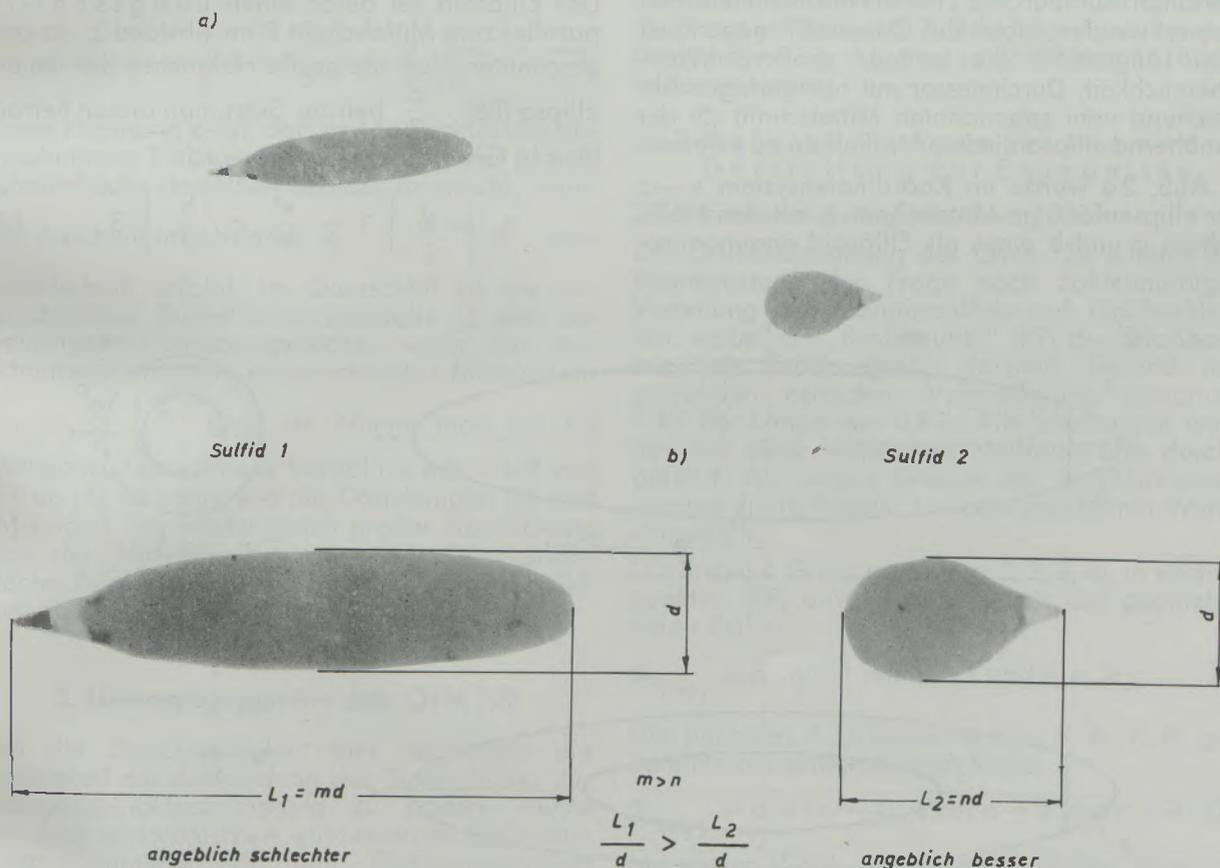


Abb. 1

Mangansulfide unterschiedlicher Länge, jedoch mit gleicher Breite (Längsschliff) im selben Schlibbild  
 a)  $V = 1000 : 1$ ; b)  $V = 2500 : 1$

Diese Überlegungen führten zwangsläufig zu der Maßnahme, die Durchmesser der Mn-Sulfide im Querschliff mit Hilfe elektronischer Bildanalytoren zu messen und in Größenklassen einzuteilen (Abb. 2).

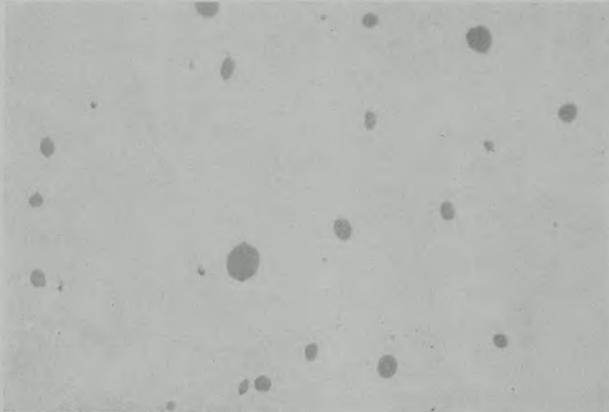


Abb. 2  
Querschliff eines Automatenstahles  
(ungeätzt, V = 170 : 1)

Abgesehen von dem Vorteil, daß die Mn-Sulfide hierdurch nur durch einen Parameter charakterisiert werden, bietet der Querschliff gegenüber dem Längsschliff die weitaus größere Wahrscheinlichkeit, Durchmesser mit nur geringer Abweichung vom sogenannten Mittelschnitt (5) der annähernd ellipsoidischen Mn-Sulfide zu erfassen.

In Abb. 3a wurde im Koordinatensystem x—z der ellipsenförmige Mittelschnitt A mit den Halbachsen a und b eines als Ellipsoid angenomme-

nen Mangansulfides dargestellt. Die zugehörige Ellipsengleichung lautet

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1; \quad [a]$$

sein Flächeninhalt beträgt

$$F_A = a \cdot b \cdot \pi$$

Senkrecht zu diesem Mittelschnitt A liegt der in Abb. 3b in das Koordinatensystem x—y eingezeichnete Mittelschnitt B.

Seine zugehörige Ellipsengleichung lautet

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1; \quad [b]$$

sein Flächeninhalt beträgt

$$F_B = a \cdot b \cdot \pi = F_A$$

Abb. 3c zeigt den Mittelschnitt C senkrecht zur x-Achse des Ellipsoids.

Die zugehörige Kreisgleichung lautet

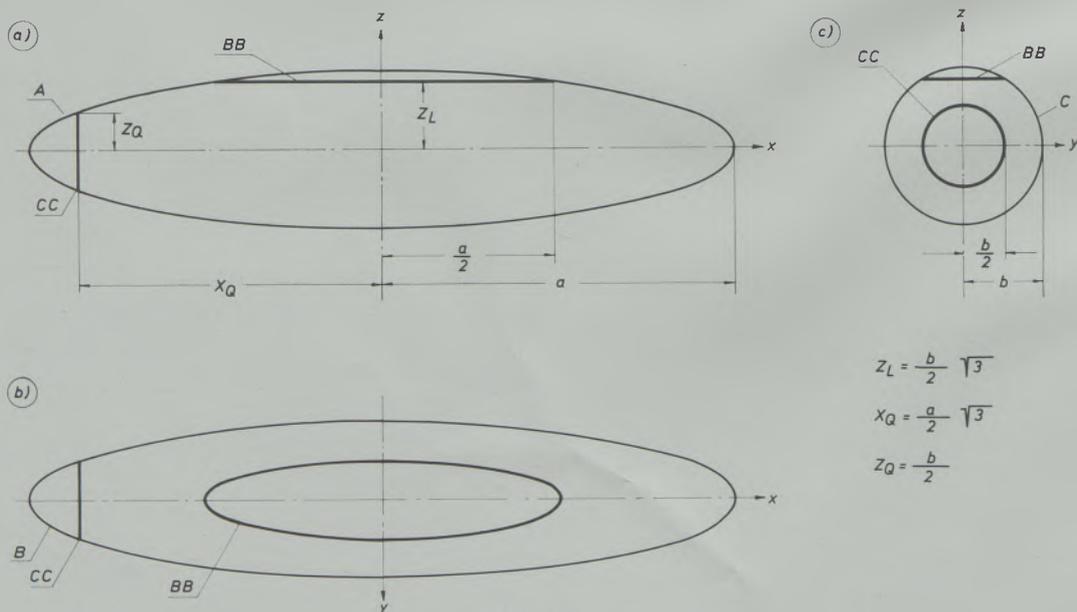
$$y^2 + z^2 = b^2, \quad [c]$$

der Flächeninhalt beträgt

$$F_C = b^2 \cdot \pi$$

Das Ellipsoid sei durch einen Längsschliff parallel zum Mittelschnitt B im Abstand  $z_L$  so angeschnitten, daß die große Halbachse der neuen Ellipse (BB)  $\cdot \frac{a}{2}$  beträgt. Setzt man diesen Betrag für x in Gleichung [a] ein, so wird

$$z_L = b \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}} = \frac{b}{2} \sqrt{3} \quad [d]$$



$$z_L = \frac{b}{2} \sqrt{3}$$

$$x_Q = \frac{a}{2} \sqrt{3}$$

$$z_Q = \frac{b}{2}$$

Abb. 3

Mögliche Lage des Anschnittes eines Mangansulfides im Längs- und Querschnitt

Die kleine Halbachse der Ellipse (BB) kann durch Einsetzen dieses Betrages in Gleichung [c] errechnet werden.

$$y = \sqrt{b^2 - z^2} = \frac{b}{2} \quad [e]$$

Die Fläche der Ellipse BB beträgt dann

$$F_{BB} = \frac{a}{2} \cdot \frac{b}{2} \cdot \pi = \frac{F_B}{4}$$

Schneidet man das Ellipsoid mit einem Querschliff parallel zum Mittelschnitt C so an, daß das Verhältnis der Fläche des neuen Kreises CC zur Fläche des Mittelschnittkreises C 1:4 beträgt und damit dem Verhältnis der entsprechenden Ellipsenfläche beim Längsschliff gleich ist,

$$F_{CC} = \frac{F_C}{4} = \frac{b^2\pi}{4} \quad [f]$$

dann ist der Radius des Kreises (CC)

$$z_0 = \sqrt{\frac{F_{CC}}{\pi}} = \frac{b}{2} \quad [g]$$

Setzt man diesen Betrag in Gleichung [a] ein, so erhält man den Abstand x des Kreises (CC) vom Mittelschnitt C

$$x_0 = a \sqrt{1 - \frac{z^2}{b^2}} = \frac{a}{2} \sqrt{3} \quad [h]$$

Diese Rechnung zeigt, daß im Längsschliff die angeschnittene Fläche eines Sulfides  $\frac{1}{4}$  der Mittelschnittsfläche desselben Sulfides ausmacht, wenn der Anschnitt im Abstand  $z_L = \frac{b}{2} \sqrt{3}$  vom

Mittelschnitt erfolgt. Im Querschliff ist die angeschnittene Sulfidfläche ebenfalls  $\frac{1}{4}$  der zugehörigen Mittelschnittsfläche, wenn der Anschnittsabstand vom entsprechenden Mittelschnitt

$x_0 = \frac{a}{2} \sqrt{3}$  groß ist. Nimmt man ein für Mangansulfide gültiges Verhältnis  $a/b = L/B$  von 7/1 an (4), so kann, wie die Gleichungen [d] und [h] zeigen, bei relativ gleich großer Abweichung von der Mittelschnittsfläche eine Querschlifffläche 7mal weiter vom Mittelschnitt entfernt liegen als eine Längsschlifffläche.

## 2. Untersuchungen mit dem QTM 720

Um die Zweckmäßigkeit und vor allem die Richtigkeit der Anwendung des Querschliffes zur Mangansulfidklassifizierung zu prüfen, wurde mit dem elektronischen quantitativen Bildanalyser Quantimet 720, dem „Elektronenrechner für die Bildanalyse“, der Fa. Metals Research (6) eine Anzahl von Automatenstahlproben untersucht.

## 2.1 Probenmaterial und Meßschema

Die Untersuchung wurde an den Qualitäten 9 S Mn Pb 28 und 9 S Mn Pb 28 + Te nach dem in Abb. 4 angegebenen Meßschema durchgeführt.

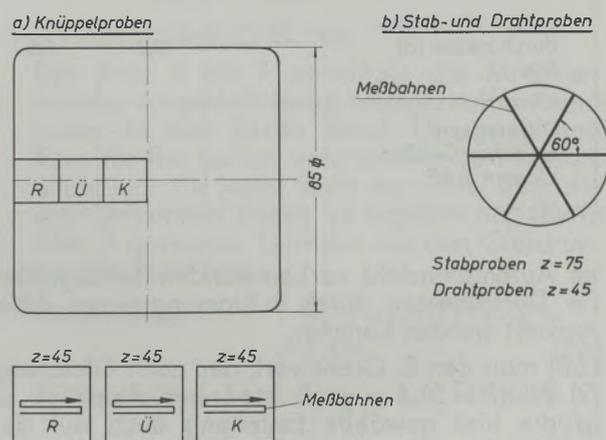


Abb. 4

Probenahme aus Knüppel-, Stab- und Drahtmaterial sowie Lage der Meßbahnen (z... Anzahl der Meßfelder je Probe)

Bei den Knüppelproben  $\square$  85 mm wurden je Meßbahn 15 Blickfelder, bei den Stabproben  $\phi$  19 mm je Meßbahn 25 Blickfelder und bei den Drahtproben  $\phi$  6,5 mm je Meßbahn 15 Blickfelder analysiert.

## 2.2 Untersuchungsmethode und Darstellung der Ergebnisse

### 2.2.1 Einstellung des Quantimet 720

Die Grundausstattung des QTM 720 erlaubt die Beantwortung der Frage nach zahlenmäßiger Verteilung der Mangansulfide auf Größenklassen, wobei ein „Rasterpunkt“ (RP) die erfassbare minimale Teilchengröße darstellt. Gemäß der gewählten optischen Vergrößerung entspricht 1 RP der Länge von 0,9  $\mu$ . Alle Messungen wurden bei einer konstanten Meßfeldgröße durchgeführt. Als untere Grenze der Größenklassen wurden die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte eingestellt.

Die ersten 4 Grenzwerte ( $n = 1, 2, 3, 4$ ), in Rasterpunkten (RP) ausgedrückt, folgen der geometrischen Reihe:

$$d_{n(RP)} = a \cdot q^{n-1} \text{ mit } a = 1 \text{ und } q = 2 \quad [1]$$

Die nächsten 4 Grenzwerte ( $n = 5, 6, 7, 8$ ) gehorchen der arithmetischen Reihe:

$$d_{n(RP)} = a + (n - 4) \cdot c \text{ mit } a = 8 \text{ und } c = 4 \quad [2]$$

Mit dieser Wahl der unterschiedlichen Klassenbreiten war es möglich, die im Grundtyp des Quantimet 720 vorhandene 8stufige Einheit für die Größenverteilung so auszunutzen, daß alle

**Tabelle 1**  
Untere Klassengrenzen

Anzahl der RP	1	2	4	8	12	16	20	24
entspr. Mn-Sulfid- durchmesser (d) in $\mu$	0,9	1,8	3,6	7,2	10,8	14,4	18,0	21,6
Differenzen zwischen Größen- klassen in RP	1	2	4	4	4	4	4	

im Automatenstahl vorkommenden Sulfidgrößen (= Durchmesser) durch 8 Klassengrenzen differenziert werden konnten.

Läßt man den 8. Grenzwert, der nach Gleichung [2]  $24 \text{ RP} = 21,6 \mu$  groß ist, unberücksichtigt, so ist die hier gewählte Einteilung auch auf das quantitative Mikroskop „Classimat“ der Fa. Leitz anwendbar (8). In diesem Gerät ist eine 19stufige Einheit für die Größenverteilung eingebaut. Die Summe der in Tabelle 1 angegebenen Differenzen zwischen den Klassengrenzen beträgt 19 und entspricht damit der Zahl der Eliminationsmöglichkeiten des Classimat.

Das hier angewandte Programm zur Klassierung der sulfidischen Einschlüsse gibt Auskunft über die Anzahl  $y_n$  der Mangansulfide mit einem Durchmesser  $> d_n$  (RP) je Meßfeld, wobei die 1. Meßgröße  $y_1$  der Gesamtzahl der meßbaren Mn-Sulfide entspricht.

Diese Methode der Einschlußklassierung gleicht prinzipiell der Siebanalyse (9), deren Terminologie hier beibehalten werden soll.

## 2.2.2 Meßergebnisse

### 2.2.2.1 Mathematisch-statistische Grundlagen der Darstellung

Betrachtet man die Klassengrenzwerte für die MnS-Durchmesser  $d$  als unabhängige und die Anzahl der Mangansulfide  $y$  je Meßfeld (siehe Abschnitt 2.2.1) als abhängige Variable, so ergibt sich im Koordinatensystem mit numerischer Achsenteilung eine Kurve vom Typ

$$y = f\left(\frac{1}{d^p}\right) \quad [3]$$

Es hat sich gezeigt, daß sich die Kurve nach Gleichung [3] im Bereich  $d_2$  bis  $d_8$  sehr gut linearisieren läßt, wenn man die Ordinate logarithmisch teilt. Die so entstehende Gerade kann durch die Funktion

$$\lg y = -m d + b \quad [4]$$

( $m$  = Regressionskoeffizient (Steigung),  
 $b$  = Ordinatenabschnitt)  
analytisch dargestellt werden.

Der Regressionskoeffizient  $m$  und der Ordinatenabschnitt  $b$  bestimmen eine Gerade eindeutig, die ihrerseits wieder charakteristisch für die MnS-Verteilung im untersuchten Meßfeld ist. Gemäß der Themenstellung wird diese einer Siebrückstandskurve entsprechende Gerade „Mangansulfidkennlinie“ (MKL) genannt. Der mit Hilfe der MKL abgelesene Wert gibt an, wieviele Mangansulfide im beobachteten Meßfeld einen größeren Durchmesser haben als der zugehörige Abszissenwert angibt.

### 2.2.2.2 Wiedergabe der Meßergebnisse

Bei jeder Probe wurden  $z$  Meßfelder analysiert (siehe Abschnitt 2.1 und Abb. 4). Je Meßfeld  $i$  erfaßte das Gerät  $y_{n;i}$  Einschlüsse oberhalb des Klassengrenzwertes  $d_n$ . Aus diesen Einzelwerten errechnet sich der Mittelwert  $\bar{y}_n$ :

$$\bar{y}_n = \frac{\sum_{i=1}^z y_{n;i}}{z} \quad [5]$$

Die Streuung dieser Mittelwerte um eine ausgleichende Gerade nach Gleichung [6]

$$\lg \bar{y} = -m \cdot d + b \quad [6]$$

zwingt zur Prüfung, ob die Regression von  $\bar{y}$  auf  $d$  gerechtfertigt ist (10), (11). Zu diesem Zwecke errechnet man das Bestimmtheitsmaß  $B$

$$B = \frac{s_d^2}{s_y^2} \cdot m^2 \quad [7]$$

$s_d^2$  = Varianz der Abszissenwerte

$s_y^2$  = Varianz der Ordinatenwerte

und die Prüfgröße  $F_{pr}$

$$F_{pr} = 1 + \frac{(N-1) B}{1-B} \quad [8]$$

$N$  = Anzahl der korrespondierenden Wertepaare.

Aus den Tabellen für die oberen Signifikanzschranken der F-Verteilung erhält man mit den

Freiheitsgraden  $f_1 = 1$  und  $f_2 = N - 2$  sowie der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit  $P$  bzw. Sicherheit  $S$  den Wert  $F_S$ , der nun mit  $F_{pr}$  verglichen wird. Ist  $F_{pr} > F_S$ , so ist mit statistischer Sicherheit  $S$  das Bestimmtheitsmaß  $B$  von Null verschieden und somit der korrelative Zusammenhang vorhanden.

Das Ergebnis dieser Prüfung wird in der Diskussion über die jeweils untersuchten Probenquerschnitte angegeben. Es kann jedoch vorweg gesagt werden, daß der lineare Zusammenhang nach der Gleichung

$$\lg \bar{y} = -md + b$$

statistisch gesichert ist.

Daß die hier beschriebene Methodik der Erfassung sulfidischer Einschlüsse zu charakteristischen Kennwerten führt, zeigen die nachstehenden Untersuchungsergebnisse. Die Einflüsse des Tellurs und des Verformungsgrades auf die Mangansulfidgröße kommen eindeutig zum Ausdruck. Bekanntlich bewirkt der Tellurzusatz zu Pb-legiertem Automatenstahl, daß dieser Stahl gegenüber dem Te-freien bei sonst gleicher che-

mischer Zusammensetzung mehr Mangansulfide mit großem Durchmesser aufweist. Mit zunehmendem Verformungsgrad werden unterhalb eines gewissen Stabquerschnittes die Mangansulfiddurchmesser merklich kleiner.

#### 2.2.2.2.1 Einfluß des Tellurs

##### a) Knüppelproben $\square$ 85 mm

Die Abb. 5 bis 7 vermitteln die MnS-Verteilung, dargestellt durch Mangansulfid-Kennlinien, in den Zonen Rand, Übergang und Kern für die beiden untersuchten Stahlsorten. Bildet man für jeden Stahl das Mittel über die drei genannten Zonen, so ergeben sich die in Abb. 8 gezeigten Geraden mit den Gleichungen [9 a] und [9 b]

$$9 \text{ S Mn Pb } 28: \quad \lg \bar{y} = -0,179 \cdot d + 2,476 \quad [9 \text{ a}]$$

$$9 \text{ S Mn Pb } 28 + \text{Te}: \quad \lg \bar{y} = -0,119 \cdot d + 2,124 \quad [9 \text{ b}]$$

Das Bestimmtheitsmaß  $B$  ist für diese Regressionsgeraden mit der statistischen Sicherheit

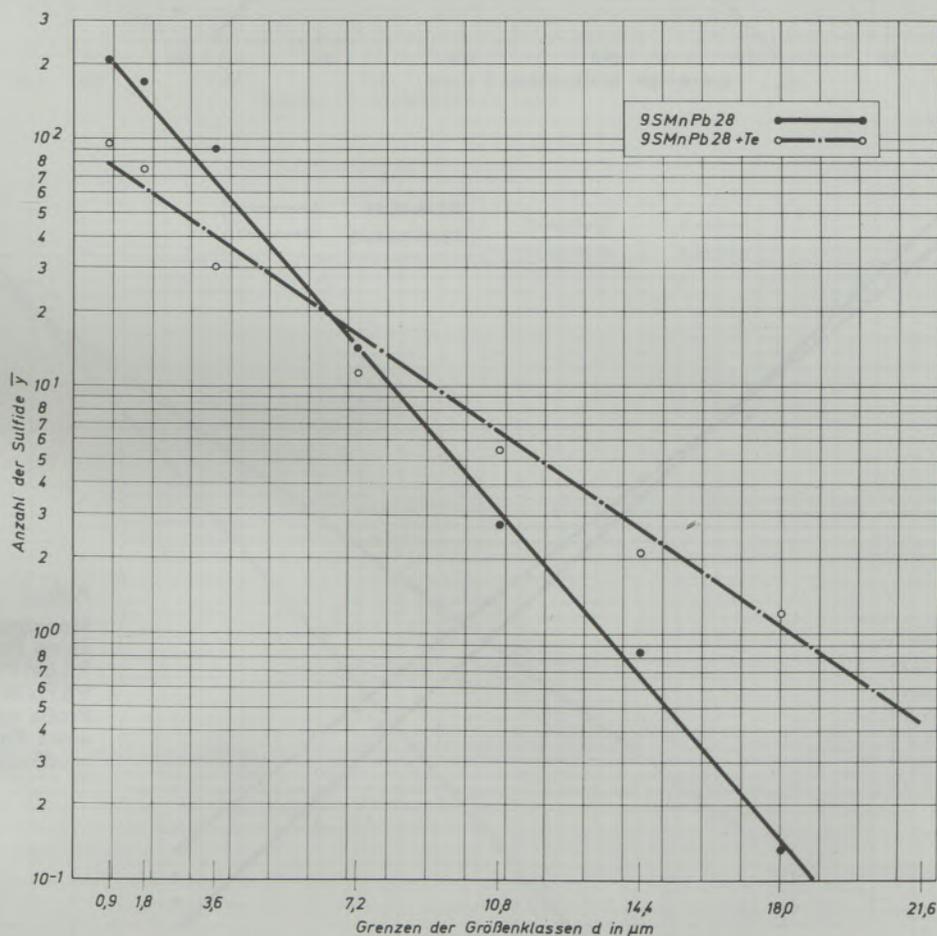


Abb. 5

Mangansulfidkennlinien für die Stähle 9 S Mn Pb 28 und 9 S Mn Pb 28 + Te; Probe aus dem Rand eines Knüppels  $\square$  85 mm

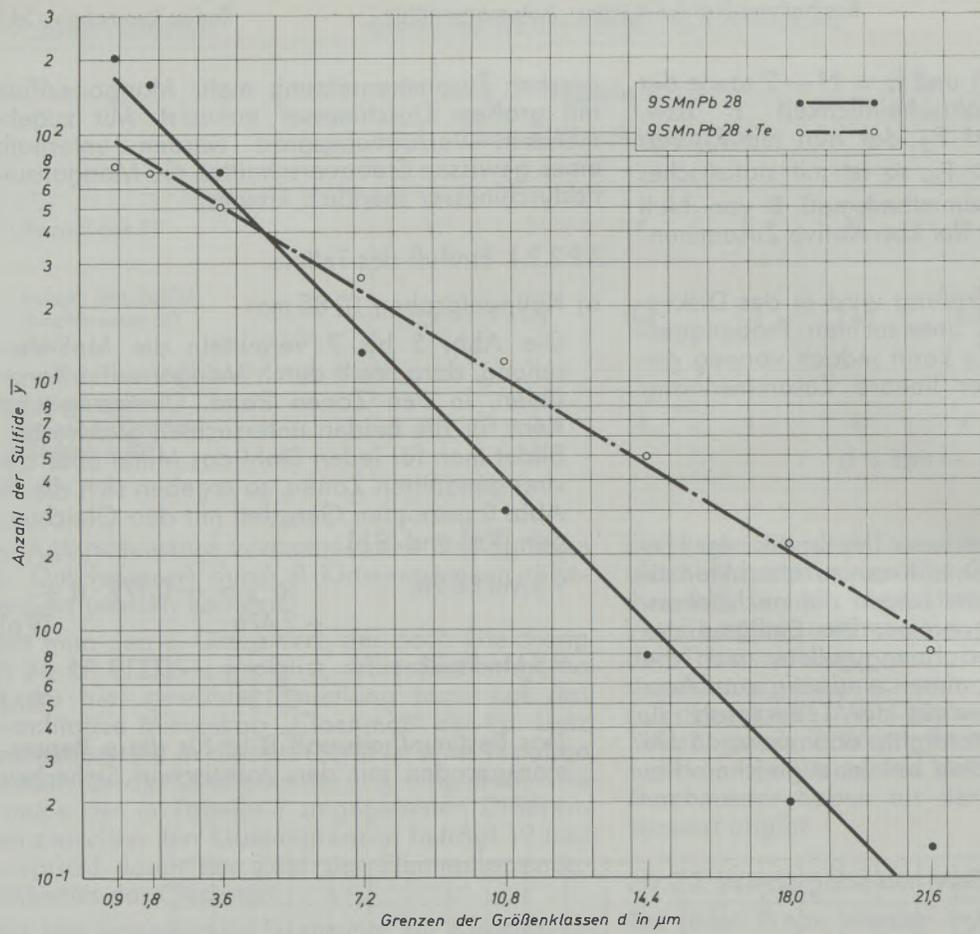


Abb. 6  
Mangansulfidkennlinien für die Stähle 9SMnPb28 und 9SMnPb28+Te; Probe aus dem Übergang eines Knüppels □ 85 mm

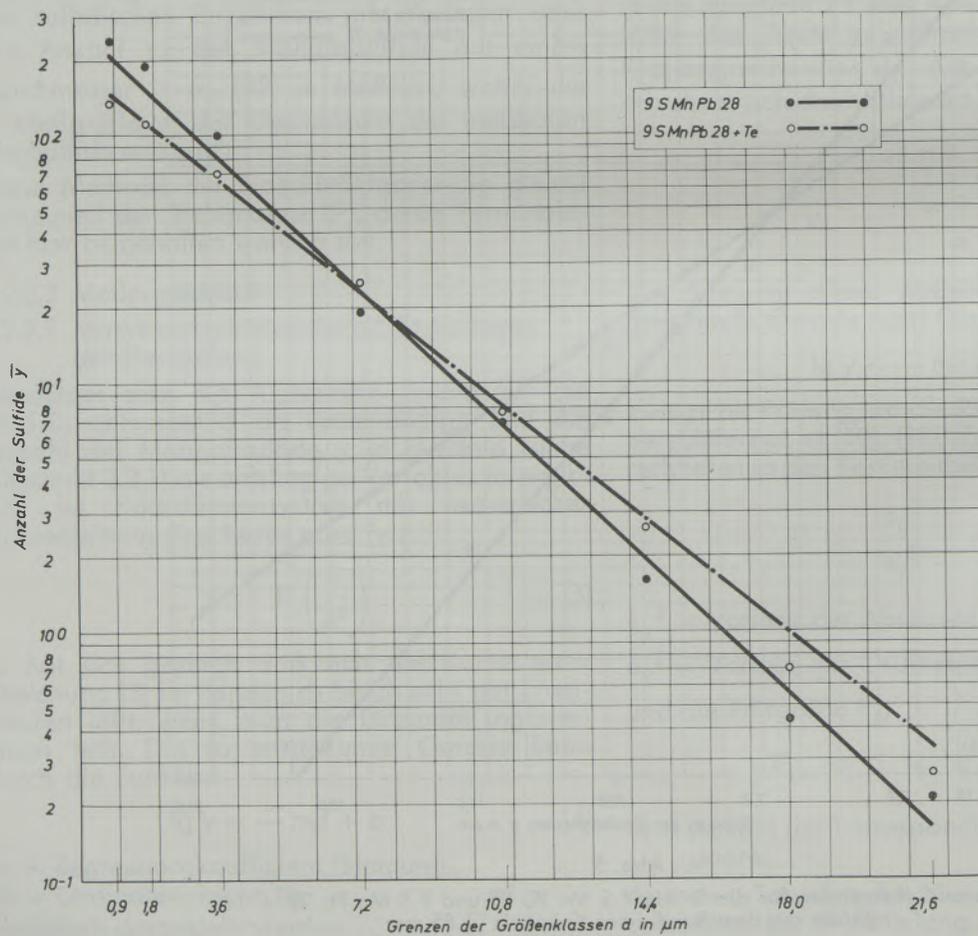


Abb. 7  
Mangansulfidkennlinien für die Stähle 9SMnPb28 und 9SMnPb28+Te; Probe aus dem Kern eines Knüppels □ 85 mm

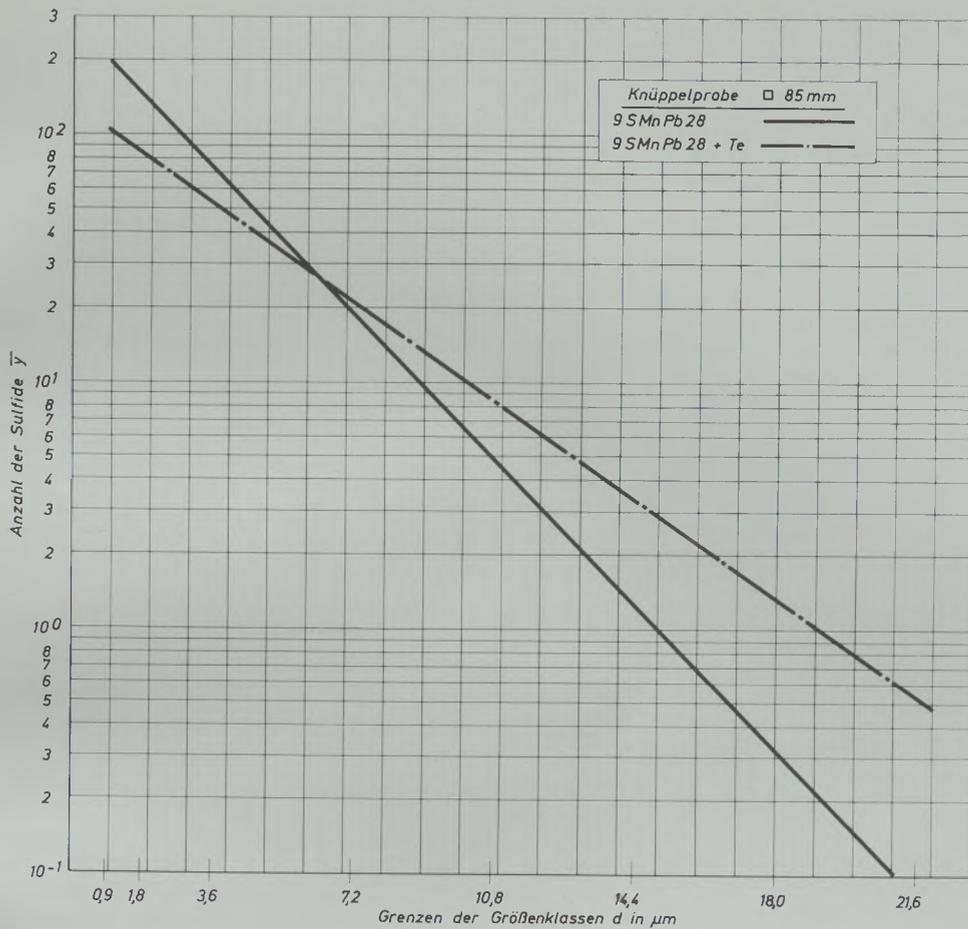


Abb. 8  
 Mangansulfidkenn-  
 linien für die Stähle  
 9 S Mn Pb 28 und  
 9 S Pb 28 + Te;  
 Mittelwert aus Rand,  
 Übergang und Kern

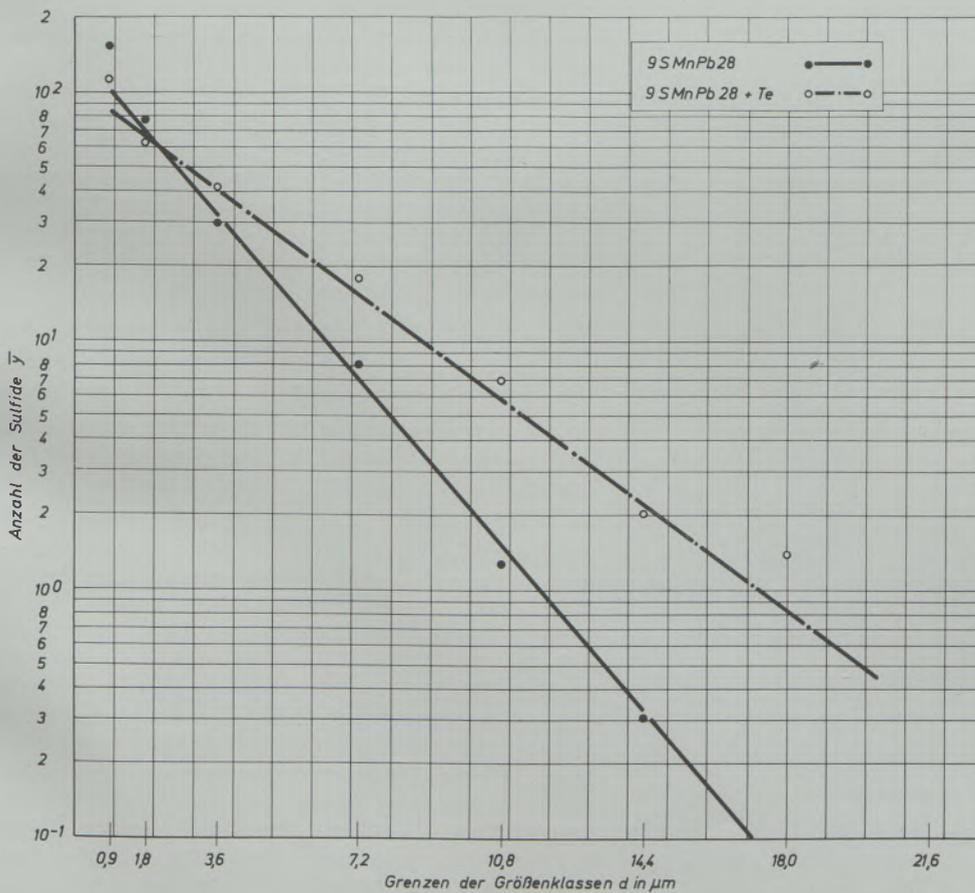


Abb. 9  
 Mangansulfidkenn-  
 linien für die Stähle  
 9 S Mn Pb 28 und  
 9 S Pb 28 + Te;  
 Proben aus Stabstahl  
 $\phi$  19 mm

S = 99,9 % belegt. Aus der Lage der Geraden zueinander geht deutlich der Unterschied zwischen dem Te-freien und Te-legierten Stahl hervor.

#### b) Stabstahl $\phi$ 19 mm

Die Ergebnisse der MnS-Untersuchungen an diesen Proben sind — wiederum mit Hilfe der MKL — in Abb. 9 wiedergegeben. Auch hier tritt der Einfluß des Tellurs zutage, wie dies die Geraden mit den Gleichungen [10a] und [10b] zeigen.

$$9 \text{ S Mn Pb 28: } \lg \bar{y} = -0,198 \cdot d + 2,182 \quad [10a]$$

$$9 \text{ S Mn Pb 28 + Te: } \lg \bar{y} = -0,157 \cdot d + 2,037 \quad [10b]$$

Das Bestimmtheitsmaß der Geraden [10a] bzw. [10b] ist mit S = 99,5 bzw. S = 99,0 % stark gesichert.

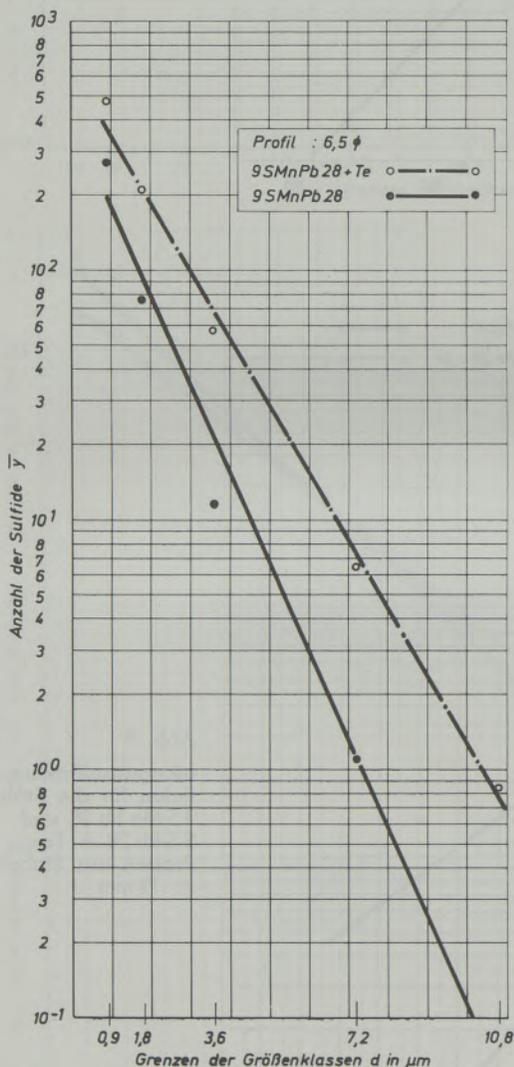


Abb. 10

Mangansulfidkennlinien für die Stähle 9 S Mn Pb 28 und 9 S Mn Pb 28 + Te; Proben aus Draht  $\phi$  6,5 mm

#### c) Draht $\phi$ 6,5 mm

Ebenso besteht auch bei den untersuchten Drahtproben eine gute Linearität zwischen den Klassengrenzwerten  $d$  und der Anzahl  $\bar{y}$  der Mangansulfide (Abb. 11), in Abhängigkeit vom Te-Gehalt.

Die entsprechenden MKL lauten

$$9 \text{ S Mn Pb 28: } \lg \bar{y} = -0,275 \cdot d + 2,836 \quad [11a]$$

$$9 \text{ S Mn Pb 28 + Te: } \lg \bar{y} = -0,259 \cdot d + 2,634 \quad [11b]$$

wobei die lineare Regression mit S = 99,0 % für Gleichung [11a] und mit S = 99,5 % für Gleichung [11b] gesichert ist.

Bei allen untersuchten Proben überwiegen in gleichen Walzquerschnitten die größeren Sulfide des Te-legierten Stahles. Das wird durch die geringe Steigung  $|m|$  der MKL für den Stahl 9 S Mn Pb 28 + Te eindeutig belegt.

#### 2.2.2.2 Einfluß des Verformungsgrades

In den Abb. 11 bzw. 12 sind die MKL für die einzelnen Proben der Stähle 9 S Mn Pb 28 bzw. 9 S Mn Pb 28 + Te zusammengefaßt dargestellt, woraus der Einfluß des Verformungsvorganges von  $\square$  85 mm auf  $\phi$  6,5 mm auf die MnS-Verteilung abzulesen ist.

Mit abnehmendem Querschnitt des Walzstabes nimmt bei den untersuchten Stahlsorten die Anzahl der großen Mn-Sulfide ab, da sie die Verformung des sie umgebenden Stahles teilweise mitmachen. Abgesehen von der MKL für Draht  $\phi$  6,5 mm der Qualität 9 S Mn Pb 28 + Te nimmt auch die Gesamtanzahl der erfaßbaren MnS ab, d. h., daß der Durchmesser eines Teiles der Sulfide stark abgenommen hat und somit nicht mehr entdeckt werden konnte.

Wie in Punkt 2.2.1 erläutert, bezieht sich die Anzahl der Mangansulfide (Ordinatenwert  $\bar{y}$  in den Abb. 5 bis 12) immer auf ein Meßfeld konstanter Größe. Der Wert für  $\bar{y}$  bei  $d = 0,9 \mu$  kann somit als „Mangansulfiddichte“ angesehen werden (Anzahl/Flächeneinheit).

Für die Qualität 9 S Mn Pb 28 + Te nimmt diese Mangansulfiddichte beim  $\phi$  6,5 mm gegenüber den größeren Querschnitten einen sehr hohen Wert an. Diese Erscheinung konnte auch beim Zählen der Mangansulfide im Stahl 9 S Mn Pb 28 + Te im Mikroskop festgestellt werden. Die in Abb. 13 wiedergegebenen Ergebnisse dieser sehr zeitaufwendigen Untersuchung zeigen, daß die Mangansulfiddichte vom Vorblock 180 mm  $\square$  bis zum Rundstab  $\phi$  32 mm annähernd konstant bleibt und dann deutlich ansteigt. Diese Zunahme hat ihre Ursache in der Wirkung des Tellurs, die Streckung der Mangansulfide in Walzrichtung zu hemmen.

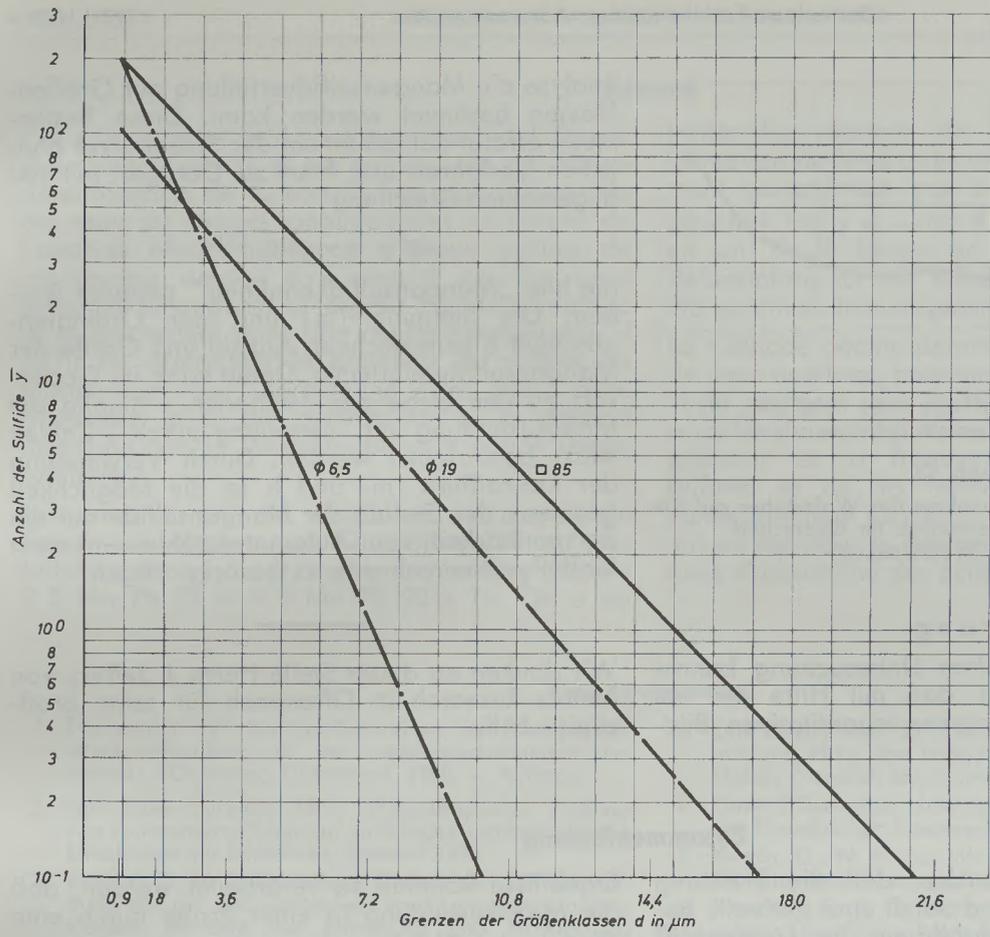


Abb. 11  
Mangansulfidkennlinien für den Stahl 9 S Mn Pb 28 in Abhängigkeit vom Walzquerschnitt

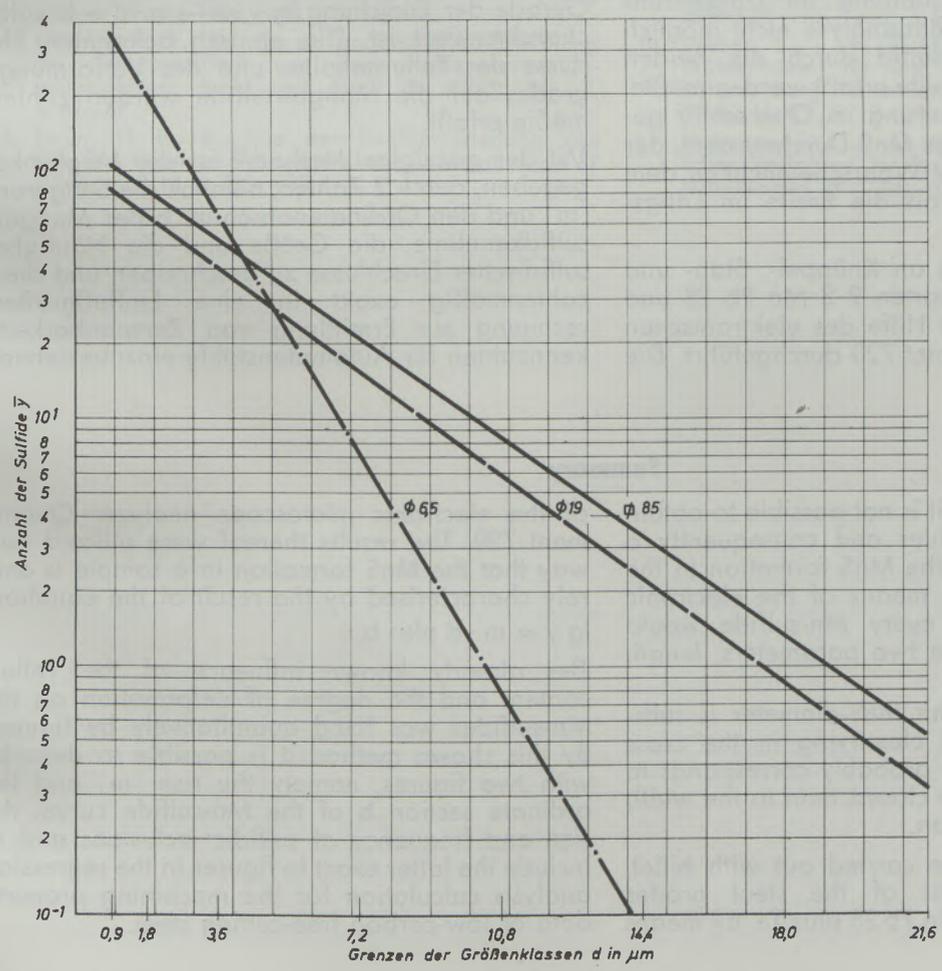


Abb. 12  
Mangansulfidkennlinien für den Stahl 9 S Mn Pb 28 + Te in Abhängigkeit vom Walzquerschnitt

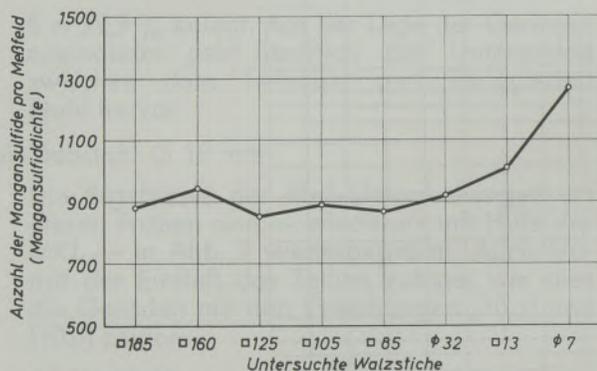


Abb. 13

Einfluß der Querschnittsabnahme des Walzstabes auf die Anzahl der Mangansulfide im Querschliff (Zählung im Mikroskop)

### 2.3 Schlußfolgerung

In dieser grundsätzlichen Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß mit Hilfe der am Querschliff vorgenommenen quantitativen Bild-

analyse die Mangansulfidverteilung auf Größenklassen bestimmt werden kann. Diese Bestimmung erfolgt gemäß einem der Siebanalyse ähnlichen Verfahren und führt zu Geraden mit der allgemeinen Gleichung

$$\lg \bar{y} = -md + b,$$

die hier „Mangansulfidkennlinien“ genannt werden. Die Steigung  $|m|$  und der Ordinatenabschnitt  $b$  kennzeichnen Anzahl und Größe der Mangansulfide eindeutig. Damit kann im Gegensatz zu den bisherigen Methoden erstmalig die MnS-Ausbildung und -verteilung durch 2 Zahlen exakt beschrieben werden. Durch Verwendung der Kennziffern  $|m|$  und  $b$  ist die Möglichkeit gegeben, den Einfluß der Mangansulfide auf die Zerspanbarkeit von Automatenstählen in einer Einflußgrößenrechnung zu berücksichtigen.

Wir danken an dieser Stelle Herrn J. Jeffery von Metals Research in Offenbach für seine großzügige Hilfe.

### Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß die Erzielung exakter Kennzahlen und damit eine sinnvolle Beurteilung der MnS-Ausbildung im Längsschliff mit der elektronischen Bildanalyse nicht möglich ist, da jedes Mangansulfid durch die beiden Parameter Länge und Breite erfaßt werden müßte. Für Zählung und Klassierung im Querschliff genügt die Bestimmung des MnS-Durchmessers, der zudem mit viel größerer Wahrscheinlichkeit dem Mittelschnitt entspricht als die Breite im Längsschliff.

Die Messungen wurden an Knüppel-, Stab- und Drahtproben der Stahlsorten 9 S Mn Pb 28 und 9 S Mn Pb 28 + Te mit Hilfe des elektronischen Bildanalysators Quantimet 720 durchgeführt. Die

Ergebnisse konnten so verarbeitet werden, daß die MnS-Ausbildung in einer Probe durch eine Gerade der Gleichung  $\lg \bar{y} = -m \cdot d + b$  völlig charakterisiert ist. Die an sich bekannten Einflüsse des Tellurgehaltes und des Verformungsgrades auf die Mangansulfide wurden zahlenmäßig erfaßt.

Mit der gezeigten Methodik ist die Möglichkeit gegeben, durch 2 Zahlen, nämlich die Steigerung  $|m|$  und den Ordinatenabschnitt  $b$  der Mangansulfidkennlinie, die Größe und die Häufigkeit sulfidischer Einschlüsse zu beschreiben und diese zahlenmäßig exakt in eine Einflußgrößenrechnung zur Ermittlung von Zerspanbarkeitskennzahlen für Automatenstähle einzubeziehen.

### Summary

It could be proved that it is not possible to obtain exact characteristic values and consequently a meaningful opinion of the MnS formation in the longitudinal section by means of the electronic section analysis since every Mn-sulfide would have to be fixed by the two parameters, length and width.

The determination of the MnS-diameter is sufficient for counting and classifying in the cross section, which diameter probably corresponds to the center section at the closest than to the width in the longitudinal section.

The measurements were carried out with billet, bar and wire samples of the steel grades 9 S Mn Pb 28 and 9 S Mn Pb 28 plus Te, by means

of the electronic microscope analyzer Quantimet 720. The results thereof were utilized such way that the MnS formation in a sample is entirely characterised by the result of the equation:  $\lg \bar{y} = m \cdot d$  plus  $b$ .

The already known influence of the Tellur content and the degree of deformation on the Mn-sulfides was fixed quantitatively by figures. By this shown method it is possible to describe with two figures, namely the rise  $|m|$  and the ordinate section  $b$  of the Mn-sulfide curve, the size and frequency of sulfidic inclusions and to include the latter exact to figures in the regression analysis calculation for the machining property data of low-carbon free-cutting steel.

### Résumé

On a pu montrer qu'il n'est pas possible d'obtenir des résultats exacts, et par conséquent une bonne détermination de la constitution des sulfures de Mn dans les coupes longitudinales au moyen de l'analyse électronique, car chaque sulfure de manganèse devrait être mesuré par les deux paramètres longueur et largeur. Pour le comptage et le classement dans une coupe transversale, il suffit de déterminer le diamètre du sulfure de manganèse qui correspond de plus avec beaucoup plus de probabilité à la section moyenne que la longueur dans la coupe longitudinale.

Les mesures ont été effectuées au moyen de l'analyseur électronique Quantimet 720 sur des billettes, des barres et des fils en nuances d'aciers 9 S Mn Pb 28 et 9 S Mn Pb 28 + Te. On a pu

traiter les résultats de telle manière que la formation de MnS dans une coupe soit complètement caractérisée par une droite ayant pour équation  $\log \bar{y} = -m \cdot d + b$ . Les effets, connus en soi, de la teneur en tellure et du taux de déformation sur les sulfures de manganèse ont été exprimés numériquement.

La méthode décrite permet d'exprimer au moyen de deux nombres, notamment l'accroissement  $|m|$  et le segment des ordonnées  $b$  de la droite caractéristique du sulfure de manganèse, la grosseur et la fréquence des inclusions de sulfures et de les introduire sous une forme numériquement exacte dans un calcul de facteurs mis en jeu pour la détermination des caractéristiques d'usinabilité des aciers doux de décolletage.

### Literaturverzeichnis

1. Diergarten, H.; Gefüge-Richtreihen im Dienste der Werkstoffprüfung in der stahlverarbeitenden Industrie; VDI-Verlag Düsseldorf, 1960, 4. Auflage.
2. Stahl-Eisen-Prüfblatt 1571; Mikroskopische Prüfung von Automatenstählen auf sulfidische nichtmetallische Einschlüsse mit Bildreihen; Entwurf 1970.
3. Radtke, D., u. D. Schreiber; Einfluß der Sulfidausbildung auf die Zerspanbarkeit von Automatenstählen; Hoesch, Berichte aus Forschung und Entwicklung unserer Werke 1966, Heft 1, S. 16—29.
4. Hautmann, A.; Beitrag zur angenäherten Ermittlung der Zerspanbarkeit von kohlenstoffarmen Automatenstählen; Stahl und Eisen 88 (1968), Nr. 2, S. 62—67.
5. Exner, H. E.; Analyse der Größenverteilung von Körnern, Poren und Pulverteilchen; Z. Metallkunde 57 (1966), Heft 10, S. 755—763.
6. Das Quantimet 720, Elektronenrechner für die Bildanalyse; Hrsg. von Image Analysing Computers bzw. Metals Research Ltd. Cambridge (1970).
7. Unveröffentlichte Untersuchung der Versuchsanstalt der Neunkircher Eisenwerk AG.
8. Kamin, G., N. Kluge, W. Müller u. J. Rzeznik; Leitz-Mitteilungen, Sonderheft Leitz-Classimat, 1970.
9. Kiesskalt, S., u. G. Matz; Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von Kornverteilungen; VDI-Zeitschrift 93 (1951), Heft 3, S. 58—60.
10. Weber, L., u. H. Richter; Mathematisch-statistische Prüfverfahren für die Richtigkeit von Äquivalenzziffern; Berg- u. hüttenmännische Monatshefte 111 (1966), Heft 1, S. 12—20.
11. Hofmann, E. E., u. G. Mix; Die Anwendung statistischer Verfahren in der Hüttenindustrie; Technische Mitteilungen 59 (1966), Heft 10, S. 525—537.

DK 539.389.2 : 620.172.251.2 : 620.178.3 : 669.018 : 666.763.018  
 DEC E 1/E 2d

## Bauschinger-Effekt der Metalle und Erweichungsverhalten feuerfester Stoffe

Von W. Späth, Speyer am Rhein

(Zusammenstellung der Erscheinungsformen; Begriffsbestimmung des „allgemeinen mechanischen“ und des „thermischen“ Bauschinger-Effektes; Zusammenhang verschiedener mechanisch-thermischer Eigenschaften; Oberflächenerscheinungen beim plastischen Verformen; Einführung des „spezifischen Querschnittes“ und Zusammenstellung bisher gesammelter Erfahrungen.)

(Summary of occurring shapes; definition of the „general mechanical“ and the „thermal Bauschinger-effect“; correlation of various mechanic and thermic properties; surface effects during plastic deformation; introduction of the „specific cross section“ and summarizing of gained experiences so far.)

(Récapitulation des formes de manifestation; détermination de la notion d'effet Bauschinger „mécanique général“ et „thermique“; relation entre les différentes caractéristiques thermomécaniques; phénomènes superficiels lors de la déformation plastique; introduction de la „section spécifique“ et revue des connaissances réunies jusqu'à présent.)

### 1. Einführung

Praktische Aussagen und theoretische Erörterungen über das mechanische Widerstandsvermögen der Werkstoffe gründen sich in erster Linie auf den Verlauf der in einem Belastungsversuch in Lastrichtung auftretenden Verformungen eines Probestückes. Solche Belastungsversuche werden meistens auf Zug durchgeführt. Die Vorzüge des Zugversuches haben diesem auf dem Metallgebiet die weiteste Verbreitung gesichert. Die hierbei gewonnenen Gütewerte, wie E-Grenze, Streckgrenze, Bruchfestigkeit, in Tabellen zusammengefaßt, dienen dem Konstrukteur als Grundlage bei der Wahl eines Werkstoffes für eine vorliegende Aufgabe. Auch die Betrachtungen der Festkörperphysik stützen sich auf die im Zugversuch gewonnenen „Verfestigungskurven“ der Einkristalle.

Druckversuche dagegen sind auf einige spezielle Fälle beschränkt, etwa zum Prüfen von Lagermetallen oder zur Klärung des Kraft- und Arbeitsbedarfes bei technischen Umformungen. Spröde Stoffe, so insbesondere feuerfeste Stoffe und Baumaterialien, werden wegen der einfacheren Versuchsdurchführung im Druckversuch geprüft.

Moderne Anwendungsgebiete der Technik machen eine immer stärkere Differenzierung der Anforderungen an die zum Einsatz kommenden Werkstoffe erforderlich: Warmfestigkeit, Zeitstandfestigkeit, Ermüdungsfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, Kaltversprödung usw.

Jeweils erforderlichen Kombinationen von Eigenschaften versucht man durch Entwickeln neuartiger Werkstoffe gerecht zu werden. Allerdings sind die hierbei auftretenden Fragen nach R. Kieffer und F. Benesovsky (1) zum Teil noch ungeklärt. J. H. Westbrook und E. R. Stover (2) fassen ihre Erfahrungen, insbesondere an Hochtemperaturwerkstoffen und Hartmetallen, wie folgt zusammen:

„Übliche Belastungsversuche können weder zur Klärung des tatsächlichen Festigkeitsverhaltens noch zum Vergleich der Ergebnisse verschiedener Forscher noch als Grundlage für die Berechnung von Bauteilen herangezogen werden.“

Einige ergänzende Gesichtspunkte zur weiteren Erhellung dieses unbefriedigenden Zustandes seien im folgenden erörtert. Ausgegangen wird hierbei von Erfahrungen, die auf verschiedenen Werkstoffgebieten gesammelt wurden, wenn man sich nicht auf eine einzige Belastungsrichtung beschränkt, sondern Parallelversuche mit entgegengesetzter Belastungsrichtung durchführt. An Metallen wurden vielfach die Erscheinungen untersucht, die unter dem Begriff „Bauschinger-Effekt“ zusammengefaßt werden. Auf dem Feuerfestgebiet sind Versuche zur Klärung der „Feuerbeständigkeit“ von Interesse, die zwar routinemäßig mit Druckvorbelastung durchgeführt werden, jedoch stehen auch hier Erfahrungen mit entgegengesetzter Vorbelastung zur Verfügung.

Als Grundlage für die späteren Betrachtungen sei zunächst der heutige Stand der Erkenntnisse auf diesen Sondergebieten kurz zusammengefaßt.

### 2. Der Bauschinger-Effekt

Bekanntlich wird mit Bauschinger-Effekt die Erscheinung bezeichnet, daß nach einer plastischen Verformung beim Umkehren der Belastungsrichtung Festigkeitswerte, wie E-Grenze und Streckgrenze, im Vergleich zur vorangehenden Belastung mehr oder weniger herabgesetzt werden. Dies gilt beim Wechsel von Zug auf Druck und auch von Druck auf Zug. Dieser Effekt wird sowohl an Vielkristallen als auch an Einkristallen beobachtet.

Ursache des Bauschinger-Effektes sind Eigenspannungen, die beim erstmaligen plastischen

Verformen entstanden sind. Durch Anlassen bei Spannungsfreiglühtemperaturen kann der Effekt zum Verschwinden gebracht werden.

Dieser Effekt ist vielfach untersucht worden. Einige praktische Auswirkungen, G. Robiller und C. Straßburger (3) folgend, seien kurz beschrieben.

### 2.1 Praktische Auswirkungen

In kaltgebogenem Formstahl weist der Querschnitt gereckte und gestauchte Bereiche auf, die durch die neutrale Faser getrennt sind. Entnimmt man einem solchen Biegeteil Zugproben für die Streckgrenzenbestimmung, dann werden die der Zugzone entnommenen Proben bei der Prüfung in Richtung der Vorverformung beansprucht und zeigen somit höhere Streckgrenzenwerte als im ungebogenen Ausgangszustand. Demgegenüber ergeben die aus der Druckzone entnommenen Proben niedrigere Streckgrenzenwerte, da die zweite Belastung beim Prüfen der ersten entgegengesetzt ist. Entsprechend verhalten sich die im Druckversuch ermittelten Quetschgrenzen. Da die Höhe der Streck- bzw. Quetschgrenzenwerte von der Vorverformung abhängig ist, nähern sich beide Kenngrößen entsprechend der Verformungsabnahme in Richtung der neutralen Faser dem unverformten Ausgangszustand, so daß im Bereich der neutralen Faser für alle Behandlungszustände etwa gleiche Streck- bzw. Quetschgrenzenwerte vorliegen.

Der Bauschinger-Effekt macht sich auch im Kerbschlagbiegeversuch an Proben bemerkbar, die entweder durch Stauchen oder durch Recken kaltverformt wurden. Da eine Werkstoffverfestigung mit einer Abnahme und eine Werkstoffentfestigung mit einer Zunahme der Zähigkeitseigenschaften verbunden ist, sind die an gereckten Kerbschlagproben ermittelten Zähigkeits-Temperatur-Kurven gegenüber den an gestauchten Proben ermittelten zu niedrigeren Kerbschlagwerten verschoben.

Schließlich ist nach (3) ein Unterschied in den Biegekennlinien zwischen kalt- und warmgebogenen Trägern zu erwarten. Für den kaltgebogenen Träger wird bereits bei kleiner Belastung eine größere Durchbiegung gefunden. Da die Prüfrichtung der ersten Biegebeanspruchung entgegengesetzt ist, werden die durch das Kaltbiegen gereckten Bereiche beim Rückbiegen gestaucht und die gestauchten Bereiche gereckt. Warmgebogene bzw. nach dem Kaltbiegen normalgeglühte Träger erfahren auf Grund der fehlenden Eigenspannungen bei einer Beanspruchung, die der ersten Biegung entgegengesetzt ist, keine Streckgrenzenänderung. Demzufolge weist ein solcher Träger die steilere Biegekennlinie auf. Der Abbau der Eigenspannungen durch Spannungsfreiglühen kaltgebogener Träger hat daher eine erhebliche Verbesserung der Biegekennlinie zur Folge.

### 2.2 Verformungseigenspannungen

Die nach plastischer Verformung in metallischen Probestücken zurückbleibenden Eigenspannungen werden systematisch untersucht; genannt seien die Untersuchungen von K. Kolb (4) und G. Fanning und A. Peiter (5). Infolge der Schwierigkeiten solcher Untersuchungen und widersprüchlicher Aussagen verschiedener Meßverfahren sind manche Fragen noch ungeklärt.

Hier genügt es, darauf hinzuweisen, daß Größe und Verteilung der Eigenspannungen bei Stählen in mannigfaltiger Weise vom C-Gehalt, von der Korngröße, von der Höhe der plastischen Verformung und anderen Einflüssen abhängen.

Neben der über den ganzen Querschnitt in verschiedener Weise verteilten Makro-Eigenspannungen treten Mikro-Eigenspannungen innerhalb der Gefügeteile auf. In homogenen Metallen sind die Makro-Eigenspannungen vorherrschend, dagegen treten in heterogenen Metallen Makro- und Mikro-Eigenspannungen auf. Zwei Fälle sind hierbei zu unterscheiden, je nachdem beide Phasen sich duktil verhalten oder die eine Phase sich duktil, die andere aber sich spröde verhält.

Eine bedeutsame Rolle spielt hierbei die durch die plastische Verformung erzeugte Versetzungsverteilung.

Entsprechend der Vielfalt der für die Ausbildung der Makro- und Mikro-Eigenspannungen verantwortlichen Faktoren, muß auch der Bauschinger-Effekt die mannigfaltigsten Variationen zeigen.

### 3. Erweichungsverhalten unter konstanter Vorlast

Von besonderem Interesse sind die auf dem Feuerfestgebiet üblichen Versuche zum Ermitteln der Feuerbeständigkeit. Nach DIN 51 064 wird ein Probestück auf Druck vorbelastet und anschließend erhitzt. Hierbei dehnt sich das Probestück zunächst aus, worauf nach Überschreiten einer kritischen Temperatur das haltlose Fließen in Druckrichtung einsetzt. Aus dem Verlauf dieser Erweichungskurve werden verschiedene kritische Temperaturen zur Kennzeichnung der Druckfeuerbeständigkeit entnommen.

Solche Versuche wurden von F. Illgen (6) zum Vergleich auch mit Zugvorbelastung durchgeführt. Trotz Zugvorbelastung und trotz der in Zugrichtung wirkenden thermischen Ausdehnung tritt bei den gewonnenen Zugerweichungskurven, z. B. an Tonen, in einem kritischen Temperaturbereich nicht eine Verlängerung, sondern im Gegenteil eine kräftige Verkürzung der Probenhöhe auf. Die Anfangshöhe im kalten Zustand kann sogar unterschritten werden.

Erst bei weiterem Erhitzen dreht sich die Richtung dieser Zugerweichungskurven um, worauf das haltlose Fließen nunmehr in Zugrichtung einsetzt. Die Auflösung der im kalten Zustand herrschenden Verspannungen bewirkt nach (7) in diesem

Fall eine Verkürzung des Probestückes, wodurch die thermische Ausdehnung und die mechanische Verformung unter Zugbelastung schließlich übertrifft wird. Bei Druckvorbelastung dagegen ist diese Verkürzung gleichgerichtet mit den hierdurch ausgelösten Verformungen, wodurch eine verhältnismäßig früh einsetzende Erweichung vorgetäuscht wird.

Im Druckversuch ergibt sich daher eine zu ungünstige Einstufung, die erfahrungsgemäß mit dem praktischen Verhalten nicht in Einklang steht.

#### 4. Theoretische Erörterungen

Ein einfacher Gedankenversuch sei vorangestellt. Einem metallischen Bauteil, im praktischen Betrieb durch unzulässig hohe Zugbelastung plastisch verformt, werden nachträglich passende Probestücke entnommen und zur Untersuchung zwei Werkstoffprüfern übergeben, die jedoch die Vorgeschichte nicht kennen.

Der erste Prüfer, gewohnt seine Untersuchungen im Zugversuch durchzuführen, stellt wegen der vorangehenden plastischen Zugverformung und der hierbei aufgetretenen Verfestigung hohe Festigkeit, aber geringe Zähigkeit fest. Der zweite Prüfer, der nach seiner Gewohnheit auf Druck prüft, findet dagegen eine geringe Festigkeit, aber hohe Zähigkeit.

Wird das Bauteil im praktischen Betrieb nicht auf Zug, sondern auf Druck plastisch verformt, so gelangen beide Prüfer erneut zu unterschiedlichen Ergebnissen, jedoch nunmehr mit umgekehrter Einstufung wie im ersten Fall.

Diese sich widersprechenden Ergebnisse beider Prüfer sind die unmittelbare Folge des Bauschinger-Effektes. Der einzige Unterschied gegenüber üblichen Untersuchungen dieses Effektes liegt darin, daß die erste Belastung durch Betriebsbedingungen, die zweite nachfolgende Belastung mit umgekehrter Belastungsrichtung in einer Prüfmaschine erzeugt wird.

##### 4.1 Der „allgemeine“ Bauschinger-Effekt

In einer mit diesem Gedankenversuch vergleichbaren Situation befindet man sich bei allen üblichen Festigkeitsprüfungen an Probestücken im Anlieferungszustand. In einem solchen Probestück können — auch ohne vorangegangene plastische Verformung — selbst nach Spannungsfreiglühen, Eigenspannungen verschiedener Ordnungen wirksam sein.

Letztlich ist jeder technische Werk- oder Baustoff als „Verbundkörper“ aufzufassen, in dem Komponenten mit verschiedenen thermischen Ausdehnungsbeiwerten zusammenstoßen, W. Späth (8). In hexagonal kristallisierenden Metallen ist der Beiwert in den verschiedenen Richtungen sehr

verschieden groß. In Vielkristallen unterscheiden sich Korn- und Korngrenzsubstanz mehr oder weniger. Ferner sind alle Werkstoffe hier einzuordnen, deren Grundsubstanz durch eine Bindephase zusammengesintert wird. Man kann die Bindephase als „Glasurschicht“ auffassen und die Erfahrungen der Glasurtechnik zum Verständnis heranziehen.

Weitere Beispiele sind Werkstoffe, bei denen eine Matrix durch besondere Einlagen (Whisker, Metall- und Glasfasern, Borfäden etc.) verstärkt wird. Genannt seien schließlich noch Werkstücke, bei denen eine besondere Oberflächenschicht erzeugt wird oder im Betrieb durch äußere Einflüsse nachträglich entsteht.

In allen diesen Fällen ist mit Struktureigenspannungen verschiedener Ordnungen infolge ungleicher Ausdehnungsbeiwerte der einzelnen Komponenten zu rechnen. Diese besondere Art von Eigenspannungen kann durch Glühen nicht beseitigt werden. Zwangsläufig gelangt man daher zu unterschiedlichen Ergebnissen, je nachdem man ein Probestück im Zug- oder Druckversuch prüft.

Dem „speziellen“ Bauschinger-Effekt, beobachtet an einem einzigen Probestück nach vorangehender Belastung und nachträglicher Prüfung mit umgekehrter Belastungsrichtung, ist somit ein „allgemeiner“ Bauschinger-Effekt gegenüberzustellen, gekennzeichnet durch den Unterschied der Ergebnisse von Belastungsversuchen an zwei gleichartigen Probestücken im Anlieferungszustand (also ohne vorangehende plastische Verformung) beim Prüfen mit entgegengesetzter Belastungsrichtung. Hieraus folgt:

Zur erschöpfenden Beurteilung des mechanischen Widerstandsvermögens von Werk- und Baustoffen genügt ein üblicher Belastungsversuch unter Beschränkung auf eine einzige Belastungsrichtung nicht, vielmehr sind an zwei gleichartigen Probestücken Parallelversuche mit entgegengesetzter Belastungsrichtung durchzuführen.

##### 4.2 Der „thermische“ Bauschinger-Effekt

Anstatt bei konstanter Temperatur einen Probestkörper zunehmend zu belasten, kann man diesen bei konstanter mechanischer Vorlast zunehmend erhitzen. Je nach den wirksamen Eigenspannungen und je nach der Richtung der Vorlast sind größere oder kleinere Unterschiede des Verformungsverhaltens zu erwarten, wie das Beispiel der Feuerbeständigkeit feuerfester Stoffe mit besonderer Eindringlichkeit zeigt.

Dem „allgemeinen mechanischen“ Bauschinger-Effekt, gekennzeichnet durch das verschiedene Verformungsverhalten zweier gleichartiger Probestücke beim Prüfen auf Zug oder Druck und konstanter Temperatur, entspricht demnach ein weiterer Effekt, gekennzeichnet durch die Unter-

schiede des Verformungsverhaltens zweier gleichartiger Probestücke, die unter konstante Zug- bzw. Druckvorbelastung gesetzt und anschließend erhitzt werden. Diese Erscheinungen seien mit „thermischer“ Bauschinger-Effekt bezeichnet. Der systematischen Untersuchung dieses thermischen Effektes dürfte in Zukunft bei der Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen besondere Bedeutung zukommen.

Wie schon in (9) erwähnt, sind hierbei die mannigfaltigsten Variationen zu erwarten, die zusätzliche Einblicke ermöglichen. Anstelle der bei Tonen auftretenden Verkürzung mit zunehmender Temperatur kann durch Auflösen der Eigenspannungen unter Umständen auch eine Verlängerung auftreten, wodurch sich ein völlig anderer Verlauf der Erweichungskurven ergibt. Weiterhin muß sich der thermische Bauschinger-Effekt von einer Vielzahl von Faktoren abhängig erweisen.

## 5. Praktische Folgerungen

### 5.1 Beurteilung des inneren Verspannungszustandes

Zur Ermittlung der Eigenspannungen in einem Werkstück sind mannigfaltige Prüfmethode entwickelt worden, A. Peiter (10). Wegen der erforderlichen Zerstörung des Probestückes, aber auch wegen der aufwendigen Apparatur zerstörungsfreier Methoden (röntgenografisch, magnetisch, kalorimetrisch usw.) ist heute bei der routinemäßigen Festigkeitsprüfung über die in einem angelieferten Probestück wirksamen Eigenspannungen so gut wie nichts bekannt.

Auf Grund der bisherigen Erörterungen sind jedoch auf verhältnismäßig einfache Weise Aufschlüsse über den inneren Verspannungszustand in Verbindung mit Belastungsversuchen zu gewinnen. Hierzu ist eine Verfolgung des allgemeinen bzw. des thermischen Bauschinger-Effektes erforderlich.

Handelt es sich um die Untersuchung bei einer bestimmten Temperatur, so genügt die Durchführung von Parallelversuchen auf Zug und Druck an zwei gleichartigen Probestücken. Zwar werden durch solche Versuche keine quantitativen Angaben über Größe und Verteilung der Eigenspannungen gewonnen, doch wird deren Auswirkung auf das mechanische Verhalten unmittelbar erfaßt.

Nur wenn keine Eigenspannungen vorhanden sind, können im Zug- bzw. Druckversuch übereinstimmende Ergebnisse erwartet werden. Systematische Vergleiche des Verformungsverhaltens im Zug- und Druckversuch führten F. Bollnerath, H. Feldmann und G. Happek (11) an Molybdän und an einer Nioblegierung bei Temperaturen bis zu 1500 °C durch. Sie fanden für die 0,2%-Grenze im Zug- und Druckversuch

praktisch übereinstimmende Werte, allerdings zeigten sich in manchen Fällen gewisse Unterschiede. Dies bedeutet, daß kleine, aber immerhin merkliche Eigenspannungen vorhanden sind.

Besonders aufschlußreich muß sich die Verfolgung des thermischen Bauschinger-Effektes erweisen. Zu diesem Zweck setzt man zwei gleichartige Probestücke unter konstante Zug- bzw. Druckvorbelastung und verfolgt die Verformungen in Abhängigkeit der Temperatur. Je nach der Höhe der inneren Verspannungen sind hierbei durchgreifende Unterschiede zu erwarten, wie besonders eindrucksvoll das Beispiel der ff. Stoffe zeigt.

Durch solche Untersuchungen wird von vornherein geklärt, unter welchem „streiß“ ein zur Prüfung angelieferter Werkstoff steht, wodurch ein Einblick in die „allgemeine Konstitution“ gewonnen wird. Die verschiedenen Reaktionen des Werkstoffes auf mechanische und thermische Einflüsse sind anschließend, um im gleichen Bild zu bleiben, als „allergische“ Auswirkungen dieser allgemeinen Konstitution zu deuten.

Durch solche „Voruntersuchungen“ sind die in speziellen Prüfungen festgestellten Erscheinungen auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen; ihre gegenseitigen Beziehungen sind systematisch zu klären.

Einige der aus diesen Überlegungen sich ergebende Folgerungen seien zusammengestellt und mit im Schrifttum beschriebenen Erfahrungen verglichen.

### 5.2 Festigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

Die Festigkeit der Werkstoffe nimmt im allgemeinen mit wachsender Temperatur ab. Von dieser Regel gibt es jedoch eine Reihe von bemerkenswerten Ausnahmen.

Manche Werkstoffe besitzen in einem kritischen Temperaturbereich ein ausgeprägtes Maximum der Festigkeit, in bezug auf eine bestimmte, bei routinemäßigen Untersuchungen übliche Belastungsrichtung. So kann die Heißdruckfestigkeit von ff. Stoffen ein Mehrfaches der Kaldruckfestigkeit erreichen. Auch an Hartmetallen werden solche Höchstwerte in kritischen Temperaturbereichen beobachtet. Nicht nur auf Druck, sondern auch auf Zug werden solche ausgeprägten Höchstwerte der Festigkeit beobachtet. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist Graphit, dessen Zugfestigkeit bei 2500 °C fast doppelt so hoch liegen kann wie bei Raumtemperatur.

Gerade zur Klärung solcher anomaler Erscheinungen sollte man sich nicht auf eine bestimmte Belastungsrichtung beschränken, vielmehr sind Parallelversuche nötig. Wird mit steigender Temperatur die in Lastrichtung wirkende Vorspannung der gefährdetsten Komponenten verringert, so kann diese eine höhere Beanspru-

chung bis zum Versagen aufnehmen. Die „scheinbare“ Festigkeit in bezug auf eine bestimmte Belastungsrichtung nimmt daher mit steigender Temperatur in diesem Fall zu. Eigentlich sollte man eher von einer Erniedrigung der Festigkeit mit abnehmender Temperatur als von einer Erhöhung mit steigender Temperatur sprechen, denn die Zunahme der inneren Verspannungen mit absinkender Temperatur macht den Werkstoff immer anfälliger.

Auch zur Klärung der äquikohäsiven Temperatur, definiert als Schnittpunkt zweier Kurven für interkristallines und transkristallines Versagen, sollte man sich nicht auf eine einzige Belastungsrichtung beschränken. Je nach der Höhe der Eigenspannungen muß diese äquikohäsive Temperatur, nacheinander im Zug- und im Druckversuch ermittelt, bei verschiedenen Temperaturen liegen.

### 5.3 Ausdehnungsbeiwert und Temperaturwechselbeständigkeit

Die Temperaturwechselbeständigkeit der Werkstoffe spielt in modernen Anwendungen eine bedeutsame Rolle. Auch hier sind von Parallelversuchen weitere Einblicke zu erwarten.

Heute wird diese Beständigkeit gegen Temperaturwechsel um so höher eingeschätzt, je kleiner der Ausdehnungsbeiwert ist. Bei ungleicher Temperatur des Probestückes bleiben die Makro-Verspannungen der einzelnen Zonen verhältnismäßig klein, so daß die Gefahr einer Rißbildung oder des Abplatzens größerer Stücke herabgemindert wird.

Diese „Makro-Temperaturwechselbeständigkeit“ stellt jedoch nur einen Ausschnitt aus einem umfassenderen Problem dar (8). Bei der Bestimmung des Ausdehnungsbeiwertes wirken zwei Effekte zusammen: außer der eigentlichen thermischen Ausdehnung setzt bei Erhöhen der Temperatur gleichzeitig eine Änderung der Eigenspannungen ein. Hierdurch entsteht, je nach den besonderen Verhältnissen, eine zusätzliche Verlängerung oder Verkürzung des Probestückes. Wie durchgreifend sich diese zusätzlichen Formänderungen auswirken können, zeigen besonders anschaulich die erwähnten Erweichungskurven von ff. Stoffen bei Umkehr der mechanischen Vorbelastung.

Ein kleiner Ausdehnungsbeiwert kann bei der üblichen Bestimmung durch eine zusätzliche Verkürzung infolge Änderung der Eigenspannungen vorgetäuscht werden. Bei häufig wiederholten Temperaturzyklen entstehen Schwankungen der Eigenspannungen, wodurch eine fortschreitende Zerrüttung des Gefüges ausgelöst wird. Trotz eines kleinen „scheinbaren“ Ausdehnungsbeiwertes, vielmehr gerade wegen dieses kleinen Wertes, ist daher die „Mikro-Temperaturwechselbeständigkeit“ gering.

Hohe Warmfestigkeit, bedingt durch die Auflösung von Eigenspannungen, muß daher

zwangsläufig mit einer geringen Mikro-Temperaturwechselbeständigkeit gekoppelt sein. Dies gilt beispielsweise für ff. Stoffe. Auch die meisten Werkstoffe auf Hartstoffbasis besitzen nach (1) zwar eine hohe Warmfestigkeit, trotzdem ist ihr Widerstand gegen Temperaturwechsel nicht befriedigend.

### 5.4 Hochtemperaturfestigkeit und Versprödungsneigung

In (1) wird darauf hingewiesen, daß Raketendüsen und Schaufelmaterialien einen gewissen Grad von Zähigkeit bei Tief- und Raumtemperatur aufweisen müssen. Manche Werkstoffe sind trotz ihrer guten Hochtemperaturfestigkeit im Hinblick auf ihre Kaltversprödung bei Kaltstarts unverwendbar.

Auch diese Erfahrung läßt sich zwanglos in die bisherigen Überlegungen einordnen. Die Neigung mancher Werkstoffe, in der Kälte zu verspröden, läßt sich in enge Korrelation zu Differenzen der Ausdehnungsbeiwerte der einzelnen Gefügebestandteile setzen. Die hierdurch bedingten Verspannungen des Gefüges nehmen mit steigender Temperatur ab, wodurch eine hohe Festigkeit bei hoher Temperatur begünstigt wird.

Mit abnehmender Temperatur können diese Eigenspannungen so stark anwachsen, daß in der Kälte Trennungen in elementaren Bereichen entstehen. Das hochverspannte Gefüge ist schlagempfindlich geworden. Die Schlagarbeit fällt, im wesentlichen einer statistischen Summenlinie folgend, von einer Hochlage zur Tieflage ab.

Eine gute Hochtemperaturfestigkeit in einer bestimmten Belastungsrichtung ist daher zwangsläufig, in Übereinstimmung mit der Erfahrung mit Sprödbruchneigung in der Kälte verknüpft. Auch in diesem Fall ist von Parallelversuchen mit umgekehrter Belastungsrichtung eine weitere Klärung zu erhoffen.

Durch die systematische Untersuchung des Verhaltens in Parallelversuchen auf Zug und Druck sind, wie diese wenigen praktischen Beispiele zeigen, zusätzliche Einblicke zu gewinnen. Die eingangs in (1) und (2) erwähnten Unzulänglichkeiten heute üblicher, auf eine einzige Belastungsrichtung beschränkter Festigkeitsprüfungen dürften hierdurch wenigstens zum Teil auszuräumen sein. Vor allem aber wird ein Überblick über den gegenseitigen Zusammenhang der heute in modernen Anwendungsgebieten (Luftfahrttechnik, Raumfahrt, Reaktorbau, Elektrotechnik) geforderten besonderen Kombinationen von Eigenschaften gewonnen.

Solche Parallelversuche sollten daher nicht auf gelegentlich durchgeführte Spezialuntersuchungen beschränkt bleiben, sondern selbstverständlicher Bestandteil routinemäßiger Prüfungen werden, selbst wenn hierbei Probestücke üblicher genormter Abmessungen, etwa infolge der Ge-

fahr des Ausknickens, nicht unmittelbar zu verwenden sind.

### 5.5 Oberflächenerscheinungen beim plastischen Verformen

Erfahrungsgemäß entstehen beim plastischen Verformen eines metallischen Probestückes gleichzeitig mannigfaltige Änderungen der Oberfläche. In der Festigkeitsprüfung begnügt man sich mit der Ermittlung der Einschnürung an der engsten Stelle des Probestückes. In der Metallphysik dagegen dringt man im Elektronenmikroskop bis zu den elementaren Gleitlinien und Gleitbändern vor. Eine dritte Forschungsmethode untersucht mittels Abtastgeräten die Rauheit technischer Oberflächen.

Insgesamt können, etwa dem in DIN 4760 für die Bearbeitung von Oberflächen aufgestellten Schema folgend, Gestaltänderungen in Form von Einschnürungen, Welligkeiten, Rauigkeiten, Gleitbändern und Gleitlinien unterschieden werden.

Diese Gestaltabweichungen treten häufig in ausgeprägten Periodizitäten auf. In (12) wird dies auf die Wirkung eines Spektrums von Ultraschallwellen zurückgeführt, die beim Versagen innerer Bindungen ausgelöst werden; ein Vergleich mit Kundt'schen Staubfiguren liegt nahe.

Unter Heranziehung der Erfahrungen der Ultraschall-Prüftechnik beim künstlichen Durchschallen von verschiedenen Werkstoffen lassen sich Folgerungen für die Ausbildung der Oberflächenerscheinungen und damit auch der in Lastrichtung einsetzenden Verformungen ableiten. Mannigfaltige Beobachtungen aus Festigkeitsprüfung, Umformtechnik und Metallphysik sind in ein einheitliches Schema einzuordnen.

So kann beispielsweise die merkwürdige Erscheinung, wonach die Verfestigungskurven mancher Einkristalle bei der Temperatur der flüssigen Luft bei wesentlich geringeren Spannungen verlaufen als bei Raumtemperatur, zwanglos auf die Herabsetzung der Schallschwächung in der Kälte zurückgeführt werden.

Aus schalloptischen Gründen werden Einflüsse auf die Oberflächenerscheinungen und die Verformungseigenschaften durch die Gestalt des Probestückes und der Oberflächenrauigkeit im Anfangszustand, durch Verunreinigungen verschiedener Art, durch die Korngröße u. a. abgeleitet.

Gleitprozesse bewirken nicht nur eine Verformung in Lastrichtung, sondern gleichzeitig eine Verdrehung des Probestücks um die Längsachse, falls durch eine besondere apparatetechnische Ausbildung hierfür die Möglichkeit geschaffen wird, W. Späth (20). Die Verfolgung dieses „Torsions-Effekts“ liefert zusätzliche Einblicke in die Elementarvorgänge beim plastischen Verformen.

## 6. Wahl von Gütewerten

Abschließend seien kurz noch einige Bemerkungen über die Wahl von Gütewerten für das mechanische Widerstandsvermögen der Werkstoffe angefügt.

Im statischen Belastungsversuch an einem Probestück bestimmter Abmessungen steigert der Werkstoffprüfer die Last immer mehr und stellt hierbei kritische Lasten fest, unter denen bestimmte Verformungen entstehen oder das Probestück zu Bruch geht. Anschließend dividiert er die gemessene Last  $P$  durch den Anfangsquerschnitt  $Q$  des Probestückes. Durch diese kombinierte Prüf- und Rechenoperation wird der numerische Wert des Quotienten  $P/Q$  festgestellt, der zur Kennzeichnung der Festigkeit in der Dimension  $kp/mm^2$  dient.

Ganz abgesehen davon, daß, wie ausführlich dargelegt, die so gewonnenen Gütewerte infolge der Beschränkung auf eine einzige Belastungsrichtung keine hinreichende Aussagekraft besitzen können, stellen sie nicht die einzige Möglichkeit einer Erfassung des mechanischen Widerstandsvermögens dar.

### 6.1 Festigkeit und spezifischer Querschnitt

Während der Werkstoffprüfer von einem Probestück festgelegter Abmessungen ausgeht und kritische Lasten bestimmt, ist dem Konstrukteur meistens eine bestimmte Last vorgeschrieben. Seine Aufgabe besteht darin, den Querschnitt der zu dimensionierenden Bauteile so zu wählen, daß die vorgeschriebene Last, wenigstens eine gewisse Zeit lang, mit Sicherheit aufgenommen wird.

Je größer die vom Werkstoffprüfer gelieferten Festigkeitswerte sind, desto kleiner kann der Querschnitt gewählt werden. Die Güte einer Leichtbau-Konstruktion beispielsweise wird um so höher eingeschätzt, je kleiner die erforderliche Masse, also im wesentlichen der Querschnitt eines Bauteils, ist.

Die Güte eines Werkstoffes, heute durch eine aufsteigende Zahlenfolge des Quotienten  $P/Q$ , also der je Querschnittseinheit zulässigen Last gekennzeichnet, kann grundsätzlich auch durch eine absteigende Zahlenfolge des Quotienten  $Q/P$ , also des je Lasteinheit erforderlichen Querschnittes, quantitativ beschrieben werden. Üblichen Festigkeitswerten mit der Dimension  $kp/mm^2$  sind daher gleichberechtigt die „spezifischen Querschnitte“ mit der Dimension  $mm^2/kp$  gegenüberzustellen.

Diese Dualität der Kennzeichnung einer Verhaltensweise oder eines Vorganges ist auf anderen Wissensgebieten selbstverständlich und seit jeher üblich. Stets werden aus gemessenen Grundgrößen nachträglich durch Rechenoperationen zueinander reziproke Begriffe gebildet.

Beispiele hierfür sind, um nur einige wenige zu nennen: Geschwindigkeit/Laufzeit, E-Modul/Dehnzahl, Härte/Weiche, Viskosität/Fluidität, elektrischer Widerstand/Leitwert usw. Zwanglos läßt sich hier das Begriffspaar „Festigkeit/spezifischer Querschnitt“ anfügen.

Zugegeben, die Kennzeichnung des mechanischen Widerstandsvermögens durch den spezifischen Querschnitt, anstelle der seit jeher üblichen Festigkeit, mag auf den ersten Blick schockierend wirken. So wird entgegengehalten: „Gerade auf dem Gebiet der Festigkeitsrechnung hat man sich seit Jahren, auch international, so eindeutig festgelegt, mit Kennwerten in  $\text{kp/mm}^2$  zu rechnen, daß es nach unserer Kenntnis der Sachlage nicht aussichtsreich ist zu versuchen, auf spezifische Querschnitte in  $\text{mm}^2/\text{kp}$  überzugehen.“ Ferner wird entgegengehalten: „Die Einführung der reziproken Festigkeitswerte würde weiter bedeuten, daß die DIN- und ISO-Normen, TRD- und AD-Vorschriften usw. geändert werden müßten. Bekanntlich geschieht dies durch Beschlußfassung der entsprechenden Gremien und würde sich nach Erledigung der Einsprüche über Jahre erstrecken.“

Selbstverständlich wird durch die vorgeschlagene Umrechnung die Rolle der Festigkeitswerte zur verbindlichen Kennzeichnung der Güte der Werkstoffe in keiner Weise berührt. Wohl aber steht nichts im Wege, die vom Konstrukteur seit jeher durchgeführte Umrechnung der Festigkeitswerte nun sozusagen rückwärts auf alle Fragen der Forschung auszudehnen.

Auch die Befürchtung, daß alle in Normen und Vorschriften zusammengefaßten Festigkeitswerte geändert werden müßten, ist völlig unbegründet. Wenn beispielsweise in Tabellen das Verhalten der Werkstoffe beim elektrischen Stromdurchgang durch den spezifischen Widerstand angegeben wird, so steht nichts im Wege, trotzdem auch vom Begriff des Leitwertes Gebrauch zu machen, falls dies besondere Vorteile verspricht. Die Tabellen für den spezifischen Widerstand brauchen deshalb nicht geändert zu werden.

In diesem Beispiel aus der Elektrotechnik werden vielmehr häufig je eine Tabelle für den Widerstand und den Leitwert nebeneinander zusammengestellt, so daß, je nach den praktischen Anforderungen in einem speziellen Fall, ohne besondere Umrechnungen der vorteilhafteste Kennwert sofort zu entnehmen ist.

Ergänzend zu den in Tabellenwerken zusammengestellten Festigkeitswerten der verschiedenen Werkstoffe kann entsprechend der jeweilige spezifische Querschnitt angegeben werden. Ist beispielsweise die Festigkeit  $10 \text{ kp/mm}^2$ , dann ist der zugehörige spezifische Querschnitt  $0,1 \text{ mm}^2/\text{kp}$ . Dem Konstrukteur zeigt dies an, daß je Einheit der zu beherrschenden Last in diesem Fall ein Querschnitt von  $0,1 \text{ mm}^2$  erforderlich ist. Durch eine solche ergänzende Tabelle werden

die Angaben des Werkstoffprüfers sozusagen unmittelbar in die „Sprache des Konstrukteurs übersetzt“.

## 6.2 Praktische Anwendungsbeispiele

Seit jeher hat man vom Hergebrachten abweichende Auffassungen zunächst als „nicht aussichtsreich“ abgelehnt. Trotzdem haben sich neue „Denkgewohnheiten“ häufig schnell zum allgemeinen Stand der Technik entwickelt.

Die durch Einführen des spezifischen Querschnittes erzielbaren Vorteile seien durch die folgenden Hinweise auf einschlägige Veröffentlichungen kurz umrissen.

Schon in (13) wurde darauf hingewiesen, daß durch die Darstellung des Zusammenhanges irgendeiner Eigenschaft mit einer anderen Größe sozusagen nur eine von zwei gleichberechtigten Projektionen des Sachverhaltes auf die Zahlenebene erhalten wird. Insbesondere bei statistischen Erhebungen gelangt man zu verschiedenen Werten maßgebender Parameter (Mittelwert, Standardabweichung), je nachdem man von einem Merkmalwert oder aber dessen Kehrwert ausgeht. Dies wurde in (14) am Beispiel der Betrachtungsweise des Werkstoffprüfers und des Konstrukteurs näher erläutert.

Der Einfluß der Oberflächenrauheit auf die Dauerwechselfestigkeit wird in (15) durch Einführen des zugehörigen spezifischen Querschnittes diskutiert.

Durch Einführen des spezifischen Querschnittes anstelle der Wechselfestigkeit lassen sich die üblichen Wöhlerlinien in die zugehörigen „Charakteristiken“ transformieren. Durch diese Darstellung wird eine große Mannigfaltigkeit der Übergangsformen in hohen Lastspielbereichen aufgedeckt.

In dieser Weise wird das Ermüdungsverhalten von Schraubenverbindungen ausgewertet (16); auch werden einige vorläufigen Vergleiche zwischen verschiedenen Fügearten — Nieten, Schweißen, Kleben —, insbesondere im Flugzeugbau, angestellt. Das Ermüdungsverhalten von Draht und hieraus gefertigter Federn wird in (17) diskutiert. Mit dem Einfluß der Korrosion auf das Ermüdungsverhalten beschäftigt sich eine weitere Veröffentlichung (18).

Entsprechende Umwandlungen der üblichen Festigkeitsangaben in die zugehörigen spezifischen Querschnitte erweisen sich auch bei der Klärung des Zeitstandverhaltens der Werkstoffe bei hohen Temperaturen als nützlich. Einige erste orientierenden Auswertungen finden sich in (19). Auf Grund der bisher gesammelten Erfahrungen ist die Auffassung nicht unbegründet, daß die Berücksichtigung des spezifischen Querschnittes neben den heute üblichen Festigkeitsangaben in der Erforschung der Werkstoffeigenschaften zur Selbstverständlichkeit werden wird.

### Zusammenfassung

Zur Erhöhung der Aussagekraft von Belastungsversuchen werden drei Vorschläge erörtert und begründet:

- a) Belastungsversuche, üblicherweise auf eine Belastungsrichtung beschränkt, sollten bei Routinemessungen auf Parallelversuche mit entgegengesetzter Belastungsrichtung an zwei gleichartigen Probestücken im Anlieferungszustand erweitert werden. Die Verfolgung des „allgemeinen“ und des „thermischen“ Bauschinger-Effektes läßt den inneren Verspannungszustand des Gefüges beurteilen.
- b) Außer den in Lastrichtung auftretenden Verformungen ermöglicht die Verfolgung der gleichzeitig auf der Oberfläche des Probestückes auftretenden Gestaltänderungen — Einschnürungen, Welligkeiten, Rauigkeiten, Gleitbänder und Gleitlinien — eine weitere Klärung.
- c) Außer den heute üblichen Festigkeitswerten verdienen die zugehörigen „spezifischen Querschnitte“ Beachtung, da hierdurch das Verhalten, insbesondere im Ermüdungs- und Zeitstandversuch, schärfer zu erfassen ist.

### Summary

Three proposals are reviewed and proved in order to strengthen the results of the load tests:

- a) At the occasion of routine measurements, load tests usually limited to only one direction should be extended to parallel tests on two identical specimen (of the samples) as received. By observing the „general“ and the „thermal“ Bauschinger-effect it is possible to get an idea about the internal stresses of the structure.
- b) Beside of the deformation in load direction it is possible to find further explanations by observing the changes on the surface of the specimen which occur at the same time-contractions, wavy or rough surface, slip bands and slip lines.
- c) Beside of the actually usual strength values attention should be paid to the relating „specific cross sections“ which allow closer details on the behaviour, especially in the fatigue and long-time test.

### Résumé

Pour augmenter le niveau de confiance des essais d'application de charges on expose et on justifie trois propositions:

- a) Essais de sollicitations, généralement limités à une seule direction d'application de la charge: ils devraient être étendus, dans les mesures de routine, à des essais parallèles sur deux éprouvettes identiques à l'état de livraison. L'observation de l'effet Bauschinger „général“ et „thermique“ permet d'évaluer l'état de contrainte interne de la texture.
- b) En plus des déformations produites dans le sens d'application de la charge, l'observation des modifications de forme survenant en même temps à la surface de l'éprouvette — strictions, ondulations, rugosités, bandes et lignes de glissement — permet une interprétation supplémentaire.
- c) En dehors des caractéristiques de résistance courantes, les „sections spécifiques“ correspondantes méritent qu'on s'y arrête, car on peut ainsi évaluer le comportement avec plus de précision, surtout lors d'essais de fatigue et de fluage.

### Literaturverzeichnis

1. Kieffer, R., u. F. Benesovsky; Hartmetalle; Springer Verlag Wien/New York, 1965.
2. Beitrag in Campbell, I. E., u. E. M. Sherwood; High Temperature Materials and Technology; John Wiley Sons New York/London/Sidney.
3. Robiller, G., u. C. Straßburger; Zum Bauschinger-Effekt unlegierter Stähle; Materialprüf. 11 (1969), S. 674/88.
4. Kolb, K.; Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Verformungseigenspannungen zugverformter Mn4-Stähle; Materialprüf. 11 (1969), S. 379/83.
5. Faninger, G., u. A. Peiter; Röntgenographischer und mechanischer Nachweis unterschiedlicher Formänderungen am Beispiel abgeschreckter und plastisch-zugverformter Stähle; Metall 24 (1970), S. 1314/19, u. 26 (1971), S. 34/40.
6. Illgen, F.; Ber. Dtsch. Keram. Ges. 11 (1930), S. 649.
7. Späth, W.; Zum mechanisch-thermischen Verhalten feuerfester Stoffe; Ber. Dtsch. Keram. Ges. 38 (1961), S. 351/56 u. 451/57.
8. Späth, W.; Zur Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Stoffe; Radex-Rundschau (1961), S. 673/88 u. (1962) S. 3/13.
9. Späth, W.; Praktische Erfahrungen an Hochtemperaturwerkstoffen und deren theoretische Deutung; Radex-Rundschau (1970), S. 112/26.
10. Peiter, A., Eigenspannungen; Michael Tritsch Verlag Düsseldorf, 1966.
11. Bollenrath, F., H. Feldmann u. G. Happek; Untersuchungen über das Zug- und Druckverhalten hochwärmfester Werkstoffe bei Temperaturen bis 1500 °C; Materialprüf. 11 (1969), S. 277/80.

12. Späth, W.; Oberflächenerscheinungen beim plastischen Verformen eines Probestücks; Metall **25** (1971), S. 22/26.
13. Späth, W.; Zahl — Maß — Bild; Grundfragen der Meßtechnik; A. W. Gentner Verlag Stuttgart, 1960.
14. Späth, W.; Qualitätskontrolle und praktische Bewährung; Radex-Rundschau (1964), S. 317/23.
15. Späth, W.; Prüf- und Rechenwerte von Werkstoffprüfer und Konstrukteur; Konstruktion **22** (1970), S. 25/28.
16. Späth, W.; Zum Ermüdungsverhalten von Schraubenverbindungen; Draht-Welt **57** (1971), S. 190/93.
17. Späth, W.; Zum Ermüdungsverhalten von Draht und Drahtfedern; Draht-Welt **57** (1971), S. 380/83.
18. Späth, W.; Ermüdungsverhalten und Korrosion; Werkstoffe und Korrosion; **22** (1971), S. 593/97.
19. Späth, W.; Darstellung und Auswertung von Zeitstandversuchsergebnissen; Energie; demnächst.
20. Späth, W.; Ein Beitrag zum mechanisch-thermischen Werkstoffverhalten; Materialprüf. **6** (1964), S. 272/78.

DK 621.926.88.08 : 669.018.25 : 620.187

## Einfluß der Attritormahlung auf die Struktur und Eigenschaftswerte technischer Hartmetall-Legierungen

Von W. Mader und K. F. Müller, Kapfenberg

(Untersuchung der Zerkleinerungsmechanismen bei der Attritormahlung in Gegenüberstellung zur bekannten Mahlung in Kugelmöhlen; Beurteilung der daraus resultierenden Korngrößenverteilung bei der Herstellung von Hartmetall-Legierungen; Vergleich der metallurgischen und physikalischen Eigenschaften der Hartmetall-Legierungen mit der Schlußfolgerung, daß die Attritormahlung keine andere Mahlcharakteristik in bezug auf Eigenschaftswerte der Hartmetall-Legierungen ergibt und nur den Vorteil der bedeutend verkürzten Mahlzeit aufweist.)

(Investigations on the breaking mechanism with Attritor milling in comparison to the well known milling in ball mills; evaluation of the resulting grain size distribution at the production of hard metal alloys; comparison of the metallurgical and physical properties of hard metal alloys with the result that the Attritor milling does not produce changed milling characteristics regarding the property values of the hard metal alloys but has the only advantage of an essentially shortened milling period.)

(Étude du mécanisme de broyage au broyeur Attritor par comparaison avec les modes de broyage connus au broyer à boulets; évaluation de la distribution granulométrique qui en résulte pour la production d'alliages de métaux durs; comparaison des caractéristiques métallurgiques et physiques des alliages de métaux durs, montrant que le broyage au broyeur Attritor n'apporte pas d'autres caractéristiques de broyage en ce qui concerne les propriétés des alliages de métaux durs et ne présente que le seul avantage d'une durée de broyage nettement plus courte.)

### 1. Problemstellung

Für die Feinmahlung verwendete man in der Pulvermetallurgie vom Beginn der technischen Entwicklung an bis in die allerjüngste Zeit (1 — 7) als Mahlaggregate Kugelmöhlen. Ausführung und Antriebsart dieser Möhlen unterlag zwar einigen Modifikationen, das Zerkleinerungsprinzip blieb aber immer das gleiche: die zur Zerkleinerung notwendige Energie erhielten die Mahlkörper durch eine Fallbewegung. Dies hatte zur Folge, daß die Mahlkörper, sollte diese Energie erreicht werden, eine gewisse Mindestmasse nicht unterschreiten durften, daß also dem Mahlkörperdurchmesser nach unten eine Grenze gesetzt war.

Den von Püpké (8) beschriebenen Mahlaggregaten, die um das Jahr 1945 in den USA entwickelt wurden und den Namen Attritor erhielten, liegt im wesentlichen ein anderes System der Zerkleinerung zugrunde: Es werden zwar auch hier Mahlkörper verwendet, die notwendige Energie wird aber nicht durch eine Fallbeschleunigung der Kugeln, sondern durch ein Rührwerk, aufgebracht. Die Masse der Fallkörper kann dadurch auch nach unten variiert werden, da ja gemäß der Formel  $\frac{m v^2}{2}$  ein Masseverlust durch höhere Umdrehungsgeschwindigkeit ausgeglichen werden kann. Ausgehend von der Formel  $\frac{m v^2}{2}$  war also bei den konventionellen Kugelmöhlen bei konstantem  $v$ , nämlich der Erdbeschleunigung  $g$ , eine gewisse Mindestmasse des Fallkörpers notwendig, während beim Attritor diese geringere Mahlkörpermasse durch eine Änderung der Beschleunigung  $v$  wettgemacht werden kann. Dadurch, und das ist der

entscheidende Vorteil des Attritors, kann der Durchmesser der Mahlkörper wesentlich kleiner gehalten werden, wodurch sich die aktive Mahloberfläche stark vergrößert und die zur Erreichung des gewünschten Mahleffektes notwendige Zeit ganz wesentlich verkürzt.

Als Beispiel sei erwähnt, daß bei konventionellen Kugelmöhlen ca. 500 cm<sup>2</sup> aktive Mahloberfläche pro kg Pulver, während im Attritor ca. 2500 cm<sup>2</sup> auf das kg Pulver entfallen.

Die gleichen Überlegungen, welche die mögliche Verkürzung der Mahldauer erklären, führen aber auch zu einem wesentlichen Problem, das sehr häufig als Argument gegen die Verwendung des Attritors in der Hartmetallproduktion gebraucht wurde: die Zerkleinerung in den üblichen Kugelmöhlen erfolgt durch einen stoßweisen, schlagartigen Angriff des Mahlkörpers auf den Pulverpartikel. Bei dieser Prallzerkleinerung wird der Kristallit in zwei oder mehrere annähernd gleich große Teile zerschlagen. Im Attritor dagegen wirkt der Kugelangriff kontinuierlich. Es kann dadurch zu einer Abriebzerkleinerung kommen, wodurch Kornform und Korngrößenverteilung im Mahlgut gegenüber einer Kugelmöhlenmahlung, auch bei gleicher Durchschnittskorngröße, verändert sein kann, was wieder Auswirkungen auf die metallurgischen und zerspannungstechnischen Eigenschaften der Hartmetalle hätte.

Die Überprüfung der Kornverteilung eines Hartmetallpulvers ist nach dem heutigen Stand der Korngrößenmeßtechnik problematisch, da ja hier Pulver verschiedener spezifischer Gewichte miteinander vermischt sind und da Pulver dieser Korngröße stark zu Agglomerationen neigen. Dies gilt vor allem für den durch die Abriebzerkleinerung entstehenden Feinanteil.

Aussagen über den Zerkleinerungsmechanismus und über eventuelle Veränderungen der Kornform werden daher am sichersten an Hand von elektronenmikroskopischen Pulveraufnahmen auf Grund einer rein visuellen vergleichenden Beurteilung möglich sein (9).

Auch Mariacher, Horn, Berndt und Schell (10) haben auf diesem Wege bereits Untersuchungen angestellt, wobei aber vor allem die Veränderungen der Kobaltphase ins Auge gefaßt worden sind.

Die von diesen Autoren beobachtete Neigung der Co-Phase zum Verkleben und Umhüllen der Karbidteilchen würde eine Korngrößenanalyse weiters erschweren. Über den Zerkleinerungsvorgang der Karbidteilchen wurden keine klaren Aussagen gemacht, doch erscheint, nach Meinung des Verfassers, ein Zerkleinern der Karbidteilchen durch Zerbrecen zu erfolgen. Allerdings ergibt sich dieses Zerbrecen bei größeren Karbidteilchen eher durch Absplitterung feiner Randpartikeln, was wiederum auf eine Abriebzerkleinerung hindeutet.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen soll der Zerkleinerungsmechanismus im Attritor mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen nochmals durchleuchtet werden. Dazu wurde ein Wolframkarbidpulver mit einer Körnung, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist, einmal im Laborattritor 6 Stunden in Azeton und einmal in einer konventionellen Kugelmühle 72 Stunden unter dem gleichen Medium gemahlen. Die Ergebnisse zeigen, daß im Attritor der gewünschte Zerkleinerungsmechanismus, nämlich jener der Prallzerkleinerung, vorliegt. Die in Abb. 2 festgehaltene enge Kornverteilung kann nur durch Teilung des Einzelkristalles in mehrere gleich große Kristalle entstanden sein. Eine Abriebzerkleinerung müßte eine breite Kornverteilung mit stark differierenden Korngrößen ergeben. Daß darüber hinaus die gleiche Zerkleinerungsart, wie in herkömmlichen Mahlaggregaten, vorliegt, beweist Abb. 3. Ein Vergleich der beiden Kornfraktionen läßt jedoch erkennen, daß die Kornverteilung trotz 12mal längerer Mahldauer in der Kugelmühle ungleichmäßiger ist als bei dem im Attritor gemahlene Wolframkarbid.

In der Folge wird nach Klärung des Zerkleinerungsmechanismus geprüft werden, ob nach Festlegung der geeigneten Mahlbedingungen im Attritor die Eigenschaften derart gemahlener Hartmetall-Legierungen sich mit jenen, deren Vorprodukte in der Kugelmühle aufbereitet wurden, decken.

## 2. Vorversuche im Laborattritor

Die Versuche wurden in einem Kleinattritor mit ca. 0,75 l Mahlbehälterinhalt durchgeführt. Eine Beschreibung des Konstruktionsprinzips und der Arbeitsweise von Attritoren wurde in der Arbeit von P ü p k e (8) gegeben und braucht hier nicht

wiederholt zu werden. Zu erwähnen ist lediglich, daß der ursprünglich eingebaute 2-Scheiben-Rührer gegen einen mit 4 um 90° versetzten Querstäbchen ausgetauscht würde.

In den Vorversuchen wird der Einfluß der Mahldauer, das Verhältnis Mahlkörper—Mahlgut und die Rührgeschwindigkeit auf die Korngrößenabnahme untersucht.

Der Mahlkugeldurchmesser ist vom Hersteller des Gerätes vorgegeben und wurde bei diesen Versuchen nicht geändert. Als Probeansatz wurde eine WC/Co-Legierung mit der Zusammensetzung 90/10 und mit einer Ausgangskörnung von 8,37 µ (nach SSS) verwendet. Die Mahlung erfolgte unter Azeton. In Testversuchen zeigte sich, daß die Viskosität des Mahlschlammes von untergeordneter Bedeutung ist, solange die Konsistenz ein einwandfreies Fließen des Mahlschlammes zuläßt. Die Mahlchargen wurden nach jedem Mahlversuch im Vakuum getrocknet und dann einer SSS-Prüfung unterzogen.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 4 und 5 dargestellt.

### a) Einfluß des Verhältnisses Mahl gut—Mahlkörper (Abb. 4, Kurve 1):

Der Verlauf der Kurve zeigt erwartungsgemäß einen besseren Aufmahlungsgrad bei zunehmender aktiver Mahloberfläche, d. h. steigendem Verhältnis Mahl gut—Mahlkörper. Etwa ab einem Verhältnis 1:4 zeigt der Aufmahlungsgrad nur noch sehr wenig Abhängigkeit von der Zunahme der Mahloberfläche. Dies ist vor allem für die Produktion von Wichtigkeit, da es ja im Großattritor nur schwer möglich wäre, ein exaktes Kugel-Pulver-Verhältnis im kontinuierlichen Betrieb einzuhalten. Der Verlauf dieser Kurve erlaubt es aber, ohne wesentliche Änderung der Mahleigenschaften, mit einem Verhältnis von 1:6 zu beginnen, wobei das Gewicht der eingesetzten Kugeln nicht laufend kontrolliert werden muß. Es genügt, in längeren Zeitabständen, etwa bei der Reinigung des Gerätes, Kontrollwägungen durchzuführen, um ein Absinken des Verhältnisses unter 1:4 zu vermeiden.

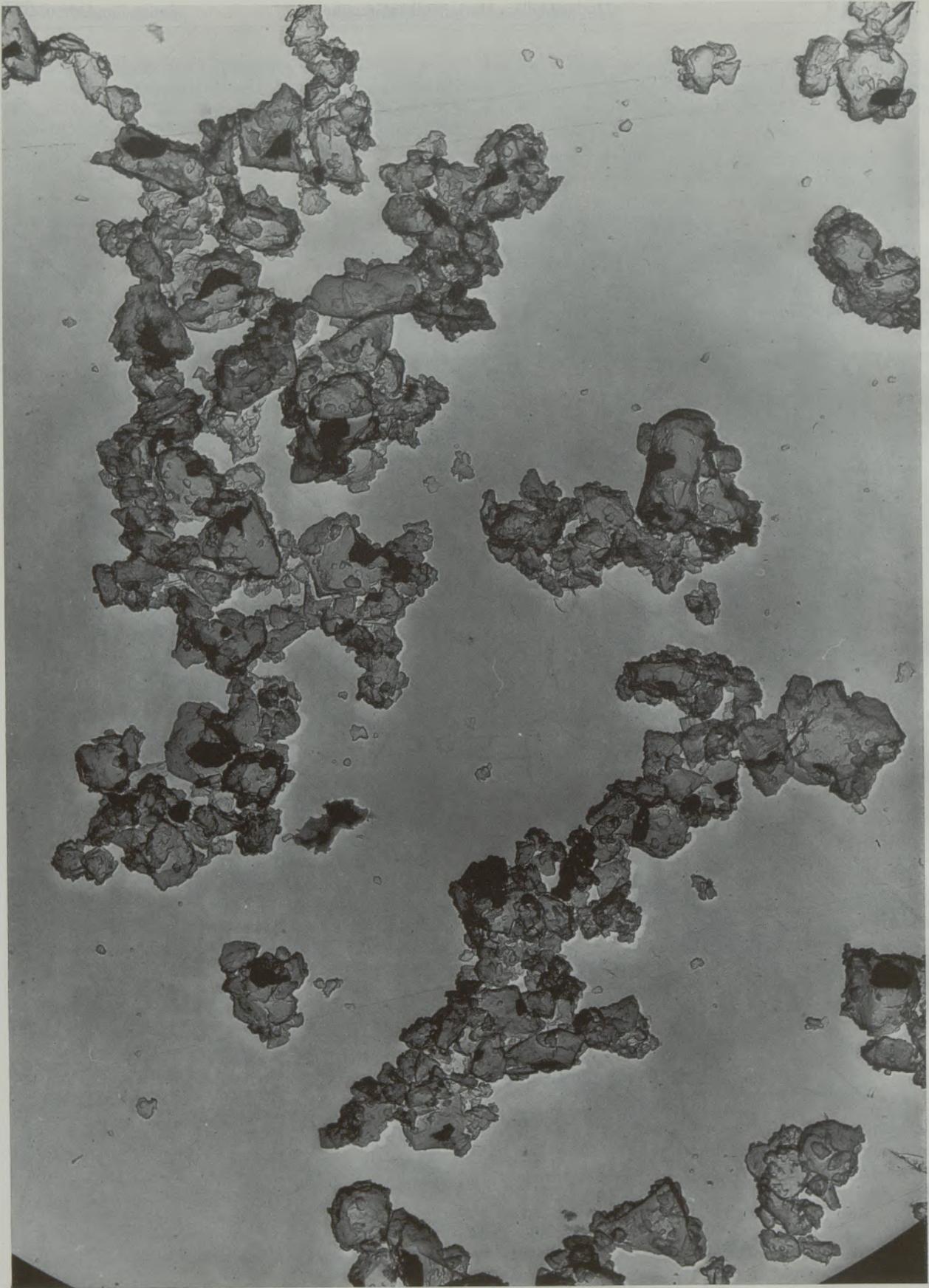
### b) Einfluß der Rührgeschwindigkeit (Abb. 4, Kurve 2):

Auch hier zeigt der Aufmahlungsgrad zunächst starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit und nimmt, je höher diese wird, stetig zu. Ab einer gewissen Drehzahl des Rührers (für das im Versuch verwendete Gerät etwa 350 Upm) wird der Einfluß der Umdrehungszahl auf den Mahleffekt geringer. Dies beruht darauf, daß mit zunehmender Geschwindigkeit des Rührwerkes der Schlupf der Mahlkörper zunimmt und zusätzlich die durch die höhere Geschwindigkeit steigende Zufuhr an kinetischer Energie durch ebenfalls wachsende Reibungseffekte zwischen Kugeln und Wand und den Kugeln unter-



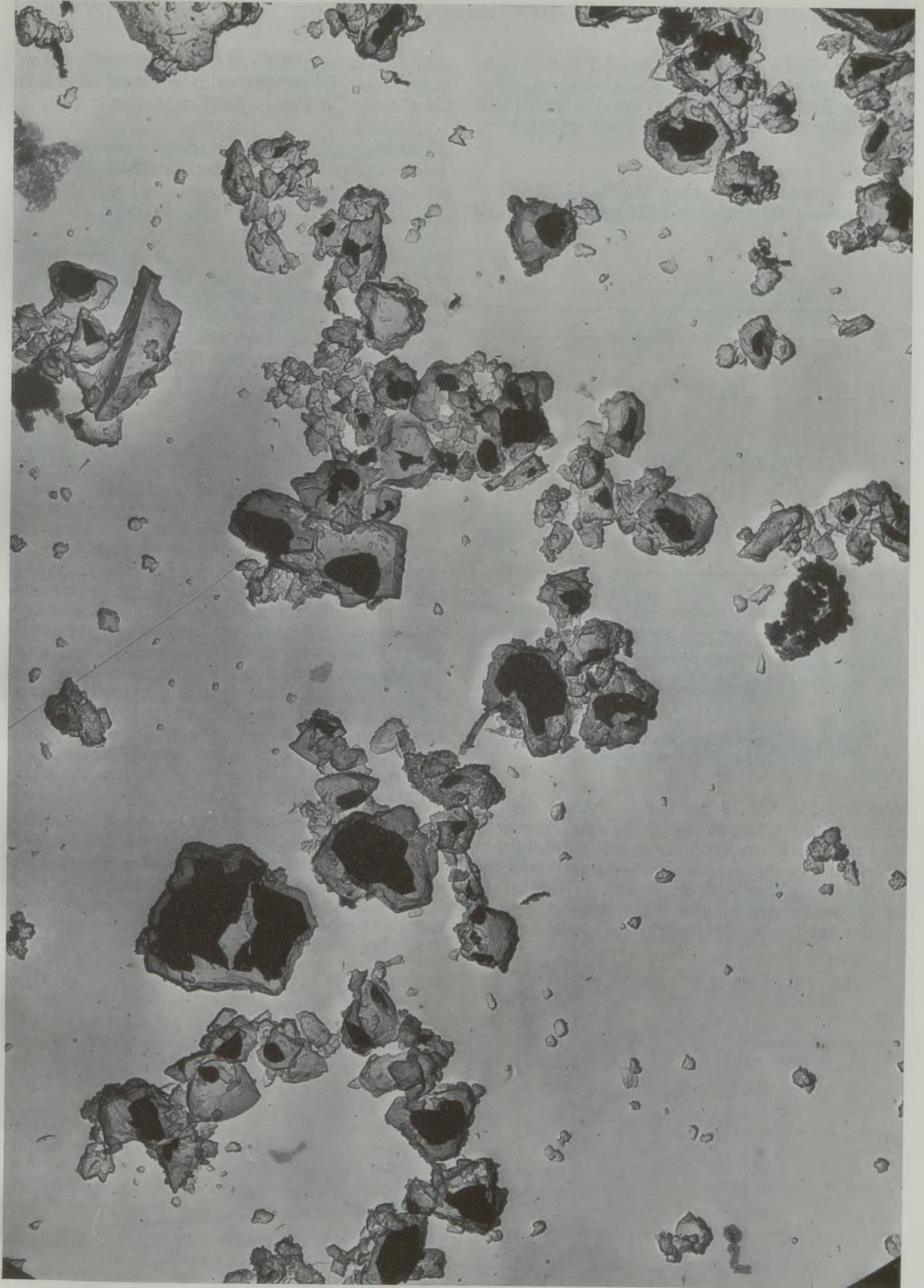
V = 7500fach

Abb. 1  
Wolframkarbid vor der Mahlung



V = 7500fach

Abb. 2  
Wolframkarbid nach 6stündiger Attritormahlung



V = 7500fach

Abb. 3  
Wolframkarbid nach 72stündiger Kugelmühlmahlung

einander wieder aufgehoben wird. Für den technischen Betrieb ergibt sich daraus, eine möglichst niedrige Drehzahl zu wählen, um den Verschleiß an Kugeln und Gefäß so klein wie möglich zu halten.

- c) Zusammenhang zwischen Mahlgut—Mahlkörper—Verhältnis und Rührgeschwindigkeit (Abb. 4):

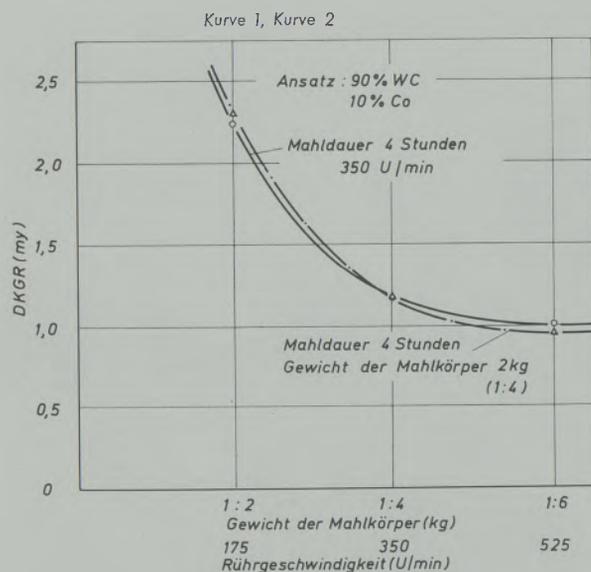


Abb. 4

Zusammenhang zwischen Mahlgut—Mahlkörper-Verhältnis und Rührgeschwindigkeit

Wie aus der Abb. 4 ersichtlich, decken sich die beiden Kurven, d. h. diese beiden Parameter sind austauschbar. Wenn also aus betrieblichen Gründen ein gegebenes Pulver-Kugel-Verhältnis verändert werden muß (z. B. von 1:4 auf 1:2), so ist, wenn der gleiche Aufmahlgrad erreicht werden soll, die Rührgeschwindigkeit entspre-

chend (z. B. von 175 auf 350 Upm) zu erhöhen. Auch diese Erkenntnis erlaubt einen variablen Einsatz des Gerätes in der Produktion.

- d) Abhängigkeit der Durchschnittskorngröße des Mahlgutes von der Mahldauer (Abb. 5):

Für diesen Hartmetallansatz war in den konventionellen Kugelmühlen eine Mahldauer von 96 Stunden notwendig, um die gewünschte Durchschnittskörnung von  $1 \mu$  zu erreichen. Wie die Abb. zeigt, konnte bei Mahlung im Laborattritor unter oben angegebenen Bedingungen der gleiche Mahleffekt in 6 Stunden erreicht werden, d. h. in den konventionellen Kugelmühlen ist im vorliegenden Fall zur Erzielung des gleichen Aufmahlungsgrades die 16fache Mahldauer notwendig als in dem hier verwendeten Attritor.

Der Verlauf der Kurve, die während der ersten Mahlstunde eine außerordentliche Durchschnittskorngrößenabnahme zeigt und dann immer flacher wird, läßt darauf schließen, daß es sich im Attritor tatsächlich, wie oben erwähnt, um eine Prallzerkleinerung und nicht Abriebzerkleinerung des Gutes handelt. Der starke Korngrößenabfall zu Beginn der Mahlung deutet darauf hin, daß, zumindest anfänglich, die Zerkleinerung des Einzelkristallites in mehrere gleich große Teile vorherrscht. Der Abrieb feiner Randpartikel vom Einzelkorn müßte eine langsame, aber stetige Abnahme der Durchschnittskorngröße, demnach einen flacheren Verlauf der Kurve, zur Folge haben. Dieser Kurventyp deckt sich mit den Ergebnissen, die Mariacher, Horn, Berndt und Schell (10) bei ähnlichen Untersuchungen erhalten haben.

Die hier dargestellten 3 Kurvenzüge beweisen weiterhin, daß die Mahlung im Attritor, bei Einhaltung der gleichen Mahlbedingungen, vollkommen reproduzierbar durchgeführt werden kann. Jeder der 3 Kurvenzüge ist seinerseits wieder als Mittelwert von 3 Mahlungen errechnet, so

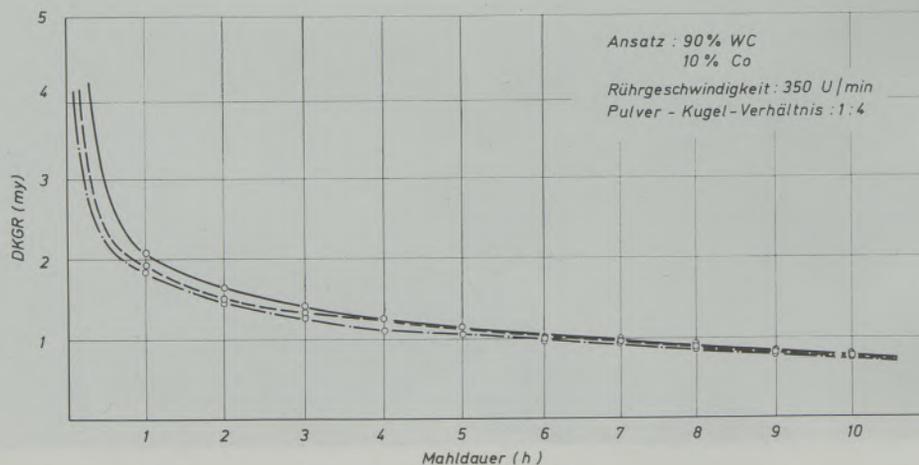


Abb. 5

Abhängigkeit der Durchschnittskorngröße von der Mahldauer

daß die Ergebnisse von 9 Versuchen 9 praktisch deckungsgleiche Kurven ergaben.

Es darf in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben, daß die für die bisherigen Überlegungen herangezogene Durchschnittskorngröße nach SSS wohl eine Beurteilung des Mahleffektes und der Reproduzierbarkeit der Mahlung unter gleichen Bedingungen erlaubt, daß sie aber keine Aussage über die Korngrößenverteilung, welche die metallurgischen und technischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst, zuläßt. Eine direkte Messung der Korngrößenverteilung ist aus eingangs erwähnten Gründen problematisch. Für den Vergleich der Mahlung im Attritor und in konventionellen Kugelmühlen wurde neben der Messung der Durchschnittskorngröße und den elektronenmikroskopischen Untersuchungen auch eine Gegenüberstellung der metallurgischen Daten der Attritor- oder Kugelmühlengemahlten Legierungen vorgenommen. Nur ein derartiger Vergleich läßt eine Aussage über die in beiden Verfahren erzielten Mahlergebnisse zu.

### 3. Übertragung der im Kleinversuch erarbeiteten Daten auf Produktionsgeräte

Die am Laborattritor ermittelten Mahlbedingungen sind, wie auch vom Hersteller bestätigt wird, nach geeigneter Umrechnung auf die technischen Daten der Produktionsmaschine auf diese übertragbar. Nun liegen aber für die Produktion andere Voraussetzungen als für Versuche im Labor vor. So ist es nötig, wie oben unter 2b) erwähnt, die Rührgeschwindigkeit möglichst niedrig zu wählen, um den Kugel- und Mahlgefäßverschleiß zu mindern. Ebenso kann das Pulver-Kugel-Verhältnis im Dauerbetrieb nur sehr schwer exakt eingehalten werden, weshalb es zweckmäßig erscheint, mit einem gewissen Mehrgewicht an Mahlkörpern zu arbeiten, um die minimalst erforderliche Menge nicht zu unterschreiten, wie aus Abb. 4, Kurve 1, gefolgert werden konnte. Im vorliegenden Fall werden die Mahlbedingungen, die mit einem Laborattritor erarbeitet waren, auf ein Großgerät übertragen. Nach Umrechnung der Daten auf die Abmessungen des Betriebsattritors und unter Berücksichtigung obiger Überlegungen konnte ermittelt werden, daß die optimale Rührgeschwindigkeit im Bereich von 100 bis 110 Upm liegt, wobei ein Pulver-Kugel-Verhältnis von 1 : 5 nicht unterschritten werden darf. Das Ausgangsverhältnis wurde mit 1 : 7 festgelegt. Der Kugeldurchmesser bewegt sich im vom Hersteller als günstig angegebenen Bereich von 6 bis 9 mm.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen wurde an verschiedenen Hartmetall-Legierungstypen festgestellt, welche Mahldauer unter den ermittelten Bedingungen notwendig ist, um die metallurgischen Eigenschaftskennwerte im Wunschbereich für die einzelnen Sorten zu hal-

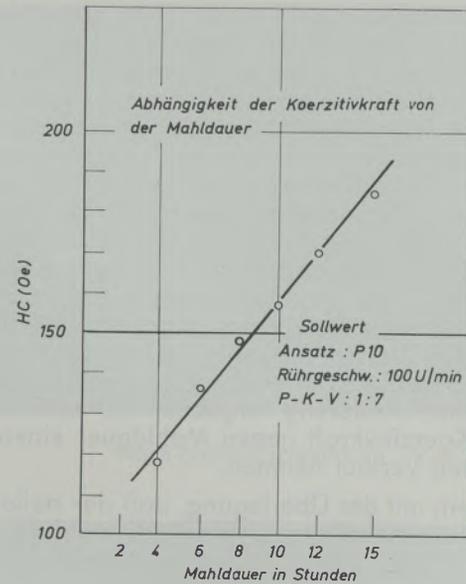


Abb. 6

Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Mahldauer

ten. Die Ergebnisse seien am Beispiel einer P-10-Legierung im folgenden demonstriert.

Von dieser Legierung wurden während der Mahlung in Abständen von 2 Stunden Proben gezogen und nach der Sinterung metallurgisch untersucht.

In Abb. 6 ist die Mahldauer gegen die Koerzitivkraft der einzelnen Chargen aufgetragen. Die Koerzitivkraft nimmt mit zunehmender Mahl-

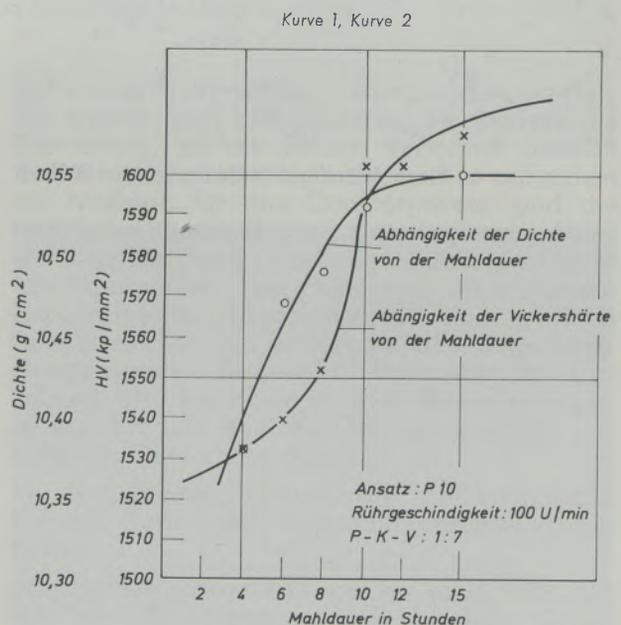


Abb. 7

Abhängigkeit der Dichte und der Vickershärte von der Mahldauer

dauer, also mit abnehmender Durchschnittskorngröße, im untersuchten Bereich linear zu. Die Koerzitivkraft steht, wie in früheren Arbeiten (11), (12) gezeigt werden konnte, in engem Zusammenhang mit der mittleren freien Kobaltweglänge des vorliegenden Hartmetallgefüges. Diese wiederum wird in der Hauptsache von der ihr zugrunde liegenden Kornverteilung beeinflusst. Der stetige, lineare Verlauf der Kurve läßt daher den Schluß zu, daß es während der Mahlung zu keiner Änderung der Korngrößenverteilung kommt, sondern lediglich zu einer parallelen Verschiebung der Verteilungskurve in kleinere Korngrößenbereiche. Hätte sich während der Mahlung eine Änderung ergeben, so müßte die Kurve Koerzitivkraft gegen Mahldauer einen gekrümmten Verlauf nehmen.

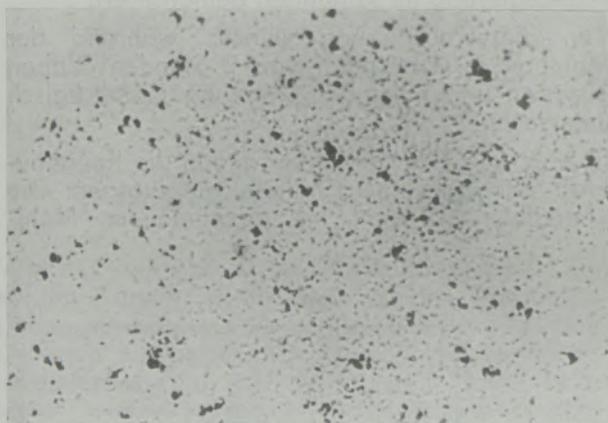
Im Verein mit der Überlegung, daß der steile Abfall der Korngröße zu Beginn der Mahlung, wie früher in Abb. 5 gezeigt, auf eine Prallzerkleinerung für die erste Mahlstunde hindeutet, kann nun gesagt werden, daß während der gesamten Mahlung der Mechanismus der Prallzerkleinerung vorherrscht, da ja eine Änderung des Mahlmechanismus eine Änderung der Kornverteilung und damit einen gekrümmten Verlauf der Kurve

in Abb. 6 nach sich gezogen hätte. Der gewünschte Wert der Koerzitivkraft wurde nach einer Mahldauer von  $8\frac{1}{2}$  Stunden erreicht.

In Abb. 7, Kurve 2, ist die Abhängigkeit der Vickershärte von der Mahldauer graphisch dargestellt. Die Härte nimmt erwartungsgemäß mit abnehmender Korngröße zu. Überraschend ist der steile Anstieg der Härte im Bereich von 8 bis 10 Stunden. Der Grund hierfür ist vor allem im Erreichen der für diese Legierung verlangten Dichte zu suchen. Dies kann sowohl aus dem Einschwenken der Kurve in Abb. 7, Kurve 1, auf eine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert entnommen werden, ist aber auch aus der Abnahme der Porosität in den folgenden Porenbildern erkennbar (Abb. 8). Der Wunschwert für die Vickershärte dieser Sorte wird bei einer Mahldauer von  $9\frac{1}{2}$  Stunden erreicht.

Auch aus der Gefügeausbildung (Abb. 9) ist zu erkennen, daß erst nach einer Mahldauer von 8 Stunden ein gleichmäßiges, gut ausgesintertes Gefüge mit der verlangten Kornverteilung erreicht wird.

Für die als Beispiel herangezogene Sorte P 10 war also eine Mahldauer von 9 Stunden unter



Nach 4stündiger Mahlung V = 200fach



Nach 6stündiger Mahlung V = 200fach



Nach 8stündiger Mahlung V = 200fach



Nach 10stündiger Mahlung V = 200fach

Abb. 8

Porosität nach 4-, 6-, 8- und 10stündiger Mahlung im Attritor

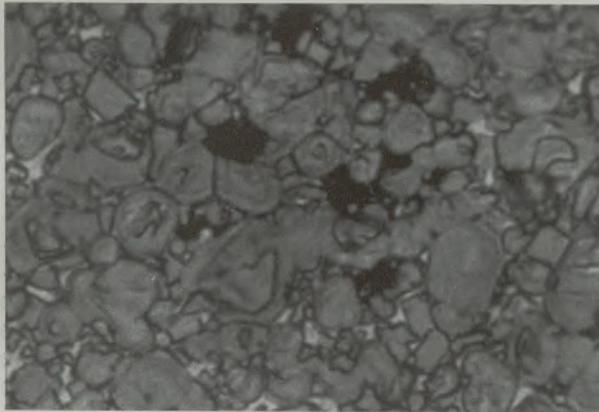
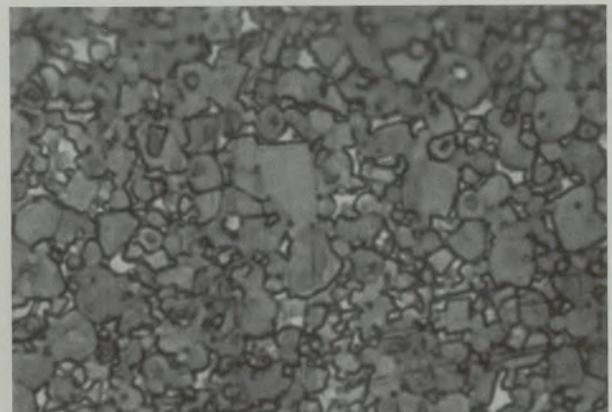
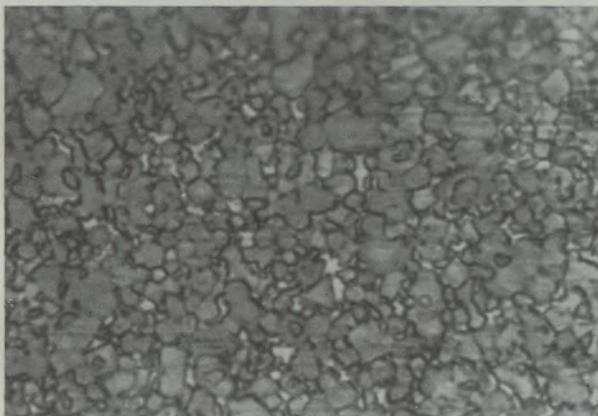
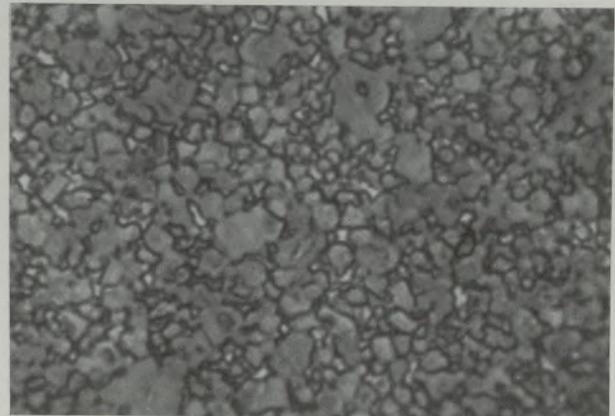
Nach 4stündiger Mahlung  $V = 2000$ fachNach 6stündiger Mahlung  $V = 2000$ fachNach 8stündiger Mahlung  $V = 2000$ fachNach 10stündiger Mahlung  $V = 2000$ fach

Abb. 9

Gefügeausbildung nach 4-, 6-, 8- und 10stündiger Mahlung im Attritor

den gewählten Mahlbedingungen notwendig, um bei der Attritormahlung die gleichen metallurgischen Kenndaten zu erhalten, als in konventionellen Kugelmöhlen. Das bedeutet eine Mahldauerverkürzung um das 12fache.

#### 4. Vergleich der metallurgischen Eigenschaftskennwerte von Hartmetall aus Attritor- und konventioneller Mahlung über einen längeren Beobachtungszeitraum

Als weiteres Charakteristikum für die Verwendbarkeit der Attritormahlung soll im letzten Abschnitt dieser Arbeit untersucht werden, ob über einen längeren Zeitabschnitt ein signifikanter Unterschied zwischen den metallurgischen Eigenschaften von Attritor- und konventionell gemahlenem Hartmetall beobachtet werden kann. Da die absoluten Werte der einzelnen Eigenschaften, wie im vorausgegangenen gezeigt, durch die Wahl der Mahlbedingungen in gleicher Weise einstellbar sind als bei Kugelmöhlenmahlung, soll für diese Betrachtung die Streuung

der einzelnen Parameter herangezogen werden. Sie erlaubt nach den Gesetzen der Statistik die Beurteilung, ob die beiden Verfahren deutlich unterschieden sind oder nicht, und ist außerdem ein Maßstab für das Qualitätsniveau und die technische Verwendbarkeit einer Legierung. Dazu wurden über den Zeitraum von 1 Jahr die Eigenschaftsparameter verschiedener Mahlchargen einiger P-Sorten gesammelt und einer gleichen Anzahl solcher von entsprechenden Kugelmöhlchargen gegenübergestellt. Die Anzahl der Einzelmeßwerte lag dabei in allen Fällen zwischen 50 und 100 und stellt damit einen statistisch gesicherten Querschnitt dar.

In der Tabelle 1 sind die Zahlenangaben für drei Sorten der Anwendungsgruppe P enthalten.

Wie daraus entnommen werden kann, hält sich die Standardabweichung der einzelnen Qualitätsparameter von Attritor-gemahlenem Hartmetall, sowohl auf einzelne Qualitäten bezogen als auch im Gesamten gesehen, im gleichen Rahmen als bei Hartmetall aus konventioneller

**Tabelle 1**

Standardabweichung von HC und HV<sub>50</sub> diverser P-Legierungen aus Kugelmühle und Attritormahlung

Sorte	HC		HV <sub>50</sub>	
	Kugelmühle-Mahlung	Attritor-Mahlung	Kugelmühle-Mahlung	Attritor-Mahlung
P 20	± 12	± 19	± 23	± 30
P 25	± 22	± 21	± 31	± 36
P 30	± 25	± 21	± 44	± 31

Mahlung; sie liegt bei der Attritormahlung sogar noch in engeren Grenzen.

Durch die Wahl geeigneter Mahlbedingungen lassen sich also sowohl die absolute Höhe der Eigenschaftsparameter als auch deren Streuung bei Attritor-gemahlene Hartmetallen auf gleiche, zum Teil auch bessere Werte einstellen als bei der Mahlung in Kugelmühlen. Die Attritormahlung führt somit zu qualitativ und leistungsmäßig gleichen Hartmetallen wie die Verwendung herkömmlicher Mahlaggregate, wobei die Mahlung im Attritor produktionstechnisch den nicht zu übersehenden Vorteil einer um etwa eine Zehnerpotenz geringeren Mahldauer für sich in Anspruch nehmen kann.

### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Frage untersucht, ob bei der Verwendung des Attritors als Mahlaggregat ein eventuell gegenüber der konventionellen Kugelmühle differenter Zerkleinerungsmechanismus auf Grund der daraus resultierenden unterschiedlichen Korngrößenverteilung zu qualitativ anderen Hartmetall-Legierungen führt.

Zunächst wurde der Einfluß der äußeren Mahlbedingungen, wie Rührgeschwindigkeit, Mahlkörper—Mahlgut-Verhältnis etc., untersucht und die optimalen Bedingungen festgelegt. Dann wurden die im Laborattritor erarbeiteten Ergebnisse auf ein Betriebsaggregat übertragen, wobei bei geeigneter Wahl der Mahlbedingungen Hartmetalle herzustellen waren, die in ihren Eigenschaftskennwerten die gleichen Werte aufwiesen wie konventionell gemahlene Legierungen.

Anschließend konnte durch Vergleich der Streuung der gemessenen Parameter in einem Langzeitversuch gezeigt werden, daß mit der Attritormahlung ein gleicher, wenn nicht sogar engerer Qualitätsbereich der Legierungen eingehalten werden kann und daß ein statistischer Vergleich der Standardabweichungen keinen signifikanten Unterschied zwischen beiden Verfahren ergibt. Damit war erwiesen, daß die Mahlung im Attritor zu metallurgisch gleichen Legierungen mit engerem Streubereich der Qualitätsparameter wie die Mahlung in konventionellen Mühlen führt. Der Zerkleinerungsmechanismus der Attritormahlung wurde an Hand elektronenmikroskopischer Pulveraufnahmen durchleuchtet.

### Summary

Within the frame of these investigations the question was checked whether, due to a different breaking mechanism of the Attritor in comparison to the conventional ball mill with the resulting grain size distribution the use of Attritors would result in qualitatively different hard metal alloys.

First the influence of the milling conditions, like stirring speed, ratio of grinding media to grain etc. were investigated and the optimal conditions ascertained. Then the results obtained by the laboratory Attritor were converted to plant conditions, whereby hard metals had to be produced by choosing the appropriate milling conditions, which have the same characteristic values as conventionally milled alloys.

In the following by comparison of the variance of the measured parameters in a long-time test it was shown that the Attritor milling guarantees the same and even closer quality specifications of alloys and that a statistic comparison of the standard deviation does not prove a significant difference between these two methods. Thus it was proved that the Attritor milling results in metallurgically equal alloys with more limited range of the quality parameters in comparison to milling in conventional mills. The breaking mechanism of the Attritor milling was investigated by means of electronic microscopical examinations.

### Résumé

Dans le cadre de ce travail, on a cherché à déterminer si l'emploi de l'Attritor en tant qu'appareil de broyage conduit éventuellement à un mécanisme de broyage différent de celui du

broyeur à boulets classique, ayant pour effet une autre distribution granulométrique entraînant une différence de qualité des alliages de métaux durs.

On a d'abord étudié l'influence des conditions de broyage extérieures, telles que la vitesse d'agitation, le rapport corps broyants — matière broyée, etc., et on a établi les conditions optimales de broyage. On a ensuite transposé à un appareil industriel les résultats obtenus sur un Attritor de laboratoire, dans le but d'obtenir, avec un choix approprié des conditions de broyage, des métaux durs ayant les mêmes caractéristiques que des alliages broyés par des moyens classiques.

On a pu ensuite montrer, en comparant la dispersion des paramètres mesurés au cours d'un essai de longue durée, que l'on peut obtenir avec

le broyeur Attritor le même domaine de qualité des alliages, ou un domaine encore plus étroit, et qu'une comparaison statistique des écarts types n'indique pas de différence significative entre les deux procédés. On a donc montré que le broyage au broyeur Attritor conduit à l'obtention d'alliages ayant les mêmes propriétés métallurgiques avec un domaine plus étroit de dispersion des paramètres de qualité, que le broyage dans les broyeurs classiques. Le mécanisme de broyage au broyeur Attritor a été mis en évidence d'après des micrographies électroniques de poudres.

#### Literaturverzeichnis

1. Kieffer, R., u. Benesovsky; Hartmetalle; Springer Verlag (1965).
2. Hinnüber, J., u. W. Kinna; Technische Mitteilungen Krupp **19** (1961), **13**, und Stahl und Eisen **82** (1962), **31**.
3. Spriggs, G. E.; Powder Met. **7** (1961), S. 296.
4. Hendus, H., W. Dawihl u. G. Bartsch; Z. Metallkunde **48** (1957), S. 615.
5. Ivensen, V. A., N. V. Baranova, S. S. Laseva, I. G. Sebatolova u. O. N. Eiduk; Tverdyje Splavy **1** (1959), 7.
6. Bernard, R., u. F. Davoine; Optik **10** (1953), S. 150.
7. Fischmeister, H., u. H. E. Exner; Arch. für Eisenhüttenwesen **37** (1966), S. 417 u. 490.
8. Püpke; Vortrag auf der III. Internationalen Pulvermet. Tagung in Karlsbad; Sept. **1970**.
9. Mader, W., u. J. Blaha; Radex-Rundschau **1962**, S. 25.
10. Mariacher, H., E. Horn, H. Berndt u. K. Schell; DEW-Techn. Berichte **8** (1968), Heft 4, S. 249.
11. Mader, W., u. K. F. Müller; Radex-Rundschau **1** (1969), S. 416.
12. Mader, W., u. K. F. Müller; Vortrag auf der IV. Internationalen Pulvermet. Tagung in Dresden; Sep. **1969**.

DK 666.763.46.018.8 : 620.193.46 : 546.47-31 : 669.183.213.242 : 535.822.8 : 543.423.8.062  
DEC D 543.D 548/E 1422

## Mineralogische Untersuchungen zur Feststellung der Einwirkung von Zinkoxiden auf basische Gittersteine

Von W. Z e d n i c e k, Radenthein

(Einleitung mit Literaturübersicht; Auflichtmikroskopische Untersuchungsergebnisse und Resultate von Mikrosondenanalysen, ermittelt an einem Magnesitchromstein aus der obersten Gitterlage eines SM-Ofens nach 1574 Schmelzen; Bestimmung der Einflußgröße erhöhten Zinkoxidangebotes beim Verschleiß von Gittersteinen und Hinweis auf Aussagegrenzen der Lichtmikroskopie.)

(Introduction and literature survey; test results obtained by reflected light microscopy and micro probe analysis determined on a magnesite chrome brick from the top layer of an open hearth furnace checker after 1574 heats; determination of the extent of the influence of increased zincoxide load on the wear of checker brick and limits of reflected light microscopy for such investigations.)

(Introduction avec revue bibliographique; données d'examen au microscope sous lumière réfléchie et résultats d'analyses à la microsonde obtenus sur une brique de magnésie-chrome provenant de la rangée supérieure d'empilages d'un four Martin et prélevée au bout de 1574 coulées; détermination de l'influence d'un apport élevé d'oxyde de zinc sur la corrosion des briques d'empilages et indications sur les limites de résolution de la microscopie optique.)

### 1. Einleitung

Die Entwicklung auf dem Gebiet des Siemens-Martin-Ofens zu immer forciertem Betrieb hat dazu geführt, daß in den letzten Jahren fast alle Ofenteile basisch zugestellt werden, u. a. auch die Gitterungen. In einer Arbeit von A. Schöberl und E. Pink (1) wird von basischen Gittersteinen berichtet, die über 3000 Schmelzen in einem 40 t fassenden SM-Ofen der Stahlwerksbetriebe Gebr. Böhler & Co. A.G., Kapfenberg, im Einsatz waren. Die günstige Haltbarkeit wird vor allem auf eine entsprechende Bemessung der Gitterkammer und eine geringe Rauchgasbelastung zurückgeführt. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse schließt man, daß insbesondere Zinkoxid aus dem Flugstaub im dampfförmigen Zustand in die basischen Steine einwandert und dadurch deren Porenvolumen an den äußeren Schichten vermindert wird. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß der Periklas mit dem Zinkoxid einen Mischkristall bildet. Der Zerfall der Steine von der Randschichte aus wird auf die beiden Einflüsse „Verringerung des Porenvolumens“ und „Mischkristallbildung“ zurückgeführt.

Da es sich bei den beschriebenen Gittersteinen um Radex-EGT-Steine, also um gebrannte Magnesitchromsteine, die speziell für Gitterungen von regenerativ beheizten Ofen entwickelt wurden, handelt, war naheliegend, den Einfluß von Zinkoxid ausführlich zu studieren, um eine Aussage betreffend der Wirkung dieser Verbindung in Zusammenhang mit dem Verschleißmechanismus von Gittersteinen zu erhalten. Trotz der bekannten Tatsache, daß Zinkoxid an Gittersteine in mehr oder minder großen Mengen herangebracht wird, liegen — wie aus der nachfolgenden Literaturübersicht hervorgeht — diesbezüglich wenig Angaben von lichtmikroskopischen Untersuchungen über Zinkreaktions-

produkte in basischen Gittersteinen vor. Die Ursache läßt sich aus den nachfolgenden Ausführungen ohne weiteres ableiten, da daraus hervorgeht, daß lichtmikroskopischen Untersuchungen gewisse Grenzen gesetzt sind und bestimmte Aussagen nur noch unter Zuhilfenahme etwa der Mikrosonde möglich werden.

Für die Untersuchungen wurden EGT-Steine aus der zitierten Gitterung des 40-t-SM-Ofens von Böhler/Kapfenberg herangezogen. Die Steine entstammen der 1. Lage und waren 1574 Schmelzen im Einsatz.

### 2. Literaturübersicht

Beim Studium einschlägiger Literatur hat sich gezeigt, daß gerade auf dem Gebiet möglicher Reaktionen zwischen ff. basischem Material und zinkhaltigen Phasen die Angaben etwas spärlich sind. Dementsprechend sind auch die Hinweise über Verschleißwirkungen solcher Reaktionsprodukte gering. Allgemein wird darauf hingewiesen, daß die obersten Lagen in den Gitterkammern der SM-Ofen durch ablagernde Stäube verschiedenster Zusammensetzung verschmutzt werden, wodurch die Durchlässigkeit der heißen Abgase stark vermindert wird und Druckstauungen im Oberofen entstehen, aber auch Zerstörungen der Kammern zur Folge haben können. Im Handbuch für Mikroskopie der Technik von H. Freund (2) wird im Abschnitt „Untersuchungen an ff. Materialien bei hohen Temperaturen mit dem Erhitzungsmikroskop“ von J. Willems und H. G. Scheepers (3) ausgeführt, daß „der mehr oder minder feine eisenhaltige Staub, der im allgemeinen noch unterschiedliche Mengen von Zinkoxid und Alkalien enthält, bereits bei Temperaturen weit unterhalb des Erweichungspunktes der Steine mit der Steinoberfläche zu reagieren beginnt, in

diese eindringt, eine Schmelzpunkterniedrigung herbeiführt und schließlich den Stein zerstört". In dieser Arbeit werden u. a. chemische Analysen dreier verschiedener Ansätze von Gittersteinen wiedergegeben, die unterschiedliche ZnO-Gehalte aufweisen, und zwar: 4,80 %, 3,53 % und 4,12 %.

In der Feuerfest-Kunde von Harders/Kienow (4) wird unter dem Abschnitt „Der Ofenstaub“ darauf hingewiesen, daß mit der Bildung der Schlacke deren niedrig schmelzende Bestandteile zu verdampfen beginnen. Die leichter als Eisen flüchtigen Metalle und Metalloxide (Alkalien, Zinkoxid usw.) sowie das Schwefeloxid setzen sich in den Zügen und Kammern ab. Analysen von Flugstaubablagerungen in SM-Ofen sind in einer Tabelle festgehalten, wobei — von einigen Ausnahmen abgesehen — die Eisenoxide den Hauptbestandteil bilden. Daneben finden sich in wechselnden Mengen aus dem Schrott stammende Schwermetalloxide ZnO und PbO sowie Kieselsäure. Es sind dabei Werte bis 30 % ZnO angegeben. Auch hier wird angeführt, daß die Hauptverschleißursache der Steine der heiße Ofenstaub sei. Analysen von Schlacken und Ansätzen in SM-Kammergitterungen sind in einer weiteren Tabelle zusammengefaßt, wo ebenfalls ZnO-Werte bis 37,8 % ausgewiesen werden. An Mineralphasen ist in den Ansätzen bei Vorliegen tonerdereicher Partien, z. B. Verwendung von Schamottesteinen, Gahnit =  $ZnO \cdot Al_2O_3$ , bei Fehlen von Tonerde vor allem Magnetit =  $FeO \cdot Fe_2O_3$  und Franklinit =  $ZnO \cdot Fe_2O_3$  gefunden worden. Bezüglich eines eventuellen Verschleißeinflusses bei Magnesitsteinen wird in Zusammenhang mit dem Aufschmelzen gerösteter Bleierze darauf aufmerksam gemacht, daß dem Angriff der dünnflüssigen, hauptsächlich aus FeO, ZnO und SiO<sub>2</sub> im Ortho- oder Metasilikat-Verhältnis bestehenden Bleischlacken, Magnesiasteine am besten Widerstand leisten. Über die Einflußgröße, die dabei ZnO zukommt, wird jedoch nicht berichtet.

In Zusammenhang mit den Zinksilikaten in Bleischlacken gibt es eine interessante Arbeit von Bowen, Schairer und Posnjak (5) über das System CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>, aus welcher hervorgeht, daß zinkhaltige Silikatverbindungen, wie Zn-hältiger Fayalit, Zn-hältiger Pyroxen und Zn-hältiger Akermanit, möglich sind. Es wird außerdem darauf hingewiesen, daß Pyroxene und Melilithe sich bei niederen Temperaturen im festen Zustand bilden können und nicht unbedingt aus einer Schmelze auskristallisieren müssen.

An dieser Stelle erscheint es angebracht, die Schmelzpunkte der wichtigsten Zinkverbindungen, die teils im Ansatz, teils bei Reaktionen mit basischem ff. Material entstehen können, aufzuzeigen. Die Werte sind dem Buch von F. Trojer (6) entnommen (siehe Tabelle 1).

Bezüglich der Einwirkung von zinkhaltigen Phasen auf die ff. Produkte konnten für basisches

Tabelle 1

Schmelzpunkte der wichtigsten Zinkverbindungen

Zinkit (Rotzinkerz)	= ZnO	unter Druck 1975 °C
Franklinit	= ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	nicht gefunden
Gahnit	= ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	kongruent 1950 °C
	= ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	nicht gefunden
Hetaerolith	= ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	nicht gefunden
Willemit	= Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	kongruent 1512 °C
Larsenit	= PbZnSiO <sub>4</sub>	nicht gefunden
	= K <sub>2</sub> ZnSiO <sub>4</sub>	nicht gefunden
Hardystonit	= Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	kongruent 1425 °C

Material nur wenig wirklich brauchbare Anhaltspunkte gefunden werden. In der „Technischen Petrographie“ von Beljankin-Lapin und Lwanow (7) findet sich eine Arbeit von Lwanow und Molewa (8) aus dem Jahre 1948, aus welcher hervorgeht, daß bei einem Chrommagnetstein aus der Hängedeecke eines Kupferflamofens im Kontaktbereich der Reaktionszone neben Eisenmonticellit, Forsterit und Pyroxen kleine Zinkitkristalle gefunden wurden. Der ZnO-Gehalt in der Reaktionszone betrug immerhin 15,46 %. Es wird u. a. ausgeführt, daß die wichtigsten in das ff. Material eingewanderten Oxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, ZnO und Cu<sub>2</sub>O sind, wobei die drei ersten Oxide mit zu den Bestandteilen des sich bildenden komplizierten Spinells gehören, dessen Hauptkomponente der Zinkferrit ( $ZnO \cdot Fe_2O_3$  = Franklinit) ist und der sich aus Periklas, Chromit und den Oxiden, die aus dem Ofenraum in die Übergangszone gewandert sind, gebildet hat. Weiters heißt es, daß „interessanterweise ein kleiner Teil des ZnO in freier Form als Zinkit ausgeschieden wird“.

Eine andere Veröffentlichung ist von F. Trojer (9) in den Berichten der DKG unter dem Titel „Mineralogisches Untersuchungsverfahren auf dem Gebiete des Hüttenwesens mit Beispielen über Verschleißvorgänge an Gittersteinen“ erschienen. In der Mineralphasentabelle findet man beim Ansatzspinell die Formel (Mg,Zn)(Fe,Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In der Analyse des Ansatzes wird kein ZnO ausgewiesen, auch in dieser Veröffentlichung können eigentlich keine Hinweise auf eine eventuelle Einflußgröße des ZnO beim Verschleiß von basischen Gittersteinen gefunden werden.

Allgemein kristallisiert sich aus den bisher angeführten Arbeiten heraus, daß die zinkhaltigen Komponenten — wobei ZnO häufig als das an den Stein herangebrachte Hauptprodukt aufscheint — im heißen Ansatzteil stets bei der Spinellbildung eingebaut werden, wobei ein

Spinell sehr komplizierter Zusammensetzung entsteht. Über die Spinelle selbst gibt es entsprechend viele Literaturangaben, greifen wir nur das Buch P. Ramdohr (10) „Lehrbuch der Mineralogie“ heraus, wo unter der Spinell-Magnetitgruppe angeführt ist, daß der diadoche Ersatz der Elemente Mg, Fe<sup>\*\*</sup>, Zn, Mn wie der von Al, Fe<sup>\*\*\*</sup> und Cr eine große Zahl einzelner Glieder unterscheiden läßt, die gegeneinander nicht scharf abgegrenzt sind. Zwischen den Endprodukten liegen alle möglichen Übergangsglieder bzw. Mischverhältnisse, deren wichtigste Typen aus Tabelle 2 entnommen werden können.

Tabelle 2

## Wichtigste Spinelltypen

## Aluminatspinelle:

Spinell  $MgO \cdot Al_2O_3$ Pleonast (Eisenspinell)  $(Mg, Fe)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$ Hercynit  $FeO \cdot Al_2O_3$ Picotit (Chromspinell)  $(Fe, Mg)O \cdot (Al, Cr, Fe)_2O_3$ Gahnit (Zinkspinell)  $ZnO \cdot Al_2O_3$ 

## Ferritspinelle:

Magnetit  $FeO \cdot Fe_2O_3$ Jakobsit  $MnO \cdot Fe_2O_3$ Magnesioferrit  $MgO \cdot Fe_2O_3$ Franklinit  $(Fe, Mn, Zn)O \cdot Fe_2O_3$ Chromit  $(Fe, Mg, Zn)O \cdot (Cr, Fe, Al)_2O_3$ 

Im Buch „Die Erzminerale und ihre Verwachsungen“ von P. Ramdohr (11) finden wir für Franklinit den Hinweis, daß zwischen Magnetit und Franklinit primär offenbar alle Zwischenglieder vorkommen, ebenso alle Übergänge zu Jakobsit. Die bisherigen Ausführungen zeigen bereits, in welche Schwierigkeiten man bei lichtmikroskopischen Untersuchungen allein in der Magnetitreihe kommen kann.

Mit Spinellbildungen durch Reaktion im festen Zustand zwischen ZnO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben sich u. a. auch Hopkins (12), Cohn (13), Schröder und Schmäh (14), Jander und Hermann (15), G. Hüttig (16) und in letzter Zeit R. Parker, C. J. Rigden und C. J. Tinsley (17) befaßt. Auch russische Literatur liegt vor, so haben sich in Zusammenhang mit der Spinellsynthese 1948 Budnikow und Bereshnoi (18) mit Zinkspinellen und ihren Mischkristallen auseinandergesetzt.

A. Price (19) berichtet über eine Reaktion von ZnO und MnO<sub>2</sub> bei Erhitzen unter Bildung von

ZnO·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Hetaerolith und Hüttig und Theimer (20) über intermediäre Zustände bei der Reaktion ZnO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. E. Seelinger und A. Mücke (21) veröffentlichten Angaben über einen tetragonalen Zn-reichen Mischkristall von Magnetit und Hämatit, der die Bezeichnung Donathit führt. Im DANA (22) wird beschrieben, daß beim natürlichen Zinkferritspinell stets eine weitgehende Vertretung von Zn<sup>\*\*</sup> durch Fe<sup>\*\*</sup> und Mn<sup>\*\*</sup> beobachtet wurde, so daß ein der Formel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entsprechender Franklinit in der Natur noch nicht gefunden werden konnte.

Neben den Spinellbildungen, die, wie schon erwähnt, als Hauptzinkträger bei der Reaktion mit ff. Material und herangebrachten Flugstaub auftreten können, ist interessant, welche Reaktionen zwischen ZnO und MgO möglich sind. Hier wäre vor allem auf die Arbeit von Rigamonti (23) über das System ZnO-MgO hinzuweisen, in welcher u. a. ausgeführt wird, daß ZnO in MgO bis zu einer Grenzkonzentration von 33 Mol% löslich sei. Segnit und Holland (24) haben das Phasendiagramm MgO-ZnO-SiO<sub>2</sub> bearbeitet und sich mit Zinkverbindungen in diesem Silikatsystem auseinandergesetzt, wobei sie feststellten, daß ternäre Verbindungen nicht existieren, wohl aber eine ausgedehnte Löslichkeit zwischen den Verbindungen Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> besteht. Auch im Enstatit = MgSiO<sub>3</sub> kann nach dieser Arbeit bis zu 10 % Mg durch Zn ersetzt werden. Während Rigamonti von 33 Mol% ZnO-Löslichkeit in MgO spricht, wird von diesen beiden Autoren nur vermerkt, daß MgO ein gewisses Löslichkeitsvermögen für ZnO besitzt. Über die Kinetik der Reaktion von Zinkferrit mit Magnesiumoxid berichteten L. A. Baskirov und M. G. Baskirova (25), wobei Angaben über die Aktivierungsenergie, die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten und die sich bildenden festen Lösungen gemacht werden.

Die Zn-Silikatverbindungen — interne, unveröffentlichte Berichte von F. Trojer und A. Starzacher liefern Hinweise auf solche Verbindungen — erscheinen für die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen ff. Produkten und Zn-haltigen Phasen ebenfalls von Bedeutung, findet man doch schon in zinkoxidreichen Ansätzen nadelförmige Kristalle von Willemit = Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Durch erhöhte Zinksilikatbildung kann so infolge Schmelzpunktniedrigung ein vermehrter Anteil an schmelzflüssigen Phasen resultieren und somit eine Haltbarkeitsbeeinträchtigung erfolgen. Es scheint aber nach den vorliegenden Literaturangaben so zu sein, daß sich bei Vorhandensein von eisenhaltigen Verbindungen, Chromerz und Periklas, reine Zinksilikate kaum bilden können, da die Spinellbildung und die offensichtlich doch vorhandene Aufnahmefähigkeit der Periklase für ZnO selbst bei hohem Zinkangebot bremsend wirkt. In der Feuerfestkunde von Harders-Kienow (4) wird in der Rubrik „In Zinkmuffeln“ darauf hingewiesen, daß die Reaktion zwischen ZnO und SiO<sub>2</sub> bei etwa 1000 °C einsetzt, ebenso

die Umsetzung zwischen  $ZnO$  und  $Al_2O_3$ , wobei letztere in jedem Fall und bei allen Temperaturen den Vorrang vor der Silikatbildung hat. Es wird also bei geringem  $ZnO$ -Angebot auf Schamottesteine zuerst immer Gahnit =  $ZnO \cdot Al_2O_3$  mit einem Schmelzpunkt von  $1950^\circ C$  gebildet und erst bei  $ZnO$ -Überschuß kommt es zur Silikatbildung. Die Reaktion der Zinkaluminatbildung wird aber nach D. L. Branson (26) zusätzlich von der Partikelgröße sehr wesentlich beeinflusst. Er konnte nachweisen, daß zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und einer aus dem Partikelradius abgeleiteten Größe ein linearer Zusammenhang besteht.

Segnit (27), (28) hat sich in zwei Arbeiten mit  $Zn$ -Verbindungen beschäftigt und beschreibt in der ersten Arbeit eine einzige ternäre Verbindung, die dem natürlichen Mineral Hardystonit =  $Ca_2ZnSi_2O_7$  oder dem Schlackenmineral  $Ca_2(Zn,Fe)Si_2O_7$  entspricht und kongruent bei  $1425^\circ C$  schmilzt. In dieser Arbeit werden auch die optischen und röntgenographischen Daten dieser Verbindung mitgeteilt.

Das binäre System  $ZnO-SiO_2$  hat E. Bunting (29) behandelt und zeigt im Phasendiagramm

einen eutektischen Punkt bei  $1432^\circ C$  und einen bei  $1507^\circ C$  auf. Über Mischkristallbildung und eutektische Temperatur im System  $Zn_2SiO_4-Mg_2SiO_4$  haben Saver und Hummer (30) referiert, wobei u. a. angeführt wird, daß die Löslichkeit von  $Zn_2SiO_4$  in  $Mg_2SiO_4$ , also Willemit in Forsterit, von ca. 16 Mol% bei  $850^\circ C$  auf ca. 24 Mol% bei der eutektischen Temperatur von  $1460^\circ C$  ansteigt und die Löslichkeit von Forsterit in Willemit von 20 Mol% bei  $850^\circ C$  auf ca. 44 Mol% bei  $1460^\circ C$ . Daraus leiten die Autoren ab, daß die Substitutionsmöglichkeit von  $Mg^{**}$  für  $Zn^{**}$  in der Viererkoordination wesentlich größer sei als die von  $Zn^{**}$  für  $Mg^{**}$  in der Sechserkoordination.

Zwei Arbeiten, die zwar in keinem direkten Zusammenhang mit basischem Material stehen, sich aber mit Verschleißerscheinungen an nicht basischem ff. Material beschäftigen und in welchem die sich bildenden Zinkverbindungen und ihr Verhalten näher beschrieben werden, sind noch aufzuzeigen. Verworner und Erler (31) beschreiben die schon mehrfach angeführten Zinkminerale, wie Gahnit und Willemit, sowie das Auftreten von Zinkmetasilikat in ab-



Abb. 1

EGT-Gittersteine aus der obersten Lage einer SM-Ofengitterung nach 1574 Schmelzen

geschmolzenen Steinpartien, welches im binären System  $\text{ZnO} - \text{SiO}_2$  nicht als stabile Phase auftritt. Über Reaktionen von Zink bzw. Zinkoxid mit Schamottesteinen berichten auch Richardson und Rigby (32). In dieser Arbeit wird u. a. eine Reaktion zwischen Fayalit =  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  und Zinkit =  $\text{ZnO}$  unter reduzierenden Bedingungen zwischen 600 und 1000 °C beschrieben, wobei Willemite =  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{FeO}$  entstehen soll. In Harders/Kienow (4) wird darauf hingewiesen, daß sich Zink leicht verflüchtigt und sowohl Zinkspinelle als auch Zinkorthosilikate äußerst empfindlich gegen Reduktion seien.

Vor Abschluß der Literaturübersicht ist noch eine Arbeit erwähnenswert, und zwar in Zusammenhang mit den Mikrosondenuntersuchungen. Kammel, Samans und Winterhager (33) berichten über Mikrosondenuntersuchungen an Zinkerzsintern und stellten fest, daß die Sinter stets einen Zweiphasengefügeaufbau zeigen, wobei die eine Phase vorwiegend Zink und Eisen enthält, während die Grundsubstanz Kalziumsilikat, nur geringen Zink- und noch geringeren Eisengehalt aufweist. Dies deckt sich im gewissen Sinne mit den bisher durch die Literaturübersicht gegebenen möglichen Überlegungen, daß Zink mit den Silikaten relativ spät in Reaktion und Verbindung tritt.

### 3. Mineralogische Untersuchungen

Die zur Untersuchung gelangenden EGT-Gittersteinproben sind der Abb. 1 zu entnehmen. Die Steine weisen oberflächlich netzartige Ribbildungen auf, welche eine Auflockerung in unterschiedlich große Einzelstücke zur Folge hatten. Die Außenseite der Steine ließ an Bruchflächen (siehe Abb. 1, rechtes Steinstück) makroskopisch eine etwa 4 mm starke, schwarze, dichte glänzende Zone ablesen. Die Oberfläche war durch einen feinkrümmeligen Belag rau, und lokal konnten Schlackentröpfchen, die offensichtlich auch leicht korrodierend wirkten, beobachtet werden. Die oberflächlich erkennbaren Risse erinnern an Spallingrisse, wie sie auch bei ungebrauchten Steinen nach dem Spallingtest auftreten.

Die Proben wurden im Auflicht untersucht und zu diesem Zwecke aus den Steinen Anschliffe in der Art herausgeschnitten, daß der Ablauf der Reaktionen von der Steinoberfläche bis zur Steinmitte verfolgt werden konnte. Die Übersichtsaufnahme des Anschliffes (Abb. 2) vermittelt schon sehr eindeutig die in diesem Bereich auftretenden Gefügeveränderungen. Man erkennt die tröpfchenförmigen Ansätze, eine schmale, hellreflektierende Spinellschicht, eine verdichtete Zone mit Gefügeauslöschung und dann allmählicher Übergang zum Steingefüge, welches aber — abgesehen von durchgehenden Rissen — infolge von Silikatphaseneinlagerungen und Vergrößerung des Mehlanteiles noch immer sehr dicht ist. Die homogen verteilten hellreflektieren-

16266

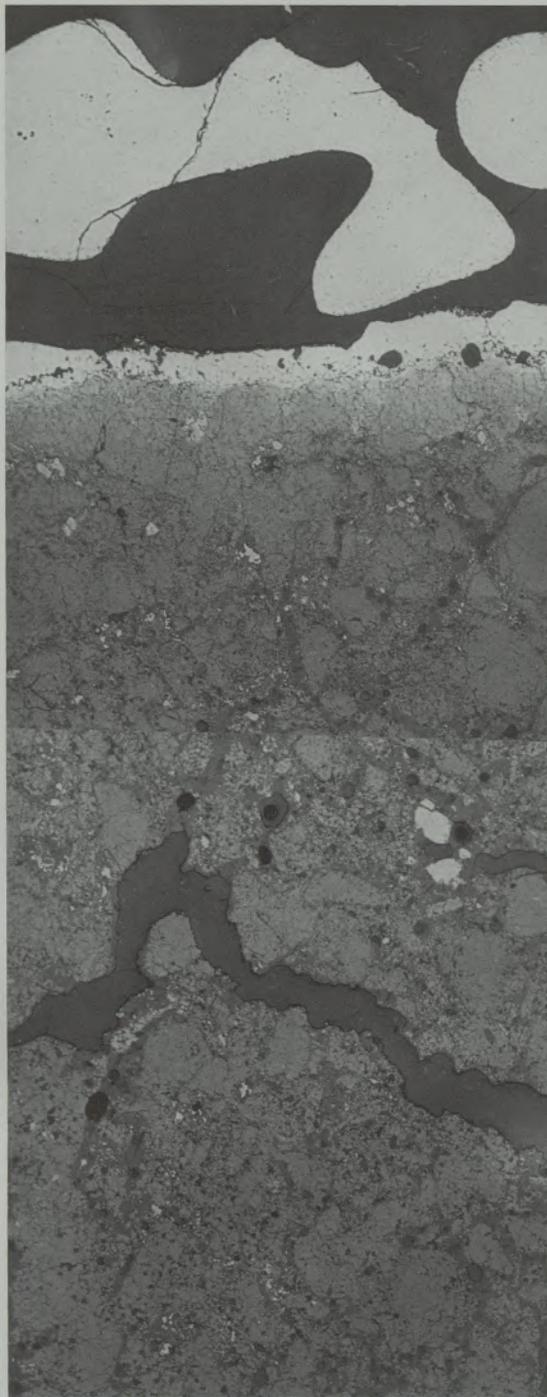


Abb. 2

Übersichtsaufnahme

den Körnchen sind die Chromerzreste des Magnesitchromsteines.

Nach den Untersuchungen u. d. M. ergaben sich während der relativ langen Betriebszeit durch Anflug von Fremdphasen und Temperaturbeeinflussung Veränderungen des ursprünglichen Mineralbestandes, die in der schematischen Darstellung (Abb. 3) zusammenfassend aufgezeigt werden.

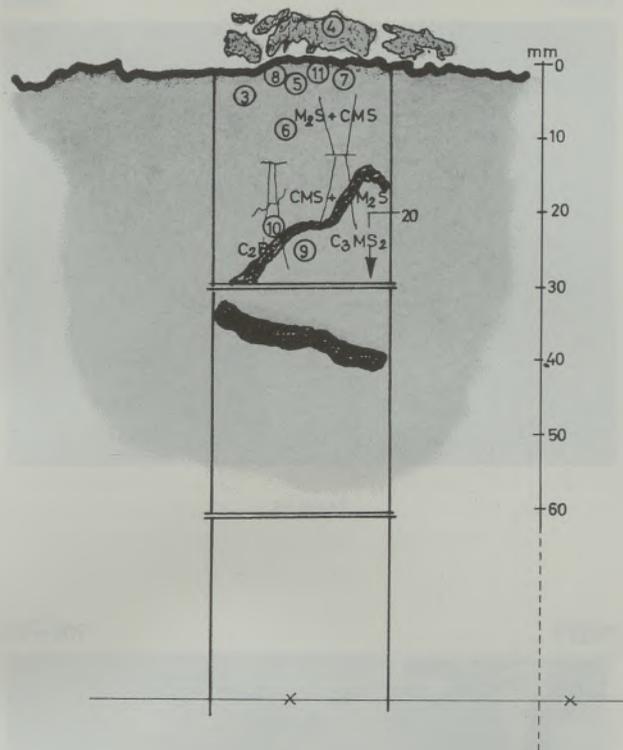


Abb. 3

Schematische Darstellung der Veränderung des Mineralbestandes von der Steinoberfläche zur Steinmitte

Die darin eingetragenen Nummern entsprechen den Mikroaufnahmen, welche in der nachfolgenden Detailbeschreibung der beobachteten Mineralphase aufscheinen.

Die als krümeliger Belag auf der Steinoberfläche anhaftenden Schlackentröpfchen bestehen fast ausschließlich aus einem Ferritspinell mit hohem Anteil an  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , der lamellenartige Ausscheidungen vom Hämatit =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufweist (Abb. 5). Zwickelfüllend sind Silikate auf der Forsteritseite und glasig erstarrte Restschmelzenteile nachweisbar, die auf Grund der Punktanalysen (siehe Tabelle 4) erhöhte CaO-Gehalte aufweisen.

Die erste Zone im Stein besteht aus einem hell reflektierenden Ferritspinellrasen (Abb. 4), danach folgt der verdichtete Steinbereich mit Kornauslöschung. Hier zeigen die Periklase stärkere Sammelkristallisation und je nach Abstand von der Steinoberfläche treten Entmischungen auf, die sich in Größe und Menge unterscheiden (Abb. 6 und 7). Zuerst sind die Entmischungen annähernd isometrisch mit lappigen Fortsetzungen, dann werden sie sternchenförmig bis dendritisch und darauf folgt eine eher feindendritische Ausbildung.

In diesen beiden Zonen ist der Anteil an Silikatphasen nicht übermäßig groß. Die Spinelle in der ersten Schicht sind fast isometrisch ausgebildet, relativ groß und die Oberflächen sind schwach

verrundet. Zahlreiche globulare bis schlauchförmige Einschlüsse, die meist aus glasiger Grundsubstanz und einer feinen Hedenbergitkristallisation bestehen, kennzeichnen diese Spinelle (Abb. 8). Zwickelfüllend ist Forsterit, etwas Monticellit und glasige Grundmasse zu erkennen, wobei auch hier skelettartige bis idiomorphe Hedenbergitkristallisation auftritt (Abb. 9). Diese Kristalle zeigen mitunter Wachstumsrekurrenzen, die sicher auf wechselnden Chemismus der angebotenen Fremdphasen zurückzuführen sind.

Der restliche Steinbereich zeigt, daß relativ viel silikatische Fremdsubstanzen in das Steingefüge eingedrungen sind und dieses stark verdichtet haben, wobei es zu teilweiser Reaktion mit den Periklasen kam. Man findet zwischen den Sinterkörnern ganze „Silikatkanäle“ (Abb. 10). Die Hauptmenge wird von Forsterit =  $\text{M}_2\text{S}$  gestellt, die dunkelgrauen Resträume in der Abb. 10 sind Monticellit = CMS. Bezüglich der Silikatmenge ist zwischen peripheren Bereichen und der Steinmitte kein wesentlicher Unterschied zu finden, wohl aber konnte eine gewisse Silikatphasenabfolge beobachtet werden. Oberflächlich treten glasig erstarrte Restschmelzen mit viel Forsterit und etwas Hedenbergit auf, darauf folgt ein Bereich mit Forsterit und Monticellit, und gegen Steinmitte, ab etwa 21 mm von der beaufschlagten Oberfläche, tritt Monticellit und Merwinitt auf (Abb. 11). Ab 13 mm wurde auch eine Phosphatverbindung nachgewiesen, die gegen Steinmitte an Menge zunimmt und dort teilweise mengen gleich mit Monticellit und Merwinitt auftreten kann (Abb. 11.).

Aus den bisher aufgezeigten Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß die lichtmikroskopischen Untersuchungen keine Anhaltspunkte für Zn-hältige Verbindungen liefern, weshalb versucht wurde, einerseits durch Reflexionsmessungen an den Spinellen, andererseits durch Mikrosondenuntersuchungen das „Versteck“ des Zinks aufzuspüren.

Aus der Tabelle 3 bzw. der Abb. 12 können die Reflexionswerte, die in Luft und Oelimmersion ermittelt wurden, entnommen werden. Die Reflexionswerte sind einem natürlichen Magnetit vom Fundpunkt Traversella (Norditalien) gegenübergestellt worden. Die Werte, bei verschiedenen Wellenlängen gemessen, unterscheiden sich nur geringfügig, so daß fast für die gesamte Spinellschicht die Aussage getroffen werden kann, daß ein recht einheitlicher Spinell vorliegt. Das Reflexionsvermögen ist durchwegs geringer als bei Magnetit, was rückschließen läßt, daß ein komplex zusammengesetzter Spinell vorliegt, in welchem schon auf Grund der Analyse Zn eingebaut sein muß. Letzteres läßt sich jedoch nicht aus den Reflexionswerten ableiten und es findet sich auch kein Hinweis, welche Sesquioxide für die Reflexionsverminderung verantwortlich zu machen seien.

16272

140 x

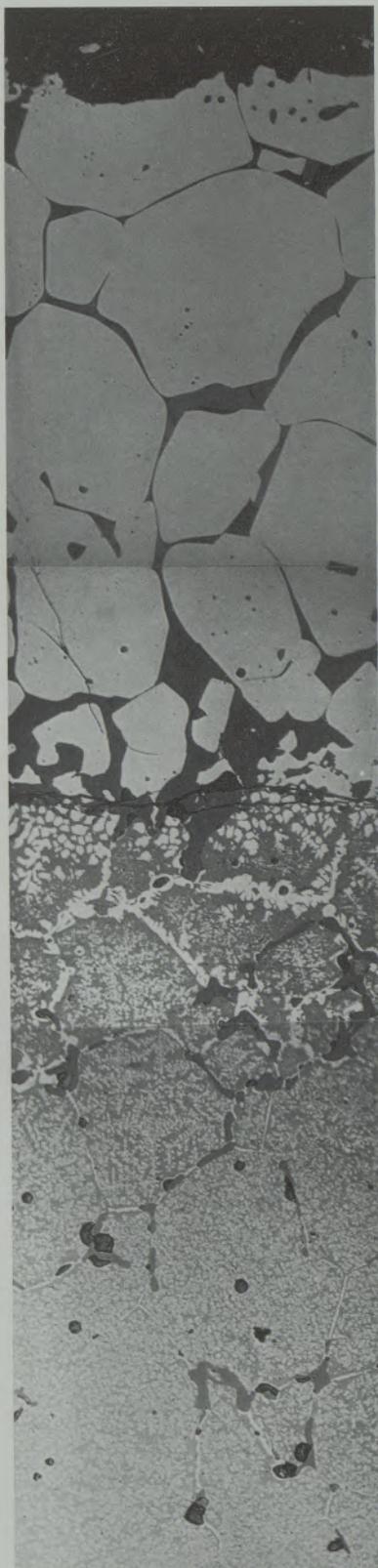


Abb. 4

16271

180 x

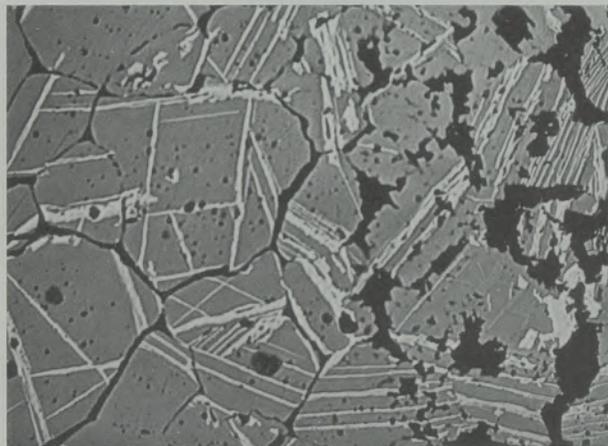


Abb. 5

16273

900 x  $\odot$

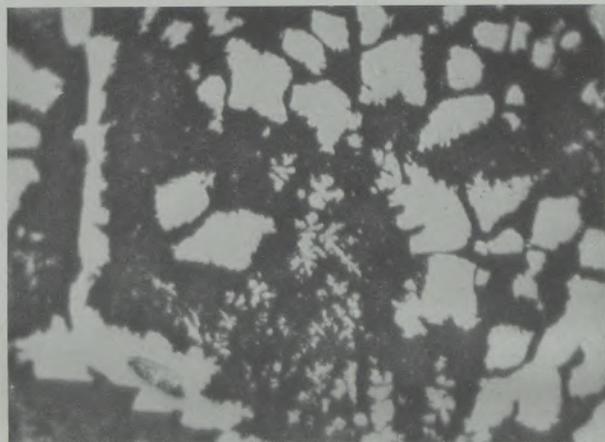


Abb. 6

16274

900 x  $\odot$

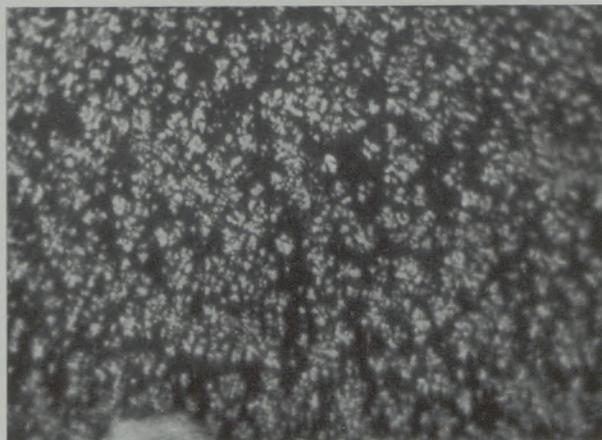


Abb. 7

16275

1260 x

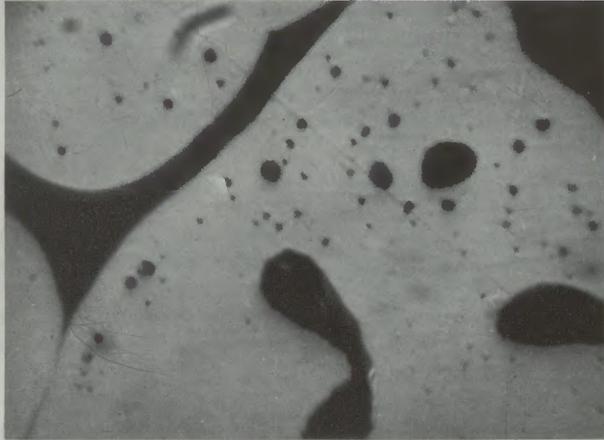


Abb. 8

16285

500 x

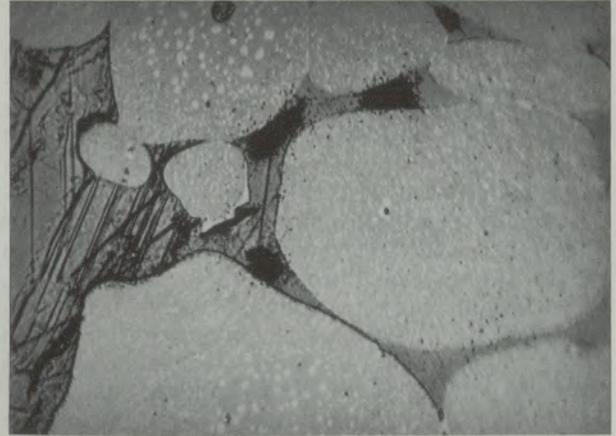


Abb. 11  
HNO<sub>3</sub>

16278

1500 x

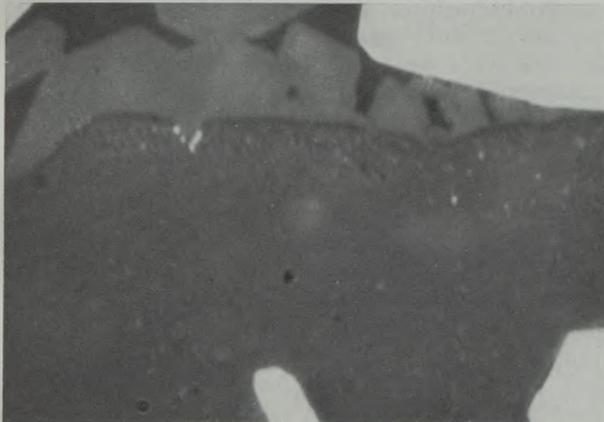


Abb. 9

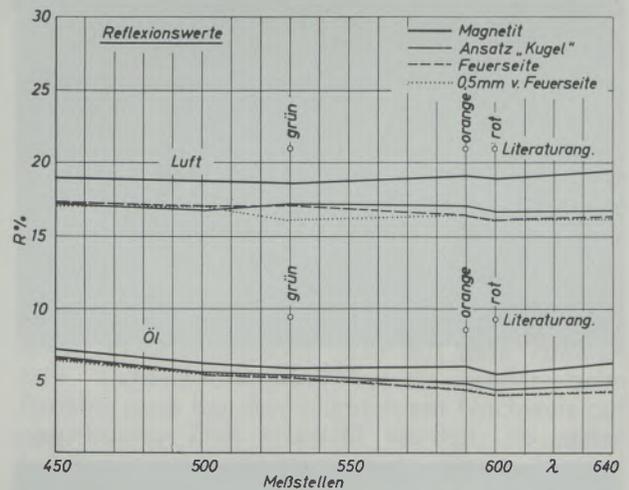


Abb. 12

12281

180 x

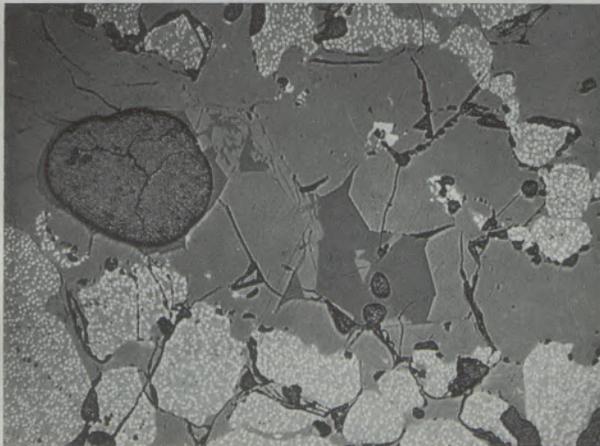


Abb. 10

Tabelle 3

Reflexionswerte (siehe Abb. 12) der Spinellschichte (3 Meßstellen) in Vergleich zu einem Magnetit vom Fundpunkt Traversella (Norditalien), gemessen in Luft (Öl)

nm	Magnetit	tröpfchenförmiger Ansatz	Oberfläche	0,5 mm von der Feuerseite
450	19,0 (7,2)	17,2 (6,6)	17,3 (6,5)	17,1 (6,4)
500	18,8 (6,3)	16,8 (5,6)	17,0 (5,6)	17,0 (5,5)
530	18,6 (6,0)	17,2 (5,4)	17,1 (5,3)	16,1 (5,3)
590	19,2 (6,1)	17,1 (4,9)	16,5 (4,5)	16,5 (4,5)
600	19,0 (5,6)	16,7 (4,4)	16,1 (4,1)	16,2 (4,1)
640	19,5 (6,3)	16,8 (4,8)	16,3 (4,3)	16,2 (4,3)

#### 4. Mikrosondenuntersuchungen

Da mit Hilfe der Lichtmikroskopie keine Aufschlüsse bezüglich des Zinkoxides zu erhalten waren, blieb nur noch der Weg über die Mikrosonde. Funktionsweise und Arbeitsmethodik der Mikrosonde sollen hier nicht näher behandelt werden — dies ist Berufeneren vorbehalten —, es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß die Beobachtung der Probenoberfläche während der Arbeiten an der Sonde einige Probleme mit sich bringt. Keramische Proben haben den Nachteil, daß sie mit Kupfer bedampft werden müssen, wodurch die üblicherweise gut unterscheidbaren Details weitgehend verwischt werden. Aus den Abb. 13 und 13a geht diese Tatsache sehr deutlich hervor. Es ist daher unter der Mikrosonde

16286

180 x

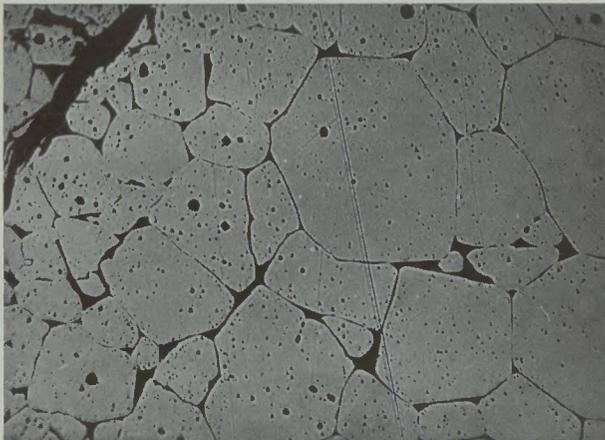


Abb. 13

16286 a

180 x



Abb. 13a

mitunter äußerst schwierig, einzelne Phasen oder Kristalle zu identifizieren, und man ist gezwungen, vor der Untersuchung die zu untersuchende Stelle genau zu studieren, um während der Arbeiten an der Mikrosonde nicht vor einem Rätsel zu stehen.

Die von dem interessierenden Bereich stammenden Linienscannings sind aus den Abb. 14 und 15 zu entnehmen. Sie geben den Konzentrationsverlauf verschiedener, für die uns gestellte Frage wichtiger Elemente wieder, wobei wir einmal zur besseren Übersichtlichkeit nur Zn und Si aufgenommen haben, während Abb. 15 noch Mg, Cr, Fe, Al und Mn aufzeigt. Sehr gut läßt sich aus den beiden Abbildungen die Breite der Spinellschicht ablesen, die zwischen 1,8 bis 2 mm von der Oberfläche aufhört, was durch den abrupten Anstieg der Magnesiumkurve sehr eindrucksvoll demonstriert wird (siehe Abb. 15). Die Spinelle sind nach den Scanningaufnahmen, wie schon vermutet, sehr komplex und beinhalten Fe, Zn, Mg, Cr und Mn, jedoch kein Al. Um quantitative Aussagen über die Zusammensetzung zu erhalten, sind auch Punktanalysen durchgeführt worden, die der Tabelle 4 entnommen werden können. Sie zeigen, daß der Spinell vorwiegend

Tabelle 4

Punktanalysen von verschiedenen Stellen des Ansatzes

	„Kugelgebilde“		Periklas 5 mm v. d. F.	Periklas 10,5 mm v. d. F.
	Spinell	Silikat		
MgO	24,0	16,0	88,0	91,0
SiO <sub>2</sub>	Sp.	38,0	Sp.	Sp.
CaO	2,5	32,0	—	—
FeO	52,5	17,0	13,0	6,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6	Sp.	2,1	1,6
MnO	3,0	0,9	1,2	0,5
ZnO	4,0	Sp.	4,0	0,8

aus Eisen und Magnesium besteht und Chrom, Mangan und Zink in etwa gleichen Mengen aufweist.

Mit Aufhören der Spinellschicht fallen Eisen und Mangan mengenmäßig rascher ab als Zink und Chrom. Die auffallendste Erscheinung ist aber die Tatsache, daß Zink und Silizium eindeutig gegenläufige Kurvenführung aufweisen. Einer Siliziumspitze steht immer ein Zinktal gegenüber oder umgekehrt, was über den gesamten erfaßten Bereich zum Ausdruck kommt. Bei sehr langsamem Vorschub während des Linienscannings ist fast Zinkfreiheit im Silikat nachzuweisen. Die Anteile an ZnO betragen nach der Korrekturrechnung nur Spuren. Auch die Eisen-, Mangan- und Chromgehalte sinken bei den Silikaten entsprechend ab, während Magnesium und Silizium die Anwesenheit von Forsterit und Monticellit gut bestätigen.

Erwähnenswert ist noch, daß aus der Abb. 15 sehr deutlich die Chromerzreste hervorgehen.

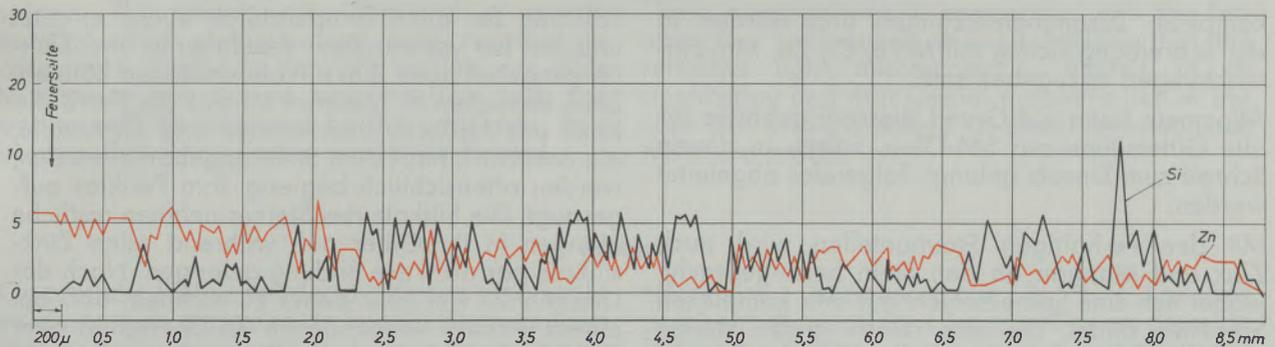


Abb. 14

Konzentrationsverlauf von Zn (rot) und Si (schwarz) Linienscanning von der Feuerseite bis etwa 9 mm Steintiefe)

Periklasbereiche mit entsprechenden Entmischungen werden von Chromerkörpern unterbrochen, was durch Chromspitzen, die mit Magnesiumtälern korrespondieren, angezeigt wird.

### 5. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Nach den lichtmikroskopischen Untersuchungen und den Mikrosondenanalysen an 1574 Schmelzen im Einsatz gestandenen EGT-Gittersteinproben aus der Gitterung eines 40-t-SM-Ofens von Böhler/Kapfenberg läßt sich folgendes aussagen:

An der Steinoberfläche kommt es zur Bildung einer ca. 2 mm dichten Zone, die aus komplexen Spinellen besteht. Der Spinell erwies sich als Magnetit, in dessen Gitter die Fe-Atome teilweise durch Cr, Zn, Mn und Mg ersetzt sind. Aussagen über den Zinkgehalt waren auf lichtmikroskopischem Wege nicht möglich, was bedeutet, daß ohne Zuhilfenahme der Mikrosonde oder Durchführung chemischer Analysen von einem sehr schmalen Oberflächenbereich keine Hinweise über vorhandenes Zinkoxid erhalten werden können.

In der unmittelbaren oberflächennähe ist die Menge an Silikatphasen gering, nimmt aber gegen das Steininnere rasch zu. Die in den Silikaten ermittelten Zinkgehalte waren sehr niedrig, teilweise konnten überhaupt nur Spuren nachgewiesen werden. Da keine reinen Zinksilikatverbindungen auftreten, ist anzunehmen, daß die geringen Zinkmengen in den Silikaten teils in Forsterit, teils in Hedenbergit eingebaut waren.

Der Periklas als Hauptträger des ff. Steines unterliegt in oberflächennähe einer verstärkten Sammelkristallisation, die zu teilweiser Kornauslöschung führt. In den Periklasen ist ebenfalls Zink eingebaut, so konnten, 5 mm von der Oberfläche entfernt, noch 4 % ZnO bestimmt werden. Nach der Arbeit von R i g a m o n t i (23) sind erhebliche Mengen an Zink in MgO löslich, so daß dieses Erscheinungsbild nicht aus dem Rahmen fällt. Lichtmikroskopisch konnte weder beim Periklas noch bei den Silikaten ein Nachweis auf eingebautes Zink erbracht werden, da selbst Lichtbrechungsbestimmungen an diesem Mineral infolge gleichzeitigen Einbaues anderer Sesquioxide zu keinem Ergebnis führten. Die Entmischungen in den Periklasen haben ebenfalls

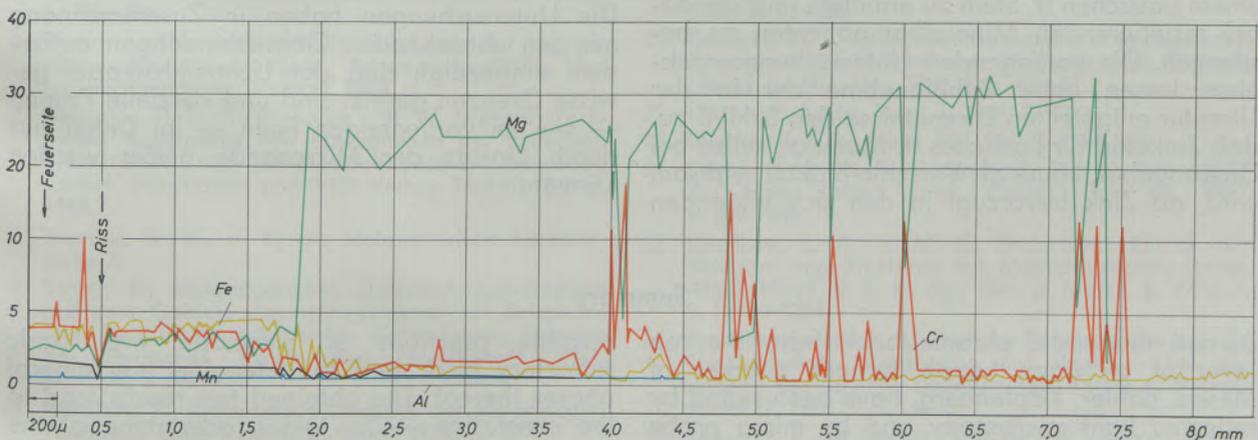


Abb. 15

Konzentrationsverlauf von Mg (grün), Cr (rot) und Si (schwarz) (Linienscanning wie Abb. 14)

komplexe Zusammensetzungen und werden in der Schreibung richtig mit M(Fe, Cr, Zn, Mn)-Entmischungen anzugeben sein.

Allgemein kann auf Grund dieser Ergebnisse für alle Gittersteine aus SM-Ofen, sofern in diesen Schrott zum Einsatz gelangt, folgendes abgeleitet werden:

Mit den Fe-hältigen Staubanteilen wird auch Zink und Mangan an den Stein herangebracht, wobei sich eine Spinellschicht mit sehr komplexen Spinellen bildet, die eine relativ große Menge an Zn im Gitter eingebaut haben. Bei der Spinellbildung wird auch der oberflächlich gelegene Periklas z. T. mit einbezogen. In dem dieser Zone folgenden Periklasbereich, welcher durch Sammelkristallisation häufig verdichtet ist, und Kornauslöschungen zeigen kann, sind ebenfalls entsprechende Zinkmengen eingebaut. Nur schwache Reste von Zink werden von den sich bildenden oder vorhandenen Silikaten aufgenommen. Es kann nach diesen Überlegungen angenommen werden, daß bei Gittersteinen der Zinkanflug keine Beeinträchtigung der Haltbarkeit mit sich bringt, da nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen sowie den Literaturangaben reine Zinksilikate, die ja relativ niedrige Schmelzpunkte aufweisen, sich kaum bilden werden. Es ist hier eine Parallele zu schon mehrfach untersuchten Schamottesteinen gegeben, wo ebenfalls die Spinellbildung ( $\text{Gahnit} = \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) in jedem

Fall und bei allen Temperaturen zuerst einsetzt und erst bei vollständiger Absättigung und Zinküberangebot auch Zinksilikate entstehen können. Beim basischen ff. Material scheint der Ferrit die Rolle des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu übernehmen und Zn-Anteile, die darüber hinaus dem Stein angeboten werden, werden offensichtlich begierig vom Periklas aufgesaugt. Die Silikate des Steines nehmen restliche Mengen in ihr Gitter auf, während reine Zinksilikate gar nicht zur Bildung gelangen. Nach der Literatur ist viel eher damit zu rechnen, daß bei einem wirklich vorhandenen Zn-Überschuß eher Zinkit =  $\text{ZnO}$  zur Ausscheidung gelangt. Es kann also durch Zn-Anflug kaum zur Bildung von Phasen mit niedrigem Schmelzpunkt und damit zur Schmelzphasenvermehrung in einem Gitterstein kommen. Dies bedeutet, daß selbst bei Nachweis von fast 40 %  $\text{ZnO}$  an der Oberfläche solcher Gittersteine keine wesentliche Haltbarkeitsbeeinträchtigung durch Zink zu befürchten ist.

Die Mikrosondenuntersuchungen wurden an der metallkundlichen Forschungsstelle der Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft, Edelstahlwerk Kapfenberg, Leiter Dr. Rupert Blöch, durchgeführt. Für die Auswertung der Ergebnisse und die anregende Diskussion möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Blöch meinen Dank aussprechen. Auch den Herren Ing. Peganz und Ing. Schablauer möchte ich für ihre Unterstützung danken.

### Zusammenfassung

Gebrennte Magnesitchromsteine aus der obersten Gitterlage eines SM-Ofens von Böhler/Kapfenberg sind im Hinblick des Einflusses von Zinkoxiden auf den Verschleißmechanismus auflichtmikroskopisch und mit Hilfe der Mikrosonde untersucht worden. Die Steine waren 1574 Schmelzen eingebaut. Nach ausführlichen Hinweisen auf einschlägige Literatur wurde versucht, die möglichen Reaktionen bei Zinkoxidangebot in einem basischen ff. Stein zu ermitteln und die dabei resultierenden Mineralkomponenten zu bestimmen. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen unter Zuhilfenahme der in der Literatur mitgeteilten Erkenntnisse den Schluß zu, daß Zinkoxid für basisches ff. Material, selbst bei Überangebot, kaum als Verschleißfaktor wirksam wird, da Zink bevorzugt in den sich bildenden

Spinellen zum Einbau gelangt. Die Spinelle sind — abgesehen von einem gewissen Burstingeffekt der entstehenden oberflächlichen Kruste — widerstandsfähig. Kommt mit dem Flugstaub mehr Zinkoxid an den Stein als die Spinelle in ihr Gitter einbauen können, dann wird dieser Anteil von den Periklasen des Steinverbandes in Lösung genommen. Zinksilikate können sich offensichtlich kaum bilden.

Die Untersuchungen haben in Zusammenhang mit den entstehenden Zinkverbindungen außerdem aufgezeigt, daß der Lichtmikroskopie gewisse Grenzen gesetzt sind und spezielle Fragen — wie im vorliegenden Falle — im Detail nur durch Einsatz der Mikrosonde gelöst werden können.

### Summary

Burned magnesite chrome brick from the top layer of an open hearth furnace checker of Messrs. Böhler, Kapfenberg, have been tested by reflected light microscopy and by micro probe as to the influence of zinc oxide on the wear mechanism. The brick were installed for a campaign of 1574 heats. After having studied the respective literature it was tried to determine the

possible reactions of zinc oxide with basic refractory brick and to determine the mineral phases thereof. The obtained test results lead to the conclusion — by taking advantage of the knowledge gained from the literature — that zinc oxide for basic refractory material, even in a larger portion, scarcely will effect the wear as zinc preferably is dissolved in the formed

spinel. The spinels are, apart of a certain bursting effect of the surface crust, resistant. In case more zinc oxide than the spinels are able to dissolve are carried over by flue dust, this portion will be dissolved by the periclases. It is obvious that zinc silicates cannot be formed.

These investigations in connection with the formed zinc compounds showed besides that the reflected light microscopy is limited in its application and that special problems like in our case can only be solved in detail by means of the micro probe.

### Résumé

On a étudié l'influence des oxydes de zinc sur le mécanisme de corrosion de briques de magnésiochrome cuites provenant de la rangée supérieure des empilages d'un four Martin de Böhler/Kapfenberg, en utilisant la microscopie sous lumière réfléchie et la microsonde électronique. Ces briques avaient supporté 1574 coulées. Après avoir fait largement appel aux travaux les plus importants existant dans la littérature, on a essayé de déterminer les réactions pouvant se produire dans un réfractaire basique sous l'effet d'un apport d'oxyde de zinc et de mettre en évidence la nature des constituants minéraux résultant de ces réactions. Les résultats des ces essais, ainsi que les observations relevées dans la littérature laissent admettre la conclusion que même un excès d'oxyde de zinc ne peut probablement pas agir comme facteur de corrosion des

réfractaires basiques, car le zinc pénètre préférentiellement dans les spinelles en cours de formation. A part un certain effet d'écaillage de la croûte superficielle formée, les spinelles sont résistants. Si le réfractaire reçoit avec les poussières volantes plus d'oxyde de zinc que les spinelles ne peuvent en accepter dans leur réseau, cet excès entre en solution dans les périclases du liant du réfractaire. La formation de silicates de zinc est manifestement peu probable.

Les essais se rapportant aux composés du zinc formés ont de plus montré que la microscopie optique comporte certaines limites et que des problèmes particuliers, comme le cas examiné, ne peuvent être résolus en détail qu'au moyen de la microsonde électronique.

### Literaturverzeichnis

- Schöberl, A., u. E. Pink; Siemens-Martin-Ofenreise mit einer Gitterhaltbarkeit von über 3000 Schmelzen; Radex-Rundschau 1969, Heft 1, S. 393—401.
- Freund, H.; Handbuch der Mikroskopie in der Technik; Band IV, Teil 3, Sintertechnik, Keramik, Pulvermetallurgie, S. 155—170, Umschauverlag Frankfurt/Main, 1965.
- Willems, J., u. H. G. Scheepers (siehe Literaturstelle 2).
- Harders, E., u. S. Kienow; Feuerfestkunde, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung ff. Baustoffe; Springer Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1960.
- Bowen, N. L., J. F. Schairer u. E. Posnjak; Das System CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>; Am. Journ. of Science **26** (1933), S. 193—284.
- Trojer, F.; Die oxidischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte; Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 1963.
- Beljankin, D. S., W. W. Lapin u. B. W. Iwanow; Technische Petrographie von Erzeugnissen der Feuerfest-Feinkeramik und Bindemittelindustrie; Bauverlag GmbH. Wiesbaden und VEB Verlag Technik Berlin, 1960.
- Iwanow, B. W., u. W. A. Molewa (siehe Literaturstelle 7).
- Trojer, F.; Mineralogisches Untersuchungsverfahren auf dem Gebiete des Hüttenwesens mit Beispielen über Verschleißvorgängen an Gittersteinen; Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1961, Band **38**, S. 557—566.
- Ramdohr, P.; Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie; Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1936, S. 399.
- Ramdohr, P.; Die Erzminerale und ihre Verwachsungen; Akademie Verlag Berlin, 1955, S. 716.
- Hopkins, D. W.; J. electrochem. Soc. **96**, 1949, S. 195/203, u. Bl. Inst. Min. Metallurg. Nr. **515**, 1949, S. 1—2.
- Cohn, G.; J. Am. Ceram. Soc. **27**, 1944, S. 308—316.
- Schröder, W., u. H. Schmäh; Ztschft. Elektrochem. **48**, 1942, S. 241—254.
- Jander, W., u. H. Hermann; Z. anorg. Ch. **241**, 1939, S. 225—232.
- Hüttig, G. F.; Z. anorg. Ch. **237**, 1938, S. 209—325.
- Parker, R., C. J. Rigden u. C. J. Tinsley; Reaktion zwischen Zinkoxid und Eisen(III)oxid im festen Zustand; Trans. Faraday Soc. **65**, 1969, 553, Part. 1, S. 219—224.
- Budnikow, P. P., u. A. S. Bereshnoi (siehe Literaturstelle 7).
- Price, A. P.; J. electrochem. Soc. **96**, 1949, S. 114—122.
- Hüttig, G. F., u. H. Theimer; Z. anorg. Chem. **246**, 1941, S. 51—66.
- Seeliger, E., u. A. Mücke; Donathit, ein tetragonaler, Zn-reicher Mischkristall von Magnetit und Chromit; Neues Jb. Min. Mh., 1969, **2**, S. 49—57.
- DANA; 7. Auflg., Band **1**, 1944, S. 701.
- Rigamonti, S. R.; Gazz. **76**, 1946, S. 474—484.
- Segnit, E. R., u. A. E. Holland; Das System MgO-ZnO-SiO<sub>2</sub>; Journ. Amer. Ceram. Soc. **48**, 1965, S. 409—413.
- Baskirow, L. A., u. M. G. Baskirowa; Kinetik der Reaktion von Zinkferrit mit Magnesiumoxid; Izvest. Akad. Nauk. S. S. R., Ser. Neorg. Mater. **6**, 1970, **7**, S. 1291—1294.
- Branson, Donald L.; Einfluß der Partikelgröße auf die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bei der Bildung des Spinells Zinkaluminat; Verres et Refractaires **21**, 1967, **1**, S. 16—19.
- Segnit, E. R.; as System CaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>; Journ. Amer. Ceram. Soc. **37**, 1954, Nr. **6**, S. 273—277.
- Segnit, E. R.; Drei Ebenen im Quarternären System CaO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; Journ. Amer. Ceram. Soc. **45**, 1962, S. 600—607.

29. Bunting, E. N.; Das binäre System  $ZnO-SiO_2$ ; Journ. Amer. Ceram. Soc. **13**, 1930, S. 1.
30. Saver, J. F., u. F. A. Hummer; Mischkristallbildung und eutektische Temperatur im System  $Zn_2SiO_4-Mg_2SiO_4$ ; Journ. Amer. Ceram. Soc. **45**, 1962, Heft 6, S. 304.
31. Verworner u. J. Erler; Verschleißerscheinungen an ff. Materialien aus einem Zinkverbrennungssofen; Silikattechnik **16**, 1955, Nr. 3, S. 81—86.
32. Richardson, H. M., u. G. R. Rigby; Trans. Brit. Ceram. Soc. **1953**.
33. Kammel, R., R. Samans u. H. Winterhager; Untersuchungen mit dem Elektronenstrahlmikroanalysator an Zinkerzsintern; Erzmetall, Bd. **XXI**, 1968, H. 3, S. 117—125.

724  
559

# RADDEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 5

RADENTHEIN, IM DEZEMBER 1971

### INHALT

	Seite
Verbesserung der Eigenschaften von hochwertigen Schmiedestücken durch Anwendung des Elektroschlack-Umschmelzverfahrens <i>Von E. Zimmermann, E. Königer und W. Poettering, Hattingen/Ruhr</i> . . . . .	563
Einfluß und Verhalten von Kupfer, Nickel, Schwefel und Mangan bei der Verzunderung von Stahl <i>Von G. Schönbauer und H. Trenkler, Leoben</i> . . . . .	577
Kokillen in Bogenanlagen Mold Types for low-head continuous casting Machines <i>Von B. Tarmann, Kapfenberg</i> . . . . .	591
Beitrag zur analytischen Bestimmung des Selens in hochlegierten Stählen <i>Von E. Peisteiner und A. J. Leeb, Ternitz</i> . . . . .	606
Untersuchungen zur Simulation des LD-Verfahrens im Heißmodell <i>Von G. Zoglmeyr, Radenthein</i> . . . . .	614



# RADEX

## RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER OSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

Die Österreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft ist eine Tochtergesellschaft der General Refractories Company, 1520 Locust Street, Philadelphia 2, Pennsylvania, USA.

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 669.187.45 : 621.73.01

## Verbesserung der Eigenschaften von hochwertigen Schmiedestücken durch Anwendung des Elektroschlacke-Umschmelzverfahrens

Von E. Zimmermann, E. Königer und W. Poettering, Hattingen/Ruhr\*)

(Verfahrensbeschreibung; Einfluß des Elektroschlacke-Umschmelzens auf die chemische Zusammensetzung, den Reinheitsgrad und die technologischen Eigenschaften der umgeschmolzenen Stähle; vergleichende Untersuchungen an kleinen bis mittleren Schmiedestücken, die aus umgeschmolzenen Stählen hergestellt wurden, mit Schmiedestücken konventioneller Erschmelzung: wie Kaltwalzen, Kalandrwalzen, Rotoren für Generatoren und Turbinen, Turbinenscheiben, Warmarbeitsgesenke und Schleudergußkokillen.)

(Process technology, influence of the ESR process on the analysis, cleanliness and mechanical properties of the remelted steels; comparison tests on small and middle forgings, produced from ESR steels and conventionally melted steels: cold rolls, calander rolls, rotors for generators and turbines, turbine discs, dies for hot work, and centrifugal casting moulds.)

(Description du procédé; influence de la refusion électrique sous laitier électroconducteur sur la composition chimique, le degré de propriété et les caractéristiques technologiques des aciers refondus; essais comparatifs sur des pièces de forge, petites ou moyennes, obtenues à partir d'aciers refondus en comparaison des aciers élaborés par des méthodes classiques, telles que: cylindres de laminage à froid, cylindres calandriers, rotors pour générateurs et turbines, disques de turbines, matrices d'estampage à chaud et coquilles de coulée centrifuge.)

### 1. Einleitung

Die Bemühungen der Stahlhersteller, die Eigenschaften der Stähle weiter zu verbessern, haben in den letzten Jahren immer deutlicher die Grenzen der klassischen Stahlherstellungsverfahren erkennen lassen. Die Einführung der Vakuumbehandlung konventionell erschmolzener Stähle hat zu einer Verbesserung des Reinheitsgrades und zu einer erheblichen Erniedrigung der Wasserstoffgehalte geführt.

Dieser konventionellen Stahlerzeugungsmethode, d. h. Erschmelzen im Herdofen oder Oxygenkonverter mit nachfolgender Entgasung in der Pfanne oder während des Vergießens, haften jedoch folgende Mängel an:

- a) die im Stahl suspendierten Oxide endogener oder exogener Herkunft werden nicht ausreichend und mit genügender Sicherheit eliminiert,
- b) bei der Erstarrung treten erhebliche Makroseigerungen auf sowie
- c) örtliche Anreicherungen von nichtmetallischen Einschlüssen, insbesondere im unteren Blockdrittel,
- d) die zum Ausgleich der Erstarrungskontraktion erforderlichen Blockkopfzugaben bedeuten eine erhebliche Ausbringensminderung; sie konnten jedoch durch die in den letzten Jahren wesentlich verbesserten Blockkopfbehandlungen auf ein wirtschaftlich vertretbares Maß von unter 20 % verringert werden.

Bezüglich der örtlichen Anreicherung von nichtmetallischen Einschlüssen (Fußsand) und der Makroseigerungen sind noch keine befriedigen-

den Lösungen gefunden worden. Diese Fehler nehmen mit größer werdendem Blockformat zu und sind heute die wichtigsten metallurgischen Probleme der Hersteller großer Schmiedestücke geworden.

Von den zur Zeit bekannten Stahl-Raffinationsverfahren hat das nochmalige Umschmelzen unter elektrokonduktiver Schlacke, Elektroschlacke-Umschmelzverfahren (ESU-Verfahren) genannt, in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht. Auf Grund seiner Technologie erscheint es von allen bisher bekanntgewordenen Raffinationsverfahren geeignet, auch Blöcke größerer Abmessungen und Gewichte wirtschaftlich herzustellen.

### 2. Technologie des ESU-Verfahrens

Beim ESU-Verfahren wird eine selbstverzehrende Stahlelektrode in einem Schlackenbad abgeschmolzen und der Block in einer wassergekühlten Kokille aufgebaut. Die dazu erforderliche Wärme entsteht beim Stromdurchgang durch eine, als Ohmscher Widerstand wirkende, elektrisch leitfähige, flüssige Schlacke. In Abhängigkeit von Schlackenzusammensetzung und Stromdichte werden Schlackentemperaturen zwischen 1650 bis 2000 °C erreicht. Für die Beheizung wird Gleichstrom oder ein- bzw. mehrphasiger Wechselstrom verwendet. Die Refinement erfolgt während des Durchganges der flüssigen Metalltropfen durch die überhitzte flüssige Schlacke. Abb. 1 zeigt eine Prinzipskizze des Verfahrens. Tabelle 1 zeigt die in Betrieb und in Bau befind-

\*) Vorgetragen anlässlich der Convegno Internazionale della Fucinatura 1970 in Terni

Tabelle 1

ESU-Anlagen in der Bundesrepublik  
Stand Anfang 1970

Betreiber	Hersteller	Anzahl der Anlagen	Elektro-Anlagen		Schmelzleistung kg/h		Block- $\phi$ max. mm		Blockgewicht t		Mögl. Leistung Jahr t	Inbetriebnahme	Bemerkung
			Zahl der Phasen	Trafoleistung KVA	1ph	3ph	1ph	3ph	1ph	3ph			
Rhein Stahl Hüttenwerke A.G. Hattingen	Rhein Stahl Hüttenwerke	1	1 ph + 3 ph	1650	270	750	560	1300	3	10	3200	April 1968	Feste Schlacke Standkokille
		1	1 ph	1000	170	—	300	—	0,3	—	—	Jän. 1965	
Edelstahlwerk Witten A.G.	Heraeus	1	1 ph	1800	—	—	500	—	3,8	—	3000	Juni 1968	Start mit flüssiger Schlacke Standkokille
Stahlwerke Südwestf. Geisweid	Junkers	1	1 ph + 3 ph	1600	250	750	—	950	3	8	3000	Anfang 1969	Standkokille
Edelstahlw. Gebr. Böhler Düsseldorf	Gebr. Böhler Kapfenberg	1	1 ph	1000	180	—	500	—	5	—	2000	1969/1970	Gleitkokille
Klößner Osnabrück	Klößner Osnabrück	1	1 ph	2200	700	—	1200	—	15	—	2500	1969	Standkokille
Stahlwerke Plate Platehof	Stahlwerke Plate Platehof	1	1 ph	1200	200	—	500	—	4,5	—	1400	1970	Standkokille
DEW Krefeld	Consarc	1	1 ph	—	—	—	500	—	—	—	—	1970	

Angaben ohne Gewähr

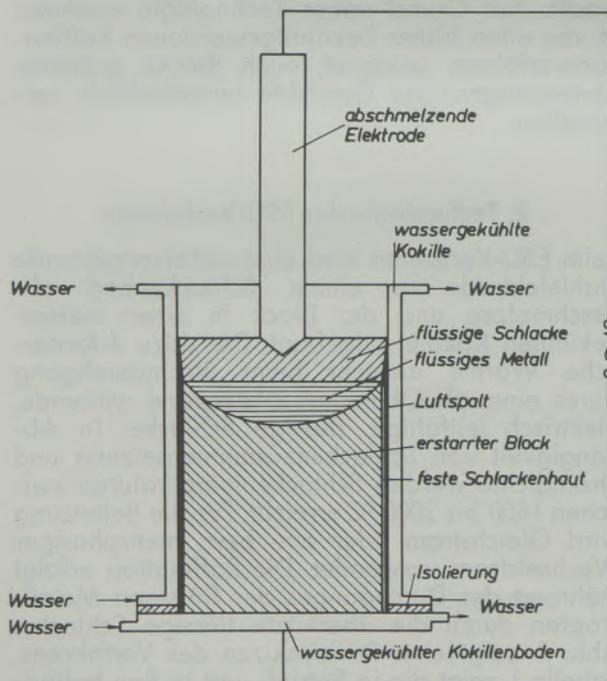


Abb. 1

Prinzipskizze der Elektro-Schlacken-Umschmelzanlage

lichen ESU-Anlagen in der Bundesrepublik Deutschland, soweit sie Ende 1969 bekannt waren. Die Rhein Stahl Hüttenwerke AG besitzt zur Zeit eine Einphasen-Versuchsanlage für Blöcke bis 300 mm  $\phi$  und eine halbtechnische Anlage für Blöcke bis 1100 mm  $\phi$  und Rohblockgewichte bis 13 t. In dieser Anlage wurden jedoch versuchsweise bereits Blöcke bis 1300 mm  $\phi$  hergestellt. Abb. 2 zeigt diese Anlage in Betrieb. Es handelt sich um eine Dreiphasenanlage, die Elektroden Durchmesser bis 400 mm verarbeiten kann. Die Anlage kann auch im Einphasenbetrieb gefahren werden. In dieser Anlage wurden bis Ende 1969 ca. 1600 t ESU-Stahl erzeugt.

### 3. Kennzeichnende Eigenschaften der nach dem ESU-Verfahren hergestellten Stähle

Die nach dem ESU-Verfahren hergestellten Stähle haben gegenüber konventionell vergossenen Stählen folgende Vorteile (1—8):

#### 3.1 Oberflächenbeschaffenheit der umgeschmolzenen Blöcke

Die Oberflächengüte der ESU-Blöcke ist im Vergleich zu konventionell vergossenen Blöcken und

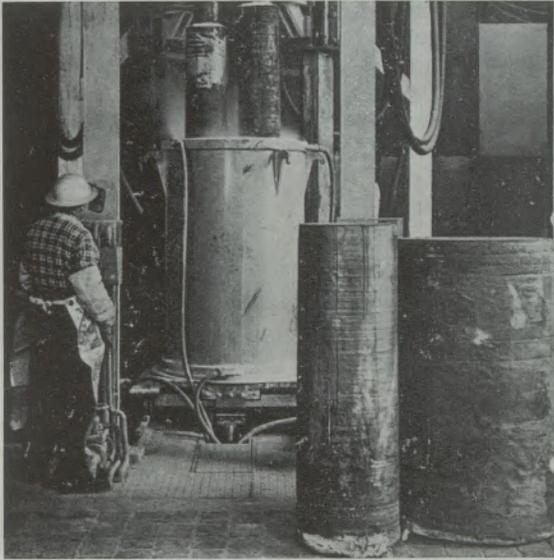


Abb. 2

Elektro-Schlacke-Umschmelzanlage für Schmiedestahlblöcke bis 13 t; Elektrodenanordnung dreiphasig

auch gegenüber Blöcken anderer Raffinationsverfahren als hervorragend zu bezeichnen. Im Vordergrund der Abb. 2 sind zwei Blöcke, Durchmesser 460 mm und 920 mm, abgebildet. Mit Ausnahme des äußersten Blockfußes (Anfahrende) sind keine Oberflächenfehler zu erkennen.

Beim Umschmelzen hochfester, insbesondere warmfester Vergütungsstähle muß jedoch bei größerem Blockdurchmesser Vorsorge getroffen werden, daß die unteren Blockteile nicht zu weit abkühlen um Spannungsrisse zu vermeiden.

### 3.2 Ausbringen

Da in ESU-Blöcken — sachgemäßes Umschmelzen vorausgesetzt — keine Oxidanreicherungen und Erstarrungslunker auftreten, kann theoretisch der gesamte Block verwendet werden, lediglich am Blockfuß muß das Anfahrende in Höhe von ca. 50 mm abgetrennt werden.

Abb. 3 zeigt die Entwicklung des Ausbringens der in der oben beschriebenen Anlage hergestellten Blöcke. Es wird heute ein Ausbringen von ca. 95 % erreicht. Dieser hohe Ausbringungswert ist — wie die Praxis zeigt — durch Verschnitt und Schwankungen des Schmiedeausbringens jedoch nicht vollständig ausnutzbar. In der Praxis kann mit ca. 88 % verwertbarem Schmiedeeinsatzgewicht, bezogen auf das ESU-Blockgewicht, gerechnet werden.

### 3.3 Porosität und Dichte

Auf Grund der verfahrensbedingten, überwiegend vom Blockfuß zum Blockknopf gerichteten Erstarrung wird eine hohe Dichte und Homogenität erreicht. Abb. 4 zeigt den Verlauf der Dichte über den Blockquerschnitt eines ESU-Blockes mit 6 t Gewicht, 820 mm  $\phi$ , im Blockfuß, in ein und zwei Drittel Höhe sowie im Blockkopf. Die Dichte ist über die Länge des Blockes sowie in Kopf und Fuß über den Querschnitt konstant. In Blockmitte nimmt die Dichte über den Querschnitt von 7,82 auf 7,83 im Kern zu. Der Block ist frei von Porosität.

### 3.4 Makroseigerungen

Durch den prozeßbedingten Kristallisationsverlauf treten keine vertikalen Seigerungen auf.

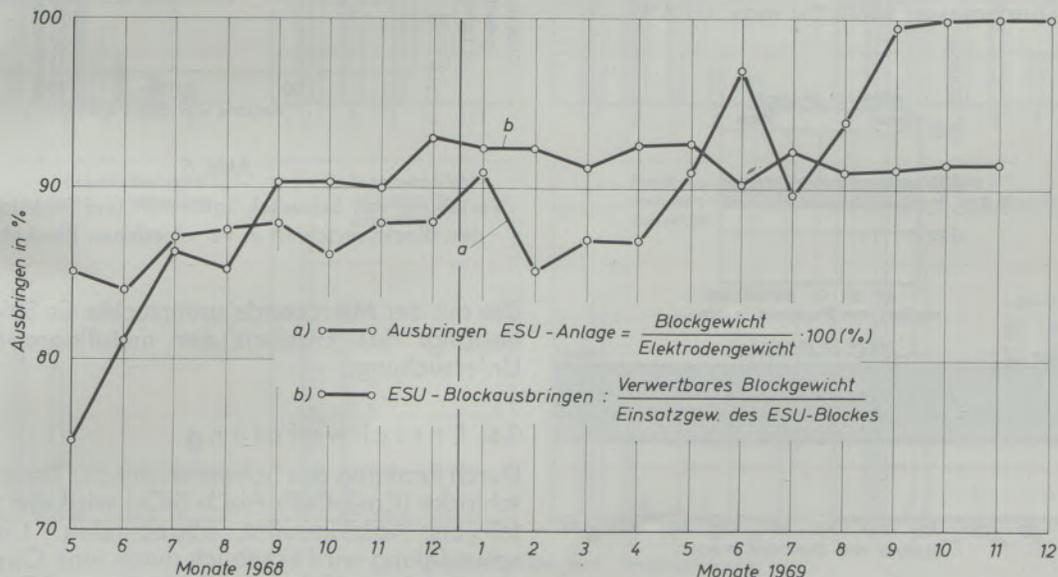


Abb. 3

Ausbringen der ESU-Blöcke

a) Ausbringen beim Umschmelzen; b) Verwertbares ESU-Blockgewicht

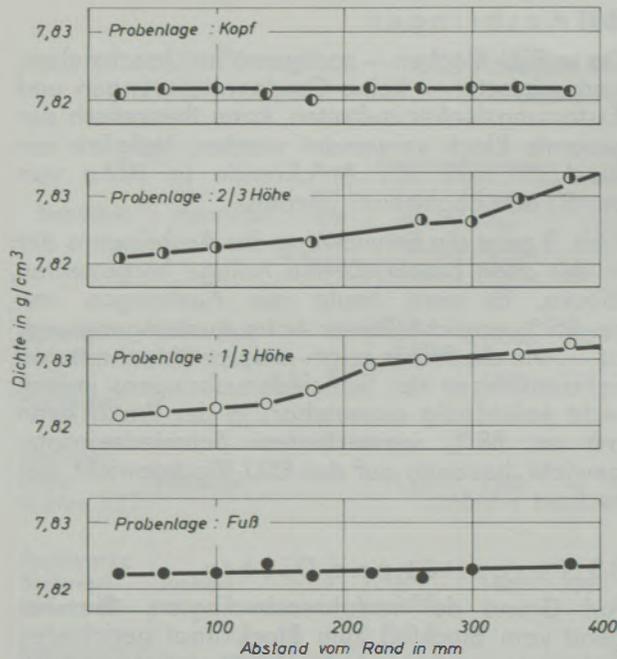


Abb. 4

Dichte eines umgeschmolzenen Blockes über den Querschnitt in verschiedenen Blockhöhen

Die horizontalen Seigerungen nehmen zwar mit steigendem Blockdurchmesser zu, sie sind jedoch wesentlich geringer als bei konventionell vergossenen Blöcken gleichen Durchmessers.

Abb. 5 zeigt das Seigerungsverhalten von ESU-Blöcken 480 und 1270 mm  $\phi$  aus 28 NiCrMoV 74 über den Querschnitt an Hand der Kohlenstoffseigerung. Sie beträgt in Blöcken mit kleinem Durchmesser (480  $\phi$ ) max. 0,02 %, in Blöcken mit großem Durchmesser (1270  $\phi$ ) max. 0,03 %.

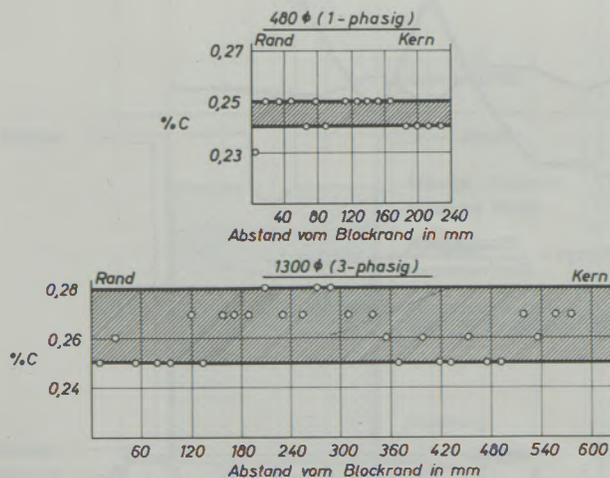


Abb. 5

Kohlenstoffgehalte über den Querschnitt in ESU-Blöcken aus 28 NiCrMoV 74, 480  $\phi$  und 1300  $\phi$

Aus Abb. 6 ist die Seigerung des Schwefels, des Sauerstoffes und des Stickstoffes über den Querschnitt des im Abschnitt 3.3 genannten Blockes ersichtlich. Der Schwefel zeigt vom Rand zum Kern eine leicht steigende Tendenz. Der Sauerstoff und dessen Streuung steigt ebenfalls vom Rand zum Kern leicht an. Der Stickstoffgehalt ändert sich nicht.

### 3.5 Mikroseigerungen

Die Mikroseigerungen werden verringert. Abb. 7 zeigt das Gefüge eines CrNiMoV-legierten Baustahles nach gleicher Verformung und Wärmebehandlung vor und nach dem Umschmelzen. Deutlich ist die wesentlich geringere Mikro-seigerung nach dem Umschmelzen zu erkennen.

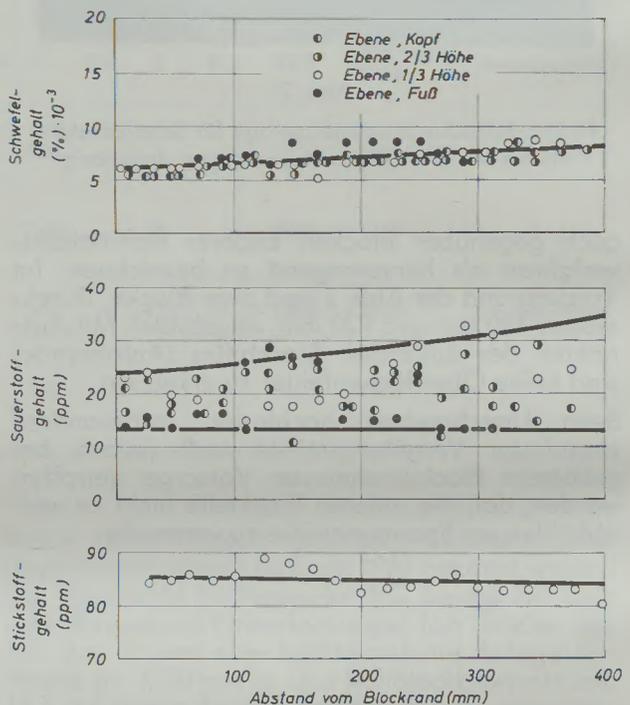


Abb. 6

Verteilung von Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff über den Blockquerschnitt in verschiedenen Blockebenen

Die mit der Mikrosonde untersuchte Cr-Seigerung bestätigt das Ergebnis der metallographischen Untersuchung.

### 3.6 Entschwefelung

Durch Reaktion des Schwefels mit der Umschmelzschlacke ( $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) wird der Schwefel als Kalziumsulfid abgebunden. Die Entschwefelung wird erheblich durch eine Oxydation des Kalziumsulfides der Schlacke zu  $\text{SO}_2$  an der Grenzfläche Schlacke/Luft verstärkt.

Abb. 8 zeigt die Entschwefelung während des Umschmelzens in Abhängigkeit von der Basizität

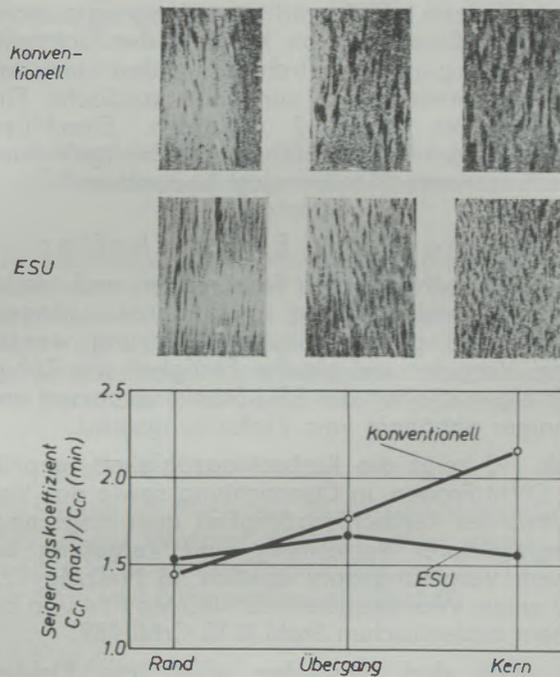


Abb. 7

Einfluß des Umschmelzens auf die Cr-Seigerungen über den Querschnitt

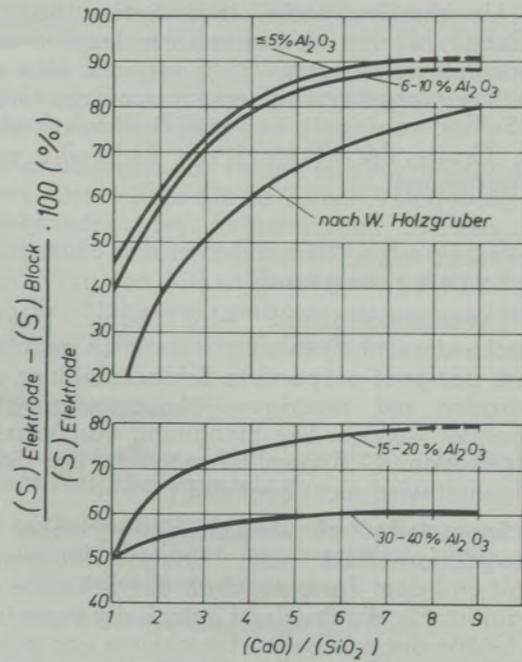


Abb. 8

Einfluß des  $CaO/SiO_2$ -Verhältnisses auf die Entschwefelung

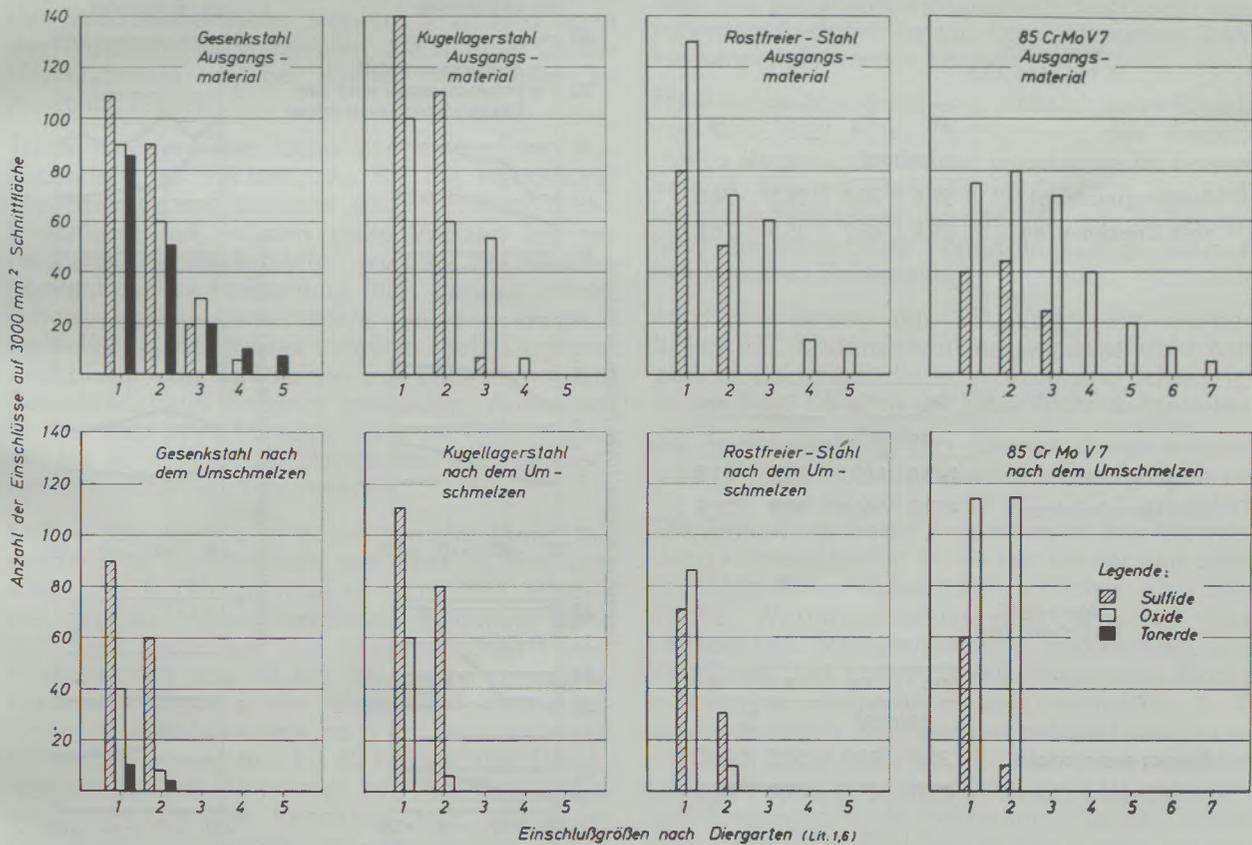


Abb. 9

Einfluß des Umschmelzens auf Größe und Anzahl der sulfidischen und oxidischen Einschlüsse

der Umschmelzschlacke. Bei hoher Basizität ( $CaO/SiO_2 \geq 7$ ) und niedrigem Tonerdegehalt wird eine Entschwefelung bis 80 % erreicht. Wie aus Abb. 9 hervorgeht, wird jedoch auch die Größe der Sulfide verringert, es treten Sulfide mit einer max. Größe der Klasse 2 der Richtreihe nach Diergarten auf.

### 3.7 Gasgehalte und oxidischer Reinheitsgrad

Der Wasserstoffgehalt wird beim Elektro-schlacke-Umschmelzen nicht wesentlich geändert, sofern geeignet präparierte Schlackebildner und Elektroden mit niedrigen Wasserstoffgehalten verwendet werden. Die Einhaltung von Wasserstoffgehalten  $< 1,5$  ppm ist möglich. Der Stickstoffgehalt wird nicht beeinflusst.

Der Sauerstoffgehalt wird erniedrigt, wobei der Desoxydationseffekt vom Sauerstoffausgangsgelalt und dem Tonerdegehalt der Schlacke abhängig ist. Für die Praxis ist jedoch die Verteilung und Größe der oxidischen Einschlüsse von größerer Bedeutung als der absolute Gehalt an Sauerstoff. Abb. 9 zeigt die Verteilung der Einschlüßgröße verschiedener Stähle vor und nach dem

Umschmelzen. Während im Ausgangszustand oxidische Einschlüsse bis Klasse 5 der Richtreihe nach Diergarten auftreten, werden im umgeschmolzenen Stahl nur noch oxidische Einschlüsse bis Klasse 2 gefunden. Einschlüsse exogener Art wurden bisher bei störungsfrei umgeschmolzenen Blöcken nicht beobachtet.

### 3.8 Mechanische Eigenschaften

Durch die schwächeren Seigerungen und niedrigeren Einschlüßgehalte sowie deren geringere Größe und gleichmäßigere Verteilung werden beim Vergüten auf gleiche Festigkeit die Zähigkeitseigenschaften der ESU-Stähle verbessert und weniger abhängig vom Verformungsgrad.

Abb. 10 zeigt die Kerbschlagfähigkeit, geprüft an DVM-Proben, in Querrichtung sowie das Verhältnis der Kerbschlagfähigkeit quer/längs nach vergleichbarer Verformung und Vergütung bei einem Vergütungsstahl ähnlich 16 NiCrMo 125, bei einem Werkzeugstahl 55 NiCrMoV 64 und bei einem austenitischen Stahl X 10 CrNi 189.

In allen drei Beispielen wird vom Elektro-schlacke-umgeschmolzenen Stahl eine Erhöhung der Kerbschlagfähigkeit in Längs- und insbeson-

Werkstoff: 16 NiCrMo 12.5		$\sigma_S$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$
		kp/mm <sup>2</sup>		%	
Ausgangsmaterial		59,4	70,4	24,1	76,8
nach Umschmelzen		55,4	68,7	25,5	76,8

Werkstoff: 55 NiCrMo 64		$\sigma_S$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$
		kp/mm <sup>2</sup>		%	
Ausgangsmaterial		149,0	160,7	10,8	41,9
nach Umschmelzen		157,0	166,8	10,9	38,9

Werkstoff: X 10 CrNi 18.8		$\sigma_S$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$
		kp/mm <sup>2</sup>		%	
Ausgangsmaterial		32,8	61,0	59,5	76,2
nach Umschmelzen		28,8	61,4	61,0	78,6

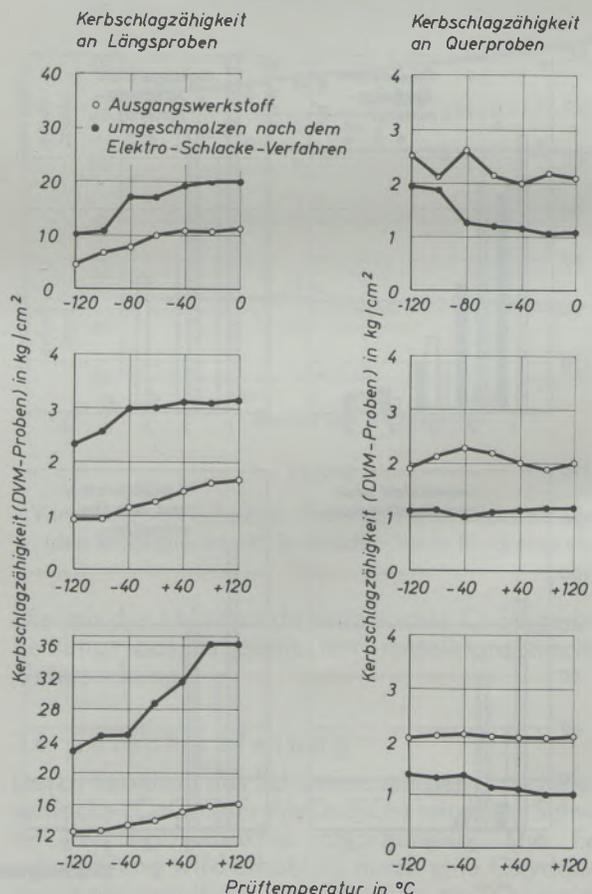


Abb. 10 Vergleich der Kerbschlagwerte (DVM-Proben) vor und nach dem Umschmelzen nach gleicher Verformung und Vergütung

dere in Querrichtung erreicht. Das Verhältnis der Kerbschlagzähigkeit in Längs-/Querrichtung nähert sich dem Wert 1.

#### 4. Vergleich der aus ESU-Stahl hergestellten Schmiedestücke gegenüber konventioneller Erschmelzung

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele betreffen Schmiedestücke aus der laufenden Fertigung. Bei der Auswahl wurden Beispiele bevorzugt, bei denen die Schmiedestücke aus ESU-Stahl und die Vergleichsstücke konventioneller Erschmelzung aus derselben Ursprungsschmelze stammen.

##### 4.1 Walzen

ESU-Stahl wird von der Rheinstahl Hüttenwerke AG in der Walzenfertigung bisher wegen der max. möglichen Einsatzgewichte von ca. 13 t nur für Kalt- und Folienwalzen eingesetzt.

##### 4.1.1 Kaltwalzen

Für das Kaltwalzen von Stahl- und Nichteisenmetallbändern, insbesondere für Metallfolien, ist der Reinheitsgrad der dafür verwendeten Werkstoffe von überragender Bedeutung. Durch das Auftreten von nichtmetallischen Einschlüssen in der Walzenoberfläche werden Beschädigungen des Walzgutes hervorgerufen, die zu einer Qualitätsminderung und bei dünnen Metallfolien zu Ausschub führen.

Treten an der Oberfläche von Kaltwalzen, insbesondere bei Walzen, die für die Herstellung von Metallfolien bestimmt sind, nichtmetallische Einschlüsse auf, müssen diese Walzen bis zur Fehlerfreiheit abgeschliffen werden. Bei Walzen konventioneller Herstellung führt dies zu erheblichen Durchmesserverlusten, die der Walzenhersteller dem Betreiber vergüten muß. Dagegen sind bisher von Kaltwalzen aus ESU-Stahl keine Beanstandungen bekannt geworden. Außerdem ist bei ESU-Walzen nach unseren Erfahrungen mit bis 50 % längeren Standzeiten und geringem Schleifaufwand zu rechnen.

Kaltwalzen werden in zunehmendem Maße mit garantierter Einhärtetiefe von über 12 mm verlangt, um das Nachhärten zu vermeiden. Wegen der großen Härteunterschiede zwischen Rand und Kern treten bei den heute üblichen Oberflächenhärten von 90 bis 102 Shore erhebliche Eigenspannungen in den Walzen auf, die mit zunehmender Einhärtetiefe noch größer werden. Es treten Zugspannungen bis 40 kp/mm<sup>2</sup> und Druckspannungen bis 70 kp/mm<sup>2</sup> auf. Auf Grund dieser hohen, in der Randzone sich umkehrenden Eigenspannungen und der harten Walzbedingungen neigen Kaltwalzen zu Ausschaltungen. Ferner ist bekannt, daß solche Ausschaltungen oft von größeren Einschlüssen in der Randzone ausgehen.

Es ist naheliegend, daß härtetechnisch bedingte Spannungen in Kombination mit den hohen Betriebsbelastungen der Walzen beim Vorhandensein von Einschlüssen in verstärktem Maße zu Ausschaltungen führen.

Daher bedeutet das Fehlen von nichtmetallischen Einschlüssen über Klasse 2 nach VDEh-Richtreihe, insbesondere bei tiefgehärteten Walzen, eine wesentlich größere Sicherheit gegen Ausschaltungen. Von den bisher gelieferten 30 Kaltwalzen aus ESU-Stahl sind keine Beanstandungen wegen Ausschaltungen bekannt geworden.

##### 4.1.2 Kalandervalzen

An hochwertige Kalandervalzen werden folgende Ansprüche gestellt:

- a) höchster Reinheitsgrad, der eine der jeweils zu ziehenden Folien entsprechende Politur der Ballenoberfläche erlaubt;
- b) gute Warmrundlaufeigenschaften.

In den letzten Jahren sind die Anforderungen an Reinheitsgrad und Warmrundlaufgenauigkeit erheblich angestiegen. Insbesondere für das Ziehen und Beschichten von technischen Magnetbändern sind diese Anforderungen so hoch, daß sie mit Walzen konventioneller Erschmelzung nicht mehr oder nur mit einem wirtschaftlich nicht mehr vertretbaren Ausfallrisiko aus konventionellen Stählen hergestellt werden können.

Für den Walzenhersteller ergibt sich beim Einsatz von ESU-Stahl eine Verringerung des Ausfallrisikos wegen unzulässiger Einschlüsse im Ballenbereich, die praktisch erst im Stadium der Endfertigung festgestellt werden können. Außerdem führt die verbesserte Polierfähigkeit zu wesentlich kürzeren Polierzeiten.

Nach Einführung des ESU-Verfahrens wurden bisher 127 Kalandervalzen aus ESU-Stahl hergestellt. Bei keiner dieser Walzen sind Schwierigkeiten beim Polieren der Oberfläche aufgetreten.

Bei der Herstellung von dünnen Folien werden beim Rundlauf Genauigkeiten von weniger als 10 µ im Temperaturbereich um 200° gefordert. Die Einhaltung dieser Forderung ist bei Verwendung konventioneller Stähle nur schwer und unter erhöhtem Kostenaufwand zu erreichen. Das zentrale Warmrundlaufverhalten erfordert eine vollkommen achssymmetrische Bearbeitung und Vergütung. Da konventionell vergossene Blöcke mit starken horizontalen und vertikalen, z. T. asymmetrischen Seigerungen behaftet sind, ist es praktisch nicht möglich, in den geschmiedeten und vorbearbeiteten Rohlingen beim Vergüten ein gleichmäßiges, d. h. achssymmetrisches Gefüge einzustellen. Da ESU-Stähle durch eine geringe und gleichmäßige Horizontalseigerung ausgezeichnet sind und Vertikalseigerungen fast vollständig fehlen, ist es möglich, bei Verwendung von ESU-Stahl Kalandervalzen mit wesentlich

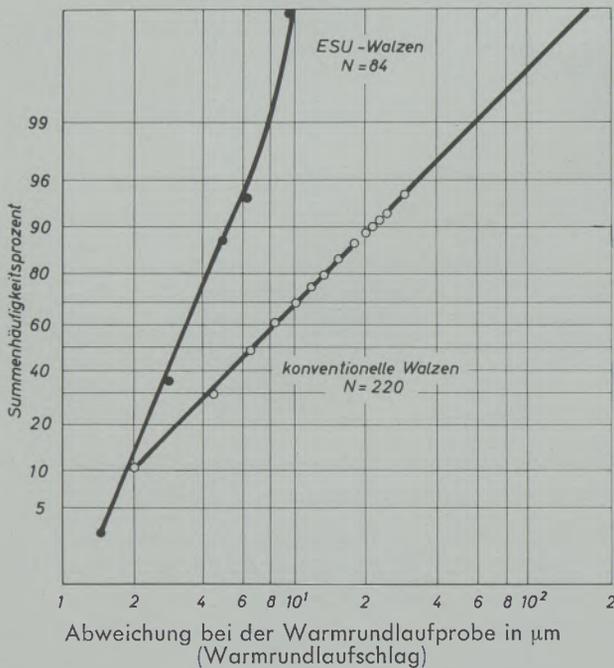


Abb. 11

Einfluß des Umschmelzens auf das Warmrundlaufverhalten der Kalandervalzen

besseren Warmrundlaufeigenschaften herzustellen.

Die Auswertung des Warmrundlaufverhaltens von innen auf ca. 200° beheizten Kalandervalzen zeigt Abb. 11. In Summenhäufigkeitsdarstellung sind die Warmrundlaufwerte von Kalandervalzen aus ESU-Stählen und konventioneller Erschmelzung einander gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Warmrundlaufeigenschaften von Kalandervalzen aus ESU-Stählen im Mittel 3  $\mu\text{m}$  betragen und in 95 % aller Fälle besser 5  $\mu\text{m}$  sind. Bei Kalandervalzen konventioneller Erschmelzung betragen die Warmrundlaufwerte im Mittel ca. 6  $\mu\text{m}$ , nur 70 % erreichen ohne Mehraufwand den zulässigen Wert von maximal 10  $\mu\text{m}$ .

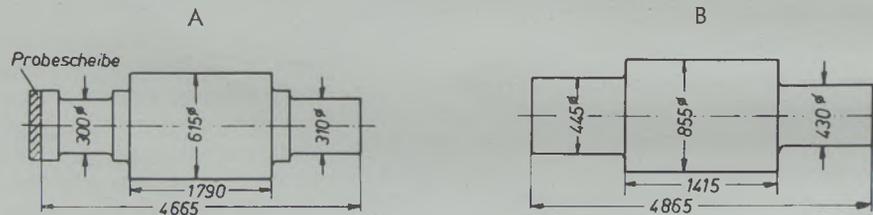
### 4.2 Rotoren

#### 4.2.1 Induktorwellen aus 25 NiCrMoV 14.5

Aus einem ESU-Block mit einem Durchmesser von 920 mm, Blockgewicht 8 t, wurde eine Generatorwelle (Rotor A) geschmiedet. Zum Vergleich wurde eine kleine, aus einem konventionell erschmolzenen 35-t-Block hergestellte Induktorwelle (Rotor B) herangezogen.

Tabelle 2

Induktorwellen aus 25 NiCrMoV 14.5, Rotor A aus ESU, Rotor B aus konventioneller Erschmelzung



Rotor	A (ESU)										B (konventionell)														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	H	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	H					
Analyse % (ppm)	.25	.18	.33	.015	.009	1.25	3.52	.49	.06	(1.5)	.26	.22	.40	.011	.015	1.66	3.36	.52	.14	(1.0)					
Probenlage	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$	$\alpha$	FATT	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$	$\alpha$	FATT	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$	$\alpha$	FATT	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$	$\alpha$	FATT	
Ballenkante tang.	kp/mm <sup>2</sup>		%		Ch-V-RT mkp/cm <sup>2</sup>		°C		kp/mm <sup>2</sup>		%		Ch-V-RT mkp/cm <sup>2</sup>		°C		kp/mm <sup>2</sup>		%		Ch-V-RT mkp/cm <sup>2</sup>		°C		
	87,5	96,4	18,0	62,0	10,8	— 60	77,3	91,0	19,6	58,3	8,3	— 40	75,1	91,0	18,8	61,6	4,4	n. b.	76,4	90,4	16,0	51,0	3,7	n. b.	
Ballen außen 150 mm tief	ca. 98*)		10,5		— 50	75,1	91,0	18,8	61,6	4,4	n. b.	76,4	90,4	16,0	51,0	3,7	n. b.								
Kern rad.	ca. 95,5		6,0		+ 15																				
Elektromagnetische Eigenschaften																									
Feldstärke																									
Aw/cm	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
Induktion KG	18,3	19,4	20,0	20,2	20,4	18,1	19,1	19,8	n. b.	n. b.	18,1	19,1	19,8	n. b.	n. b.	18,1	19,1	19,8	n. b.	n. b.	18,1	19,1	19,8	n. b.	n. b.

\*) aus Härteprüfung

Tabelle 3

Mechanische Eigenschaften einer am Kopfende des Rotors A (ESU) aus 25 NiCrMoV 14.4 anhängenden, nicht verformten Rotorscheibe (Kopfstrest)

Mechanische Eigenschaften		Prüfung in radialer Lage	
		Rand	Kern
$\sigma_{0,2}$	kp/mm <sup>2</sup>	81,5	83,0
$\sigma_B$	kp/mm <sup>2</sup>	95,5	97,1
Dehnung	%	17,7	16,6
Einschnürung	%	59,1	59,0
Kbz RT Ch. V.	mkg/cm <sup>2</sup>	9,4	6,8
NDT	°C	n. b.	<80 °C—

Die Hauptabmessungen betragen:

	Rotor A (ESU)	Rotor B (konventionell)
Ballendurchmesser	568 mm	805 mm
Zapfendurchmesser	235 mm	355 mm
Gesamtlänge	4600 mm	4870 mm
Fertiggewicht	ca. 4,8 t	ca. 8,0 t
Rohblockgewicht	ca. 8,0 t	ca. 35,0 t
Gesamtverformungsgrad	2,3fach	5,1fach

Bei Rotor A wurde für die zusätzliche Erprobung an einem Ende eine Scheibe mit einem Durchmesser von 900 mm im unverformten Zustand am Rotor belassen.

Nach der üblichen Warmablage wurden die Rotoren vorgedreht und einer Vergütung mit Abschreckung in Öl/Wasser unterzogen (810—820°/Wasser-Öl/620°). Die Abschreckung des Rotors A wurde so bemessen, daß sie mit der eines größeren Rotors (800—1000  $\phi$ ) im Kern etwa übereinstimmte.

Die nach der Vergütung durchgeführte US-Prüfung ergab:

Rotor A (ESU): ohne Befund.

Rotor B (konventionell): örtlich einzelne nicht-metallische Einschlüsse.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Tangentialproben aus den Ballenkanten und Radialbohrproben aus den Ballen untersucht.

Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung und die kennzeichnenden Ergebnisse der Erprobung. Mit Ausnahme der Cr-Gehalte sind die Analysen der beiden Rotoren sehr ähnlich.

Nach gleicher Wärmebehandlung wurden folgende Eigenschaften gefunden:

Rotor A (ESU) hat eine Streckgrenze von 87,5 kp/mm<sup>2</sup>, eine Festigkeit von 95,5—98 kp/mm<sup>2</sup>,

eine Dehnung von 18 %, eine Einschnürung von 62 % sowie eine Kerbschlagzähigkeit, Charpy-V bei Raumtemperatur radial, von ca. 10,5 mkg/cm<sup>2</sup> im Ballenrand und von ca. 6 mkg/cm<sup>2</sup> im Ballenkern. Die Übergangstemperatur beträgt außen —60° und innen ca. +15°. Die magnetische Induktion beträgt bei 300 AW/cm: 20,0 KG.

Rotor B (konventionell) hat eine Streckgrenze von 75—77 kp/mm<sup>2</sup>, eine Zugfestigkeit von 90—91 kp/mm<sup>2</sup>, eine Dehnung von 10—20 % und eine Einschnürung von 51—61 %. Die Kerbschlagzähigkeit, Charpy-V bei Raumtemperatur radial, beträgt im Ballenrand 8,3 und im Ballenkern 3,7 mkg/cm<sup>2</sup>. Die Übergangstemperatur außen liegt bei ca. —40°, im Inneren bei ca. +25°. Die magnetische Induktion beträgt bei 300 AW/cm: 19,8 KG.

Ein Vergleich der Eigenschaften ergibt, daß der aus Umschmelzstahl hergestellte Rotor A demnach bessere Sprödbroeigenschaften, eine um ca. 10 kp/mm<sup>2</sup> höhere Streckgrenze und bessere Induktionswerte aufweist, die bei 300 AW/cm ca. 200 G betragen. In Tabelle 3 sind die mechanischen Eigenschaften des am Rotor unverformt belassenen Kopfstrestes des ESU-Blockes zusammengestellt. Zwischen Rand und Kern (Probenlage radial) sind keine wesentlichen Unterschiede vorhanden. Die Streckgrenze beträgt 81—83 kp/mm<sup>2</sup>, die Zugfestigkeit 95,5—97,1 kp/mm<sup>2</sup>, die Dehnung 16,6—17,7 % und die Einschnürung ca. 59 %. Die Kerbschlagzähigkeit (Charpy-V bei Raumtemperatur) beträgt in der Randzone 9,4 und in der Kernzone 6,8 mkg/cm<sup>2</sup>. Die NDT-Temperatur liegt unter —80°. Bei der Beurteilung dieses Wertes ist jedoch die zusätzliche Abschreckwirkung der Stirnfläche der Scheibe zu berücksichtigen.

#### 4.2.2 Gasturbinenwellen aus X 20 CrMoV 12.1

Aus einer Elektroofenschmelze wurde ein 19-t-Block abgegossen, der Block vorgeschmiedet und unterteilt. Aus einer Hälfte wurden Elektroden geschmiedet und in der ESU-Anlage zu einem Block mit einem Durchmesser von 556 mm umgeschmolzen.

Der ESU-Block (A) und die andere Vorblochkälfte (B) wurden zu Gasturbinenschwellen gleicher Abmessung geschmiedet.

An beiden Rotoren wurden an einem Ende Probescheiben, ca. 250 mm lang, belassen und auf Ballendurchmesser 450 mm geschmiedet. Die Masse und Gesamtverformungsgrade der Rotoren betragen:

Hauptabmessungen:

Ballendurchmesser	450 mm
Zapfendurchmesser	260 mm
Gesamtlänge	2000 mm
Fertiggewicht	ca. 1050 kg

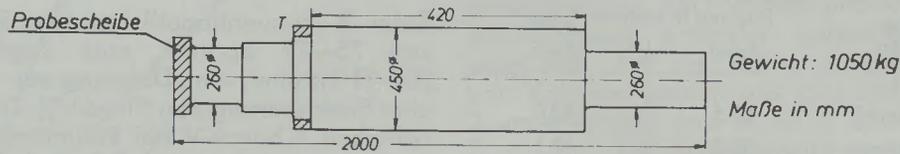
Rotor A (ESU) = 2fach,

Rotor B (konventionell) = 6,5fach.

Beide Rotoren wurden nach dem Schmieden einer Warmablage (650°/980°/650°/200°/730°/Ofen-

Tabelle 4

Gasturbinenläufer aus X 20 CrMoV 12.1  
Vergleich der Eigenschaften, Rotor A aus ESU-Stahl, Rotor B aus konventioneller Erschmelzung



Rotor	A (ESU)									B (konventionell)											
Analyse	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V			
	.23	.41	.71	.023	.007	11.6	.56	1.2	.21	.23	.36	.68	.022	.006	11.4	.56	1.2	.24			
Probenlage	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$	$\alpha$	$\alpha$	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$	$\alpha$	$\alpha$	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\psi$	$\alpha$	$\alpha$			
	kp/mm <sup>2</sup>	kp/mm <sup>2</sup>	%	%	Ch-V, RT	DVM, RT	kp/mm <sup>2</sup>	kp/mm <sup>2</sup>	%	%	Ch-V, RT	DVM, RT	kp/mm <sup>2</sup>	kp/mm <sup>2</sup>	%	%	Ch-V, RT	DVM, RT			
Ballen, tang. Rand	80,2	94,9	17,6	53,8	2,5	4,4	64,5	85,3	17,2	41,2	2,4	4,3	64,5	85,3	17,2	41,2	2,4	4,3			
Scheibe tang. Rand	76,5	93,0	17,1	50,5	2,8	n. b.	65,5	86,3	18,9	44,7	2,8	n. b.	65,5	86,3	18,9	44,7	2,8	n. b.			
längs Rand	77,8	94,0	16,8	52,3	2,6	4,2	65,0	85,9	20,5	54,4	3,3	4,8	65,0	85,9	20,5	54,4	3,3	4,8			
Kern	78,4	94,0	16,4	41,9	2,5	n. b.	68,2	87,5	21,6	53,5	2,9	n. b.	68,2	87,5	21,6	53,5	2,9	n. b.			
rad. Rand	78,4	94,2	17,2	48,6	2,2	n. b.	66,2	86,7	18,0	43,0	2,8	n. b.	66,2	86,7	18,0	43,0	2,8	n. b.			
Kern	77,9	93,8	14,9	36,0	1,9	n. b.	68,2	85,8	7,5	11,0	2,1	n. b.	68,2	85,8	7,5	11,0	2,1	n. b.			
Scheibe, längs																					
Prüf. Temp. °C	400	450	500	550	600	650	700	400	450	500	550	600	650	700	400	450	500	550	600	650	700
außen,																					
$\sigma_{0.2}$ kp/mm <sup>2</sup>	64,5	62,5	57,7	54,8	42,4	28,6	19,9	49,8	45,8	41,7	39,2	28,2	20,7	14,3	49,8	45,8	41,7	39,2	28,2	20,7	14,3

abkühlung) unterzogen. Die Vergütung erfolgte im vorbearbeiteten Zustand (1000°/Öl bis 150°/Anlassen bei 650°/Abkühlung an Luft — Ofen). Die US-Prüfung der Rotoren im vergüteten Zustand ergab:

Rotor A (ESU): ohne Befund.

Rotor B (konventionell): einzelne, örtlich mehrfach nichtmetallische Einschlüsse,  
Dämpfung ca. 2,3 db/m.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Tangentialproben von einem Ballenende und zusätzlich an Proben aus der am Ende der Rotoren belassenen Scheibe untersucht.

In Tabelle 4 sind die kennzeichnenden Ergebnisse eingetragen. Die Streckgrenze des Rotors A beträgt ca. 78 kp/mm<sup>2</sup>, die Festigkeit ca. 94 kp/mm<sup>2</sup>, die Dehnung 15—17 %, die Einschnürung 36—54 % und die Kerbschlagzähigkeit (DVM bei 20°) 4,2—4,4 mkg/cm<sup>2</sup>.

Bei Rotor B (konventionell erschmolzen) beträgt

die Streckgrenze ca. 66 kp/mm<sup>2</sup>, die Festigkeit ca. 86 kp/mm<sup>2</sup>, die Dehnung 7,5—21,6 %, die Einschnürung 11—54 % und die Kerbschlagzähigkeit (DVM 20°) 4,3—4,8 mkg/cm<sup>2</sup>.

Obwohl beide Rotoren dieselbe chemische Zusammensetzung aufweisen und der gleichen Vergütebehandlung unterzogen wurden, ist bei fast gleichen Zähigkeitseigenschaften die Streckgrenze um ca. 15 kp/mm<sup>2</sup> und die Zugfestigkeit um ca. 10 kp/mm<sup>2</sup> des Rotors A (ESU) höher als die des konventionell hergestellten Rotors B.

Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Warmzugversuche. Bei 400° beträgt der Unterschied in der Streckgrenze ca. 15 kp/mm<sup>2</sup>, bei 700° noch 5,6 kp/mm<sup>2</sup>; das sind 30—40 % Erhöhung.

#### 4.3 Turbinenscheiben

Bei Turbinenscheiben, die auf hohe Streckgrenze bzw. Festigkeit vergütet werden, sind die geforderten Eigenschaften, insbesondere die Kerbschlagzähigkeit im Bereich der Nabe bzw. der Nabenbohrung, wegen der ungünstigen Ver-

formungsverhältnisse und der starken Seigerungen bei konventionellen Blöcken schwer einzuhalten. Bei Turbinenscheiben aus Elektro-schlacke-umgeschmolzenen Stählen treten diese Schwierigkeiten nicht auf, wie die folgenden Beispiele in Tabelle 5 zeigen.

Turbinenscheiben aus Werkstoff 34 CrNiMo 6 für Hochdruckverdichter, die auf Streckgrenzen über 90 kp/mm<sup>2</sup> und Zugfestigkeiten über 110 kp/mm<sup>2</sup> vergütet sind, haben bei Verwendung von ESU-Stählen in der ungünstigen Probenlage an der Nabe wesentlich höhere Kerbschlagzähigkeiten von 6,0—9,2 mkg/cm<sup>2</sup> (DVM bei 20°) als Stähle konventioneller Erschmelzung mit nur 4,0—5,9 mkg/cm<sup>2</sup>.

#### 4.4 Gesenke

Gesenke aus warmfesten ESU-Stählen für das Pressen und Schlagen von Formteilen aus Metallen zeichnen sich durch bessere Standzeiten aus. Es ist möglich, solche Gesenke auch aus nicht-verformten ESU-Stählen herzustellen.

In einer Versuchsreihe mit Gesenken aus 55 NiCrMoV 6, in denen Formteile aus hochfesten Aluminiumlegierungen erzeugt werden, wurden aus einer Elektroschmelze mehrere Gesenke unterschiedlich hergestellt:

Variante A	ESU-Stahl- unverformt, in Gußzustand,
Variante B	ESU-Stahl, zweifach verformt,
Variante C	konventionelle Erschmelzung, vierfach verformt.

Die Gesenke wurden derselben Vergütebehandlung unterzogen. Sie befinden sich zur Zeit noch im Einsatz. Die bisherigen Standzeiten deuten jedoch darauf hin, daß auch Gesenke aus ESU-Stählen, die nicht verschmiedet wurden, gute Standzeiten erwarten lassen.

Gesenke für das Pressen von Kunststoff aus 50 CrV 4, deren Gravuren poliert werden und völlig frei von Einschlüssen sein müssen, wurden in größerer Menge aus vergütetem ESU-Stabstahl hergestellt. Vom Verbraucher wurde die gleichmäßige Bearbeitbarkeit und hervorragende Polierfähigkeit bestätigt.

Genauere Angaben über Standzeitverbesserungen bei Gesenken aus ESU-Stählen gegenüber Gesenken konventioneller Erschmelzung sind zur Zeit noch nicht möglich, da sich fast alle Gesenke noch im Einsatz befinden. Es sind jedoch Standzeitverbesserungen zu erwarten.

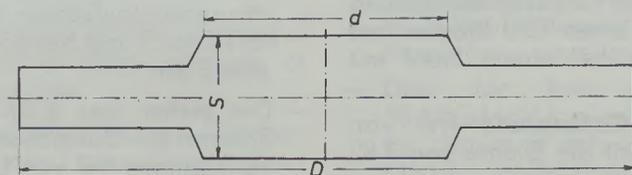
#### 4.5 Schleudergußkokillen

Für das Schleudern von Rohren aus Grauguß und

Tabelle 5

Mechanische Eigenschaften von Turbinenscheiben aus ESU-Stählen und Stählen konventioneller Erschmelzung

D/d/h (mm) Werkstoff	Scheiben A (ESU)	Scheiben B (konventionell)
	635 φ / 225 φ / 75	Werkstoff: 34 CrNiMo 6
Streckgrenze (kp/mm <sup>2</sup> )	108,2	108,2
Festigkeit (kp/mm <sup>2</sup> )	116,5	117,1
Dehnung (%)	15,2	12,4
Einschnürung (%)	56,4	42,2
Kbz, DVM 20°	8,9—9,2	5,1—5,9
D/d/h (mm) Werkstoff	985 φ / 618 φ / 113	Werkstoff: 30 CrNiMo 8
Streckgrenze (kp/mm <sup>2</sup> )	115,2	114,6
Festigkeit (kp/mm <sup>2</sup> )	122,2	124,8
Dehnung (%)	14,4	12,6
Einschnürung (%)	52,4	45,2
Kbz, DVM 20°	6,0—6,3	4,6—5,2



Sphäroguß werden geschmiedete oder gepilgerte Kokillen aus warmfesten Stählen verwendet. Durch Thermoschock, Penetration des Schwefels aus dem Gußeisen und mechanische Beschädigungen treten auf den inneren Kokillenwandungen Risse auf, die zu einem erhöhten Verschleiß und vorzeitigem Ausfall der Kokillen führen.

Schleudergußkokillen aus ESU-Stählen zeigen

eine merklich geringere Empfindlichkeit gegen Thermoschock. Risse treten kaum noch auf. Die Abnutzung dieser Kokillen ist auf mechanischen Verschleiß und Beschädigungen beschränkt.

Ähnliche Verbesserungen sind bei anderen, auf Thermoschock beanspruchten Bauteilen, wie Warmwalzen und Transportrollen für Stranggußanlagen, zu erwarten.

### Zusammenfassung

Konventionell hergestellte Stähle genügen bezüglich Reinheitsgrad und Seigerungen den heute gestellten qualitativen Anforderungen für hochwertige Produkte nicht mehr.

Von den bekannten Stahl-Raffinationsverfahren ist das Umschmelzen unter elektrokonduktiver Schlacke (ESU-Verfahren) am geeignetsten, auch Blöcke größerer Abmessungen wirtschaftlich herzustellen. Beim ESU-Verfahren wird eine selbstverzehrende Stahlelektrode in einer als ohmscher Widerstand wirkenden, elektrisch leitfähigen Schlacke aufgeschmolzen und in einem Kristallisationsator wieder erstarren gelassen.

In der Bundesrepublik Deutschland wurden Anfang 1970 ESU-Blöcke bis 1300 mm  $\phi$  und bis 15 t Gewicht hergestellt.

Die charakteristischen Eigenschaften des ESU-Verfahrens sind:

- Das Umschmelzausbringen beträgt 100 %.
- Das verwertbare Blockgewicht beträgt theoretisch 95 %.
- Die Mikro- und Makroseigerungen sind geringer als in konventionell hergestellten Blöcken; z. B. beträgt die Kohlenstoffseigerung über den Querschnitt eines ESU-Blockes mit 1270 mm Durchmesser bei einem Stahl mit 0,25 % C max. 0,03 %.
- ESU-Blöcke sind im Gußzustand frei von Porosität, im Kern nimmt die Dichte von 7,82 auf 7,83 zu.
- Während des Umschmelzens wird eine Entschwefelung bis 80 % erreicht. Die Größe der Sulfide wird verringert (max. Klasse 2 nach Diergarten).
- Der Wasserstoffgehalt wird bei Verwendung von geeignet präparierten Schlacken nicht verändert; Gehalte von max. 1,5 ppm sind möglich.
- Der Sauerstoffgehalt wird verringert. Die Verteilung und Größe (max. Klasse 2 nach Diergarten) der oxidischen Einschlüsse wird verbessert.
- Die mechanischen Eigenschaften werden verbessert. Bei gleicher Festigkeit wird die Kerbschlagzähigkeit erhöht und weniger abhängig von der Verformungsrichtung und vom Verformungsgrad.

An einigen Beispielen werden die Vorteile der ESU-Stähle gezeigt:

- Kalt- und Folienwalzen aus ESU-Stahl haben einen so guten Reinheitsgrad, daß zusätzliche Abschleife zur Beseitigung von nichtmetallischen Einschlüssen nicht mehr erforderlich sind. Insbesondere bei Einhärtetiefen über 12 mm und den heute üblichen Oberflächenhärten von 90 bis 102 Shore, wird die Gefahr von Ausschalungen, die bekanntlich oft von größeren Einschlüssen ausgehen, verringert. Von bisher 30 gefertigten Kaltwalzen aus ESU-Stählen sind keine Beanstandungen wegen Einschlüsse oder Ausschalungen bekannt geworden.
- Bei Kalanderwalzen wird neben höchstem Reinheitsgrad ein genau zentrisches Warmrundlaufverhalten verlangt. Diese Walzen können aus konventionell erschmolzenen Stählen wegen des hohen Beanstandungsrisikos nicht mehr wirtschaftlich erzeugt werden. Bei den bisher erzeugten 130 Kalanderwalzen aus ESU-Stahl sind keine Schwierigkeiten beim Finishen der Oberfläche aufgetreten. Das Warmrundlaufverhalten ist wesentlich besser als das von Walzen aus konventionell erschmolzenen Stählen. Der Warmrundlaufschlag beträgt bei ESU-Walzen im Mittel 3 und bei konventionell erschmolzenen 6  $\mu\text{m}$ .
- Die bisher aus ESU-Stählen erschmolzenen Rotoren für Generatoren und Turbinen waren vollkommen frei von US-Anzeigen. Bei niedrigen Verschmiedungsgraden (ESU-Stahl 2- bis 2,5fach, konventionell erschmolzener Stahl 5- bis 6fach) werden nach gleicher Vergütung bei den aus ESU-Stahl erzeugten Rotoren um 10 bis 15 kg/mm<sup>2</sup> höhere Streckgrenzen bei gleichem oder besserem Sprödbbruchverhalten gefunden. Ähnliche Verhältnisse werden bei Turbinenscheiben festgestellt.
- Warmgesenke aus 55 NiCrMoV 6 ergeben bessere Standzeiten auch bei geringerem Verformungsgrad der Schmiedestücke. Bei Gesenken aus 50 CrV 4 für das Pressen von Kunststoffen werden von den Verbrauchern die gleichmäßige Bearbeitbarkeit und die hervorragende Polierbarkeit hervorgehoben.
- Schleudergußkokillen aus ESU-Stahl zeigen eine merklich geringere Empfindlichkeit gegen Thermoschockbeanspruchung. Die Abnutzung ist überwiegend auf den mechanischen Verschleiß beschränkt.

### Summary

Conventionally manufactured steels are in relation to the degree of purity and segregations at the time not anymore satisfactory to the quality-requirements for high quality products. From the known steel refining process the remelting under electric conductive slag (ESR-process) is the most suitable to produce also ingots of larger sizes economically. If the ESR-process is used, a steel electrode is melted in an as ohmic resistance acting electric conductive slag and solidified in a crystalliser.

In the Bundesrepublik Deutschland ESR-ingots are produced in 1970 with a diameter up to 1300 mm and a weight up to 15 t.

The characteristic properties of the ESR-process are the following:

- Remelting yield about 100 %.
  - Ingot-yield of forgings theoretically 95 %.
  - The micro- and macrosegregations are less as in conventionally produced ingots; for instance the carbon segregation over the cross-section of an ESR-ingot with a diameter of 1200 mm and a steel having a carbon content of 0,25 % is max. 0,03 %.
  - ESR-ingots are in the cast condition free of porosity and the density in the core rises from 7,82 to 7,83.
  - During remelting a desulphuration up to 80 % will be reached. The size of the sulphide inclusions will be reduced (max. class 2 according to Diergarten).
  - The hydrogen content will not be changed if using a suitable refined slag; contents of max. 1,5 ppm are possible.
  - The oxygen content will be reduced. Distribution and size (max. class 2 according to Diergarten) of the oxide inclusions will be improved.
  - The mechanical properties will be improved. With the same strength the notch impact strength will be increased and is less dependent from the direction and the degree of deformation.
- On some examples the advantage of the ESR-steels will be shown:
- Rolls for cold rolling and for foils made from ES-remelted steel show a good cleanness and therefore no additional grinding is necessary to eliminate nonmetallic inclusions. Especially for hardening over 12 mm depth with a surface hardness of 90 to 120 shore the danger of sculling by nonmetallic inclusion will be reduced. Until the beginning of 1970 30 rolls for coldrolling are delivered from ES-remelted steel and there was no complaint concerning nonmetallic inclusion or sculling.
  - For calander rolls, in addition to a high degree of purity an exact concentric hot rotating behaviour is required. The economical manufacturing of these rolls from conventionally melted steels is not possible due to the high rejection risk. On the 130 rolls manufactured up to now from ESR-steels no difficulties occurred in finishing the surfaces. The hot rotating behaviour is essentially better, compared with the rolls of conventionally melted steel. The average hot rotating eccentricity amounts on ESR rolls 3  $\mu\text{m}$  and on conventionally melted rolls 6  $\mu\text{m}$ .
  - The rotors for generators and turbines made from melted ESR-steels were completely free of ultrasonic-indications. For low forging degrees (ESR-steel — 2 to 2,5 time — and conventionally melted steel, of 5 to 6 time) equally tempered, on rotors manufactured from ESR-steel a 10 to 15 kg/mm<sup>2</sup> higher yielding strength was found, under the same or better brittlement break behaviour. Similar Proportions were stated on turbine disks.
  - Dies for hot moulding made from 55 NiCrMoV 6 gives better service life, also if the degree of deformation on forgings is low. On dies made from 50 CrV 4 used for moulding plastics, the users call special attention to the uniform machining quality and the very good polishing quality.
  - Centrifugal casting moulds made from ESR-steel show a significant lower sensibility to thermal shock stress. The wear is prevailing restricted to the mechanical wearing.

### Résumé

Les aciers produits d'après les méthodes d'usage ne suffisent plus aux exigences formulées de nos jours pour les produits de haute qualité, ceci par rapport à leur degré de pureté et aux ségrégations.

Parmi les procédés d'affinage connus, celui de la refonte des scories électroconductrices (procédé ESR) est le plus indiqué pour la production économique des lingots de grandes dimensions. Le procédé ESR consiste à faire fondre une

électrode d'acier auto-consommante dans des scories électroconductrices ayant l'effet d'une résistance ohmique, et à la faire solidifier dans une lingotière.

En 1970, des lingots ESR sont produits en République Fédérale d'Allemagne, ayant un diamètre et un poids allant jusqu'à 1300 mm ou 15 tonnes respectivement.

Les caractéristiques du procédé ESR sont les suivantes:

- La refonte atteint un rendement de 100 %.
- Le rendement théorique des lingots de forge est de 95 %.
- Les micro- et macro-ségrégations sont inférieures à celles constatées sur des lingots produits d'après les méthodes d'usage; par exemple: la ségrégation de carbone à la surface de coupe d'un lingot ESR d'un diamètre de 1270 mm et d'un acier de 0,25 % C, n'atteint que 0,03 % au maximum.
- Les lingots ESR sont libres de porosité à l'état de fonte, leur densité au coeur augmente de 7,82 à 7,83.
- Durant la refonte, une désulfuration de 80 % peut être atteinte. L'ampleur des sulfures est diminué (au maximum classe 2, d'après Diergarten).
- La teneur en hydrogène ne change pas si l'on utilise des scories préparées de façon appropriée; il est possible de réaliser une teneur maximale de 1,5 ppm.
- La teneur en oxygène est diminuée. La répartition et l'ampleur (au maximum classe 2, d'après Diergarten) des inclusions par voie d'oxydation sont améliorées.
- Les propriétés mécaniques sont améliorées. A résistance pareille, la résilience est augmentée et dépend moins de la direction et du degré de la déformation.

Voici quelques exemples qui démontrent les avantages que présentent les aciers ESR:

- Fabriqués en acier ESR, les cylindres pour laminage à froid et pour laminage des feuilles minces ont un degré de pureté tel qu'il n'y a plus besoin de les meuler pour corriger des inclusions non métalliques. En particulier, quand il s'agit de profondeurs de trempe dépassant 12 mm et de duretés de surface de 90 à 102 shore, le risque des écaillages qui partent souvent d'inclusions d'une plus grande

ampleur, est diminué. Aucun des 30 cylindres fabriqués en acier ESR a fait l'objet d'une réclamation pour des raisons d'inclusions ou d'écaillages.

- A part le plus haut degré de pureté, les cylindres calendriers demandent une concentricité exacte à la rotation à chaud. La production économique de ces cylindres en acier provenant d'une fusion courante, n'est plus possible en raison des grands risques de réclamation. Le traitement de surface des 130 cylindres calendriers, fait jusqu'à présent en acier ESR, n'a provoqué aucune difficulté. La rotation à chaud de ces cylindres est infiniment meilleure que celle des cylindres en acier provenant d'une fusion courante. Le faux rond des cylindres en acier ESU n'atteint que 3  $\mu\text{m}$  et celui des cylindres en acier provenant d'une fusion courante, 6  $\mu\text{m}$ .
- Si fabriqués en acier ESR, les rotors des générateurs et turbines sont entièrement libres d'indications ultra-soniques (échos). A des taux de corroyage bas (2 à 2 fois et demi pour acier ESR, 5 à 6 fois pour acier provenant d'une fusion courante), et après traitement de trempe et revenu pareils, les rotors en acier ESR ont une limite d'allongement supérieure de 10 à 15 kg/mm<sup>2</sup>, tout en maintenant ou améliorant les valeurs de rupture fragile. Il en est de même pour des disques de turbine.
- Des étampes à façonnage à chaud en acier 55 NiCrMoV 6 ont une durabilité plus longue, même à un moindre degré de déformation des pièces forgées. Les consommateurs apprécient l'aptitude au façonnage régulier et au polissage impeccable des étampes en acier 50 CrV 4, utilisées pour le moulage des matières plastiques.
- Des coquilles de coulée centrifuge en acier ESR sont beaucoup moins sensibles au choc thermique. La dégradation est surtout provoquée par l'usure mécanique.

#### Literaturverzeichnis

1. Wahlster, M., A. Choudhury u. K. Forch; Stahl und Eisen 88 (1968), S. 1193/1202.
2. Wahlster, M., u. A. Choudhury; Rheinstahl-Technik 5 (1967), S. 31/36.
3. Klingelhöfer, H.-J., u. A. Choudhury; Rheinstahl-Technik 7 (1969), S. 63/70.
4. Wahlster, M., u. A. Choudhury; Rheinstahl-Technik 7 (1969), S. 31/37.
5. Wahlster, M., u. A. Choudhury; Metal Progress 4 (1969), S. 107/116.
6. Klingelhöfer, H.-J., A. Choudhury u. E. Königer; Journée d'automne, Paris 1970; Revue Metallurgie, demnächst.
7. Klingelhöfer, H.-J., A. Choudhury u. E. Königer; Rheinstahl-Technik 7 (1969), 4/69.
8. Wahlster, M., H.-J. Klingelhöfer u. A. Choudhury; Metal Progress, demnächst.

DK 620.191.32 : 621.78.019.82 : 669.15-194 : 669.017.12 : 669.3 : 669.24 : 669.775 : 669.74

## Einfluß und Verhalten von Kupfer, Nickel, Schwefel und Mangan bei der Verzunderung von Stahl

Von G. Schönbauer und H. Trenkler, Leoben

(Einfluß und Verhalten von Kupfer, Nickel, Schwefel und Mangan auf die Verzunderung von Stahl; Kinetik der Oxydation von binären Legierungen in simulierten Rauchgasen; metallographische Untersuchungen, quantitative Messung der Kupfer- und Nickel-Anreicherung.)

(Influence of copper, nickel, sulphur and manganese on the scaling behaviour of steel; kinetics of oxidation of binary alloys in simulated waste gases; metallographic investigations, quantitative measurement of copper and nickel enrichment.)

(Influence du cuivre, du nickel, du soufre et du manganèse sur le calaminage de l'acier et leur comportement au cours de ce processus; cinétique d'oxydation d'alliages binaires dans des fumées simulées; étude métallographique et mesure quantitative de l'enrichissement en cuivre et nickel.)

Kupfer, Nickel und Schwefel gehören zu jenen Begleitelementen im Stahl, die edler als Eisen sind und sich deshalb bei der Oxydation im Stahl an der Phasengrenze zum Zunder anreichern. Bei der Warmverformung können insbesondere die Anreicherungen von Kupfer bzw. Schwefel zu Auflockerungen der Stahlkorngrenzen führen, so daß eine Warmbrüchigkeit auftreten kann.

Mangan hat gegenüber Eisen eine größere Affinität zum Sauerstoff, ist also unedler; die Oxide des Mangans bilden jedoch mit den Eisenoxiden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, so daß es — auch infolge einer gewissen Diffusionshemmung — zu keiner stärkeren Anreicherung des Mangans im Zunder kommt.

Während Kupfer und Schwefel allgemein zu den unerwünschten Elementen im Stahl zählen, werden Nickel und Mangan bewußt zulegiert, um gezielte Stahleigenschaften zu erreichen. Mangan wirkt vor allem neben der Erhöhung der Festigkeit durch die Abbindung des Schwefels im Stahl positiv.

Nachdem die Elemente Kupfer, Nickel und Mangan mit dem Schwefel auch Sulfide bilden, welche die Verzunderung ganz entscheidend beeinflussen können, soll sowohl das Verhalten der Elemente während des Oxydationsvorganges näher besprochen und auch das mögliche Zusammenwirken auf den Zundervorgang erörtert werden.

Systematische Untersuchungen über das Verhalten der angeführten Elemente bei einer Verzunderung von Stahl in Rauchgas im Temperaturbereich von 900—1300 °C sind nicht bekannt. Dagegen liegen bereits interessante Arbeiten über den Einfluß der edleren Elemente auf den Zundervorgang unter speziellen Bedingungen vor.

So haben bereits F. Vodopivec und L. Kosec (1) die Anreicherung der Elemente Cu, As, Sb, Sn und S bei der Oxydation in Luft bzw. in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemischen beschrieben und festgestellt,

daß sich Sn und Sb in der angereicherten Kupferphase lösten, während sich das Arsen an eigenen Stellen anreichte. Schwefel bildet dagegen eine eigene Sulfidphase. Über das Verhalten von Kupfer liegen ferner eine Reihe von Arbeiten vor (2—8), die sich in erster Linie mit der störenden Wirkung dieses Elementes bei der Warmverformung und Weiterverarbeitung befassen und zu dem Schluß kommen, daß ab 0,20 % Cu im Stahl bereits schädigende Wirkungen nachgewiesen werden können.

Ebenso kann ein erhöhter Schwefelgehalt im Stahl zu Schwierigkeiten bei der Warmverformung führen (9—12). H. Trenkler und J. Langerweger (9) untersuchten die Verformbarkeit und die Zunderbildung des Automatenstahles 9 SMn 23 in Luft und fanden, daß über 900 °C die Verformbarkeit durch die Ausbildung einer flüssigen schwefelhaltigen Phase verschlechtert wird.

Über das Verhalten von Nickel bei der Verzunderung von Stahl liegen ebenfalls Ergebnisse über die Oxydation in Luft (13), Sauerstoff (14), CO<sub>2</sub> (13, 16) sowie H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O bzw. CO/CO<sub>2</sub>-Gemische (14, 17) vor. Als Besonderheit zeigte sich, daß im Laufe des Oxydationsvorganges Metallteilchen in den Zunder eingebaut wurden. Ferner fanden Morris und Smeltzer bei einer Oxydation von Reineisen sowie Fe-Ni-Legierungen bei 1000 °C in CO/CO<sub>2</sub>-Atmosphären, daß bei einem Zusatz von 10 % Nickel zum Eisen die Oxydationsrate auf etwa ein Drittel und bei 20 % Ni auf etwa ein Zehntel sank. Bei weiter steigendem Nickelgehalt nahm die Zunderbeständigkeit nur noch geringfügig zu (17).

### Versuchsdurchführung

Um die Wirkung der angeführten Elemente einzeln auf die Verzunderung zu ersehen, wurden auf Elektrolyteisenbasis im Mittelfrequenz-Schutzgasofen binäre Legierungen mit 4 Ge-

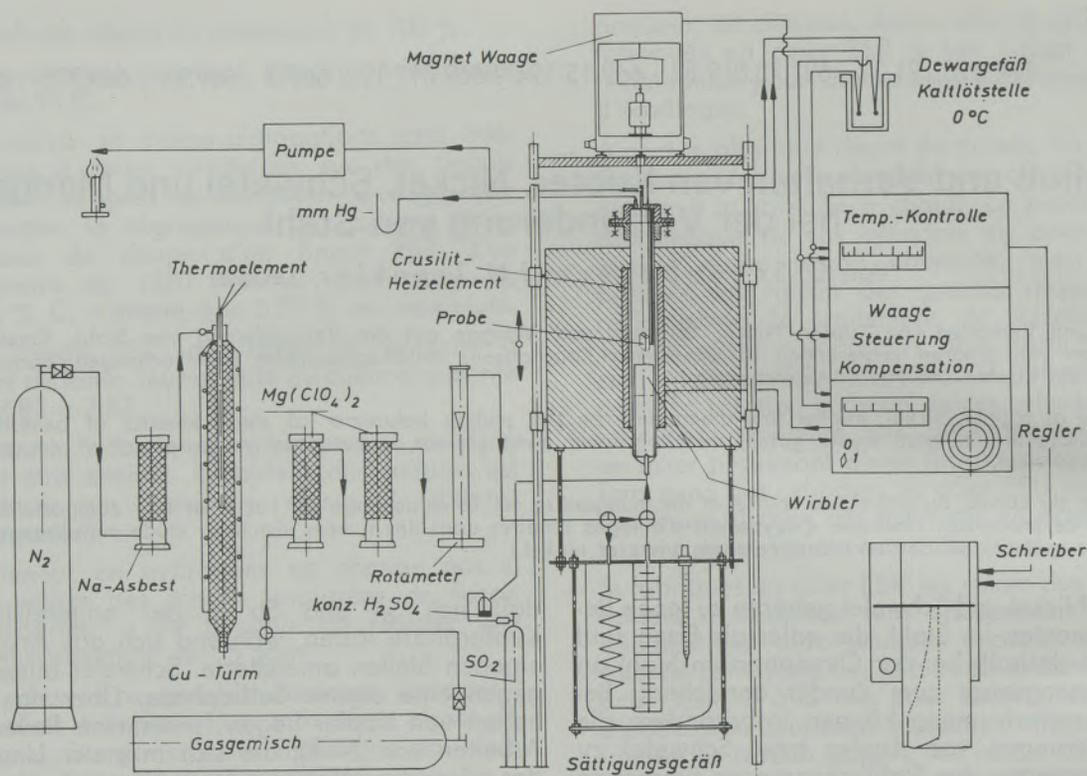


Abb. 1

Schema der Versuchsanlage

halten an Cu, Ni, S und Mn abgegossen, ausgeschmiedet und daraus Plättchen mit den Abmessungen  $30 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$  herausgearbeitet. Die Probenstücke wurden mit einer Bohrung von  $1,6 \text{ mm } \phi$  zum Befestigen des Aufhangedrahtes versehen, einheitlich mit Schleifpapier bis zur Körnung 6/0 geschliffen und vor dem Einsetzen in den Ofen sorgfältig mit Trichloräthylen entfettet. Die Proben wurden in die temperaturkonstante Zone eines elektrisch beheizten Rohr-Ofens gehängt. In Abb. 1 ist das Schema der gesamten Versuchsanlage ersichtlich. Auf die gewählte isotherme Verzunderungstemperatur wurde im gereinigten Stickstoff in rund 10 Minuten aufgeheizt. Die fortlaufende Aufzeichnung des Gewichtes der Probe während des Oxydationsvorganges erfolgte über einen mit der Thermowaage gekoppelten Schreiber. Die genaue Versuchsanordnung wurde bereits von H. Dłaska und H. Trenkler (18) beschrieben und wurde bei den vorliegenden Versuchen im wesentlichen beibehalten. Geändert wurde jedoch die Zugabe von  $\text{SO}_2$ , das knapp unterhalb des Ofens dosiert zugeführt wurde. Dadurch war gewährleistet, daß bei gleichem Rauchgasgemisch die Verzunderung sowohl mit als auch ohne  $\text{SO}_2$  erfolgen konnte. Die Oxydationsversuche wurden im synthetischen Rauchgasgemisch mit der Zusammensetzung  $15\% \text{ CO}_2 + 10\% \text{ H}_2\text{O} + 75\% \text{ N}_2$  durchgeführt, dem in weiterer Folge, je nach Versuchsplan, Anteile an Sauerstoff und/oder  $\text{SO}_2$  zugesetzt wurden,

um eine Verbrennung mit Luftüberschuß bzw. die Wirkung eines Schwefelgehaltes im Brennstoff zu prüfen.

#### Untersuchungen an Eisen-Kupfer-Legierungen

Um das Verhalten dieses Elementes bei der Verzunderung genauer zu studieren, wurden Proben mit 0,09, 0,19, 0,38 und 0,59 % Kupfer hergestellt und isotherm über drei Stunden in Rauchgas ( $15\% \text{ CO}_2 + 10\% \text{ H}_2\text{O} + 75\% \text{ N}_2$ ) oxydiert. Der Verlauf der Gewichtszunahme durch den Oxydationsvorgang, bezogen auf die Probenoberfläche, ist aus Abb. 2 zu ersehen. Es konnte kein eindeutiger Einfluß des Kupfers auf die Verzunderungskinetik festgestellt werden, so daß Streubereiche eingezeichnet wurden. Auch die jeweils durchgeführten Parallelversuche überschritten sich weitgehend.

Um die Anreicherung des Kupfers im Grundmetall zu ersehen, wurden die verzunderten Plättchen in Kunstharz eingebettet, getrennt, geschliffen, poliert und im Mikroskop betrachtet. Nach dreistündiger Oxydation im gewählten Rauchgasgrundgemisch konnte bei den Proben mit 0,38 und 0,59 % Cu bei allen Temperaturen Ausscheidungen einer Cu-reichen Phase an der Grenzfläche Legierung/Zunder beobachtet werden.

Der Verlauf des Kupfers im Grundmetall an den Proben mit 0,59 % Kupfer wurde auch quantitativ

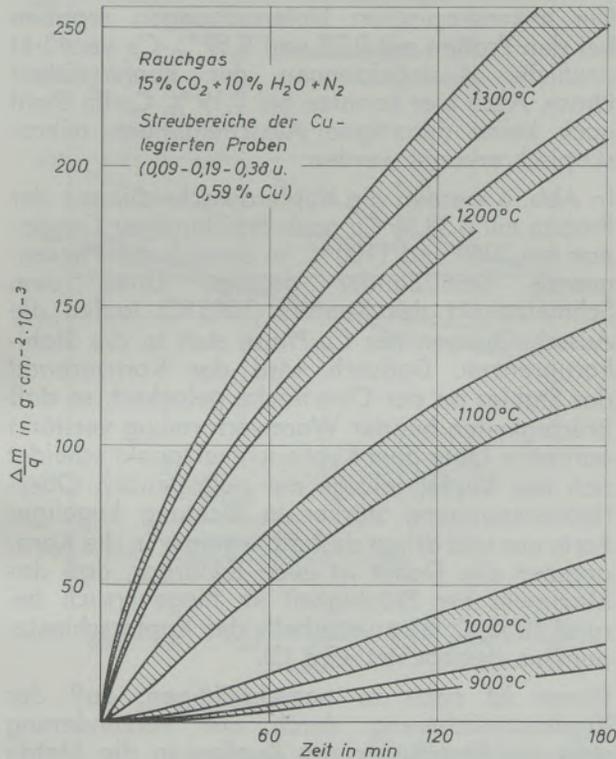


Abb. 2

Zeitlicher Verlauf der Gewichtszunahme der Eisen-Kupfer-Proben bei der Oxydation in Rauchgas

mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde in der Weise erfaßt, daß im Abstand von 5  $\mu$ , 50  $\mu$ , 150  $\mu$ , 300  $\mu$ , 500  $\mu$  und 1000  $\mu$  zur Phasengrenze Eisen/Zunder parallele Linien gelegt und die Cu-

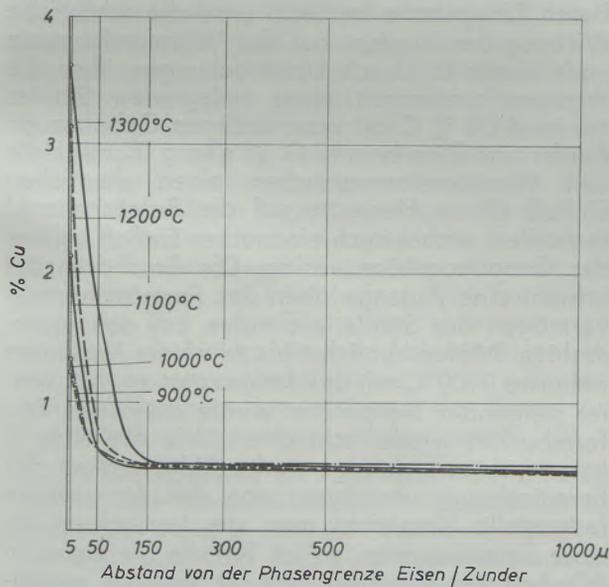


Abb. 3

Kupferanreicherung im Eisen der Proben mit 0,59 % Cu nach dreistündiger Oxydation in Rauchgas bei 900—1300 °C

Impulse jeweils über die Strecke integriert wurden. Diese Impulsraten wurden korrigiert und auf Cu-Gehalte im Stahl umgerechnet. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt Abb. 3. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei der Linie im Abstand von 5  $\mu$  bereits die kupferreiche Phase fallweise mit angeschnitten wurde, so daß Werte, die über der Löslichkeit des Kupfers im Eisen liegen, erreicht wurden. Anschaulich wird dies in der Originalaufschreibung in Abb. 4 gezeigt, wo die Spitzen bereits Ausscheidungen der kupferreichen Phase anzeigen. Bemerkenswert ist auch, daß im Abstand von 50  $\mu$  noch solche Peaks auftreten. Dies weist darauf hin, daß es insbesondere in den Korngrenzen zu Cu-Ausscheidungen auch in einigem Abstand von der Kontaktfläche Zunder/Stahl kommt.

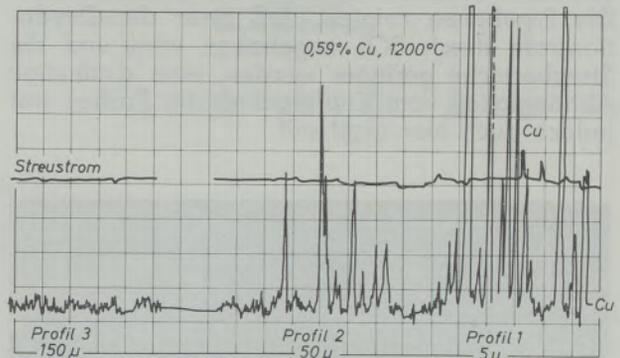


Abb. 4

Kupfer-Konzentrationsverlauf parallel zur Phasengrenze Zunder/Stahl, ermittelt mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde

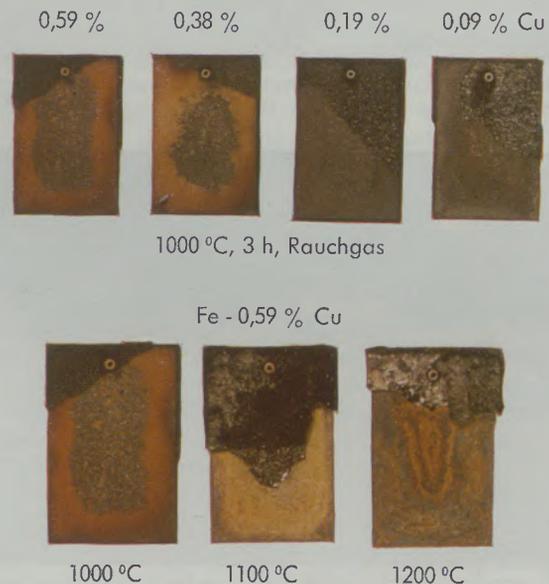


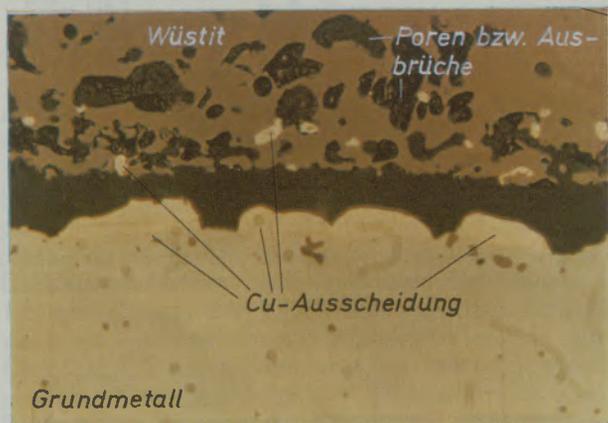
Abb. 5

Aussehen der Probenoberfläche der Eisen-Kupfer-Legierungen nach dreistündiger Oxydation in Rauchgas nach Abschlagen des Zunders

Aus den Abbildungen 3 und 4 tritt ferner deutlich hervor, daß es zu einer starken Anreicherung des Kupfers in den oberflächennahen Schichten des Stahles kommt. In Abb. 5 wird nun gezeigt, daß nach Abschlagen des Zunders auch die Probenoberfläche eine vom Cu-Gehalt der Probe und von der Verzunderungstemperatur abhängige Färbung aufweist.

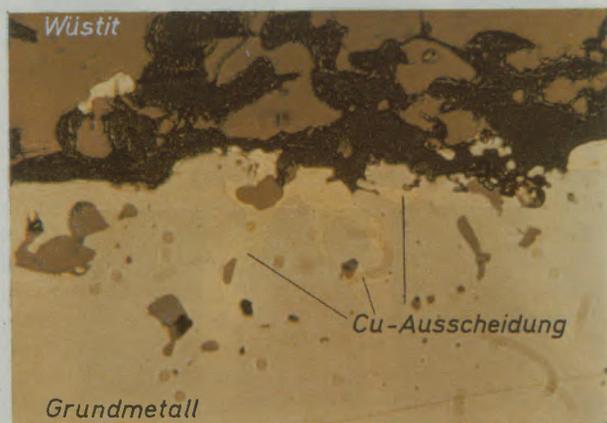
#### Untersuchungen an Eisen-Kupfer-Legierungen in Rauchgas mit 0,12 % SO<sub>2</sub>

Brachten die Versuche in Rauchgas keinen Einfluß des Cu-Gehaltes auf die Verzunderungskinetik von Eisen, so war es noch interessant zu sehen, ob es bei Anwesenheit von rund 0,12 % SO<sub>2</sub> im Rauchgas und Abwesenheit von freiem Sauerstoff zu einer Reihung in der Kinetik kommt. Die Ergebnisse zeigten, daß zwar die Oxydationsrate durch SO<sub>2</sub> angehoben wird und die Streubereiche geringer wurden, eine eindeutige Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben trat jedoch auch hier nicht auf.



Fe - 0,38 % Cu, 1100 °C

V = 500fach



Fe - 0,38 % Cu, 1000 °C

V = 1000fach

Abb. 6

Ausbildung der Phasengrenze Zunder/Grundmetall nach dreistündiger Oxydation in Rauchgas + 0,12 % SO<sub>2</sub>

Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben bei den Proben mit 0,38 und 0,59 % Cu verstärkt deutliche Ausscheidungen der kupferreichen Phase. Auch hier konnten bei 0,19 % Cu im Stahl noch keine derartigen Ausscheidungen mikroskopisch erkannt werden.

In Abb. 6 werden die Kupferausscheidungen der Proben mit 0,38 % Cu nach dreistündiger Oxydation bei 1000 und 1100 °C im Bereich der Phasengrenze Stahl/Zunder gezeigt. Unter dem Schmelzpunkt des Kupfers (1083 °C) laufen die Ausscheidungen der Cu-Phase stets in die Stahlkorngrenzen. Dadurch wird der Kornverband des Stahles an der Oberfläche gelockert, so daß Brüchigkeiten bei der Warmverformung verstärkt auftreten. Über dem Kupferschmelzpunkt scheidet sich das Kupfer infolge der auftretenden Oberflächenspannung stärker in Richtung kugeligiger Form aus und dringt deshalb weniger in die Korngrenzen ein. Damit ist auch erklärbar, daß das Maximum der Brüchigkeit im Biegeversuch bei rund 1050 °C, also unterhalb des Kupferschmelzpunktes, beobachtet wird (3).

Ferner ist noch zu berücksichtigen, daß der Kupferanreicherung durch die Verzunderung stets die Abdiffusion des Kupfers in die Matrix entgegenwirkt. Die Rückdiffusion nimmt mit steigender Temperatur relativ stärker zu als die Anreicherung durch den Zundervorgang, so daß der Brüchigkeit durch eine hohe Endwärmtemperatur entgegengewirkt werden kann. In der Praxis sollten daher entweder möglichst hohe Verformungstemperaturen (um 1200 °C) oder möglichst niedrige Temperaturen (unter 1000 °C) gewählt werden, wo die Verzunderung und damit die Kupferanreicherung noch gering ist.

Durch Zinngehalte im Stahl wird die schädliche Wirkung des Kupfers bei der Warmumformung noch verstärkt. Durch Untersuchungen über die Warmverformbarkeit eines unlegierten Stahles mit rund 0,8 % C mit verschiedenen Gehalten an Kupfer und Zinn konnte G. L i e l e g (8) mit Hilfe von Warmtorsionsversuchen einen deutlichen Einfluß dieser Elemente auf die Bruchdrehzahl feststellen, wobei auch ein starker Einfluß seitens der Gasatmosphäre vorlag. Die Bruchdrehzahl erlaubt eine Aussage über das Formänderungsvermögen der Stähle; sie nahm bei den untersuchten Stählen zunächst bis zu einem Maximum bei etwa 1100 °C mit der Temperatur zu. Mit weiter steigender Temperatur wurde dann die Verformbarkeit wieder schlechter. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, wurde eine starke Abhängigkeit des Formänderungsvermögens von der Atmosphäre festgestellt. Vergleicht man die Versuchsergebnisse untereinander, so ist für die Versuche in SO<sub>2</sub>-haltigem Rauchgas bzw. in Stickstoff gegenüber den Versuchen in Luft bzw. SO<sub>2</sub>-freiem Rauchgas bei den Stählen mit Kupfer, aber niedrigen Zinngehalten, eine deutliche Verbesserung des Formänderungsvermögens feststellbar. Die Verbesserung der Plastizität in einer SO<sub>2</sub>-

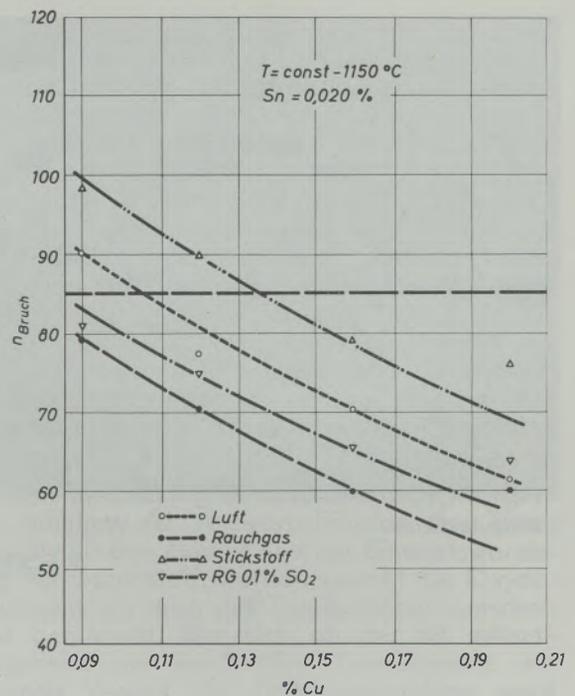
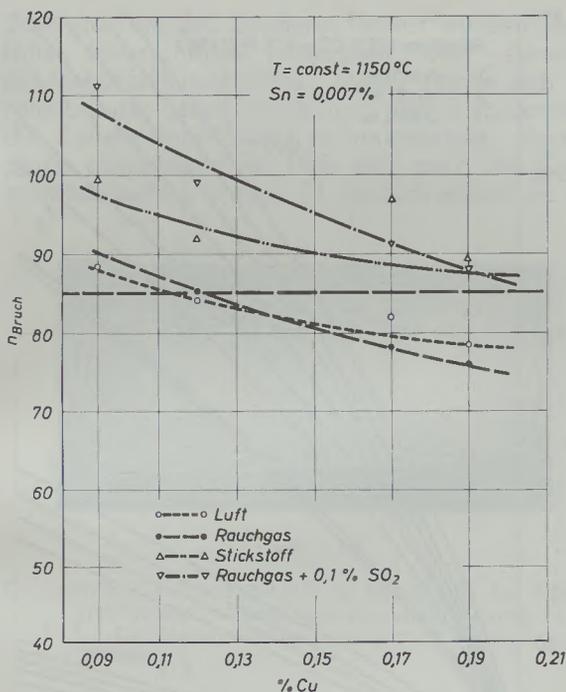


Abb. 7

Einfluß von Kupfer auf das Umformverhalten eines unlegierten Stahles mit rund 0,8 % C in verschiedenen Atmosphären bei 1050 °C (nach G. Lieleg), (8)

hältigen Atmosphäre bei der Abwesenheit oder nur geringem Anteil an freiem Sauerstoff gewinnt an Bedeutung, wenn man die allgemeine Tendenz der Zunahme der Kupferverunreinigungen im Schrott berücksichtigt.

Um nun zu klären, auf welche Ursachen die Erscheinung der verbesserten Verformbarkeit in SO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären zurückzuführen ist, wurden Proben mit 0,38 % Cu und 0,59 % Cu in Rauchgas + 0,3 % SO<sub>2</sub> verzündert. Dieser SO<sub>2</sub>-Gehalt wurde gewählt, um deutlich die Wirkung des Schwefeldioxids zu ersehen. Dabei zeigte sich besonders bei 1200 und 1300 °C Oxydationstemperatur, daß das sich anreichernde Kupfer als Kupfer-Eisen-Sulfid abgebunden wurde. Während sich Cu<sub>2</sub>S nur in ganz geringen Mengen gebildet hatte, wurde der Großteil des Kupfers als Bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) und Kupferkies (CuFeS<sub>2</sub>) abgebunden, die mit Wüstit ein gelbes Eutektikum bildeten. Die mikroskopischen Untersuchungen wurden mit Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen kombiniert, wobei auch die stärkere Bindung des Kupfers zum Schwefel und des Eisens zum Sauerstoff nachgewiesen werden konnte (10).

Durch SO<sub>2</sub>-Gehalte im Rauchgas wird also das Kupfer vom Schwefel als Kupfer-Eisen-Sulfid abgebunden (Abb. 8) und die Warmbrüchigkeit somit verringert. Dies stellt eine Ausnahme von der Regel dar, daß SO<sub>2</sub>-Gehalte im Rauchgas bei der Abwesenheit von freiem Sauerstoff durch Sulfidbildung stark negativ wirken.

Die Tendenz, daß SO<sub>2</sub>-Gehalte im Rauchgas die Warmverformbarkeit von kupferhaltigen Stählen

verbessern, tritt bei erhöhten Zinnanteilen im Stahl jedoch nicht mehr hervor. Bezüglich einer Erniedrigung der Warmverformbarkeit wirkt Zinn bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer noch wesentlich ungünstiger, da es sowohl den Schmelzpunkt des Kupfers herabsetzt als auch die Löslichkeit des Austenits für Kupfer erniedrigt. Aus diesem Grunde sollten beispielsweise in der Praxis stets die Gehalte von beiden Elementen erfaßt und der noch tolerierbare Grenzgehalt etwa durch die Formel % Cu + 8 · % Sn festgelegt werden (2). Allgemein hat sich das Ergebnis herausgeschält, daß unterhalb des Betrages von 0,4 aus der angeführten Formel noch keine schädigende Wirkungen durch Kupfer und Zinn auftreten (17).

#### Untersuchungen an Eisen-Nickel-Legierungen

Während des Zündvorganges sollte sich Nickel als edleres Legierungselement rein thermodynamisch im Grundmetall anreichern und den Zündvorgang hemmen. Zur genauen Untersuchung des Verhaltens dieses Elementes bei einer Oxydation in Rauchgas wurden ebenfalls rein binäre Legierungen mit 0,54, 1,04, 2,96 und 4,95 % Nickel im Bereich von 900–1300 °C über drei Stunden isotherm verzündert. In Abb. 9 ist der zeitliche Verlauf der Gewichtszunahme der Legierungen während der Verzunderung zu ersehen. Der Einfluß des Nickels auf die Gewichtszunahme nach drei Stunden Oxydationszeit wird in Abb. 10 gezeigt und läßt erkennen,

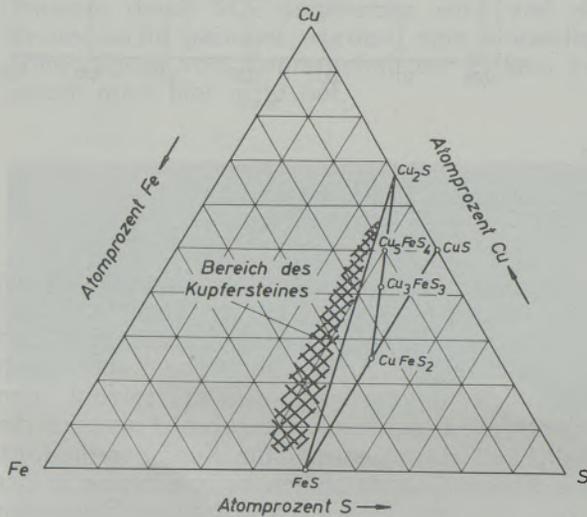
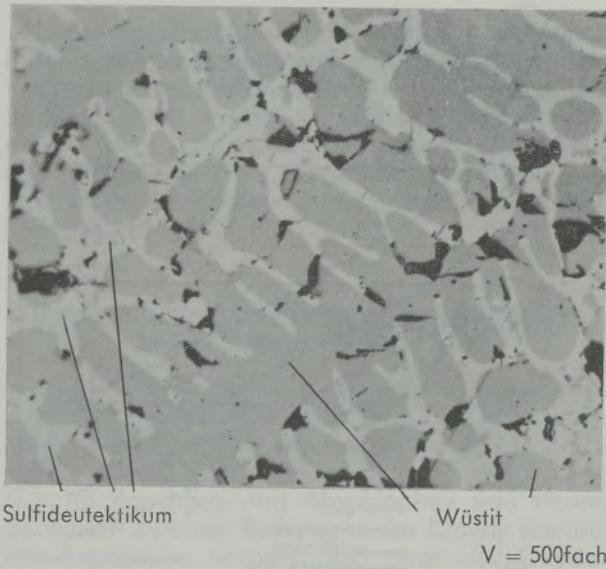


Abb. 8

Ausbildung der S-hältigen Phase im Zunder der über drei Stunden in Rauchgas + 0,3 % SO<sub>2</sub> oxydierten Probe mit 0,59 % Cu und Lage der identifizierten Phasen im Dreistoffsystem Fe—Cu—S

daß, ausgehend von den Proben mit 0,54 % Nickel, steigende Gehalte eine etwas geringere Sauerstoffaufnahme zur Folge haben. Zum Vergleich sind die Werte für Reineisen nach Dlaska und Trenkler (18) mit eingezeichnet.

Bei einer Oxydationstemperatur von 1000 °C wurde durch 0,12 % SO<sub>2</sub>-Zusatz zum Rauchgas eine starke Erhöhung der Oxydationsrate festgestellt. Auf die hervorgerufene starke Veränderung der Phasengrenzen Zunder/Stahl sowie den ausgeprägten Korngrenzangriff wurde bereits in einer früheren Arbeit eingegangen (10). Aus Abb. 10 kann weiters ersehen werden, daß im untersuchten Legierungs- und Temperaturbereich die Gewichtszunahme der Proben im Bereich von 1100—1300 °C mit steigendem Nickelgehalt deutlich abfällt.

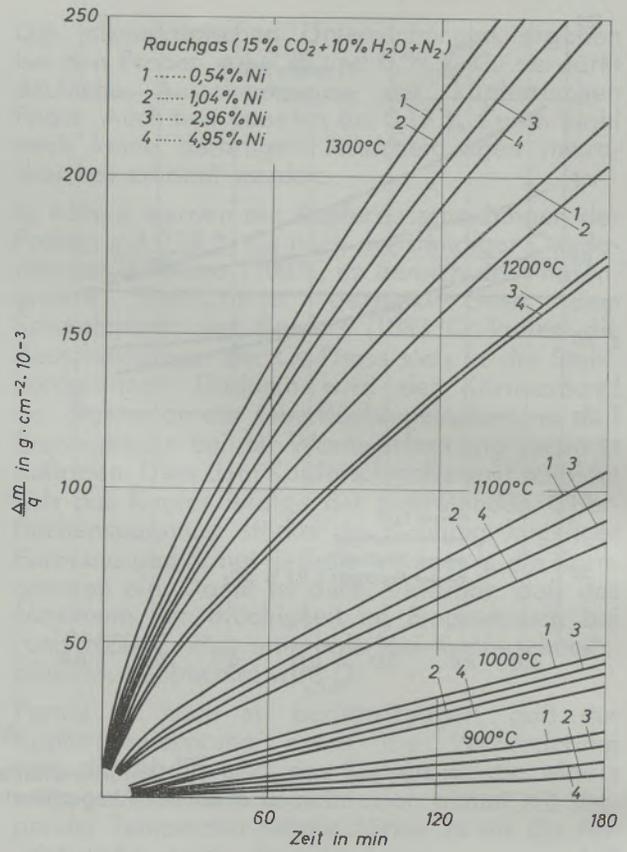


Abb. 9

Zeitlicher Verlauf der Gewichtszunahme der Eisen-Nickel-Proben bei der Oxydation in Rauchgas

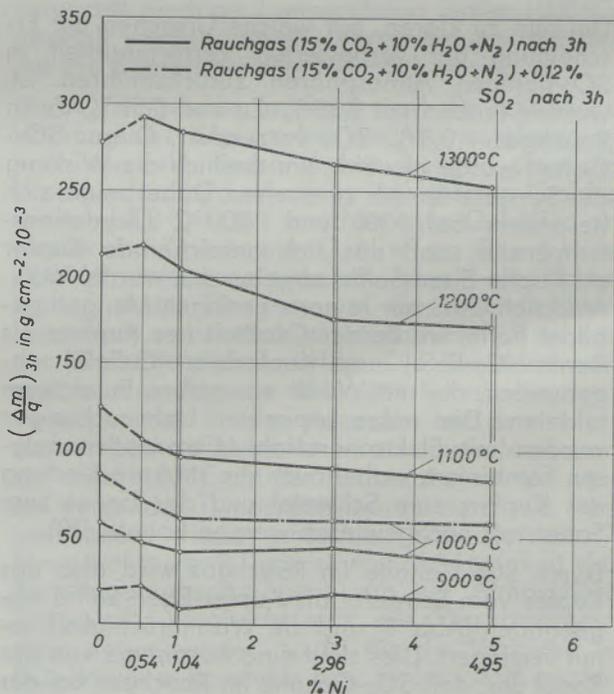


Abb. 10

Verlauf der Gewichtszunahme nach drei Stunden Oxydationszeit, bezogen auf die Ausgangsoberfläche in Abhängigkeit vom Nickelgehalt der Proben

Zum Studium des Zunderaufbaues wurden ebenfalls Querschliffe hergestellt und zunächst mikroskopisch betrachtet. Dabei zeigte sich bereits bei der Schliffherstellung, daß insbesondere die Zunderinnenschicht nicht kompakt, sondern porös ausgebildet ist. Dies läßt auch die Querschliffaufnahme in Abb. 11 deutlich erkennen. Die

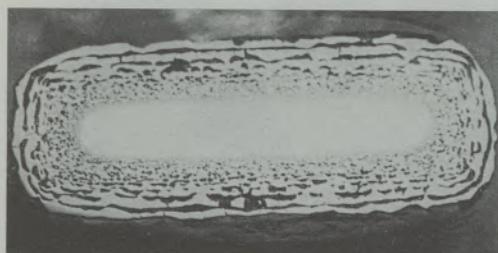


Abb. 11

Querschliff der Probe mit 2,96 % Nickel, die bei 1300 °C drei Stunden in Rauchgas verzundert wurde. Der Metallabbrand betrug rund 58 %

Zunderinnenschichten sind stets mit kleinen Blasen, Poren und Spalten durchsetzt. Die äußere Schicht war stets kompakt ausgebildet, wurde aber zu den Zunderstoßstellen hin immer dünner, so daß richtige Gänge von den Kanten her in die Zunderinnenschicht führten.

Neben einer porösen Zunderinnenschicht zeigte sich vor allem bei niedrigen Nickelgehalten eine stark unebene Phasengrenze Legierung/Zunder, wie dies durch Bilder in Abb. 12 veranschaulicht wird. Ferner reichen Metallteilchen bis tief in die Zunderschicht hinein und sind auch im Zunder eingelagert. Dies kommt dadurch zustande, daß sich zunächst während des Oxydationsvorganges ein nickelreicher Film an der Metallgrenzfläche zum Zunder ausbildet. Durch Nickelkonzentrationsunterschiede dringt jedoch Zunder an einigen Stellen schneller ins Grundmetall vor und lagert schließlich Metallteilchen in den Zunder ein. Nachdem diese Teilchen bereits nickelreicher als die Matrix sind, sind sie auch oxydationsbeständiger als diese. Aus diesen abgetrennten Eisen-Nickel-Mischkristallteilchen nimmt Eisen noch zum Teil an der Oxidbildung teil, so daß die Nickelkonzentration weiter ansteigt. Dies wurde durch Mikrosondenuntersuchungen bestätigt. Im vorliegenden Fall stieg der Nickelgehalt der äußersten Teilchen auf 40 % an. Diese nickelreichen Teilchen im Zunder bleiben stets auf die innere Oxidschicht begrenzt, die wiederum maximal bis zur Ausgangsprobengröße reicht.

Wie aus dem Querschliff aus Abb. 11 zu ersehen ist, kann durch die Poren, Blasen und Kanäle der Zunderschicht von den Kanten der Proben her Reaktionsgas eindringen. Dadurch wird zusätzlich ein Sauerstofftransport über  $H_2/H_2O$  und  $CO/CO_2$ -Gemische in Richtung Grundmetall in den Zunderporen durch wechselweise Oxydation

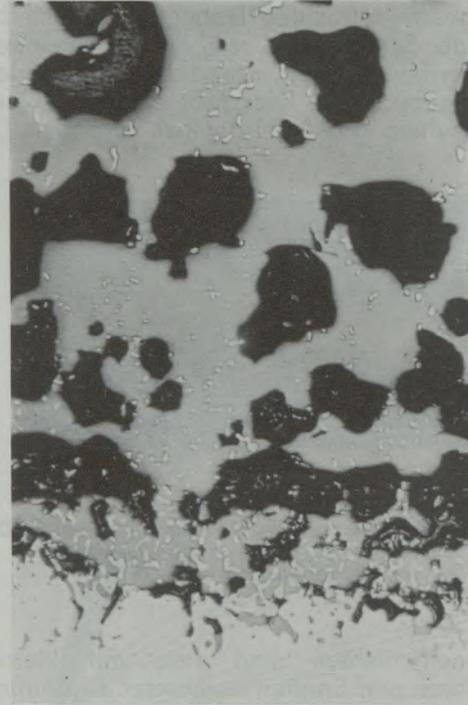
und Reduktion des Wüstits möglich. Sauerstoffionen diffundieren ferner in der Folge durch die oberflächlich mit Nickel angereicherte Metallschicht und bilden dahinter Eisenoxid. Dies ist auch aus der Aufnahme der Phasengrenze der Probe mit 0,54 % Nickel in Abb. 12 deutlich zu entnehmen. Der Zunder wächst stets im Anschluß an eine Pore (schwarz) in das Grundmetall hinein. Dieser Vorgang gleicht der „inneren Oxydation“, wie sie beispielsweise bei Eisen-Silizium- und Eisen-Aluminium-Legierungen auftritt (21, 22). Bei den Eisen-Nickel-Legierungen werden die Voraussetzungen hierzu jedoch erst während des Oxydationsvorganges geschaffen, indem sich eine nickelreichere Schicht an der Oberfläche ausbildet.

Aus den gleichzeitig ablaufenden Hauptvorgängen, nämlich der Auswärtsdiffusion der Eisenionen durch den Zunder und der Einwärtswanderung von Sauerstoff, werden sowohl die Oxydationskinetik als auch der Zunderaufbau entscheidend beeinflusst. Der sich ab der 60. Minute weitgehend an das lineare Zundergesetz anlehrende Verlauf der Gewichtszunahme weist darauf hin, daß Gasgleichgewichte in den Blasen und Spalten der Zunderinnenschicht die Charakteristik der Gewichtszunahme entscheidend beeinflussen.

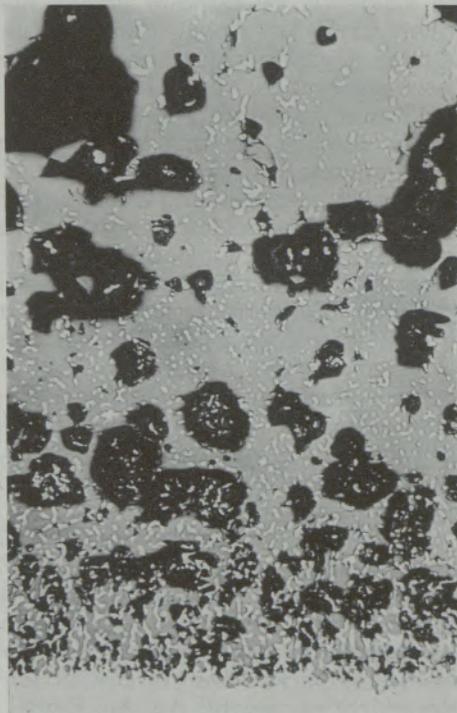
Die durch geringe Nickelgehalte stark zerklüftet ausgebildete Phasengrenze Metall/Zunder wird durch steigende Ni-Gehalte immer stärker eingeebnet und der Anteil der im Zunder eingebetteten Metallteilchen nimmt mit steigendem Legierungsgehalt zu. Dies kommt wiederum in Abb. 12 zum Ausdruck. Aus diesen Bildern geht ebenfalls deutlich hervor, daß der Zunder mit dem Grundmetall direkt verzahnt ist. Damit ergibt sich auch zwangsläufig der Grund für die in der Praxis oft beobachtete schuppige, rauhe und rissige Oberfläche der Nickelstähle nach dem Walzen. Die Ausbildung der mit Metallteilchen durchsetzten Zunderinnenschicht, die allgemein nach dem Abschlagen des äußeren Zunders auf dem Metall haften bleibt und deshalb durch Schleifen entfernt werden muß, wurde auch über die Zeit untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese Schicht schon nach wenigen Minuten Oxydationszeit in entsprechendem Maßstab ausgebildet war. Der gesamte Zunderaufbau nach 30, 75 und 180 Minuten Oxydationszeit der bei 1200 °C in Rauchgas verzundert Proben mit 2,96 % Nickel wird ausschnittsweise in Abb. 13 wiedergegeben. Daraus ist erkennbar, daß beim vorliegenden Nickelgehalt die mit Metallteilchen durchsetzte Zunderinnenschicht etwa ein Drittel der Gesamtzunderschicht ausmacht. An der Probe, die drei Stunden in Rauchgas oxydiert wurde (Abb. 13 a rechts), ist in Abb. 13 b der Konzentrationsverlauf von Nickel und Eisen über die Zunderinnenschicht aufgezeigt, der sich durch eine Profilmessung mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergab. Punktmessungen in den im Zunder enthaltenen Metallteilchen ergaben, daß im Ab-



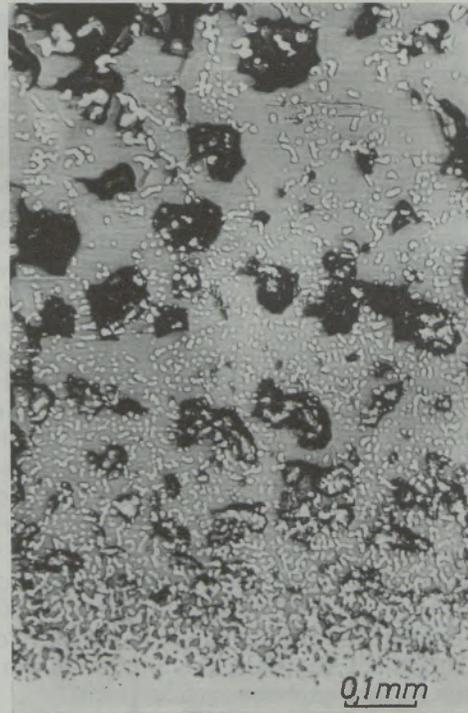
Fe - 0,54 % Ni



Fe - 1,04 % Ni



Fe - 2,96 % Ni



Fe - 4,59 % Ni

V = 100fach

Abb. 12

Ausbildung der Phasengrenze Zunder/Metall nach dreistündiger Oxydation in Rauchgas bei 1300 °C



30 min



75 min



180 min

V = 150fach

Abb. 13 a

Zunderaufbau der bei 1200 °C verzünderten Proben mit 2,96 % Ni

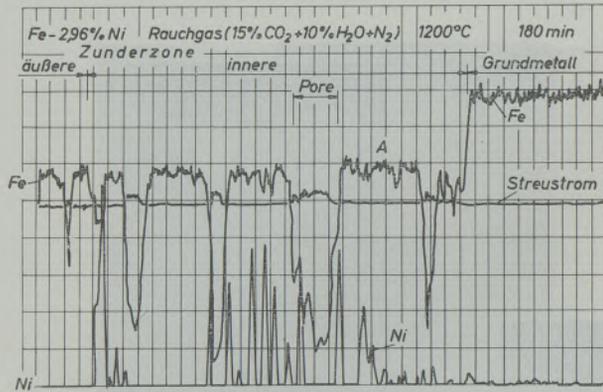


Abb. 13 b

Konzentrationsverlauf von Eisen und Nickel in einer Linie normal zur Phasengrenze Zunder/Metall mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde

stand von der Phasengrenze die Nickelkonzentration laufend anstieg, und zwar im Abstand von:

30 $\mu$	auf 11,08 % Ni
50 $\mu$	auf 11,65 % Ni
150 $\mu$	auf 25,04 % Ni
300 $\mu$	auf 32,52 % Ni
500 $\mu$	auf 39,05 % Ni

Die Gehalte wurden im Durchschnitt an zwei Metallteilchen gemessen, wobei auch noch Fehler in den Absolutwerten von rund  $\pm 5\%$  auftreten können.

### Untersuchungen an Eisen mit Schwefelzusätzen

Schwefel ist mit Ausnahme bei den Automatenstählen ein unerwünschter Eisenbegleiter. Um nun zu sehen, wie sich Schwefelgehalte im reinen Eisen auf die Verzunderung auswirken, wurden Proben mit Gehalten an 0,014, 0,07, 0,12 und 0,27 % Schwefel in Rauchgas im Bereich von 900—1300 °C verzundet. Den Verlauf der Gewichtszunahme/Ausgangsoberfläche über die Zeit zeigt Abb. 14, wobei bemerkenswert ist, daß nur bei 1300 °C steigender Schwefelgehalt im Stahl eindeutig zu einer stärkeren Gewichtszunahme führte. Bis zu Temperaturen von 1100 °C wurde durch den S-Gehalt eine geringere Gewichtszunahme und damit Sauerstoffaufnahme der untersuchten Legierung beobachtet; bei 1200 °C zeigte jedoch bereits die Probe mit dem höchsten Schwefelgehalt die stärkste Gewichtszunahme.

Unabhängig davon nahm bei allen Temperaturen der Korngrenzenangriff mit steigendem Schwefelgehalt deutlich zu. In Abb. 15a wird das Vordringen des Zunders und die Ausbildung des Sulfid/Oxid-Eutektikums an der Phasengrenze und in den Stahlkorngrenzen an der Probe mit 0,12 % S, die bei 1100 °C über drei Stunden in Rauchgas oxydiert wurde, gezeigt. Der Kornverband des Stahles wird durch die Anreicherung des Schwefels und die damit bedingte Ausschei-

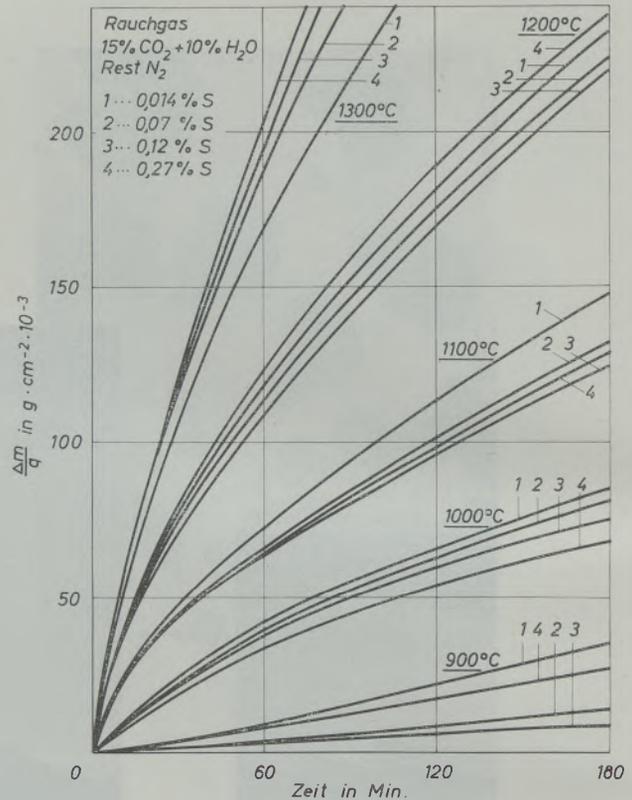


Abb. 14

Zeitlicher Verlauf der Gewichtszunahme der Eisen-Schwefel-Proben bei der Oxydation in Rauchgas

dung von FeS gelockert. Durch die Reaktion von FeS mit Wüstit entsteht in weiterer Folge ein tiefschmelzendes Eutektikum, das die Stahlkörner an der Oberfläche netzartig umgibt. Dadurch ergibt sich ein ungenügender Zusammenhalt, und die Korngrenzen brechen beim Schmieden oder Walzen auf.

Eine gravierende Änderung in der Oxydationskinetik trat mit steigendem Schwefelgehalt nicht auf, solange keine wesentlichen Anteile an schmelzflüssiger Phase im Zunder vorlagen. Der örtlich begrenzte Korngrenzenangriff wirkte sich noch nicht entscheidend auf die Kinetik aus. Tritt die Sulfidbildung im Stahl nämlich durch den bereits in der Legierung vorhandenen Schwefel ein, so wird — im Gegensatz zur Aufnahme des Schwefels aus einer SO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre — die Probe nicht schwerer. Das Eutektikum im Dreistoffsystem Eisen-Schwefel-Sauerstoff liegt zwar bei rund 900 °C, doch reichen die geringen Mengen an schmelzflüssiger Phase vorerst noch nicht aus, die Verzunderung entscheidend zu beschleunigen. Es tritt zunächst sogar eine entgegengesetzte Wirkung auf. Durch kleine Anteile an flüssiger Phase wird nämlich — wie auch von *o p i v e c* und *K o s e c* an anderen Systemen nachgewiesen haben (23) — die Porenbildung im Zunder verstärkt. Dies geht auch aus Abb. 15b deutlich hervor. Das Eisensulfid kann dann auch

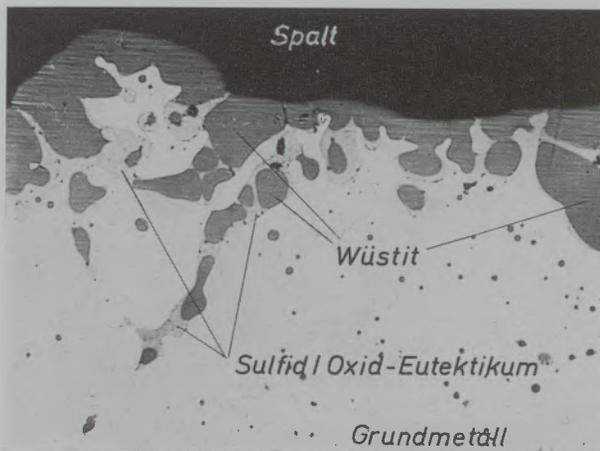


Abb. 15 a

V = 170fach

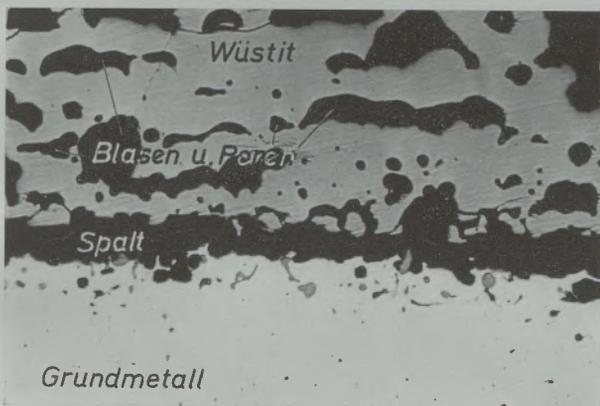


Abb. 15 b

V = 26fach

Abb. 15 a und 15 b

Korngrenzenangriff durch die Verzunderung sowie  
Ausbildung der Poren und Blasen im Wüstit;  
Fe-0,12 % S, Rauchgas, 3 h, 1100 °C

infolge eines Spaltes oder von Poren nicht immer direkt mit dem Wüstit reagieren. Durch die zahlreichen Poren und Blasen wird jedoch auch die Auswärtsdiffusion der Eisenionen durch den Zunder gehemmt, so daß das Zunderwachstum langsamer erfolgt. Dazu kommt noch eine gewisse Keimbildungshemmung bei der Reaktion  $\text{FeS} \cdot \text{FeO}$ , die auch von P. Prenosil (19) beobachtet wurde. Auch B. Strack (20) fand bei Untersuchungen mit dem Ziel, den Einfluß von  $\text{SO}_2$  im Rauchgas aufzuklären, daß sich allgemein durch Röntgenaufnahmen im Zunder nur  $\text{FeS}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nachweisen ließen, während Wüstit im Eutektikum nur in geringen Mengen vorlag. Aus diesen Fakten ist klar ersichtlich, daß neben der möglichen Schmelzphasenbildung auch stets der Zunderaufbau mit in Betracht gezogen werden muß, um zu keinen voreiligen Aussagen zu kommen.

Eine gewisse Hemmung im Zustandekommen des Eutektikum Fe-S-O, deren geringer Anteil und das Auftreten von Spalten, Poren und Blasen führen dazu, daß nicht die auf Grund des Zustandsdiagramms zu erwartende Eutektikumbildung bei etwa 900 °C ab dieser Temperatur den Zundervorgang entscheidend beeinflusst. Dies steht auch in Übereinstimmung mit Untersuchungen aus der Praxis, aus denen hervorgeht, daß im Stoßofen Automatenstähle einen geringeren Eisenabbrand aufweisen als die zum Vergleich mituntersuchten unlegierten Baustähle (12).

Im praktischen Betrieb wird ferner durch Zuglegieren von Mangan sowohl der Schwefel als auch zum Teil der Sauerstoff im Stahl abgebunden, so daß die Schmelzpunkte zu höheren Temperaturen verschoben werden. Im Zunder wird jedoch auch hier der Schwefel wieder vom Eisen abgebunden, da die Mangangehalte im Wüstit hierzu nicht ausreichen (9, 10).

#### Untersuchungen an Eisen mit Manganzusätzen

Die Versuche hatten das Ziel, den Einfluß des Mangans in den in handelsüblichen Stählen meist vorkommenden Gehalten auf die Verzunderung von Eisen zu untersuchen. Hierzu wur-

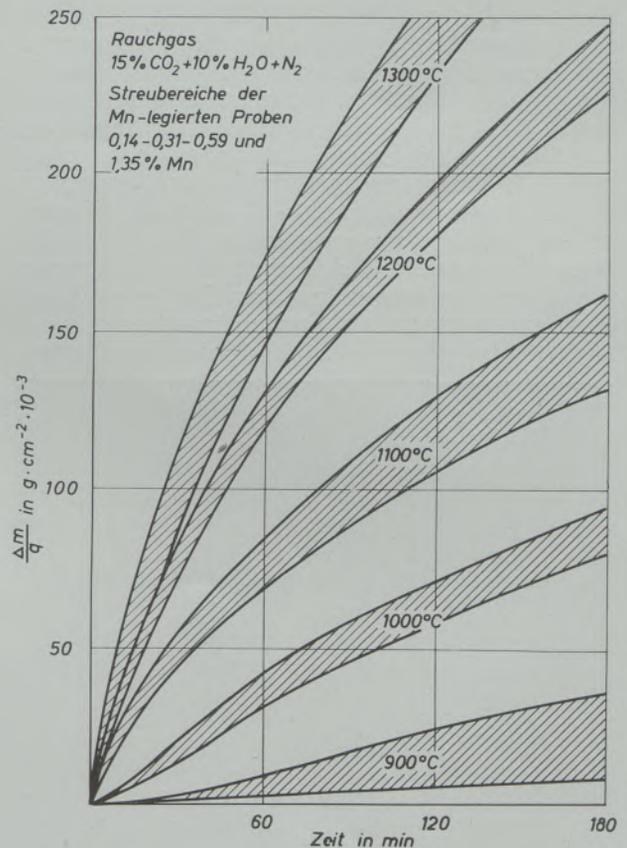


Abb. 16

Zeitlicher Verlauf der Gewichtszunahme der Eisen-  
Mangan-Proben bei der Oxydation in Rauchgas

den Proben mit 0,14, 0,31, 0,59 und 1,35 % Mangan hergestellt und zunächst im Bereich von 900—1300 °C verzundet. Die Ergebnisse der Gewichtszunahme/Probenoberfläche über die Zeit gaben keine eindeutige Tendenz; ein entscheidender Einfluß des Mangans auf die Verzunderungskinetik von Eisen liegt bei den vorliegenden Mangangehalten also nicht vor (Abb. 16). Auch das Probenausssehen und der Zunderaufbau zeigen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber vergleichbar verzunderten Reineisenproben. Dies ist darauf zurückzuführen, daß  $MnO$  mit Wüstit eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet. Ein Zusatz von 0,12 %  $SO_2$  zum Rauchgas ergab ebenfalls keinen Einfluß des Mangangehaltes auf die Verzunderung, lediglich die Streubereiche wurden wesentlich geringer und bei 900 ° und 1300 °C wurde die Oxydationsrate deutlich angehoben. Die stärkere Zunahme bei 900 °C ist dahingehend zu deuten, daß sich hier die Beteiligung von  $SO_2$  an der Sulfid- und Oxidbildung am stärksten zusätzlich auswirkt, während es bei 1300 °C schon zur Ausbildung von flüssigen Sulfid/Oxid-Kanälen im Zunder kommt, welche die Auswärtsdiffusion der Eisenionen erleichtern und somit die Oxydationsrate wesentlich beschleunigen. Bei 1200 °C Oxydationstemperatur konnten noch keine derartigen Kanäle im Zunder festgestellt werden.

Wenn auch durch den Manganzusatz zum Eisen der äußere Zunder gegenüber Reineisenproben nicht wesentlich verändert wird, so trifft dies für den Bereich der Phasengrenze Zunder/Grundmetall nicht zu (24, 25). Hier wird insbesondere bei 900 °C eine innere Oxydation beobachtet (Abb. 17). Durch die Eindiffusion von Sauerstoff wurden im Abstand von 2—10  $\mu$  von der Phasengrenze längliche manganreichere Oxide gebildet. Dadurch verarmte die Umgebung an Mangan, wie durch Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde festgestellt werden konnte.

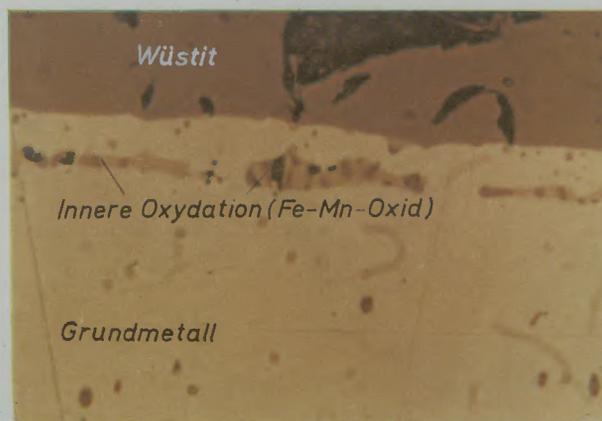


Abb. 17

Ausbildung der Phasengrenze Zunder/Grundmetall der Probe mit 1,35 % Mn nach drei stündiger Oxydation in Rauchgas + 0,12 %  $SO_2$  bei 900 °C

V = 1000fach

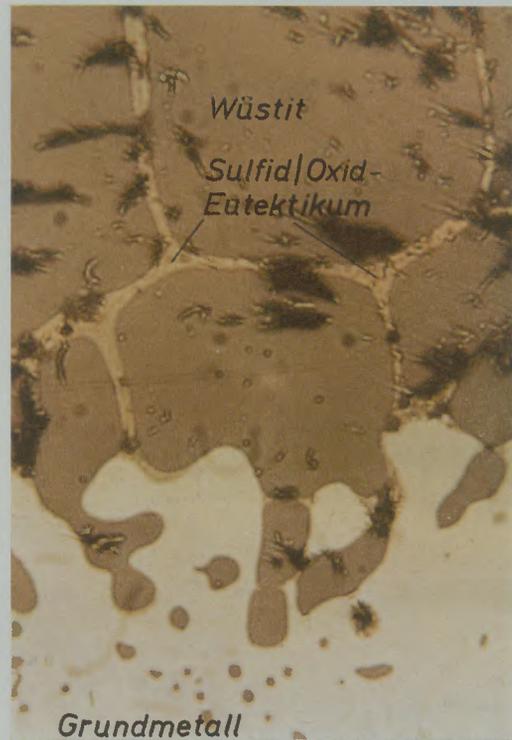


Abb. 18 a

Ausbildung der Phasengrenze Zunder/Grundmetall der Fe-1,35 % Mn-Probe nach dreistündiger Oxydation in RG + 0,12 %  $SO_2$  bei 1300 °C

V = 500fach



Abb. 18 b

Sulfidkanäle im Wüstit

V = 1000fach

Die Ausbildung der Sulfidkanäle bei 1300 °C Oxydationstemperatur zeigt Abb. 18, wobei im oberen Teilbild auch die Ausbildung der Phasengrenze Stahl/Zunder gezeigt wird. Auch hier war die mit dem Zunder in Kontakt stehende Metalloberfläche bereits an Mangan verarmt, das in kleineren Mischoxiden angereichert und im Stahl ausgeschieden war. Im Zunder konnte ein ge-

ringer, aber gleichmäßiger Mangangehalt festgestellt werden. Im besonderen wurden noch das Sulfid-Oxid-Eutektikum untersucht. Hier zeigte sich, daß Mangan überhaupt nicht oder nur in sehr geringen Gehalten zugegen ist. Obwohl reines Mangan eine größere Affinität zum Schwe-

fel als Eisen hat, reicht im vorliegenden Fall die Konzentration und letztlich die Aktivität im Zunder nicht aus, den Schwefel als Mangansulfid abzubinden. Aus diesem Grunde kann sich in den Kanälen das tiefschmelzende Eutektikum im Dreistoffsystem Fe-S-O ausbilden.

### Zusammenfassung

Die Untersuchungen über den Einfluß von Kupfer, Nickel, Schwefel und Mangan auf die Verzunderung von Stahl wurden isotherm im Temperaturbereich von 900—1300 °C an binären Legierungen in simulierten Rauchgasatmosphären durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß durch geringe Gehalte der angeführten Elemente im Stahl keine einschneidende Veränderung in der Verzunderungskinetik auftrat.

Kupfer reichert sich während des Oxydationsvorganges im Eisen an und scheidet sich nach Überschreiten der Löslichkeit im Grundmetall im Bereich der Phasengrenze zum Zunder aus und kann so durch Lockerung des Kornverbandes zu Störungen bei der Warmverformung führen. Nickel konzentriert sich ebenfalls im Grundmetall, ist jedoch im Austenit vollkommen löslich und bildet deshalb keine eigene Phase. Während des Zundervorganges werden zudem nickelreiche Metallteilchen in die Zunderinnenschicht eingelagert. Schwefel ist ebenfalls edler als

Eisen und bildet nach einer entsprechenden Anreicherung FeS. Nachdem Eisensulfid mit Wüstite ein tiefschmelzendes Eutektikum bildet, tritt über 940 °C bereits eine flüssige Phase auf, die in ausreichender Konzentration besonders bei 1200 und 1300 °C die Verzunderung ganz entscheidend beschleunigt. Mangan ist wohl unedler als Eisen, verteilt sich jedoch weitgehend gleichmäßig zwischen Grundmetall und Zunder. Durch die Anwesenheit von Mangan im Eisen tritt besonders bei 900 und 1000 °C eine deutliche innere Oxydation auf, während bei 1200 und 1300 °C die Phasengrenze stark uneben ausgebildet wird.

SO<sub>2</sub>-Gehalte im Rauchgas wirken bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff lediglich bei der Warmverformung von kupferhaltigen Stählen durch Abbindung des Schwefels positiv, in allen anderen Fällen, insbesondere bei nickellegierten Stahlgütern, durch die Bildung tiefschmelzender Sulfideutektika stark negativ.

### Summary

The investigations (analysis) concerning the influence of copper, nickel, sulphur and manganese on the scaling behaviour of steel were made at (carried out) isothermal conditions in the temperature range between 900—1300 °C in simulated waste gases.

It was shown, that small amounts of the above mentioned elements in steel caused no essential change in the kinetics of oxidation. Copper is concentrated during the oxidation process in iron and is dissolved after reaching the limit of solubility in the base metal in the zone of the phase boundary oxide/metal and can so influence strongly the hot forming properties of steel. Nickel is also concentrated in the base metal, but this element is completely soluble in austenite and forms no separate phase. During the scaling (-process) nickel-rich particles are deposited in the oxide phase.

Sulphur is also more electropositive than iron and forms after reaching a certain concentration FeS.

Iron sulphide forms with wustite a low melting eutectic phase, so that a liquid phase exists which accelerates the scaling behaviour above 940 °C, especially in the temperature range between 1200—1300 °C.

Manganese is less electronegative than iron, but is distributed uniformly between the metal core (substrat) and the scale. The presence of Mn in iron causes an internal oxidation, particularly in the temperature range of 900 and 1000 °C, while in the range of 1200—1300 °C the phase boundary will be rough (not flat, scale-pitted surface).

SO<sub>2</sub>-contents in the waste gases are causing — in the absence of free oxygen only — in the case of hot forming of copper-containing steels as a consequence of binding the copper by sulphur positive, changes in forming characteristics, but in all other cases, especially with nickel-alloyed steels, negative influences are observed.

### Résumé

L'étude de l'influence du cuivre, du nickel, du soufre et du manganèse sur le calaminage de l'acier, a été conduite dans des conditions isothermes, dans un intervalle de températures de 900 à 1300 °C, sur des alliages binaires environnés d'une atmosphère de fumées simulées. Il

s'est avéré que de faibles teneurs de ces éléments dans l'acier n'entraînent pas de modification notable de la cinétique de calaminage.

Au cours du processus d'oxydation, le fer s'enrichit en cuivre et ce dernier se dépose, après avoir dépassé la limite de solubilité dans le métal

de base, à la limite de phases formée avec la calamine, et peut ainsi, en relâchant la liaison des grains, entraîner des dégradations lors de la déformation à chaud. Le nickel se concentre également dans le métal de base, mais il est entièrement soluble dans l'austénite et ne forme donc pas de phase séparée. Au cours du processus de calaminage, de petites particules de métal riches en nickel s'incorporent dans la couche intérieure de calamine. Le soufre est également plus noble que le fer et forme, après enrichissement, du FeS. Après formation d'un eutectique à bas point de fusion entre le sulfure de fer et la wustite, il apparaît au-dessus de 940 °C une phase liquide qui, si la concentration est suffisante, accélère d'une manière tout-à-fait décisive

le calaminage, surtout à 1200 et 1300 °C. Le manganèse est moins noble que le fer, mais il se partage assez régulièrement entre le métal de base et la calamine. En présence de manganèse dans le fer, il se produit, surtout à 900 et 1000 °C, une nette oxydation interne, alors qu'à 1200 et 1300 °C, la limite de phases est très inégale.

L'action de SO<sub>2</sub> présent dans les fumées, en l'absence d'oxygène libre, est positive lors de la déformation à chaud d'aciers au cuivre, du fait de la liaison du soufre, mais dans tous les autres cas, surtout dans les aciers alliés au nickel, elle est fortement négative en raison de la formation d'eutectiques de sulfures à bas point de fusion.

#### Literaturverzeichnis

- Vodopivec, F., u. L. Kosec; Radex-Rundschau (1969), Heft 4, S. 639/49.
- Melford, D. A.; J. Iron Steel Inst. 200 (1962), S. 290/299; 204 (1966), S. 495/496.
- Born, K.; Stahl und Eisen 73 (1953), S. 1268/77; 76 (1956), S. 789/799.
- Eisenhuth, C., u. Mitarbeiter; Stahl und Eisen 77 (1957), S. 354/359.
- Gilde, W., u. G. Willing; Metall- und Gießereitechnik 6 (1952), S. 54/57.
- Hundy, B. B.; Bistra Konf., Mai 1963; The Iron and Steel Inst., London.
- Rossard, C., u. P. Blain; Rev. Métallurgie 1959, S. 175/180; vgl. Neue Hütte 6 (1961), 4, S. 254/257.
- Lieleg, G.; Diplomarbeit, S. 452; Eisenhütteninst. d. Mont. Hochschule Leoben (1969).
- Trenkler, H., u. J. Langerweger; Radex-Rundschau (1967), S. 554/560.
- Schönbauer, G., u. H. Trenkler; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 115 (1970), S. 250/258.
- Oelsen, W., K. H. Sauer u. H. Brockmann; Härterei, Techn. Mitt. 21 (1966), S. 47/54.
- Haastert, H.-P., u. Mitarbeiter; Thyssenforschung 1 (1969), S. 127/135.
- Sachs, K., C. W. Tuck u. J. Barriow; Werkstoffe und Korrosion 17 (1966), S. 19/32.
- Brown, G. G., u. K. G. Wold; J. Iron Steel Inst. 207 (1969), S. 1457/1462.
- Menzies, J. A., u. W. J. Tomlinson; J. Iron Steel Inst. 204 (1966), S. 1239/52.
- Morries, L. A., u. W. W. Smeltzer; Acta. Met. 15 (1967), S. 1591/1596.
- Menter, J. W.; J. Iron Steel Inst. 209 (1971), S. 249/263.
- Dlaska, H., u. H. Trenkler; Berg- und Hüttenmänn. Mh. 113 (1968), S. 313/331.
- Prenosil, P.; Härterei, Techn. Mitt. 24 (1969), S. 111/121.
- Strack, B.; Gaswärme 13 (1964), S. 224/238.
- Bohnenkamp, K., u. H. J. Engell; Arch. Eisenhüttenwes. 35 (1964), S. 1011/27.
- Schönbauer, G., u. H. Trenkler; Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 757/762; vgl. auch Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 117 (1972), Heft 1.
- Vodopivec, F., u. L. Kosec; Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 425/429.
- Swisher, J. H.; Trans AIME 242 (1968), S. 1035/1038.
- Brain, D. F., u. F. v. Dessaur-Grisar; Boll. Assoc. Bras. Metais 17 (1961), S. 613/624.

DK 621.746.047 : 621.746.073 : 669.15

## Kokillen in Bogenanlagen

Von B. Tarmann, Kapfenberg

Bericht aus dem Böhler Engineering der  
Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

## Mold Types for low-head continuous casting Machines

By Bruno A. Tarmann, Kapfenberg

Report from Boehler-Engineering  
High Grade Steel Works, Boehler Bros. & Co., Ltd., Kapfenberg

(Rückblick auf die Entwicklung des Stranggießens: die Errichtung von Pilotanlagen, erste industrielle Großanlagen, das Stranggießen von breiten Brammen, der Weg und die Arten von Bogenanlagen; derzeitiger Stand: die Bogenkokille, die gerade Kokille und das Biegen; Vergleich gebogene — gerade Kokille: Wärmeleistung, Turbulenz und Erosion, nichtmetallische Einschlüsse, Herstellung und Instandhaltung der Kokillen, Betriebstechnik; die Bogenanlage mit gerader Kokille: Bemessung der Geradstrecke, Radius für den Gießbogen, Erstarrung im horizontalen Lauf, Hochleistungsknüppelanlagen mit unmittelbarer Verformung, Horizontalanlagen für Stahl; Zusammenfassung.)

(Survey of the development of continuous casting: erection of pilot plants, industrial plants, continuous casting of wide slabs, development of and types of low head machines; present state of development: curved mold, straight mold and bending; comparison between curved and straight mold: heat transfer, turbulence and erosion, nonmetallic inclusions, manufacture and maintenance of molds-casting practice; the curved machines with straight molds: dimensioning of straight guiding system, radius of bending, summary of advantages of the straight mold system; outlook: high speed slab caster, the solidification in the horizontal run out, high capacity billet caster including in-liner reduction, horizontal casting machines; summary.)

(Historique du développement de la coulée continue: construction d'installations pilotes, premières installations industrielles, coulée continue de brames larges, évolution et types des installations cintrées; état actuel: la lingotière cintrée, la lingotière droite et le cintrage; comparaison entre la lingotière cintrée et la lingotière droite: rendement calorifique, turbulence et érosion, inclusions non métalliques, fabrication et entretien des lingotières, technique d'exploitation; l'installation cintrée à lingotière droite: dimension du parcours en ligne droite, rayon de l'arc de coulée, résumé des avantages; perspectives: installations pour brames à grandes vitesses, solidification en parcours horizontal, installations puissantes pour production directe de lingots, installations horizontales pour la coulée continue de l'acier; résumé.)

### 1. Rückblick auf die Entwicklung des Stranggießens

Ein Rückblick auf die Entwicklung des Stahlstranggießens zeigt mehrere Abschnitte:

Die Errichtung von Pilot-Anlagen durch Übernahme der beim Stranggießen von Leicht- und Buntmetallen bekannten Einrichtungen in vertikaler Anordnung und deren erste Anpassung an den Werkstoff Stahl.

Die ersten industriellen Anlagen durch Übergang zu größeren Gießleistungen und damit zu größeren Bauhöhen.

Der Einbruch in die Massenstahlerzeugung durch Stranggießen für breite Brammen.

Der Übergang von Vertikalanlagen zu Bogenanlagen.

### 1. Survey of the development

A survey of the development of continuous casting of steel reveals several distinct stages of development:

Pilot plants with the components arranged in a vertical sequence were adapted from continuous casting equipment used for nonferrous metals. These designs were adapted to the requirements of steel.

The first production plants which had larger production capacities required greater overall heights.

The breakthrough in commercial steel production by continuous casting machines for wide slabs. The transition from vertical to curved plants.

### 1.1 Errichtung von Pilotanlagen

Die Hauptunterschiede zwischen Stahl auf der einen Seite und Leicht- und Buntmetallen auf der anderen liegen in der Wärmeleitfähigkeit und in den notwendigen Gießleistungen. Daher müßte beim Stranggießen von Stahl die Länge des flüssigen Kernes ein Vielfaches der Strangdicke betragen. Um dies zu erreichen, war es notwendig, die Kokillenkonstruktion und die Sekundärkühlstrecke für die Erfordernisse von Stahl einzurichten. Die höheren Gießgeschwindigkeiten verlangten zusätzlich ein schnelleres Schneiden, so daß die bei Bunt- und Leichtmetallen üblichen Sägen durch autogene Brenner ersetzt wurden. Die erste Zeit des Stahlstranggießens ist gekennzeichnet durch Knüppelquerschnitte um 100 mm  $\square$  und Absenkgeschwindigkeiten, die um 1 m/min lagen.

### 1.2 Erste industrielle Anlagen

Die notwendigen größeren Gießleistungen wurden durch höhere Gießgeschwindigkeiten und durch Stranggußanlagen erreicht, die gleichzeitig in mehreren Linien arbeiteten. Hier sind als Beispiele Terni (1) und Hagon dange (2) anzuführen. Die Bauhöhen stiegen von Anlage zu Anlage an. Das Maximum wurde mit 30 m von Kokille bis Strangaustritt erreicht. Bei den Mehrfachanlagen ist das Maximum acht Linien. Um bei den gewünschten großen Knüppellängen die Bauhöhe etwas geringer halten zu können, hat als erster Halliday (3) den Strang unter den Vorschubwalzen in einer Kurvenbahn in die Horizontale gebogen. Dadurch wurde auch das Trennen des Stranges erleichtert, da es nun am horizontal laufenden Strang vorgenommen werden konnte.

### 1.3 Stranggießen von Brammen

Anfangs wurde das Gießen von breiten Brammen als Vormaterial für die Breitbandstraßen fast als Fantasie angesehen. 1958 hat jedoch Kapfenberg nach einer Adaptierung der Stranggußanlage für Knüppel und kleine Brammen mit dem Gießen von Querschnitten 1000  $\times$  125 mm und 1000  $\times$  165 mm grundsätzlich die Gießbarkeit von so großen Flachquerschnitten nachgewiesen (4). Als bald wurden auch solche Anlagen für die Produktion errichtet (5), (6). Die breiten Querschnitte brachten für die Anlagenbauer ein zusätzliches Problem: den ferrostatischen Druck. Mit der Bauhöhe rasch zunehmend, ließ er Vertikalanlagen mit hohen Gießgeschwindigkeiten utopisch erscheinen. Eine Lösung der Probleme wurde nur durch eine neue Anlagenbauart möglich.

### 1.4 Bogenanlagen

Im Laufe der Stranggußtagung in Leoben 1961 (7) wurde auf den Vorschlag Schabauer aus dem Jahre 1952 (8), eine gebogene Kokille zu be-

### 1.1 Erection of pilot plants

The main difference between casting of steel and nonferrous metals is related to their different thermal conductivities and the required rate of casting. Continuous casting of steel requires a length of the liquid core which is many times the thickness of the cast section. In order to meet this requirement, it was necessary to change the design of the mold and especially the secondary cooling arrangement for nonferrous metals to meet the requirements of steel. The higher rate of casting demanded a higher cutting speed. Therefore, the saws which were standard equipment for the casting of nonferrous metals, were replaced by oxyacetylene torches. The first period of the continuous casting of steel is characterized by cross sections of billets around 100 mm (4") and rates of withdrawal of about 1 m/min. (3.3 ft/min.). Casting of steel is characterized by cross sections of billets around 100 mm  $\square$  (2") and rates of withdrawal of about 1 m/minute (3.3 ft/min.).

### 1.2 Industrial plants

The required increase of the casting capacity was attained by higher rates of casting and by the use of multistrand casting machines. Here are to note the plants in Terni (1) und Hagon dange (2). The over-all-height of the machines had to be increased. The maximum distance between the mold and the exit of the strand from the machine was about 30 m (10 ft). As regards the multistrand machines the maximum number of strands ever reached was eight. In order to decrease the height of the machines for the desired great length of the billet, Halliday (3) was the first to bend the strand into a horizontal line by means of withdrawal rolls, arranged in the form of an arc. In this manner the cutting of the strands was also facilitated since the cutting could be carried out on the horizontal part of the strand.

### 1.3 Continuous casting of slabs

At the beginning, the casting of wide slabs as starting material for wide strip mills was considered wellnigh impossible. However, in 1958, the works at Kapfenberg used an adapted version of a continuous casting machine for billets and small slabs to prove the feasibility of the casting of big flat sections by the casting of slabs 1000  $\times$  125 mm (40  $\times$  5") and 1000  $\times$  165 mm (40  $\times$  6 $\frac{3}{4}$ ") (4). Soon afterwards, production machines for the casting of such sections were erected (5), (6). The wide section created an additional problem for the designer, who had to cope with the ferrostatic pressure. Since the height of the machine increases considerably with the rate of casting, vertical machines for high casting speeds appeared to be impossible. A solution of these problems became possible only by a new design of casting machines.

nutzen, hingewiesen. Nach dem Austritt aus der Kokille sollte der Strang in einem Kreisbogen bis in die Horizontale geführt werden, um dann gerichtet und in Teillängen unterteilt zu werden. Entwicklungsarbeiten auf Prototypen in Deutschland und unabhängig davon nach einem Vorschlag von Schneckenburger (9) in der Schweiz zeigten die Brauchbarkeit der Idee der gebogenen Kokille und führten zu einem völlig neuen Anlagentyp, der Bogenanlage.

Kapfenberg ging, da von Anfang an gewisse Bedenken gegen die gebogene Kokille sprachen, einen anderen Weg in der Entwicklung zur Bogenanlage. 1960 wurden Versuchsarbeiten, die sich mit dem Biegen von Strängen mit flüssigem Kern (10) befaßten, begonnen, wobei anfangs mit einem geringen Anteil flüssig, später jedoch unmittelbar unter der Kokille und damit mit einem überwiegenden Anteil flüssig gearbeitet wurde. 1963 war das Versuchsprogramm so weit abgeschlossen, daß der Prototyp einer Bogenanlage errichtet und 1964 in Betrieb genommen werden konnte (11). Die Anlage war so konstruiert, daß auf ihr sowohl mit den inzwischen bekannt gewordenen gebogenen wie mit geraden Kokillen gearbeitet werden konnte. So waren unter gleichen Bedingungen Untersuchungen über die zweckmäßigere Kokillenform durchführbar. Seit Jänner 1965 ist nur noch die gerade Kokille im Einsatz.

## 2. Derzeitiger Stand

Bogenanlagen für Brammen sind seit 1965 in der westlichen und seit 1968 in der östlichen Welt in großer Zahl errichtet und in Betrieb genommen worden. Fast ausschließlich wurde dabei die gebogene Kokille eingesetzt. Die Lizenzgeber für die gebogene Kokille verfügten über einen starken Patentschutz, ein Umstand, der in der Akquisition von Anlagen von Bedeutung war. Bei Knüppelanlagen spielte dieser Umstand keine ausschlaggebende Rolle und sehr bald entstanden, wie in Kapfenberg, da und dort Bogenanlagen mit gerader Kokille. Für Breitbrammenanlagen fehlte zunächst das Beispiel. Erst mit der Stranggußanlage in Linz 1968 gibt es eine Breitbrammenanlage mit gerader Kokille und erst seit dieser Zeit können für das Gebiet der breiten Brammen Vor- und Nachteile der zwei Kokillentypen untersucht und bewiesen werden. Wenn man ins Kalkül zieht, daß die weitaus höhere Tonnage an Strängen bei den Breitbrammenanlagen anfällt, so ist der Vergleich der beiden Kokillentypen für dieses Spezialgebiet des Stranggießens von hervorragender Bedeutung.

### 2.1 Die Bogenkokille

Die Idee der gebogenen Kokille (Abb. 1) erscheint im ersten Augenblick als eine Königs-idee. Die Erfinder wollten der Strangschale von

### 1.4 The curved machines

In the course of the Continuous Casting Convention at Leoben in 1961 (7) a proposal, made by Schaabber in 1952 (8), referring to the use of the curved mold, was mentioned. After having emerged from the curved mold, the strand was guided into the horizontal position through a circular arc. The strand was then straightened and divided into multiple lengths. Development work, carried out independently on pilot plants in Germany and in Switzerland, according to a proposal by Schneckenburger (9), proved the feasibility of the curved mold and led to an entirely new type of machine, the curved mold machine. Since certain doubts existed in regard to the curved mold from the beginning, Kapfenberg adopted a different way in the design of bow type continuous casting machines. In 1960 development work was begun at Kapfenberg which was concerned with the bending of strands with liquid cores (10), whereby at the beginning, the liquid core was kept short. But its length was soon increased to extend almost entirely over the bend portion below the mold. In 1963, the experimental program had proceeded so far that we erected a pilot plant which was commissioned in 1964 (11). The machine was designed, that it could be operated both with the curved mold, which in the meantime had become known, as well as with straight molds. In this manner investigations regarding the best mold design could be carried out under equal conditions. Since January 1965 only straight molds have been in use.

## 2. Present state of development

Since 1965 bow type machines for the casting of slabs have been erected and commissioned in large numbers in western countries. These were followed by machines in the eastern countries in 1968. For these machines curved molds were used almost exclusively. The sale of curved mold machines was enhanced by the patent protection held by the licensees. For billet casting machines this fact was not of decisive importance. Soon, following the example at Kapfenberg, some machines were built with straight molds. For wide slab bow type casting machines, straight molds did not exist at the time. In 1968 a wide slab bow type casting machine with straight molds was erected at Linz. Since that time the advantages and disadvantages of these two types of molds for the casting of wide slabs have been evaluated. Considering that fact that the largest tonnage of steel is cast in wide slab casters, the comparison of the two mold types for this special field of continuous casting becomes of paramount importance.

### 2.1 Curved mold

On the surface it originally appeared that the

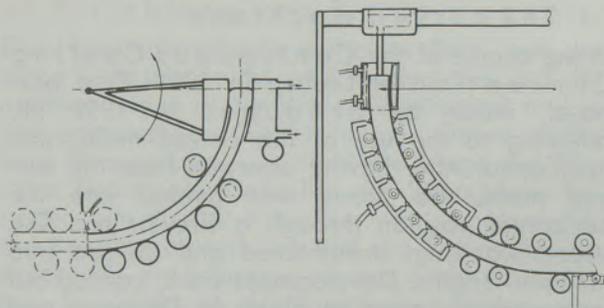


Abb. 1  
Die gebogene Kokille

Fig. 1  
The curved mold

Anfang an die Form eines Bogens geben. Der Kreisbogen sollte mit gleichem Radius nach der Kokille bis zur Horizontale weitergeführt werden. In dem dadurch gegebenen Viertelbogen sollte die Erstarrung des Querschnittes erfolgen. Damit wird bei gleich hohem Abstand von Kokille bis zum Vorschub die Erstarrungslänge um 50 % erhöht. Eine Steigerung der Gießleistung um den gleichen Prozentsatz könnte dadurch erreicht werden bzw. könnte bei gleicher Leistung der höhere Abstand um 33 % und die Gesamtbauhöhe noch zusätzlich um die gewünschte Knüppellänge, die Schneidstrecke und die notwendigen Konstruktionsmaße gesenkt werden. Die Bestimmung des erforderlichen Radius erfolgte für die Bogenanlage anfangs lediglich nach der erforderlichen Erstarrungstrecke, die abhängig ist von Erstarrungszeit, Strangdicke und Geschwindigkeit.

## 2.2 Die gerade Kokille und das Biegen

Schon seit Beginn des Stranggießens wurde die Kokille als der wichtigste und für ein erfolgreiches Arbeiten entscheidende, aber auch als der empfindlichste Bauteil einer Stranggießanlage erkannt. Ein Abweichen von der geometrisch einfachsten Form ließ bereits gefühlsmäßig neue Probleme erwarten. Dies war der Grund, die Verhältnisse beim Biegen von Strängen vor der Erstarrung zu studieren. Die ersten aus Versuchen gewonnenen Ergebnisse zeigten, daß unter bestimmten Verhältnissen das Biegen von Strängen mit flüssigem Kern ohne Gefahr für die Qualität der Erzeugnisse möglich ist. Als wichtig wurde erkannt, den Radius für den der Geradstrecke folgenden Bogen in Abhängigkeit von Strangdicke und Stranggeschwindigkeit zu wählen. Eine Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung wurde ebenfalls festgestellt. Nach einer Faustformel aus der damaligen Zeit sollte der Radius je nach Stahlempfindlichkeit das 30- bis 40fache der Strangdicke sein.

curved mold might be the solution to the problem. Inventors tried to impart to the casting a curved shape. The curve had to be continuous from the mold until the strand was in a horizontal position. The solidification of the cross section was to take place within this quarter arc. In this manner the length of the strand within which solidification could take place was increased by 50 %. At equal distances from mold to withdrawal arrangement an increase in the rate of casting by the same percentage could be obtained. With equal rates of casting, the distance between the mold and the withdrawal arrangement could be reduced by 33 %. The total height of the machine decreased additionally by the desired length of the billet, the cutting zone and the necessary design dimensions. The required radius for the curved mold machine was determined initially in accordance with the required length of solidification which depends on the time required, thickness of strand and withdrawal rate.

## 2.2 Straight mold and bending

Since the beginning of continuous casting, the mold was considered to be the most important, decisive, and sensitive component of the casting machine. It was known that any deviation from a simple geometrical shape would surely create new problems. This was the reason for Boehler's research program to study the conditions under which a strand could be bent prior to complete solidification. The first experiences gained from the experiments showed that the bending of strands with liquid cores could be done under certain conditions without adversely affecting the quality of the product. It was found important to select the proper radius of the arc following the straight section in accordance with the thickness and the withdrawal speed of the strand. The composition of the steel was also found to exert an influence. According to a rule of thumb at that time, the radius had to be depending on the sensitivity of the steel, 30—40 times the thickness of the strand.

## 3. Comparison between curved and straight molds

### 3.1 Rate of heat transfer

In continuous casting the mold has the task of forming a sufficiently strong and uniform shell over the entire circumference of the strand. This can only be achieved if the contact between the mold and the strand shell is uniformly maintained. This contact tends to be disturbed by the shrinkage of the steel during solidification and further cooling. With excessive cooling the resulting shrinkage causes thermal stresses which lead to warpage and contact loss of strand shell with mold wall. It has been known since the beginning of continuous casting that the solid

### 3. Vergleich gebogene — gerade Kokille

#### 3.1 Wärmeleistung

Beim Stranggießen hat die Kokille die Aufgabe, eine Schale tragfest und möglichst gleichmäßig über den Umfang zu bilden. Dies kann nur dann erreicht werden, wenn der Kontakt mit der Kokillenwand ebenfalls gleichmäßig über den ganzen Umfang ist. Gestört wird der Kontakt durch die Schrumpfung des Stahles während der Erstarrung und der weiteren Abkühlung. Die Schrumpfung bei zu starker Kühlung hat Spannungen zur Folge, die bis zu Verwerfungen und stark ungleichem Abheben führen können. Seit Beginn des Stranggießens ist bekannt, daß sich sehr bald unter dem Gießspiegel die Strangschale von der Kokillenwand ablöst und einen mehr oder minder großen Spalt bildet. Bei größeren Querschnitten versucht man, dem durch Anwendung sich konisch verengender Kokillen zu begegnen.

Das Abheben von der Kokillenwand erfolgt nun bei gebogenen und geraden Kokillen stark unterschiedlich. Bei geraden Kokillen bildet sich die Strangschale als eine ebene, bei gebogenen jedoch als eine bombierte Fläche mit einem Radius, der zufolge der Schrumpfung während der Abkühlung kleiner ist als jener der Kokillenwand. Es kommt zu einer deutlichen Spaltbildung, und der Kontakt mit ihr ist demnach bereits geringer als bei einer geraden Kokille (Abb. 2). Da außerdem eine bombierte Fläche mechanisch steifer als eine ebene ist, wird verständlich, daß der ferrostatische Druck in letzterem Fall eher eine Kontaktverbesserung bringt als im ersten. Theoretisch ist hier bereits eine Überlegenheit der geraden Kokille gegeben. Daß dies auch in der Praxis der Fall ist, geht aus den Gießdaten der Kapfenberger Anlage aus dem Jahre 1964 hervor. Damals wurden unter sonst gleichen Bedingungen sowohl gebogene wie gerade Kokillen verwendet. Der Wärmetransport lag dabei in der geraden Kokille im Schnitt um 45 % höher als bei der gebogenen. Abhängig von der Stahlzusammensetzung wurden Extremwerte von 90 % bei Stählen, die zu glatter Oberfläche neigen, und 20 % bei solchen mit üblich sehr rauen Oberflächen festgestellt. Angaben über Wärmeleistungen von Kokillen aus den letzten Jahren zeigt Abb. 3. Auch daraus ist die Überlegenheit von geraden Kokillen zu erkennen. Daß auch die Stranggeschwindigkeit (Schalendicke) eine Rolle spielt, sei nebenbei erwähnt.

#### 3.2 Turbulenz — Erosion

Der zweite Fakt, der entscheidend die Frage nach der zweckmäßigeren Kokillenform beeinflusst, ist durch die Verhältnisse im flüssigen Kern gegeben. Zu beachten sind hierbei die Turbulenz, die durch den zufließenden Stahl hervorgerufen wird, und die für das Aufsteigen der nichtmetallischen Einschlüsse gegebenen Bedingungen. Bei einem

shell lifts itself from the mold wall immediately below the meniscus and thus forms a gap of varying amount. For bigger sections attempts were made to curb this problem by the use of tapered molds.

The lifting from the mold walls, however, is very different in curved and straight molds. In straight molds the shell is essentially straight. In curved molds, however, the shell takes the form of a curved plane, the radius of which, due to its shrinkage during cooling, is smaller than the radius of the mold. Thus the contact of the shell with the mold wall is already less than in the case of straight molds (Fig. 2). In addition, a curved



Abb. 2

Spalt in einer gebogenen Kokille

Fig. 2

Gap in a curved mold

surface is more rigid than a straight one. Thus the low ferrostatic head will keep much better contact in a straight mold than in a curved mold. From the above consideration the theoretical advantage of the straight mold is apparent. The computed heat transfer figures and actual measured results for straight and curved molds prove that this consideration holds good. This is best shown by the heat transfer data obtained from the slab casting machine at Kapfenberg in 1964. The results of measurements carried out during casting under identical conditions on the same casting machine by using either curved or straight molds substantiate the theoretical considerations. The heat transfer rate of the straight mold was found to be on an average 45 % higher than the curved mold. Depending upon the composition of different steel grades, the maximum heat transfer rate was 90 % and the minimum 20 % higher for the straight mold. Fig. 3 shows the heat transfer reported from various slab casters in relation to the casting speed. The superiority of the straight mold liquid-center bending method can be seen.

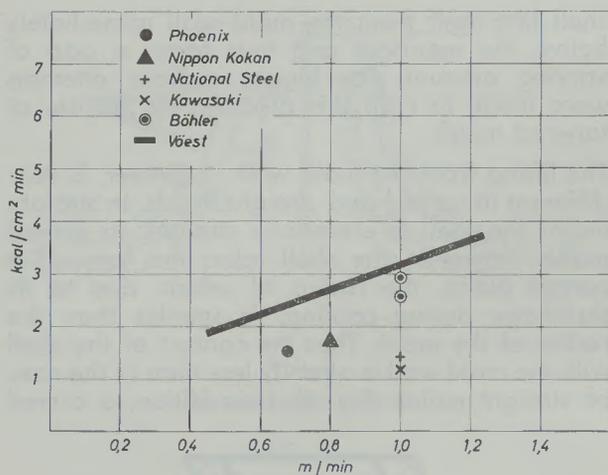


Abb. 3

Wärmeleistung von geraden und gebogenen Kokillen

Fig. 3

Heat transfer of straight and curved molds

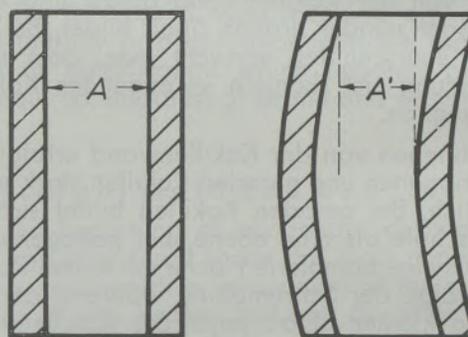
senkrecht einfallenden Gießstrahl ist die Gefahr der Erosion der Außenschale sehr groß. Geht die gedachte waagrechte Achse des Bogens durch die Kokillenmitte, besteht auch die Gefahr der Erosion auf der Innenseite. Die gebogene Kokille kommt hier einer Verengung des Gießquerschnittes gleich (Abb. 4).

Die Nachteile der Bogenkokille gegenüber der geraden im geringeren Kontakt Strangschale—Kokillenwand wie auch in der Erosion durch den Gießstrahl zeigen sich besonders deutlich bei den austenitischen Cr-Ni-Stählen. Die Empfindlichkeit liegt hier in der hohen Warmfestigkeit, die das Andrücken an die Kokillenwand durch den ferrostatischen Druck erschwert und in der mit dem Temperaturrückgang rasch abnehmenden Leitfähigkeit begründet ist. Als Beispiel zeigt Abb. 5 einen Brammenausschnitt mit einem Längsriß, der als Ursache die erodierende Wirkung des Gießstrahles hatte, die, wie schon vorhin erwähnt, bei Verwendung von Bogenkokillen bevorzugt auftritt. Die Empfindlichkeit zeigte sich auf der Kapfenberger Anlage deutlich in der Ausbruchhäufigkeit. Während sie in der Versuchsperiode April—November 1964 bei der geraden Kokille,  $480 \times 140$  mm ( $19 \times 6,5''$ ), bei 1 % lag, stieg sie bei der Bogenkokille auf nahezu 25 % an. Hier muß allerdings hinzugefügt werden, daß der Radius der Kapfenberger Kokille mit 5,4 m sehr klein war.

Die nunmehr auf Brammenanlagen fast ausschließliche Verwendung von Eintauchrohren mit seitlichen Auslässen konnte zwar die erodierende Wirkung des Gießstrahles und die unterschiedliche Turbulenz an der Innen- und Außenschale mildern, jedoch nicht völlig beseitigen.

### 3.2 Turbulence — erosion

The second decisive factor influencing the selection of the type of mold is determined by the conditions in the liquid core. Attention must be paid to the turbulence which is caused by the stream of liquid steel. It is important that non-metallic inclusions be permitted to rise to the surface. With a vertical casting stream, the danger of erosion of the outer circumference of the shell is very great. If the horizontal center line of the curve happens to pass through the middle of the mold, the danger of erosion exists also for the inner portion of the shell. The curved mold, therefore, results in a decrease in the casting section (Fig. 4).



$$A > A'$$

Abb. 4

Verengung des Gießquerschnittes einer gebogenen Kokille

Fig. 4

Narrowing of the free thickness of a curved mold

The disadvantages of the curved mold as compared to the straight mold with respect to less contact between shell and mold wall and the erosion by the casting stream is especially notable in the casting of austenitic chrome-nickel steels. The sensitivity of these steels is derived from their high temperature strength. This renders the pressing of the shell towards the mold wall by means of the ferrostatic pressure more difficult. The thermal conductivity of the steel grades diminishes rapidly at lower temperatures. Fig. 5 shows a portion of a slab with a longitudinal crack that was caused by the eroding action of the casting stream. As mentioned before, erosion is more serious in curved molds. The sensitivity was demonstrated clearly by the frequency of break-outs which occurred during casting with curved molds at the Kapfenberg plant. During the trial period of April—November 1964, casting with straight molds of  $19 \times 6,5''$  resulted in a break-out frequency of about 1 %. The break-out rate increased with the use of curved molds to almost 25 %. It must be added, however, that the



Abb. 5

Oberflächenlängsriß in einer Strangußbramme aus AISI 301

Fig. 5

Longitudinal surface crack on c. c. slab AISI 301

### 3.3 Nichtmetallische Einschlüsse

Der nächste Problemkreis befaßt sich mit der Qualität der Erzeugnisse und im besonderen mit der Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse. Ihre Art ist abhängig von der Stahlzusammensetzung, der Erschmelzung und der Oxydation. Ihre Verteilung ist beeinflusst vom Erstarrungsverhalten, von der Turbulenz im flüssigen Kern und den Bedingungen, die für das Aufsteigen der Einschlußteilchen dort bestehen.

Der in die Kokille zugeführte Stahl verursacht eine Turbulenz und eine Strömung, die randnah, d. h. an der Erstarrungsfront nach oben geht (Abb. 6). Beim Eingießen mitgebrachte oder auch durch die Turbulenz koagulierte endogene Schlackenteilchen werden dabei mitgenommen, zum Gießspiegel gebracht und dort aus der Schmelze abgeschieden. Kommen die Teilchen beim Aufsteigen der Erstarrungsfront zu nahe,

radius of the Kapfenberg molds of 5.4 m (18 ft.) was very small.

By the almost exclusive use of submerged nozzles with horizontal bores for the casting of slabs, erosive action of the casting stream and the differences in regard to turbulence at the inner and outer shell portions were reduced but not eliminated.

### 3.3 Non-metallic inclusions

The next series of problems influencing the quality of the product arises from the amount and especially the distribution of non-metallic inclusions. Their types depend on the composition of steel, the melting and deoxidation practice. The distribution is influenced by the solidification behavior, the turbulence within the liquid core, and the conditions which permit the inclusions to rise to the surface of the liquid steel in the mold. The stream of liquid steel, entering the mold, causes a turbulence and an upward flow which rises near the solidification front (Fig. 6). The slag

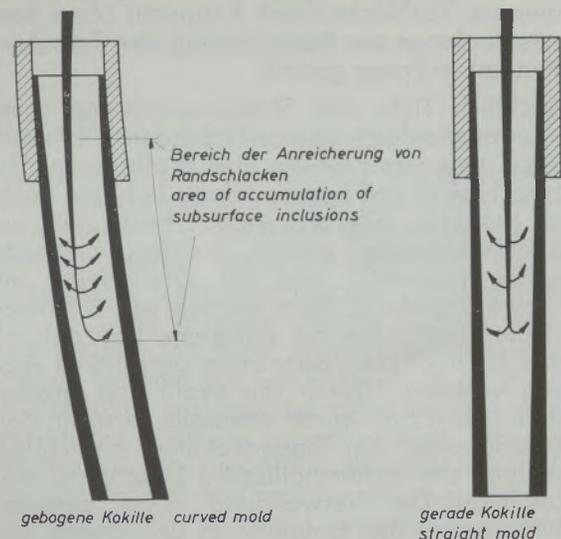


Abb. 6

Turbulenz im flüssigen Kern

Fig. 6

Turbulence in the liquid core

particles which are introduced with the metal or coagulate endogeneously by the turbulence, are swept towards the meniscus and are precipitated from the molten metal. If these particles, during their rise, come too close to the solidification front, they can be seized and held firmly by the solid shell. This process will take place preferably when the turbulence in the core extends to a considerable depth, that is, when the particles have to rise a greater distance through the liquid metal. The same applies for a solidification front which shows pronounced irregularities. These problems apply to almost the same extent for straight and curved molds. However, in this

können sie von dieser erfaßt und festgehalten werden. Bevorzugt kann dies dann geschehen, wenn die Turbulenz im Kern sehr tief reicht, d. h. wenn der Weg für das Aufsteigen lang ist. Gleiches gilt für eine Erstarrungsfront mit Einbuchtungen und dergleichen, was dann der Fall ist, wenn ein stark ungleiches Abheben der Strangschale von der Kokillenwand erfolgt. Das Gesagte gilt für gerade wie gebogene Kokillen in fast gleicher Weise. Allerdings ist die gebogene Kokille etwas im Nachteil, da die Turbulenz in geraden Erstarrungskeilen oder Kegeln leichter zu beherrschen und zu regeln ist als in gebogenen. Ein entscheidender Nachteil der gebogenen Kokille ist es aber, daß, abhängig vom Bogenradius, die an der Bogeninnenseite befindliche Erstarrungsfront mehr oder weniger stark überhängt. Stränge in Bogenkokillen gegossen zeigen bogeninnenseitig daher eine stärkere Ansammlung von randnahen Einschlüssen. Für höchste Oberflächengüten in den Fertigprodukten, wie sie z. B. für Karosseriebleche, rostfreies Band und für Kaltstauchgüten verlangt werden, ist der Einsatz von in Bogenkokillen gegossenen Brammen, Vorblöcken und Knüppeln ohne Sondermaßnahmen zur Beeinflussung der Turbulenz zumindest in Frage gestellt.

Hinsichtlich Tiefe und Strömungsrichtung spielt die Turbulenz durch den zufließenden Gießstrahl für das genannte Problem eine große Rolle. Die Entwicklung in den letzten Jahren hat dem Rechnung getragen. Allerorts werden heute dort, wo Qualitätsansprüche gestellt werden, Eintaucheingüsse verwendet und der Gießspiegel mit Schlacke abgedeckt. Beim Gießen von Brammen sind die Tauchrohre mit seitlichen, horizontalen oder auch nach oben oder unten gerichteten Auslässen versehen. Durch die Wahl von großen Radien (10—12 m) wurde ebenfalls versucht, den Schwierigkeiten bei Bogenkokillen hinsichtlich Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse beizukommen. Die Verwendung einer geraden Kokille, wobei das Einlaufen in den Bogen erst dort geschieht, wo man sicher unter der maximalen Turbulenztiefe ist, ist jedoch das sicherste Mittel, eine gleichmäßige und der bei Blöcken vergleichbare Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse zu erreichen.

Aus eigenen Untersuchungen über die Verteilung von nichtmetallischen Einschlüssen bei Brammen,  $19 \times 5,5''$ , in titanstabilisierten austenitischen Cr-Ni-Stählen sei der Einfluß des Gießstrahles gezeigt.

Die Brammen wurden mit einem Eintauch-Ein- guß mit seitlichen Auslässen gegossen, die  $25^\circ$  gegen die Horizontale nach unten geneigt waren. Zum Vergleich wurden Taucheingüsse mit Auslaß nach unten und solche mit 3 Auslässen, wobei zwei nach der Seite und einer mit unterschiedlichem Durchmesser nach unten gerichtet waren, verwendet. Das Verhältnis der aus einer Schlackenauszahlung ermittelten Randschlacken zum Schlackendurchschnitt über den gesamten

respect, the straight mold is at some advantage. The straight solidification wedges or cones can be controlled more easily in straight molds than in the curved ones. A distinct disadvantage of the curved mold lies in the fact that independent of the radius, the solidification front at the inside of the arc shows a pronounced tendency to shift towards the center. For this reason, strands that were cast in curved molds show a stronger accumulation of circumferential aggregation of inclusions. For higher surface quality of the finished products, as they are required for instance for automobile body sheets, stainless strip and deep drawing quality materials, the suitability of curved molds for the casting of slabs, blooms or billets is somewhat doubtful.

The depth and direction of flow, the turbulence caused by the pouring stream, all play an important part in the problems mentioned before. The development which has taken place in recent years takes these facts into account. Whenever high quality is a prime consideration, submerged nozzles and slab shielding on the level of liquid steel has to be used. For the casting of slabs, the submerged nozzles are provided with radial bores which extend either in the horizontal, upward or downward direction. Thus turbulence is considerably reduced. To overcome the difficulties with distribution of non-metallic inclusions encountered by the use of curved molds it was decided to use larger radii (10—12 m = 33—40 ft.). The use of the straight mold whereby the start of the curve takes place at a depth well below the depth of the turbulence is, however, the best means to obtain a uniform, and, in the case of blooms, acceptable distribution of the non-metallic inclusions.

The influence of the pouring stream on the distribution of non-metallic inclusions in slabs  $19 \times 5,5''$  of titanium stabilized austenitic chrome-nickel steels, encountered in our own investigations is given as follows: The slabs were cast with submerged nozzles, the outlets of which were inlined downward at an angle of  $25^\circ$  to the horizontal. For comparisons, submerged nozzles with one vertical outlet and others with three outlets have been tried. The latter had two outlets which were directed horizontally and the other outlet with a different diameter was directed downwards. The ratio of the circumferential inclusions to the average inclusions content over the entire cross section determined by a slag counting operation is given in Fig. 7. It is clearly shown that with increasing depth of turbulence (maximum with only one outlet vertical) the slag content increases at the surface of the strand.

### 3.4 Manufacture and maintenance of molds

For both straight and curved molds the usual mold designs are used:

Tubular molds for small sections.

Querschnitt zeigt Abb. 7. Es ist daraus klar ersichtlich, daß mit der Tiefe der Turbulenz (Maximum bei einem Auslaß nur nach unten) der Randschlackengehalt ansteigt.

### 3.4 Herstellung und Instandhaltung der Kokillen

Sowohl für gerade wie gebogene Kokillen werden die üblichen Kokillenbauarten verwendet: Rohrkokillen für kleine und Plattenkokillen für mittlere und große Abmessungen.

Auch die Herstellungsmethoden sind vergleichbar. Während Rohrkokillen kaltgezogen oder gepreßt werden, werden Plattenkokillen durchwegs durch mechanische Bearbeitung (Fräsen, Hobeln, Schleifen) für den Einbau in die Wasserkästen vorbereitet. Die Herstellung von geraden, ebenen Teilen ist selbstverständlich einfacher und billiger. Das gleiche gilt für die Instandhaltung. Ebene Flächen sind einfacher auf ihre Betriebsfähigkeit zu kontrollieren und mit geringeren Kosten für den Betrieb wieder instandzusetzen als gebogene.

Die Kostennachteile in Herstellung und Instandhaltung würden allerdings nicht entscheidend sein, wenn sonstige wesentliche Vorteile für die Verwendung von gebogenen Kokillen sprächen.

### 3.5 Betriebstechnik

Im Betrieb einfacher handzuhaben sind gerade Kokillen. Dies gilt für den Einbau und die Abstimmung mit dem Gießbogen wie für die laufende Kontrolle auf die Exaktheit des Sitzes. Auch das Aufsetzen des Zwischengefäßes und seine Adjustierung mit dem Gießraum (Kokille) ist bei geraden Kokillen mit geringerem Aufwand bei genauerer Passung zu bewerkstelligen.

## 4. Die Bogenanlage mit gerader Kokille

Aus der Qualität der Erzeugnisse, der Betriebssicherheit, der einfacheren Handhabung und den geringeren Instandhaltungskosten und Herstellungskosten sind die Vorteile der geraden Kokille gegeben. Ein Nachteil gegenüber der gebogenen Kokille besteht nicht mehr. Es sei daher auch auf die Bedingungen eingegangen, die für das Biegen des Stranges mit flüssigem Kern eingehalten werden müssen.

### 4.1 Bemessung der geraden Strecke

Für die Bemessung der Geradstrecke sind die metallurgisch-qualitativen Auswirkungen und die notwendigen Konstruktionsmaße maßgebend. Wie schon erwähnt, geht nur im Bereich der Gießstrahlerturbulenz die Strömung an der Erstarrungsfront nach unten und in der Strangachse nach oben. Die Geradstrecke muß demnach sicher über den Bereich der Turbulenz hinausgehen. Nach Beobachtung an Quadrat-, Rund-

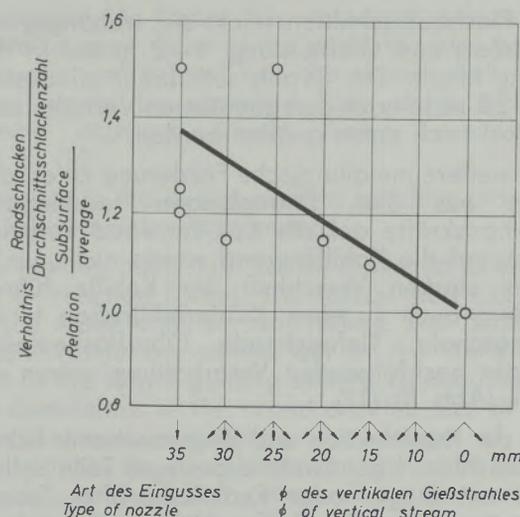


Abb. 7

Schlackeneinschlüsse in Abhängigkeit des verwendeten Eingießverfahrens

Fig. 7

Surface inclusions dependent from type of nozzle

Plate molds for medium and large sections.

The methods of manufacturing are also similar. While tubular molds are either drawn or stamped, plate molds are prepared exclusively by machining (milling, planing, grinding) for the mounting in their water jackets. Naturally, the manufacturing of plain, straight parts is simpler and cheaper. The same applies for maintenance. Straight surfaces are easier to check as to their serviceability and can be reconditioned easier and at less cost than curved surfaces. However, the disadvantages regarding the costs incurred in the manufacture and maintenance would not be decisive, if other important advantages would be inherent in the use of curved molds.

### 3.5 Casting practice

Straight molds are easier to handle in operation. This applies to their setup and alignment when compared to the curved section as well as to the operating accuracy of their alignment. The positioning of the tundish and its adjustment over the mold can be carried out with greater precision and fewer difficulties.

## 4. The curved machine with straight mold

The advantages of the straight mold are derived from the improved quality of the product, greater operational safety, easier handling and lower manufacturing and maintenance costs. It is therefore important that the conditions which have to be met for the bending of the strand with a liquid core be clearly defined.

und Flachquerschnitten reicht sie, abhängig von Eingußart und Gießleistung, 1—2 m tief in den Strang hinein. Der Strang soll daher mindestens 1,5—2,5 m, je nach den gegebenen Verhältnissen, vertikal nach unten geführt werden.

Eine weitere metallurgische Forderung ist es, daß keine aus dem Strangbiegen resultierende Reaktionskräfte auf die Kokillenwand kommen. Druck auf die Kokillenwand würde nicht nur zu einem starken Verschleiß der Kokille führen, sondern auch zu einer Kupferinfiltration in die Strangschale. Tiefreichende Oberflächenfehler bei der nachfolgenden Verarbeitung wären die Folge (Abb. 8), (12).

Von der Konstruktion und Biegemechanik her ist zu beachten: Irgendwelche bewegte Teile sollten nicht mit Biege- oder Reaktionskräften beaufschlagt werden. Die Kräfte dürfen nicht auf die Kokillenwand oder die anschließenden Fußrollen wirken. Das Biegen soll vielmehr im ortsfesten Teil der Strangführung vorgenommen werden. Abhängig von Strangabmessung und Anlagengröße ergeben sich aus der Konstruktion heraus damit Maße von ebenfalls 1,5—2,5 m. Sie liegen

#### 4.1 Dimensioning of straight guiding system

The determining factors for the dimensioning of the straight guiding system are the metallurgical qualitative effects and the dimensions of the components. As it has been mentioned before, an upward flow at the solidification front takes place only within the range of the casting stream turbulence. Below the casting stream turbulence the flow of the metal at the solidification front passes downward to return upward along the axis of the strand. The straight portion of the strand, therefore, must safely exceed the range of turbulence. According to observations carried out on square, round and flat sections, the turbulence, depending on the type of nozzle and rate of casting, extends 1—2 meters (3.3—6.6 ft.) down into the strand. For this reason according to the existing conditions, the strand should follow a vertical direction for at least 1.5—2.5 m (5—8.3 ft.).

A further metallurgical requirement demands that the resulting forces of reaction caused by the bending of the strand would not act on the mold walls. If the mold walls were to be subjected



Abb. 8

Kupferinfiltration an den Korngrenzen (nach R. Rossegger)

Fig. 8

Copper infiltration on grain boundary

in der gleichen Größenordnung, die auch aus qualitativen Gründen notwendig ist.

#### 4.2 Radius des Gießbogens

Schon in der Einleitung wurde auf die Zusammenhänge Strangdicke, Gießgeschwindigkeit und Bogenradius hingewiesen.

Hiezu nun folgende Erläuterung:

Die Strangschale hat bei Austritt aus der Kokille und im oberen Teil der Nachkühlstrecke, abhängig von der Gießgeschwindigkeit und Sekundärkühlung, eine Oberflächentemperatur von 1050—1250 °C und ist damit in einem Bereich guter Warmverformbarkeit. Die Temperatur im Stranginneren an der Erstarrungsfront liegt jedoch bei Solidus, also bei einer Temperatur schlechter Verformbarkeit. Die Grenzphase festflüssig darf keinesfalls kritischen Zugspannungen ausgesetzt werden.

Nach den ersten Erkenntnissen wurde ein Diagramm entwickelt, aus dem für bestimmte Stähle (davon abhängig Kühlintensität und Erstarrungskennzahl) bei einer angemessenen Gießgeschwindigkeit der notwendige Radius für den Gießbogen abgelesen werden konnte. Es hat die Erkenntnis berücksichtigt, daß an der Oberfläche wegen der dort gegebenen Temperaturen keinesfalls Gefahr für Querrisse oder sonstige Schäden besteht, daß es aber auf die Entfernung der Erstarrungsfront von der neutralen Strangachse ankommt. Nach dem technischen Stand in der damaligen Zeit bestand bei Berücksichtigung aller Faktoren die Notwendigkeit für große Bogenradien, um gegen Innenfehler sicher zu sein. Sie entsprachen in etwa den bei größeren Querschnitten gewählten für Bogenkokillen. Dadurch erforderten Bogenanlagen mit gerader Kokille eine um den Geradlauf größere Bauhöhe. In den letzten Jahren wurde jedoch eine neue Methode für das Biegen von Strängen mit flüssigem Kern und die Einrichtungen hiezu entwickelt, die das Einlaufen von der geraden in die Bogenbahn unter nur ganz geringen Dehnungen gestattet, so daß unabhängig von den Biegespannungen der Radius des Bogens gewählt werden kann. Üblicherweise liegt er um 7—8 m. Der für gerade Kokillen genannte Nachteil der größeren Bauhöhe konnte so überwunden werden. Die gerade Kokille kann daher insgesamt als die technisch und wirtschaftlich zweckmäßigere Lösung gelten.

#### 4.3 Zusammenfassung der Vorteile für die gerade Kokille

Die Vorteile der geraden Kokille ergeben sich, noch einmal kurz zusammengefaßt, wie folgt, wobei die Reihenfolge auch gleichzeitig eine Wertung ist:

1. Bessere Wärmeleistung durch besseren Kontakt zwischen Strangschale und Kokillenwand und dadurch höher mögliche Gießleistungen.

to compression forces, this would not only result in pronounced wear of the mold but also cause infiltration of copper into the strand shell. The latter would be apparent from deep surface defects exposed during further processing (Fig. 8), (12).

In regard to the design and the bending process, the following should be noted:

Any moving parts shall not be subjected to bending or reaction forces. The forces must not act on the mold walls or foot rollers. The bending should rather be carried out in the stationary part of the strand guiding system. Depending on the dimensions of the strand and the size of the machine and considering the design of the components, the straight portion should be about 1.5—2.5 m (5—8.3 ft.) long. These dimensions correspond to those which are necessary for quality reasons.

#### 4.2 Radius of bending

The relationship between the thickness of the strand, the rate of casting and the radius of the bending arc have previously been mentioned in the introduction. The following further amplifies our explanation:

At the exit from the mold and in the upper part of the secondary cooling arrangement, depending on the rate of casting and secondary cooling, the solid shell of the casting has a surface temperature of 1922—2282 °F. It thus remains within a range where it possesses good hot forming properties. In the interior of the strand, at the solidification front however, the temperature is at solidus. It is at the temperature where the steel shows an inferior hot workability. Under no circumstances must the interface between the liquid and the solid phases be subjected to critical tensile stresses.

Based upon early experience a diagram was developed from which, for certain steels (depending on cooling intensity and solidification parameter) the necessary radii could be taken. This diagram was based on the experience that no danger exists regarding transverse cracks or other damages on the surface on account of its temperature. It takes into account that the distance of the solidification front from the neutral axis of the strand is critical. The technical conditions existing at that time necessitated the employment of greater radii of the arcs in order to assure that the strand is free of internal defects.

The great radii which were necessary at that time corresponded to those which were used for curved molds for the casting of bigger sections. In this manner curved machines with straight molds required an over-all-height of the machine which was greater by the amount of the straight portion as compared to curved mold machines. In the meantime, however, a new method and

2. Bessere Beherrschung der Turbulenz im Gießstrahlbereich und dadurch bessere Qualität der Erzeugnisse.
3. Leichtere Handhabung und Instandhaltung.
4. Geringere Kosten.

Bei steigendem Radius werden die Verhältnisse bei Bogenkokillen den bei geraden, mit Ausnahme des Wärmetransportes, immer ähnlicher, so daß der Wert der Vorteile geringer wird. Allerdings wird die Bauhöhe größer. Insbesondere bei Anlagen für breite Brammen ergeben sich daraus, wegen des rasch ansteigenden ferrostatischen Druckes, große Schwierigkeiten.

Der Vorteil der gebogenen Kokille mit extrem kleinem Radius liegt in der möglichen sehr geringen Bauhöhe. Er läßt sich jedoch nur bei Verzicht auf gute Qualität im Endprodukt ausnützen. In der Praxis blieben Anlagen mit besonders niedrigen Bauhöhen (Radius gleich Bauhöhe 4 m) auf Anlagen für Knüppel zur Weiterverarbeitung zu Moniereisen beschränkt. Die einzige niedrige Anlage mit kleinem Kokillenradius für die Herstellung von breiten Brammen hat bislang keine Wiederholung gefunden.

### 5. Ausblick

Die Entwicklungstendenz geht nach Anlagen mit immer größeren Leistungen. Sie wird bei Brammenanlagen nur durch höhere Geschwindigkeiten erreichbar sein. Sie müssen erzielt werden können, ohne die Bauhöhen zu vergrößern. Dies ist nur dann möglich, wenn ein Teil der Erstarrung in den bereits horizontalen Lauf des Stranges gelegt wird. Die Befürworter der Bogenkokille verlieren damit ihr einziges Argument gegen die gerade Kokille. Wenn ein Richten des Stranges ohne Zerreißen an der Erstarrungsfront möglich ist, muß das rißfreie Biegen ebenfalls erfolgen können.

Beim Gießen von Breitbrammen liegen beim heutigen Stand die Geschwindigkeiten um 1 m je Minute und darunter. Bei Knüppelanlagen mit vergleichbaren Dicken liegen sie bereits darüber. Aber auch sie werden in der Zukunft noch höher angesetzt werden müssen.

Voraussetzungen, die für Knüppel- und Brammenanlagen dabei noch geschaffen werden müssen, sind:

- Noch mehr Gleichmäßigkeit der Schalenbildung in der Kokille und damit erhöhte Betriebssicherheit. Hier bringt die gerade Kokille die besseren Voraussetzungen.
- Steuerung der Sekundärkühlung im horizontalen Lauf des Stranges so, daß eine exzentrische Erstarrung verhindert oder doch weitgehend gemildert wird.

Die Hochleistungsanlagen in den kommenden Jahren werden eine Bauhöhe von 8—10 m

the necessary equipment for the bending of strands with a liquid core has been developed. It permits the entry of the strand from the straight into the curved system with a minimum of tensile stress. Thus the radius of the arc can be selected independent of stress consideration. Normally, the radius is about 7—8 meters (23.3—26.6 ft.). The disadvantages of the straight molds existing in the higher over-all-height of the machine has been overcome. Straight molds can now be considered as the best technical and economical solution.

### 4.3 Summary of the advantages of the straight mold

The advantages offered by a straight mold are summarized as follows.

The sequence of the listing gives an evaluation of the importance of these factors.

1. Better heat transfer due to the better contact between the strand shell and mold wall and thus higher casting capacity.
2. Better control of turbulence in the pouring stream area and thus improved quality of products.
3. Easier handling and maintenance.
4. Lower costs.

With increasing radii, the conditions encountered by the use of curved molds approach those conditions that are encountered by the use of straight molds. Therefore the advantages of the straight mold machines except for the heat transfer become less apparent. However, the height of the curved mold machines increases. This fact brings about great difficulties in using the curved mold machine for the casting of wide slabs due to the rapidly increasing ferrostatic pressure.

The original advantage of the curved molds with extremely small radii was the possibility of designing machines of very small height. However, this advantage can be utilized only if the quality requirements of the final product are not severe.

Product machines with relatively low overall heights e. g. radius equal to height, 4 meters (13.3 ft.), have been limited to the casting of billets for production of reinforcing bars.

### 5. Outlook

The tendency in the development of continuous casting machines is towards higher capacities. For slab casting machines it will be only possible by going to higher casting speeds. Higher casting speeds should be attained without increasing the over-all-height of the machines. Thus it can only be done if part of the solidification takes place in the horizontal portion of the strand. The advocates of the curved mold then lose their only argument against the straight mold. If straighten-

haben. Zwei Drittel bis zur halben Erstarrungslänge werden zunächst noch im Bogen liegen. Sofern die Anlage teils unter Flur liegt, wird der Bogenteil der Anlage auch über  $90^\circ$  hinausgehen. Dies könnte den Vorteil bringen, daß zumal bei Brammen der ferrostatische Druck im Auslauf wieder abnimmt. Grundsätzlich wäre es auch möglich, den Bogen bis an die  $180^\circ$  zu führen und den Strang dann durch Gegenbiegen und Richten in den horizontalen Auslauf zu bringen. Zum Abschluß sei hier noch ein Anlagenentwurf gezeigt, wie er bereits als Hochleistungsanlage zur Ausführung kommt (Abb. 9), (13). Der geraden Kokille mit Fußrollen folgt ein noch kurzer gerader Teil im Gießbogen. Über die Biegeeinrichtung in Sonderkonstruktion läuft der Strang in die Kreisbahn, aus der er im Tiefpunkt in die Horizontale gerichtet wird. Ein Rollenkorsett stützt ihn weiter gegen den ferrostatischen Druck ab. Ein Walzgerüst sorgt für den gesteuerten Vorschub und bewirkt auch gleichzeitig durch eine, wenn auch nur geringe, Reduktion ein Glätten der Oberfläche und eine Verdichtung des Strangkernes. Dies ist notwendig, da bei zu langen Erstarrungsstrecken die Gefahr von länger sich durchziehenden Erstarrungshohlräumen besteht.

Hochleistungsknüppelanlagen werden in der Konzeption gleich sein. Auch hier wird ein Großteil der Erstarrung erst im Horizontallauf des Knüppels erfolgen. Gegenüber den derzeitigen Maßen werden die Gießquerschnitte jedoch ansteigen und vorwiegend im Bereich zwischen 150 und 250 mm  $\square$  (6 und 10") liegen. Eine un-

ing of a strand with a liquid core can be achieved without cracking at the interface, bending without generating internal defects is also possible.

At the present state, the casting speeds of wide slab caster in operation are in a range of about 1 m (3.3 ft.) per minute. For the casting of billets of comparable thickness, these casting speeds are already exceeded. However, in the future they must still be increased.

The necessary conditions which have to be provided for billet and slab casting machines are: Still greater uniformity of the solid steel in the mold and thus higher operational safety. For this, the straight mold offers better conditions.

Control of the secondary cooling arrangement in the horizontal part of the strand in such a manner that eccentric solidification is avoided or considerably reduced.

The high performance plants of the future will have an over-all-height of 8—10 meters (26.6 to 33.3 ft.). Approximately  $\frac{1}{2}$  of the solidification length will remain within the curved portion of the strand support.

If the plant is partly below shop floor level, the curved portion of the strand can even exceed  $90^\circ$ . This might be of advantage since the ferrostatic pressure inside the slab would diminish at the exit. Basically it would also be possible to carry out bending through  $180^\circ$  and to bring the strand into the horizontal delivery position by means of counter bending and straightening.

The design of a plant which has already been executed in the construction of a high performance machine is shown in Fig. 9 (13). The straight mold with foot rollers is followed by a short straight part along casting path. In the bending equipment of special design, the strand is bent into an arc and later straightened into the horizontal direction at the lowest point. A roller apron supports the strand against the ferrostatic pressure. A rolling mill stand provides the controlled withdrawal and at the same time carries out a slight reduction and thus a flattening of the surface and densification of the core. This is necessary since long solidification ranges incur the possibility of elongated solification voids.

High performance billet casting machines will be

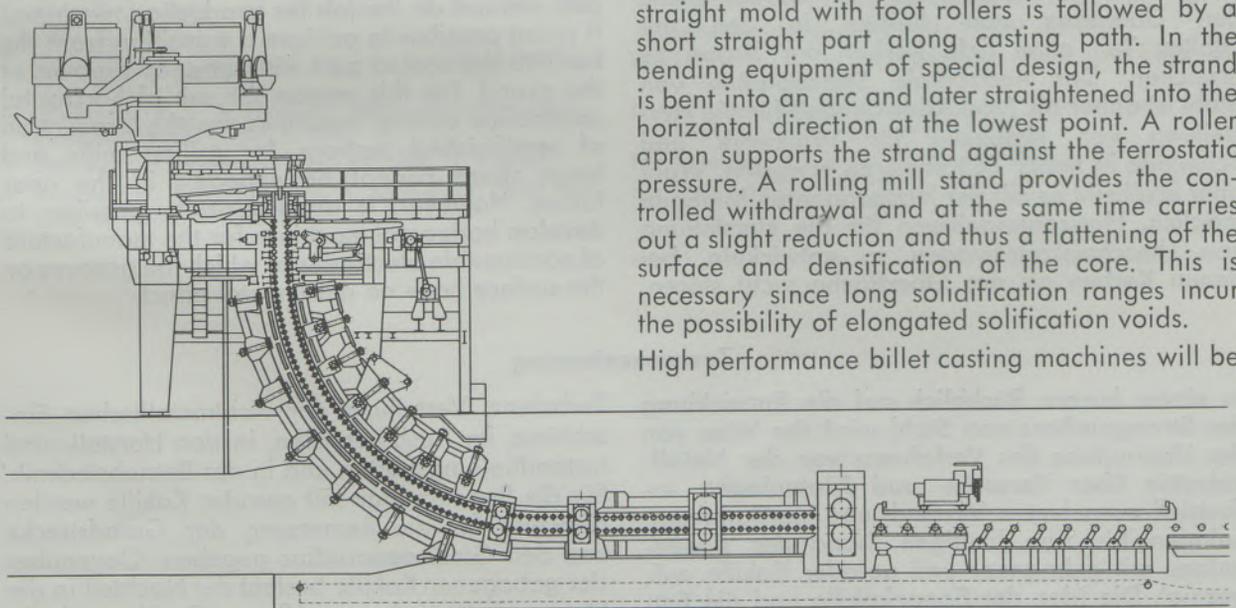


Abb. 9  
Moderne Brammenanlage  
Fig. 9  
Modern Slab Caster

mittelbare Verformung wird trotzdem die Möglichkeit geben, den Fertigstraßen die notwendigen kleinen Querschnitte zur Verfügung zu stellen. Außerdem zeigt sich bereits heute die Möglichkeit, entweder in die Stranggußanlage oder kurz vor die Fertigstraßen eine Hochverformungsmaschine zu stellen, die dem stranggegossenen Vorblock in einem Durchgang eine 4- bis 6fache Reduktion gibt. In diesem Zusammenhang sei festgehalten, daß das Stranggießen in den letzten Jahren nicht nur durch einen neuen Gießprozeß die Stahlwerksgewohnheiten verändert hat, sondern nunmehr auch in der Weiterverarbeitung Entwicklungen bringt, die der Verformung ein neues Gesicht geben.

Wenn eine Vorschau gegeben wird, muß auch das Horizontalgießen erwähnt werden. Bei Buntmetallen und Gußeisen ist es ein betriebssicherer und erfolgreicher Prozeß. Die Voraussetzung hierzu bringt der Kokillenwerkstoff Graphit. Bei guter Wärmeleitfähigkeit hat er eine ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit, eine sehr geringe Wärmedehnung und einen gegenüber der Strangschale nur geringen Gleitwiderstand. Bei Stahl scheidet jedoch Graphit als Kokillenwerkstoff aus, weil er gelöst wird. Bislang ist es nicht gelungen, einen Kokillenwerkstoff für Stahl zu finden, zu entwickeln oder zu erfinden, der in den Eigenschaften Graphit gleichkommt. Versucht wurden Oxyde mit metallischer Bindung (Cermotherm), Boride, Nitride und Carbide, jedoch war immer eine gewisse Löslichkeit im Stahl gegeben. Ein Verbundstück, bestehend aus heißem keramischem Teil mit abgeschlossenem gekühltem metallischem Teil scheidet für einen Produktionsprozeß aus. Es gelingt bei den heutigen Hilfsmitteln nicht, den Übergang vom heißen in den gekühlten Teil ohne tiefe Kerben am Strang zu erreichen. Das horizontale Stranggießen von Stahl ist daher als Produktionsprozeß für die Herstellung von Halbzeug für Walzwerk und Schmiede in naher Zeit kaum zu erwarten. Wohl aber erscheint es mit der letztgenannten Methode möglich, Horizontalanlagen für die Herstellung von Umschmelzelektroden zu entwickeln, bei denen Kerben an der Oberfläche nicht stören.

of basically the same design. In these machines also, the main solidification will take place in the horizontal part of the billet. As compared to the present dimensions, the size of the as cast sections will increase and arrive predominately at the range 6 to 10". An in-line reduction will offer the means to supply the finishing mills with the required small sections. In addition, it is already possible today to supply either the continuous casting machine with a high duty reduction unit or to place such a unit immediately before the finishing mill train and thus permit the continuously cast bloom to be subjected to a 4—6 fold reduction. In this connection it must be noted that the continuous casting has not only changed the melting shop practice but has brought about new tendencies in the development of the subsequent hot forming operations. In a forecast like this, the horizontal casting machine must also be mentioned. In the casting of non-ferrous metals and cast iron, it has become a safe and successful process.

The preconditions for this are offered by graphite as mold material. In addition to its good thermal conductivity, graphite excels by its excellent resistance to thermal shocks, an extremely small thermal expansion and a small friction inefficiency. However, graphite cannot be used as mold material for steel since it is dissolved by it. So far it has not been possible to find or develop a mold material for the casting of steel which possesses properties similar to graphite. Trials have been made with metallic oxydes (Cermotherm), borides, nitrides and carbides. However, these materials all show a certain solubility in steel. A compound design consisting of a hot ceramic part with a subsequent cooled metallic part will not do the job for production machines. It is not possible to achieve a transition from the hot into the cooled part without deep grooves at the strand. For this reason the use of horizontal continuous casting machines for the production of semifinished sections for rolling mills and forge shops cannot be expected in the near future. However, it appears quite possible to develop horizontal machines for the manufacture of consumable electrodes at which the grooves on the surface have no detrimental effect.

### Zusammenfassung

In einem kurzen Rückblick auf die Entwicklung des Stranggießens von Stahl wird der Weg von der Übernahme des Verfahrens von der Metallindustrie über Versuchs- und Pilotanlagen, industriell ausgelegten Vertikal- und Vertikalbiegeanlagen bis zum heutigen Stand der Bogenanlage mit gebogener und gerader Kokille aufgezeigt. Die Idee der Bogenkokille und die Entwicklung der Bogenanlage mit gerader Kokille werden dargestellt.

Im Vergleich der beiden Verfahren ergeben sich Vorteile für die gerade Kokille in Wärmeleistung,

Turbulenz, Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse, im Ausbruchrisiko, in den Herstell- und Instandhaltungskosten und in der Betriebstechnik. Für die Bogenanlage mit gerader Kokille werden Hinweise für die Bemessung der Geradstrecke und den Gießbogenradius gegeben. Gegenüber der gebogenen Kokille besteht der Nachteil in der Notwendigkeit eines größeren Gießbogenhalbmessers nicht mehr. Beim derzeitigen Stand können, wenn auf Gleichheit in der Verteilung der Einschlüsse Wert gelegt wird, Anlagen mit gebogener Kokille größere Bauhöhen erfordern.

### Summary

A short review is given covering the development of the continuous casting of steel. The process was adopted from continuous casting of non-ferrous metals and changed for the conditions of steel. Experimental and pilot machines were followed by vertical and vertical-bending-machines for production. Progress was made with the curved machine. The idea of the curved mold and the path of the development of the liquid center bending method are shown.

When comparing curved and straight molds in low head machines advantages are so be seen for the straight mold with liquid center bending process as follows: Heat transfer, turbulence,

distribution of non-metallic inclusions, lower risk of break-outs, lower maintenance costs and the use of modern casting techniques.

Recommendations for the lay-out of straight mold liquid center bending machines are given such as the length of the straight part and radius of the curve. The straight mold does not have any disadvantages in the height of the machine. If high quality products which have to be clean with respect to inclusions shall be cast, curved mold machines need a larger radius and will have a greater over-all-height than straight mold machines.

### Résumé

Dans un bref historique, on donne les principales étapes du développement de la coulée continue de l'acier, à partir de son apparition dans l'industrie métallurgique jusqu'à son état actuel comportant des installations cintrées à lingotière cintrée ou droite, en passant par les installations expérimentales et les installations pilotes ainsi que par les installations industrielles verticales et verticales cintrées. On expose le principe de la lingotière cintrée et on décrit le développement de l'installation cintrée à lingotière droite.

La comparaison entre les deux procédés fait apparaître les avantages de la lingotière droite, en ce qui concerne le rendement thermique, la

turbulence, la répartition des inclusions non métalliques, le risque de percée, les frais de fabrication et d'entretien et la technique d'exploitation.

Pour l'installation cintrée à lingotière droite, on donne des indications sur les dimensions du parcours en ligne droite et sur le rayon de l'arc de coulée. Par rapport à la lingotière cintrée l'inconvénient de la nécessité d'un plus grand rayon de l'arc de coulée n'existe plus. A l'heure actuelle, si l'on attache de l'importance à la répartition des inclusions, les installations à lingotière cintrée peuvent exiger de plus grandes hauteurs d'édification.

### Literaturverzeichnis / Literature

1. Signora, M., u. R. Cardano; Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte **107** (1962), S. 152/157.
2. Renoul, G.; Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte **107** (1962), S. 168/173.
3. Halliday IMD; Journal of the Iron and Steel Institute **191** (1959), S. 121/163.
4. Plöckinger, E., u. B. Tarmann; Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte **107** (1962), S. 134.
5. Desfossez, P.; Stahl und Eisen **82** (1962), S. 1469/76.
6. Petersen, U., K. G. Speith u. A. Bunge-roth; Stahl und Eisen **86** (1964), S. 340.
7. Sonderheft „Fortschritte im Stranggießen von Stahl“; BHM **107** (1962), S. 73/181.
8. Schaaber, O.; Deutsches Patent 1025578.
9. Schneckenburger, Schweiz; Patent 345121.
10. Tarmann, B., u. E. Plöckinger; Stahl und Eisen **82** (1962), S. 1839/46.
11. Tarmann, B., u. W. Poppmeier; The Iron and Steel Institute, Special Report **89** (1965).
12. Rosegger, R.; Radex-Rundschau **1964**, S. 277/289.
13. Stahl und Eisen **91** (1971); Werbeteil S. 17, Heft 8 vom 15. 4. 1971.

DK 543.423.8 : 543.426 : 669.77' : 669.15 - 194.3

## Beitrag zur analytischen Bestimmung des Selen in hochlegierten Stählen

Von E. Peisteiner und A. J. Leeb, Ternitz

Aus dem chemischen Laboratorium der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke-AG., Ternitz

(Eine ausführliche Übersicht über bisher bekannte Arbeiten über die Anwendung und Bestimmung des Selen in Stahl wird gegeben; Mitteilung eines modifizierten naßchemischen Verfahrens zur genauen Bestimmung von Selen in hochlegierten Stählen und Anwendung der Ergebnisse zur Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers; das naßchemische Verfahren beruht auf der Behandlung der selenhaltigen, stark salzsauren Probelösung mit Schwefeldioxid, wobei elementares Selen entsteht, welches abfiltriert, wiedergelöst und iodometrisch bestimmt wird; eine metallographische Untersuchung zur Gegenüberstellung der Verteilung der Sulfid- und der Selenzeilen mit anschließender Bestimmung des Reinheitsgrades in einem nichtrostenden und säurebeständigen austenitischen Stahl wird vorgenommen.)

(A detailed review of the hitherto publications concerning the use and the determination of selenium in steels is given; report of a modified analysis by wet process for the exact determination of selenium in high-alloy steels and the application of the results to the calibration of a vacuum-x-ray fluorescence spectrometer; the analysis is based on the treatment of the selenium containing strongly hydrochloric acid solution with sulphur dioxide which leads to the precipitation of elementary selenium; this is filtrated, resolved, and evaluated by the method of iodometry; an investigation was undertaken which allowed the comparison of the distribution of the inclusions of sulphur as well as selenium, and, in addition, the determination of the degree of purity of austenitic stainless steel.)

(On donne une revue détaillée des travaux connus jusqu'à présent sur l'emploi et le dosage du sélénium dans l'acier; on présente une méthode chimique humide modifiée pour le dosage précis du sélénium dans les aciers fortement alliés, dont les résultats sont utilisés pour l'étalonnage d'un spectromètre à fluorescence X sous vide; la méthode chimique humide est basée sur le traitement de l'échantillon contenant du sélénium et mis en solution dans l'acide chlorhydrique fort, par de l'anhydride sulfureux, pour former du sélénium élémentaire, celui-ci étant séparé par filtration, remis en solution et dosé par iodométrie; on effectue un examen metallographique pour confronter la distribution des lignes de sulfures et de sélénium, suivie de la détermination du degré de pureté dans un acier austénitique inoxydable résistant à l'acide.)

### Einleitung

Selen, Schwefel und Tellur sind chemisch nah verwandte Grundstoffe und werden daher bei ihrer Reihung im Periodischen System der Elemente gemeinsam in eine Gruppe eingeordnet. Diese chemische Verwandtschaft erklärt auch ihre ähnlichen Wirkungen in Stählen.

Im allgemeinen wird Schwefel wegen seiner vor allem Rot- und Heißbruch verursachenden Eigenschaft als Stahlschädling angesehen, und man bemüht sich daher in der Regel, den Schwefelgehalt in Stählen möglichst niedrig, und zwar in der Größenordnung von hundertstel Prozent, zu halten.

Bei der Herstellung bestimmter Stahlqualitäten, besonders von Automatenstählen, die eine gute Zerspanbarkeit haben sollen, wird jedoch laut DIN-Norm ein Schwefelgehalt von 0,10 bis 0,20 % vorgeschrieben, in letzter Zeit verlangen aber Auftraggeber mitunter einen Schwefelgehalt bis zu 0,40 %, wobei man die damit verbundene Verschlechterung anderer Werkstoffeigenschaften in Kauf nimmt. Ähnliche Gesichtspunkte gelten auch für die Erzeugung von Schnellarbeitsstählen.

Auf der Suche nach einer Möglichkeit, die spanabhebende Bearbeitbarkeit von Stählen zu verbessern, ohne gleichzeitig durch die Anwesenheit von relativ viel Schwefel andere

Eigenschaften, vor allem die Zähigkeit, zu stark vermindern zu müssen, kam man unter anderem auf den Einsatz der Elemente Selen und/oder Tellur, welche dem Schwefel chemisch nahe verwandt sind.

Einige amerikanische Automatenstähle, z. B. die Typen 303 Se, 416 Se und 430 FSe, enthalten mindestens 0,15 % Selen, wie im *Annual Book of ASTM Standards 1970* (1) beschrieben wird. Murphy (2) veröffentlichte eine Arbeit über die Festlegung von Kriterien zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Automatenstählen, wobei er Zusätze von Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Blei, Selen, Tellur und Wismut in Betracht zieht. Seine Untersuchungen ergaben, daß Schwefel, Blei, Stickstoff und Phosphor die Bearbeitbarkeit des Automatenstahls verbessern, die Wirkung von Selen und Tellur ähnlich der des Schwefels, die von Wismut dagegen ähnlich der des Bleis ist.

Über die Verbesserung der Zerspanbarkeit von bleihaltigen Automatenstählen durch Zugabe von Stickstoff und Selen oder von 0,035 % Tellur wird in einer Arbeit von Rohan (3) berichtet. Schrader und Mattson (4) beschreiben in der Deutschen Auslegeschrift Nr. 1608.610 ein Verfahren zur Herstellung von tellur- und/oder selenhaltigem Automatenstahl, wobei die die Zerspanbarkeit verbessernden Legierungselemente Tellur und/oder Selen unter möglichst

hohem Ausbringen legiert und gleichmäßig im Stahl verteilt werden.

In einer Mitteilung (ohne Angabe des Verfassers) in der Zeitschrift „Metall“ (5) wird über die Verbesserung der Eigenschaften von Chromstahl durch Selenzusatz berichtet. Bei Untersuchungen an einem Warmgesenkstahl mit 5 % Chrom und 1,2 % Molybdän bei Schwefelzusätzen bis 0,26 % und Selenzusätzen bis 0,18 % ergab sich, daß durch geringe Steigerung des Selen- oder Schwefelanteiles die Bearbeitbarkeit wesentlich verbessert werden konnte. Selen wurde wirksamer als Schwefel gefunden, und bei einem Zusatz von nur 0,05 % Selen in warmbehandelten Stäben mit einer Brinellhärte von 190 kp/mm<sup>2</sup> konnte die Schnittgeschwindigkeit um 8 %, bei einer solchen von 330 kp/mm<sup>2</sup> sogar um 60 % erhöht werden.

In der USA-Patentschrift Nr. 2009.715 wird von Palmer (6) der Zusatz von Selen und/oder Tellur von 0,03 bis 2,00 % zu nichtaustenitischen Werkzeugstählen und zu hoch mit Wolfram legierten Schnellarbeitsstählen zur Verbesserung der Bearbeitbarkeit beschrieben.

Berglund (7) berichtet in der Deutschen Patentschrift Nr. 739.958 über die Verwendung einer Stahllegierung zur Herstellung von korrosionsbeständigen, gehärteten Schneidwerkzeugen mit 0,05 bis 5,00 % Selen.

Von Niedzwiedzki (8) wird in der Deutschen Patentschrift Nr. 1073.521 der Zusatz von Selen und Tellur zu Werkzeugstählen erwähnt, wobei er darauf hinweist, daß sich mit Werkzeugen aus solchen Stählen zum Teil bessere Ergebnisse erzielen lassen als mit jenen aus Stählen ohne derartige Zusätze.

Schenck, Froberg und Graf (9) berichten über den Einfluß verschiedener Zusatzelemente, unter anderem von Selen und Sauerstoff, auf Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen. Sie fanden, daß kein merklicher Einfluß des Sauerstoffs auf die Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Eisen besteht und daß sich die Beeinflussung der Stickstoffaufnahme, in Gegenwart von Selen vorgenommen, ebenfalls als unerheblich erwies.

In einer Mitteilung (ohne Angabe des Verfassers) in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ (10) werden getrennte Versuche, durchgeführt von C. G. Mickelson (10) und von R. J. Wilcox (10), über den Einsatz von Selen als Desoxydationsmittel beschrieben. Bei Versuchsschmelzen von Mickelson (10) mit etwa 0,30 % Kohlenstoff und 1,60 % Mangan in einem sauer gestellten Induktionsofen einer Stahlformgießerei waren folgende Mindestwerte vorgeschrieben: Festigkeit 63 kp/mm<sup>2</sup>, Streckgrenze 42 kp/mm<sup>2</sup>, Dehnung 25 % und Einschnürung 50 %. Bei der Verwendung von Selen als Desoxydationsmittel wurden diese Werte zwar erhalten, die Porigkeit der Gußstücke konnte aber durch Selen allein

nicht verhindert werden, sondern erst durch Zugabe von Selen und Aluminium. Bei hohen Selengehalten sank der Flüssigkeitsgrad der Schmelze. Wilcox (10) verwendete Selen zur Entgasung von Schmelzen für nichtrostenden Stahl. Er setzte in einem basischen, kernlosen Induktionsofen 50%iges Ferroselen, entsprechend einem beabsichtigten Selengehalt von 0,0125 % in der Stahlschmelze, knapp vor dem Abstich des Ofens zu. Bei Verwendung eines Lichtbogenofens wurde die gleiche Menge Ferroselen vor dem Abstich in die Pfanne gegeben. Es zeigte sich, daß die bekannten Verfahren zur Verhinderung der Porigkeit und Entfernung des Wasserstoffes und Stickstoffes, wie z. B. Erzkochen, Verwendung neutraler Gase usw., durch die beschriebene Selenzugabe ersetzt werden konnten. Ferner wurde festgestellt, daß Selengehalte bis zu 0,10 % keinen meßbaren Einfluß auf die Festigkeitswerte, Schweißbarkeit und Korrosionsbeständigkeit haben und daß sich mit Tellur ähnliche Ergebnisse erzielen lassen. Während dieser Arbeiten mit Ferroselen wurden keine giftigen Wirkungen beobachtet. In einer von Mangone, Hall, Bryan und Sims (11) veröffentlichten Arbeit wird der Einfluß der Gießtemperatur und des Wasserstoffgehaltes des Stahls auf die Porigkeit der daraus hergestellten Gußstücke beschrieben. Es wurde festgestellt, daß die hochlegierten Stähle weniger zur Bildung von Porigkeit durch Wasserstoff und Stickstoff neigen als die niedrig- und unlegierten und daß ein Selenzusatz von 0,02 % die Porenbildung vermindert.

Wolosin (12) berichtet über Schmelzen nichtrostender Stähle mit höchstens 0,07 % Kohlenstoff, wobei zur Verhinderung der Porigkeit vor dem Abstich in die Pfanne 0,02 % Selen in Form von Nickelselen eingebracht werden.

#### Literaturübersicht über die analytische Bestimmung von Selen in Stahl

Die ältesten in der Literatur beschriebenen Methoden zur analytischen Bestimmung von Selen in Stahl werden teils gravimetrisch, teils jodometrisch durchgeführt.

Bei der gravimetrischen Bestimmung des Selen wird dieses als elementares Selen abgeschieden und gewogen, wie von Silverman (13), Coleman und McCrosky (14), Wehrich (15), in einem Beitrag im Buch der Chemiker der United States Steel Corporation (16) sowie im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium 1966 (17) beschrieben wird.

Silverman (13) behandelt die Stahlprobe mit einer schwach salzsauren Lösung von Kupferkaliumchlorid, wobei das Selen, zusammen mit Karbiden, im Rückstand verbleibt. Diesen Rückstand löst er unter Erhitzen mit einer Mischung aus Perchlorsäure, Zinknitrat und Salpetersäure.

Anschließend fällt er das Selen in elementarer Form durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure.

Coleman und McCrosky (14) lösen die Stahlprobe in einem Destillierkolben mit Salzsäure unter Zugabe von Brom und Bromwasserstoffsäure, fangen das entweichende Selen-tetrabromid in einer Vorlage auf und erhalten elementares Selen durch Einleiten von Schwefeldioxid und Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid.

Wehrich (15) führt das Selen durch Lösen der Stahlprobe in Salpetersäure oder in Königswasser unter Rückfluß in Selenigesäure über, welche er in schwach salzsaure Lösung mit Hydrazinsulfat zu elementarem Selen reduziert, filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel und trocknet diesen nach dem Waschen mit reinem Wasser und zuletzt mit Alkohol bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz. Zur Bestimmung der mit dem elementaren Selen abgeschiedenen Verunreinigungen, wie z. B. Siliziumdioxid, ungelösten Karbiden usw., wird das Selen durch Erhitzen des Porzellanfiltertiegels auf 720°C verdampft und der Tiegel nochmals gewogen.

Nach dem im Buch der Chemiker der United States Steel Corporation (16) beschriebenen Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Selen wird die zu untersuchende Stahlprobe mit Jodzugabe gelöst, wobei das Selen im Rückstand verbleibt. Dieser wird durch Erhitzen unter Rückfluß mit Perchlorsäure in Lösung gebracht und das Selen durch Schwefeldioxid und Salzsäure in elementarer Form abgeschieden. Bei Anwesenheit von Tellur wird der vorgenannte, selenhaltige Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und das Selen nach Zugabe von Zitronensäure mit Hydroxylamin abgeschieden.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung von Selen in Stahl nach der Methode des Handbuches für das Eisenhüttenlaboratorium 1966 (17) wird die Stahlprobe in Königswasser gelöst, die gebildete Selenigesäure in stark salzsaure Lösung durch Zugabe von Schwefeldioxid zu elementarem Selen reduziert und dieses gewichtsmäßig bestimmt.

Die maßanalytischen Methoden zur Bestimmung von Selen in Stahl beruhen — wie erwähnt — durchwegs auf jodometrischen Verfahren und werden in dem bereits angeführten Buch der Chemiker der United States Steel Corporation (16), von Marvin und Schumb (18), in der genormten Methode der ASTM-Standards (19) und im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium 1966 (17) beschrieben.

Die maßanalytische Selenbestimmung nach dem Buch der Chemiker der United States Steel Corporation (16) erfolgt in der Weise, daß die Stahlprobe in Salzsäure heiß ge-

löst und der entweichende Selenwasserstoff in Hypobromitlösung aufgefangen wird. Nach Oxydation des Selenwasserstoffes mit Brom zu Selensäure, welche mit Kaliumjodid keine Jodausscheidung ergibt und daher jodometrisch nicht bestimmt werden kann, wird die Lösung durch Kochen mit Bromwasserstoff zu Selenigesäure reduziert und die nach Zugabe von Kaliumjodid dem vorhandenen Selen äquivalent ausgeschiedene Jodmenge mit Natriumthiosulfat bei Anwesenheit von Stärke titriert.

Marvin und Schumb (18) lösen die Stahlprobe in Perchlorsäure oder in Königswasser unter Rückfluß, reduzieren die gebildete Selenigesäure in schwach salzsaure Lösung mit Hydrazinsulfat zu elementarem Selen, welches sie abfiltrieren. Nach Lösung desselben in Salpetersäure setzen sie Harnstoff, Kaliumjodid und Stärke zu und titrieren mit Natriumthiosulfat.

Nach der genormten Methode der ASTM-Standards (19) zur Bestimmung von Selen in Stahl werden die Stahlspäne in Königswasser gelöst, die Lösung mit Perchlorsäure oxydiert und die gebildete Selenigesäure in stark salzsaure Lösung in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler mit einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxid in Wasser unter Erwärmen zu elementarem Selen reduziert. Dieses wird durch einen Goochtiegel mit Asbesteinlage filtriert, gewaschen und samt dem Asbest des Filtertiegels in einem Becherglas mit Salpetersäure behandelt, wodurch sich das abgeschiedene, elementare Selen wieder zu Selenigesäure löst. Nach Abscheidung von mitgerissenen Spuren Eisen mittels Ammoniak wird die Lösung mit Salpetersäure wieder angesäuert, mit Harnstoff, Kaliumjodid und Stärke versetzt, danach mit Natriumthiosulfat titriert.

Die im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium 1966 (17) beschriebene maßanalytische Methode zur Bestimmung von Selen in Stahl stimmt im wesentlichen mit jener der ASTM-Standards (19) überein. Die Verwendung von 3,3'-Diammonio-benzidiniumtetrachlorid für die kolorimetrische Bestimmung von Selen in Stahl wird sowohl von Cheng (20) als auch von Nivière (21) beschrieben.

Cheng (20) löst die Stahlprobe unter schwachem Erhitzen in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure, versetzt einen aliquoten Teil der Probelösung mit Äthylendiamintetraessigsäure zur Maskierung störender Elemente und bildet nach Zugabe von Ameisensäure mit 3,3'-Diammonio-benzidiniumtetrachlorid einen gelben Selen-Farbkomplex, der mit Toluol extrahiert und bei 420 nm spektralphotometrisch gemessen wird.

Von Nivière (21) wird die Stahlprobe in Königswasser unter Rückfluß gelöst, um Verluste der relativ leicht flüchtigen Selenigesäure zu vermeiden. Danach reduziert er die Lösung mit

Hydroxylaminhydrochlorid, versetzt mit Zitronensäure als Komplexbildner für störende Elemente sowie anschließend mit Ameisensäure. Nach Zugabe von 3,3'-Diammonio benzidiniumtetrachlorid entsteht ein gelber Piäzselenolkomplex, der mit Xylol extrahiert und bei 425 nm spektralphotometrisch ausgewertet wird.

Leontovitch (22) veröffentlichte eine Arbeit zur Bestimmung von Selen in Stahl, welche auf der ultraviolettspektrophotometrischen Messung bei 315 nm von dispergiertem, elementarem Selen unter Verwendung von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid beruht. Der Verfasser untersucht ferner die optimalen Bedingungen für die Reduktion diverser Selenverbindungen in verschiedenen Säuren mit einigen bekannten Reduktionsmitteln. In einer weiteren Publikation von Leontovitch (23) wird über den Einfluß der Begleitelemente des Stahls, im besonderen des Tellurs, auf die vorgenannte Selenbestimmung berichtet. Orlova, Nazarenko und Barenbaum (24) publizierten eine Arbeit über die spektralphotometrische Bestimmung von Selen in Stahl mit 2,3-Diaminonaphthalin. Die Komplexbildung wird in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Phosphorsäure als Maskierungsmittel für Eisen vorgenommen; die spektralphotometrische Messung erfolgt bei 490 nm.

### Prinzip der Methode

Selen wird in stark salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxid zu elementarem Selen reduziert und anschließend von der alle übrigen Bestandteile der Stahlprobe enthaltenden Flüssigkeit durch Filtration abgetrennt. Nach Lösung des elementaren Selens in Salpetersäure zu Selenigsäure wird die Probe mit Harnstoff und Kaliumjodid versetzt, sodann die dem Selen äquivalent ausgeschiedene Jodmenge mit Natriumthiosulfat titriert.

Richtungweisend für diese Arbeit war die jodometrische Bestimmung von Selen in Stahl nach der Vorschrift der ASTM-Standards (19), welche modifiziert wurde.

Hierbei ist besonders zu erwähnen, daß für die Füllung des Goochtiiegels zur Filtration des elementaren Selens nicht Asbest verwendet worden ist — wie in der genormten ASTM-Methode (19) vorgeschrieben wird —, sondern aschefreie Filterflockenmasse Nr. 122 der Fa. Carl Schleicher & Schüll. Bei Verwendung von Asbest als Filtermaterial ergaben sich nämlich bei vorgegebenen Selenmengen stets zu hohe Analysenwerte. Es konnte festgestellt werden, daß der im Handel erhältliche „Asbest für Goochtiiegel“ auch nach mehrmaligem Kochen in Salpetersäure nach Zusatz von Harnstoff und Kaliumjodid immer wieder zu einer Jodausscheidung in dieser Lösung führte. Daraus lassen sich die zu hohen Werte erklären, welche bei der jodometrischen Selen-

bestimmung bei Verwendung von Asbest als Filtermaterial aufgetreten sind.

### Reagenzien, Lösungen und Vorbereitung des Goochtiiegels

1. Konzentrierte Salzsäure p. A.
2. Verdünnte Salzsäure (3 + 7).
3. Konzentrierte Salpetersäure p. A.
4. Mischsäure aus gleichen Volumsteilen verdünnter Salzsäure (1 + 1) und verdünnter Salpetersäure (1 + 1).
5. Perchlorsäure 60%ig p. A.
6. Flußsäure 40%ig p. A.
7. Schwefeligsäure; gesättigte Lösung von Schwefeldioxid in destilliertem Wasser.
8. Harnstoff p. A.
9. Kaliumjodidlösung:  
30 g Kaliumjodid p. A. werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung ist täglich frisch herzustellen.
10. Stärkelösung:  
5 g lösliche Stärke p. A. werden in ungefähr 5 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt und zu 100 ml kochendem Wasser zugegossen. Anschließend wird die gesamte Lösung bis zum Klarwerden kurz aufgekocht und abgekühlt. Die Lösung ist täglich neu anzusetzen.
11. 0,01 N Natriumthiosulfatlösung.
12. Aschefreie Filterflockenmasse Nr. 122 der Fa. Carl Schleicher & Schüll.
13. Vorbereitung des Goochtiiegels für die Filtration:  
Aschefreie Filterflocken werden in einem Becherglas mit einer ungefähr fünffachen Volumsmenge destilliertem Wasser unter Umrühren mit einem Glasstab aufgeschlämmt. Man setzt den Goochtiiegel in den Aufsatz einer Saugflasche, schaltet den durch eine Wasserstrahl- oder Ölpumpe bewirkten Saugvorgang ein und läßt mit Hilfe eines Glasstabes und unter beständigem Saugen die Filterflockenaufschlammung langsam in den Goochtiiegel fließen. Nach einer Lage von etwa einem Zentimeter Höhe legt man das Siebplättchen mit leichtem Druck auf die Filterflockenschicht und gießt weitere Aufschlammung zu, bis der Tiegel mindestens bis zur Hälfte gefüllt ist. Der auf diese Weise vorbereitete Goochtiiegel wird ohne vorherige Trocknung der Filterflockenmasse zur Filtration verwendet.

### Arbeitsvorschrift

3,0 g Stahlspäne werden in einem hohen 600-ml-Becherglas in 80 ml Mischsäure unter mildem Er-

hitzen gelöst, wobei das Becherglas mit einem Uhrglas zu bedecken ist. Zur rascheren Auflösung der Späne und zur Verflüchtigung der im Stahl enthaltenen Kieselsäure werden während des Erhitzens in Abständen von einigen Minuten vier- bis sechsmal je 2 Tropfen 40%ige Flußsäure zugesetzt. Nach dem Lösen wird unter weiterem mäßigem Erhitzen bis fast zur Trockene eingedampft, mit 40 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt und abermals, unter Fortsetzen des milden Erhitzens, bis fast zur Trockene eingedampft.

Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser in einen 750-ml-Rundkolben mit Schliffansatz gespült, mit 200 ml konzentrierter Salzsäure und 100 ml Schwefeligsäure versetzt, die Flüssigkeit durch kurzes Umschwenken des Kolbens durchmischt und dieser, nach Aufsetzen eines Schliffkühlers, in ein Wasserbad gehängt, welches durch einen thermostatgeregelten Tauchsieder auf einer konstanten Temperatur von 70°C zu halten ist. Nach zweistündiger Erhitzungsdauer bei 70°C unter Rückfluß wird der Kolben aus dem Wasserbad genommen, abkühlen gelassen und durch einen bis zur Hälfte mit nassen Filterflocken gefüllten Goochtiiegel gesaugt. Anschließend wäscht man den Tiegelinhalt mehrmals mit verdünnter Salzsäure (3 + 7), zuletzt einige Male mit destilliertem Wasser.

Der Goochtiiegel wird dann zusammen mit einem Glasstab in ein hohes 400-ml-Becherglas gegeben und dieses, nach Zusatz von 60 ml konzentrierter Salpetersäure, auf ein heißes Sandbad gestellt.

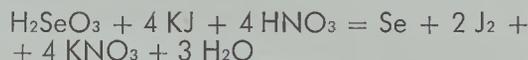
Die Filterflocken und auch das elementar abgeschiedene, rot oder schwarz gefärbte Selen lösen sich in der heißen Salpetersäure relativ rasch, wobei es zweckmäßig ist, mit dem Glasstab mehrmals vorsichtig umzurühren.

Der Goochtiiegel wird anschließend mit Hilfe einer langen Pinzette und nach sorgfältigem Abspülen mit destilliertem Wasser aus dem Becherglas genommen. Die Probelösung filtriert man danach durch ein Faltenfilter in ein hohes 600-ml-Becherglas, füllt mit destilliertem Wasser auf ungefähr 300 ml auf und erwärmt auf 60 bis 65°C. Nach Zusatz von ungefähr 3 g Harnstoff rührt man etwa 3 Minuten lang mit einem Glasstab, um die in der Salpetersäure immer in Spuren vorhandene Salpetrigsäure, welche mit Kaliumjodid ebenfalls eine Jodausscheidung ergäbe, zu zerstören.

Anschließend wird die Lösung abkühlen gelassen, in einen 1000-ml-Erlenmeyerkolben gefüllt und mit 10 ml Kaliumjodidlösung versetzt. Der Kolbeninhalt wird danach 2 bis 3 Minuten lang geschüttelt, mit 5 ml Stärkelösung versetzt und mit einer 0,01 N Natriumthiosulfatlösung titriert. Bei Anwesenheit von Selen erfolgt der Farbumschlag der Lösung von blau auf rötlich, und zwar durch die in der Lösung in feinsten Teilchen ausgeschiedene rote Modifikation des elementaren Selen.

Das Feststellen dieses Umschlagpunktes ist anfänglich schwierig und sollte zweckmäßigerweise durch einige Versuchstitrations mit einer wäßrigen Selenigesäurelösung mit bekanntem Selengehalt geübt werden.

Der Ablauf der Reaktion, bei welcher sowohl elementares Selen als auch die diesem äquivalente Jodmenge freigesetzt werden, erfolgt nach folgender Gleichung:



Berechnung:

$$\% \text{ Se} = \frac{V \cdot F \cdot 0,0001974 \cdot 100}{E}$$

V = ml der zur Titration verbrauchten 0,01 N Natriumthiosulfatlösung;

F = Faktor der 0,01 N Natriumthiosulfatlösung;

E = Einwaage der Stahlprobe in Gramm.

#### Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers zur Selenbestimmung in Stahl

Für die Messung wurde ein Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer (Fluorprint Mk 2) der Firma Hilger und Watts, England, verwendet.

Die geschmiedeten Stahlproben, deren Selengehalt nach der in dieser Arbeit beschriebenen naßchemischen Methode bestimmt worden war, wurden zu Prüfkörpern von 30 mm × 30 mm × 20 mm zugerichtet und an der für die Messung vorgesehenen Fläche (30 mm × 30 mm) zuerst vorgeschliffen (mit Körnung 40), anschließend (mit Körnung 60) fein nachgeschliffen.

Die während der Messung unbeweglich angeordneten Proben wurden jeweils so gelegt, daß die Schleifriellen parallel zu der Richtung der einfallenden und austretenden Röntgenstrahlen verliefen. Auf diese Weise blieb der Einfluß der

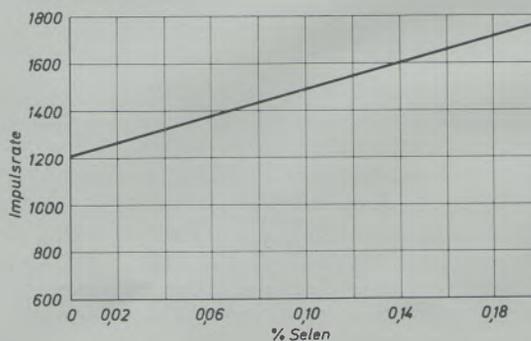


Abb. 1

Lage der Eichkurve für die Selenbestimmung in nicht-rostenden und säurebeständigen austenitischen Stählen im Bereich von 0 bis 0,20 % Selen mit einem Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer (Fluorprint Mk 2).

Probenoberfläche auf das Meßergebnis konstant. Die für die Messung wesentlichen röntgenphysikalischen Daten von Selen sind:

Niveau: Se  $K\alpha_1$  mit der Wellenlänge von 1,105 Å;  
Anregungsbedingungen der primären Röntenstrahlung (Goldröhre): 50 KV und 20 mA;  
Lithiumfluorid-Analysatorkristall;

Beugungswinkel am LiF-Analysatorkristall:  
31,85°;

Zählzeit: 100 Sekunden.

### Metallographische Untersuchung

Zur anschaulichen Gegenüberstellung der Zeilenbildung in nichtrostenden und säurebeständigen austenitischen Stählen, verursacht sowohl durch Schwefel als auch durch Selen, wurden von geschmiedeten Proben ungeätzte Schlitze mit der Vergrößerung 100:1 bzw. 1000:1 im Auflicht-Hellfeld abgebildet, und der Reinheitsgrad (Gesamtschlackenzahl) wurde nach der Jernkontoret-Skala (JK-Skala) bestimmt.

Der schwefelhaltige, selenfreie Automatenstahl (nichtrostender und säurebeständiger austenitischer Stahl X12CrNiS-18-8 mit 0,150 % Schwefel) zeigt, wie aus Abb. 2 a ersichtlich, eine ziemlich gleichmäßige Verteilung der Sulfidzeilen neben fein verteilten Einschlüssen.

Der selenhaltige Automatenstahl der gleichen Stahlqualität mit 0,150 % Selen und 0,010 % Inzidenzschwefel (Ersatz des Schwefels durch Selen!) ergibt eine günstigere Einschlußverteilung als der schwefelhaltige und die Einschlüsse neigen zur Zusammenballung auf einigen, relativ wenigen Stellen, wie Abb. 2 b erkennen läßt.

Die Abb. 3 a und 3 b mit  $V = 1000 : 1$  zeigen vergrößerte Abbildungen aus denselben Schlitzen, die zur Darstellung von Abb. 2 a bzw. Abb. 2 b verwendet wurden. Beachtenswert ist der Homogenitätsunterschied, der aus dem Einschluß der schwefelhaltigen und dem der selenhaltigen Stahlprobe ersehen werden kann. Jener ist einphasig, dieser hingegen zwei- oder eventuell sogar mehrphasig.

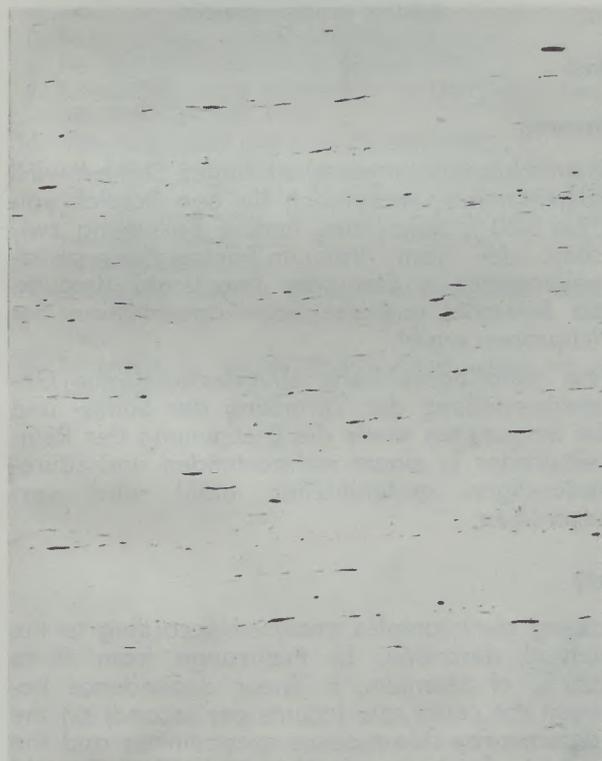


Abb. 2 a  
0,150 % Schwefel  
selenfrei  
Gesamtschlackenzahl: 235

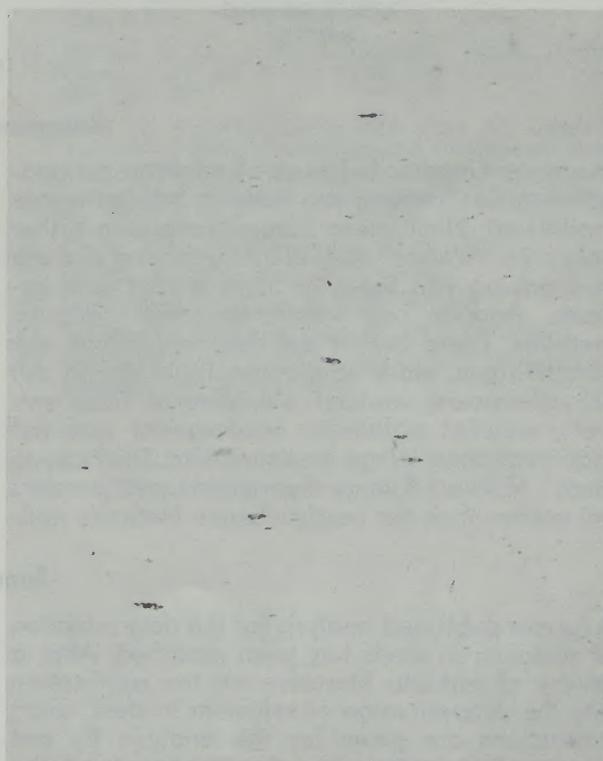


Abb. 2 b  
0,010 % Inzidenzschwefel  
0,150 % Selen  
Gesamtschlackenzahl: 152

$V = 100$ fach

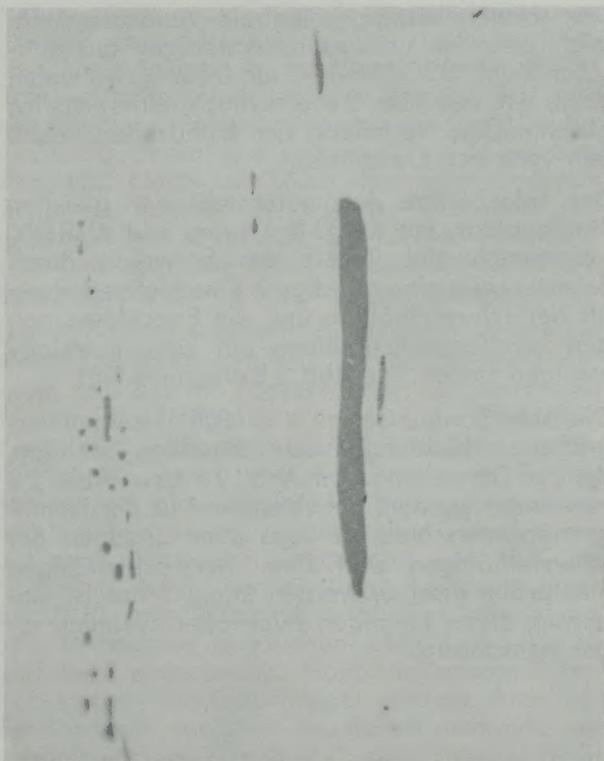


Abb. 3 a  
0,150 % Schwefel  
selenfrei



Abb. 3 b  
0,010 % Inzidenzschwefel  
0,150 % Selen

V = 1000fach

### Zusammenfassung

Ein in der Literatur bekanntes Verfahren zur analytischen Bestimmung von Selen in Stählen wurde modifiziert. Nach einer Zusammenfassung bisher bekannter Arbeiten über die Anwendung und die Bestimmung von Selen in Stahl erfolgt eine genaue Angabe der naßchemischen Arbeitsmethode. Diese beruht auf der Behandlung der selenhaltigen, stark salzsauren Probelösung mit Schwefeldioxid, wodurch elementares Selen entsteht, welches abfiltriert, wiedergelöst und auf jodometrischem Wege bestimmt wird. Die Eichung eines Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometers mit vorher nach der beschriebenen Methode naß-

chemisch analysierten selenhaltigen Stählen wird vorgenommen, wobei sich für den Bereich von 0 bis 0,20 % Selen eine lineare Beziehung zwischen der vom Vakuum-Röntgenfluoreszenzspektrometer angezeigten Impulsrate (Impulse pro Sekunde) und der Selenkonzentration der Eichproben ergibt.

Eine metallographische Untersuchung zur Gegenüberstellung der Verteilung der Sulfid- und der Selenzeilen sowie die Bestimmung des Reinheitsgrades in einem nichtrostenden und säurebeständigen austenitischen Stahl wird vorgenommen.

### Summary

A former published analysis for the determination of selenium in steels has been modified. After a review of hitherto literature on the application and the determination of selenium in steel, exact instructions are given for the analysis by wet process that rests upon the treatment of the selenium containing strongly hydrochloric acid solution with sulphur dioxide thus precipitating elementary selenium which is filtrated, resolved, and evaluated by the method of iodometry.

A vacuum-x-ray fluorescence spectrometer has been calibrated by means of the selenium con-

taining steel samples analysed according to the method described. In the range from 0 to 0,20 % of selenium, a linear dependence between the count rate (counts per second) on the vacuum-x-ray fluorescence spectrometer and the content of selenium in the steel samples could be observed.

In addition, an investigation was undertaken which allowed a comparison of the distribution of the inclusions of sulphur as well as selenium, and, furthermore, the determination of the degree of purity of austenitic stainless steel.

## Résumé

Une méthode connue dans la littérature pour le dosage du sélénium dans l'acier par analyse, a été modifiée. Après une revue des travaux connus jusqu'à présent sur l'emploi et le dosage du sélénium dans l'acier, on décrit en détail la méthode chimique humide. Celle-ci est basée sur le traitement de l'échantillon contenant du sélénium et mis en solution dans l'acide chlorhydrique fort, par de l'anhydride sulfureux, ce qui entraîne la formation de sélénium élémentaire qui est séparé par filtration, remis en solution et dosé par iodométrie. On effectue l'étalonnage d'un spectromètre à fluorescence X sous vide au

moyen d'aciers précédemment analysés par la méthode chimique humide décrite, et on obtient pour l'intervalle de 0 à 0,20 % de sélénium, une relation linéaire entre le taux d'impulsion (nombre d'impulsions par seconde) indiqué par le spectromètre à fluorescence X sous vide et la teneur en sélénium des étalons.

On entreprend aussi une étude métallographique pour confronter la distribution des lignes de sulfures et de sélénium et déterminer le degré de propreté d'un acier austénitique inoxydable résistant aux acides.

## Literaturverzeichnis

1. Annual Book of ASTM-Standards 1970, Part 3, American Society of Testing Materials, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, S. 762.
2. Murphy, D. W.; Metal Progress **86** (1), 85 (1964).
3. Rohan, T. M.; Iron Age **197**, 74 (1966); vgl. Stahl und Eisen **86**, 1513 (1966).
4. Schrader, C. F., u. K. R. Mattson; Bundesdeutsche Auslegeschrift Nr. 1608.610; Auslegungstag: 18. September 1969.
5. Mitteilung; Metall **17** (2), 140 (1963).
6. Palmer, F. R.; USA-Patent Nr. 2009.715; erteilt am 30. Juli 1935.
7. Berglund, K. T.; Deutsches Reichspatent Nr. 739.958; erteilt am 26. August 1943.
8. Niedzwiedzki, A.; Deutsches Bundespatent Nr. 1073.521; erteilt am 21. Jänner 1960.
9. Schenck, H., M. G. Froberg u. H. Graf; Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 533 (1959).
10. Mitteilung; Stahl und Eisen **73**, 364 (1953).
11. Mangone, R. J., A. M. Hall, W. T. Bryan u. C. E. Sims; Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr. Furn. Steel Comm., Iron and Steel Div., Amer. Inst. min. metallurg. petrol. Eng., Vol. **16** (1958); vgl. Stahl und Eisen **81**, 593 (1961).
12. Wolosin, E. S.; Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Electr., Vol. **19**, 510 (1961); vgl. Stahl und Eisen **84**, 1205 (1964).
13. Silverman, L.; Industr. Engng. Chem., Anal. ed., **8**, 132 (1936).
14. Coleman, W. C., u. C. R. McCrosky; Industr. Engng. Chem., Anal. ed., **8**, 196 (1936).
15. Wehrich, R.; Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, 3. Aufl., Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart **1942**, S. 121.
16. Sampling and Analysis of Carbon and Alloy Steels; Methods of the Chemists of the Subsidiary Companies of the United States Steel Corporation as revised to 1937; Reinhold Publishing Corporation, New York **1938**, S. 273.
17. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium **1966**; Hrsg. vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Bd. 2; Die Untersuchung der metallischen Stoffe, 2. Aufl., Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1966, S. 113.
18. Marvin, G. G., u. W. C. Schumb; Industr. Engng. Chem., Anal. ed., **8**, 109 (1936); vgl. Z. Anal. Chem. **109**, 128 (1937).
19. Book of ASTM-Standards 1967, Part 32, Chemical Analysis of Metals; Sampling and Analysis of Metal Bearing Ores. Published by the American Society for Testing and Materials, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, S. 29.
20. Cheng, K. L.; Chemist-Analyst **45**, 67 (1956).
21. Nivière, P.; Chim. Anal. **47**, 125 (1965).
22. Leontovitch, N.; Chim. Anal. **41**, 56 (1959).
23. Leontovitch, N.; Chim. Anal. **42**, 329 u. 549 (1960).
24. Orlova, E. S., J. J. Nazarenko u. M. E. Barenbaum; Zavodsk. Lab. **36**, 926 (1970).

DK 669.184.244.66.001.5 : 620.193.93 : 666.763.4.018.8

## Untersuchungen zur Simulation des LD-Verfahrens im Heißmodell\*)

Von G. Z o g l m e y r, Radenthein

(Einfluß des Düsendurchmessers auf die Blasdauer mit Variation in Lanzenabstand und Sauerstoffangebot; Konzentrationsabläufe in der Bad- und Schlackenphase für eine hart und eine weich verblasene Schmelze; Endkonzentrationen der Eisenbegleiter und Schlackenkomponenten; Bilder von charakteristischen Blasabschnitten; Gegenüberstellung der Resultate zu einem mit gleichem Roheisen arbeitenden Industriekonverter.)

(Influence of nozzle hole diameter on blowing time with variation in lance height and oxygen flowing rate; changes in the composition of the metal and slag phase for a hard and a soft blown heat; final concentrations in steel and slag; pictures of characteristic steps in the blowing process; comparison of the results obtained, to those of an industrial vessel operating with the same pig iron.)

(Influence du diamètre du trou de lance sur la durée d'insufflation, avec variation de distance de la lance et de débit d'oxygène; variations de composition du bain et des scories dans le cas d'une coulée avec insufflation intense et d'une coulée avec insufflation douce; teneurs finales des éléments accompagnant le fer et des constituants des scories; photographies de stades caractéristiques de l'insufflation; comparaison des résultats avec ceux obtenus dans le cas d'un creuset industriel traitant le même type de fonte.)

Versuchsanlagen und Heißmodelle der Aufblasverfahren werden heute vielfach mit Erfolg für metallurgische und Verschleißuntersuchungen herangezogen. Das im Labor der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G., Radenthein, im Einsatz befindliche Heißmodell des LD-Verfahrens ist eines der kleinsten in der Literatur beschriebenen oder erwähnten und dient zur Verschlackungsprüfung von Feuerfestmaterialien für Aufblaskonverter. Zum Beweis seiner prinzipiellen Einsatzfähigkeit für diesen Zweck ging es darum, die metallurgische Seite zu untersuchen und jene Blasbedingungen herauszuarbeiten, die die weitestmögliche Annäherung im Reaktionsgeschehen zur industriellen Praxis ergeben. Dies war insofern erforderlich, als das Schrifttum über Heißmodelle zur Verschlackungsprüfung (1) bis (13) zwar teilweise über die Prozeßführung Auskunft gibt, nicht aber, wie weit der metallurgische Prozeßablauf und die daraus resultierenden Ergebnisse dem LD-Verfahren entsprechen. Hingegen sind die Literaturangaben über Versuchsanlagen für metallurgische Studien (14) bis (20), (Tabelle 1), wesentlich detaillierter, die Einsatzgewichte aber meist über der vorliegenden Größenordnung.

Aufbau, Zustellung, Temperaturverlauf und einige Ergebnisse, vor allem hinsichtlich Verschleißuntersuchungen, wurden bereits an anderer Stelle (21) bis (23) beschrieben, so daß hier nur einige wesentliche Punkte erwähnt werden sollen. Das Heißmodell (Abb. 1) stellt mit Einsatzgewichten von 15–20 kg Roheisen einen im Maßstab 1:13 verkleinerten 30-t-LD-Tiegel dar (24). Das Stahleisen österreichischer Provenienz besaß eine durchschnittliche Analyse von 3,7–4,0% C, 1,6–2,8% Mn, 0,2–0,6% Si, 0,07–0,09% P und max. 0,09% S und wurde mit einer Temperatur von 1300–1350°C chargiert. Der Kalksatz betrug rund 4,2%, die Körnung reichte von 0–5 mm.

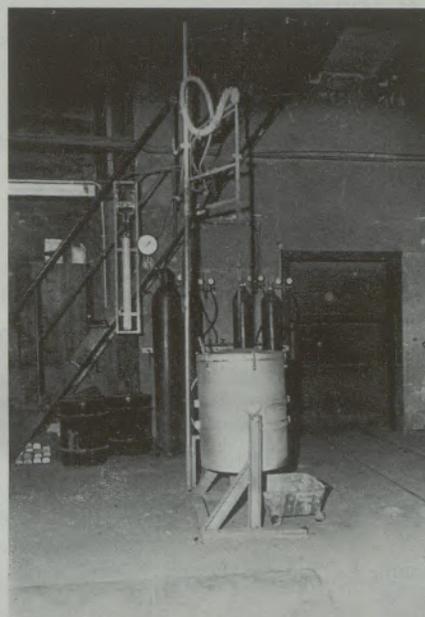


Abb. 1

Gesamtansicht des LD-Heißmodells

Nach Aufheizen des Konverters mittels Koks und Sauerstoff wurde die gewogene Roheisenmenge chargiert und der Lanzenabstand über eine elektrische Anzeigevorrichtung exakt eingestellt. Dies geschah in der Weise, daß ein in die Düse eingesteckter Eisenstift von der Länge des gewünschten Lanzenabstandes bei Senkung der Lanze und Auftreffen auf die Badoberfläche einen Stromkreis schloß und dadurch ein Signal

\*) Auszugsweise Wiedergabe der an der Technischen Hochschule in Wien genehmigten Dissertation „Simulation des LD-Verfahrens zur Verschlackungsprüfung von Konvertersteinen“ von Dipl.-Ing. G. Zoglmeyr, 1970.

Tabelle 1

Abmessungen und Prozeßparameter von LD-Versuchskonvertern und OSM-Simulator (4)

Lit. Nr.	Konverter			Vol. [dm <sup>3</sup> ]	Spez. Vol. [m <sup>3</sup> /t]	Einsatz		Badhöhe [mm]	Badhöhe $\frac{\text{Badhöhe}}{\phi}$	Lanzenabstand [mm]
	$\phi$ [mm]	Höhe [mm]	$\frac{\text{Höhe}}{\phi}$			Roheisen [kg]	Schrott [kg]			
(14)				41	1,0—1,3	25—32		120—160		20—30
(15)						45				
						36				
(16)	324	571	1,76			36	16	85	0,26	76—178
(17)	349	629	1,80	56	1,4—0,88	23—32	16 23 32	54—90	0,15— —0,26	76
(18)	349	640	1,83	57	0,84	48	20	101	0,3	51, 102 152, 206
(19)	254 381 787					45,3 125,9 181,2		121 237 503	0,83 0,62 0,28	100—513
(20)						5				
(4)	209	305	1,46	11	1,1	10		35	0,17	270

Lit. Nr.	Düsen- $\phi$	LA/Dü- $\phi$	Sauerstoff [l/min]	Düsenform	Blasdauer [min]	Temperatur [°C]	
						Beginn	Ende
(14)	6	3,3—5,0	150				
(15)	1,37 2,79 3,17 1,37 1,88		116 114 56 114 226	Venturi			1595— —1650
(16)			113— —566	Venturi	5—21	1370— —1425	1625
(17)	1,37	55,6	113	Venturi	17—25	1370— —1480	1590— —1730
(18)			127, 184 255, 312	Venturi	11—80	1325— —1360	
(19)	4,1 4,1 8,0	38—49		Venturi	4—36	1370	1760
(20)	2		1,7 14,0	Zylinder			
(4)	5	54	142	Zylinder	10—12	1370	

gab. Eine entsprechende Markierung diente nach Entfernung des Eisenstiftes zur endgültigen Einstellung des Lanzenabstandes.

Vor Blasbeginn wurden etwa 10 % des Kalksatzes aufgegeben und dann über 30 Sekunden mit 210 l/min Sauerstoff der Prozeß gestartet. Hernach wurde auf ein niedrigeres Sauerstoffangebot übergegangen und dieses sowie der Lanzenabstand über den gesamten Schmelzablauf konstant gehalten. Innerhalb der 40.—70. Sekunde erfolgte die portionsweise Aufgabe der restlichen 90 % des Kalksatzes. Eine Zugabe von Flußmitteln oder Schrott erfolgte nicht. Die Temperaturen zu Blasende bewegten sich zwischen 1650 und 1700 °C und wurden über ein in das Bad reichendes Thermoelement gemessen.

### Versuchsergebnisse

#### 1. Düsendurchmesser, Lanzenabstand, Sauerstoffangebot

Für die ersten Blasversuche wurden die Durchmesser der Zylinderdüsen mit 5,0; 4,0; 3,2; 2,8 und 2,4 mm gewählt und für jede Düse bei Variation von Lanzenabstand und Sauerstoffangebot die resultierende Blasdauer bestimmt.

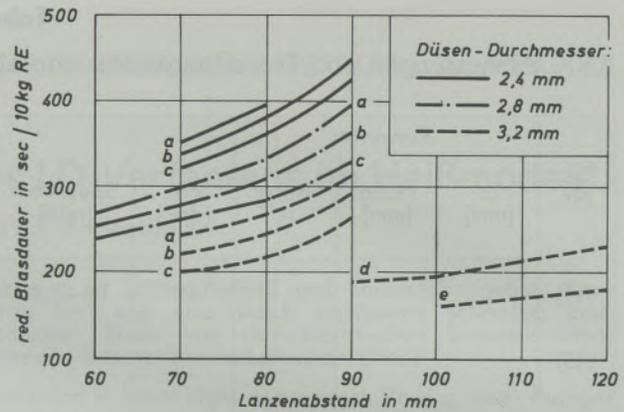


Abb. 2

Einfluß von Lanzenabstand und Sauerstoffangebot auf die Blasdauer für verschiedene Düsendurchmesser (Sauerstoffdrucke vor der Lanze: a 1,7; b 1,8; c 1,9; d 2,0; e 2,5 atü)

Die Lanzenabstände betragen dabei zwischen 60 und 120 mm, die Sauerstoffmengen zwischen 80 und 200 l/min. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für die drei wichtigsten Düsendurchmesser in Abb. 2 dargestellt.

Tabelle 2

Untersuchungsergebnisse an zwei Schmelzen

	Schmelze A	Schmelze B
Lanzenabstand, mm	65	90
Sauerstoffangebot, l/min	160	160
Roheisengewicht, kg	20	21
Blasdauer, min	8,68	13,5
Spez. Blasdauer, sec/10 kg Roheisen	260	385
Sauerstoffverbrauch, Nm <sup>3</sup> /t Roheisen	69,5	102,8
Sauerstoffausnutzungsgrad, %	83,8	56,6
Stahlanalyse zu Blasende, Gew. %		
C	0,07	0,11
Mn	0,48	0,25
P	0,017	0,019
S	0,022	0,020
Schlackenanalyse zu Blasende		
SiO <sub>2</sub>	6,91	6,58
FeO	33,0	43,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	2,46
MnO	17,00	16,38
CaO	35,35	24,54
MgO	0,87	0,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,09	0,93
Glv.	+5,29	+5,52
C/S	5,11	3,73

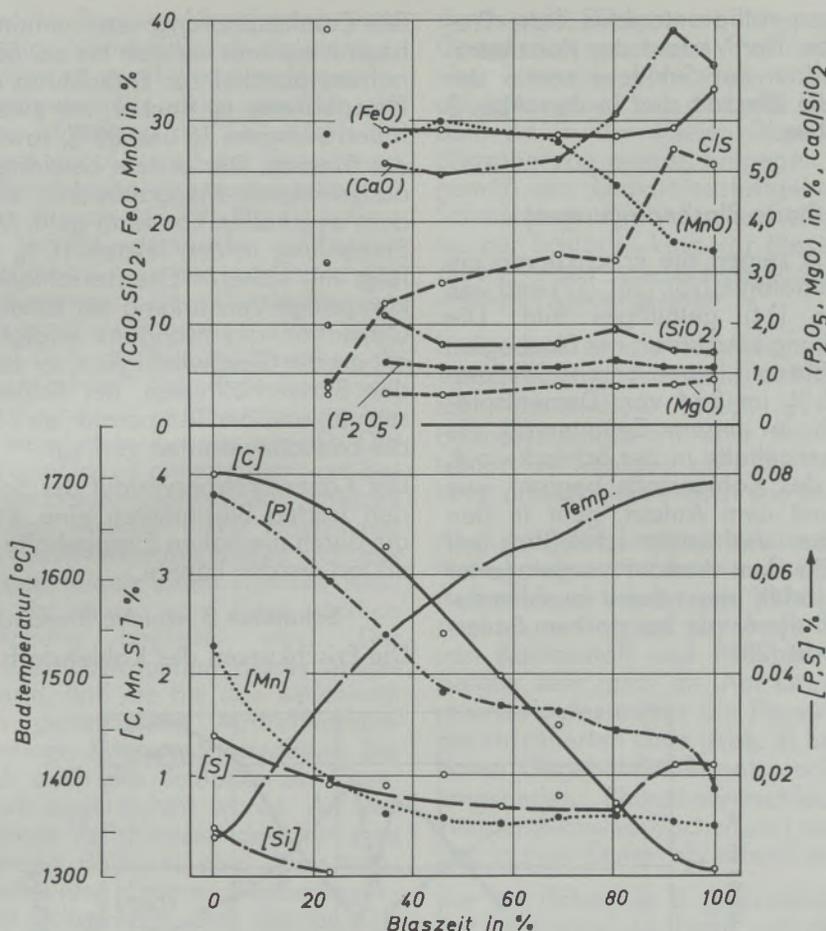


Abb. 3

Konzentrationsveränderungen in Bad und Schlacke über die Blaszeit für die Schmelze A

Die Prozeßparameter Lanzenabstand und Sauerstoffangebot definieren bei gegebenem Düsendurchmesser die Auftreffstärke und -fläche des Sauerstoffstrahls auf die Badoberfläche und damit die Geschwindigkeit der Entkohlung und infolgedessen die Blasdauer. Es muß daher bei gegebenem Lanzenabstand mit zunehmendem Sauerstoffangebot die Blasdauer abnehmen und bei konstantem Sauerstoffangebot für steigenden Lanzenabstand zunehmen. Für die drei näher untersuchten Düsendurchmesser ergibt sich demnach auch mit abnehmendem Durchmesser eine längere Blaszeit bei gleichem Sauerstoffdruck vor der Düse.

Bei diesen Versuchen wurden die Lanzenabstände und Sauerstoffangebote nur soweit variiert, daß die Eisenoxidkonzentrationen in den erhaltenen Schlacken einen Bereich von 10—45% nicht überschritten. Für die weiteren Versuche wurde die 2,8-mm-Düse ausgewählt, da mit dieser bei konstantem Sauerstoffangebot eine weite Variation der Lanzenabstände vorgenommen werden konnte und dabei gegenüber der 3,2-mm-Düse längere Blaszeiten erreicht wurden. Dabei liegt für die damit angewandten Lanzen-

abstände von 60—90 mm ein Verhältnis von Lanzenabstand zu Düsendurchmesser von rund 30 vor, was den Industrierwerten entspricht.

## 2. Konzentrationsabläufe im Bad über die Blaszeit

Zur Feststellung der Zusammenhänge zwischen Blasbedingungen und Endkonzentrationen der Eisenbegleiter wurden einige erschmolzene Stähle und Schlacken analysiert und für zwei Schmelzen (Tabelle 3) die Frischkurve aufgestellt. Die Blasbedingungen bei den zwei Schmelzen wurden so gewählt, daß sie einmal unter die Klassifikation von harten (Schmelze A), zum anderen von sehr weichen Blasbedingungen (Schmelze B) fielen. Die Einstellung derselben erfolgte bei konstantem Sauerstoffangebot durch verschiedene Lanzenabstände. Die Roheisenanalyse war für beide Schmelzen identisch: C 4,0%, Si 0,48%, Mn 2,30%, P 0,076% und S 0,028%.

Wie Blasdauer, Sauerstoffausnutzungsgrad sowie die Endkonzentrationen in Stahlbad und Schlackenphase aufzeigen, wurden mit diesen beiden Schmelzen bei nahezu gleichem Einsatz-

gewicht an Roheisen völlig unterschiedliche Prozeßabläufe erhalten. Der Verlauf der Konzentrationen im Bad und in der Schlacke sowie der Temperatur über die Blaszeit sind in den Abb. 3 und 4 wiedergegeben.

### Schmelze A (harte Blasbedingungen)

Für die Schmelze A zeigen die Frischkurven ein aus der LD-Blasstechnologie (25), (26), (27) und von Versuchskonvertern (14) geläufiges Bild. Die Silizium-Verschlackung setzt sofort mit Blasbeginn ein und bei 25 % Blaszeit liegen bereits Siliziumgehalte unter 0,05 % im Bad vor. Dementsprechend treten auch in diesem Zeitintervall die höchsten Kieselsäuregehalte in der Schlacke auf. Die Abrandkurve des Kohlenstoffs beginnt, wie in der Industrie, mit dem Anlauf, geht in den linearen Abfall über und endet schließlich mit dem Auslauffeitel. Ein dem Auslauf vorgelagerter kurzer Steilabfall fehlt, was damit zusammenhängen dürfte, daß dieser nur bei starkem Sauerstoffaufblasen eintritt (28).

Die Entphosphorung setzt unmittelbar mit Blasbeginn ein und verläuft bis ca. 50 % der Blaszeit nahezu parallel zur Entkohlung ab. Der weitere Phosphorweg ist flacher, mit zwei stärkeren Abfällen zwischen 70 und 80 % sowie 90 und 100 % der Blaszeit. Der erstere bewirkte einen schwach ausgebildeten Manganbuckel, was mit dem Industrieverhalten komform geht. Mit abklingender Entkohlung in den letzten 10 % der Blaszeit erfolgt mit höherer Eisenverschlackung noch eine kurzzeitige Verstärkung der Entphosphorung. Die Oxydation des Mangans erfolgt ab Blasbeginn mit großer Geschwindigkeit, so daß, entsprechend den Blasverhältnissen, der Schlackenzusammensetzung und der Temperatur ab 60 % der Blaszeit die Endkonzentration vorliegt.

Der Konzentrationsverlauf des Schwefels zeigt in den letzten Blasminuten eine Rückschwefelung, die durch die hohen Eisengehalte in der Schlacke erklärt werden könnte.

### Schmelze B (weiche Blasbedingungen)

Die Frischkurven des Kohlenstoffs und Phosphors

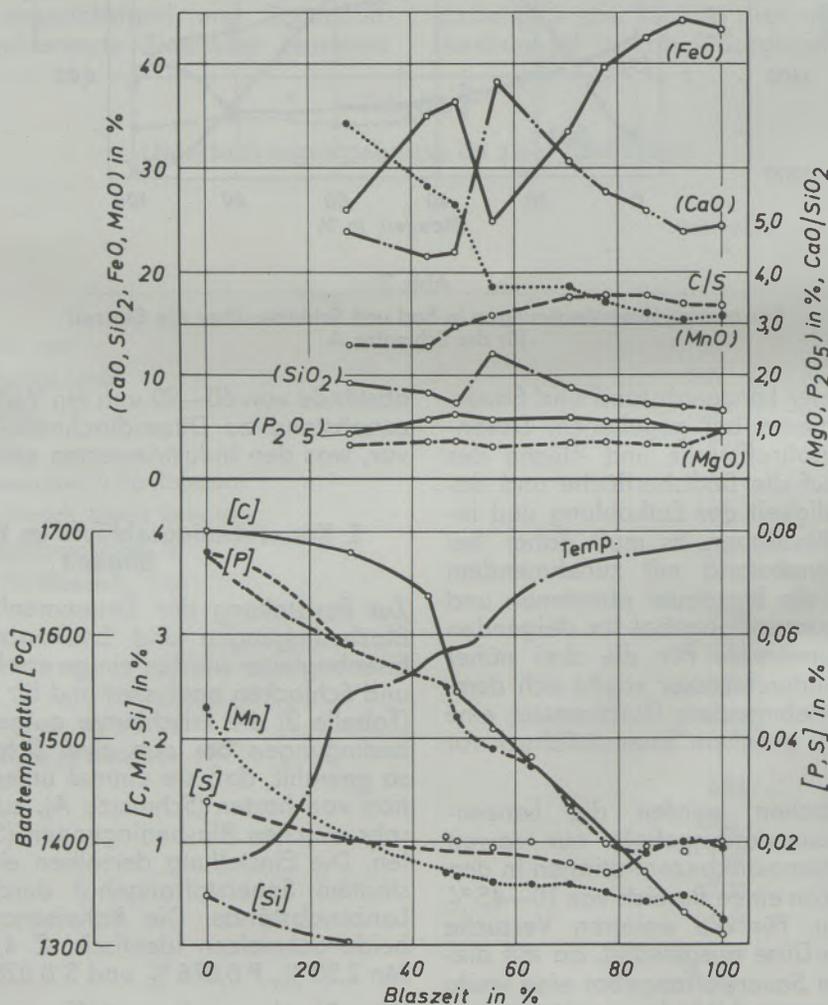


Abb. 4

Konzentrationsveränderungen in Bad und Schlacke über die Blaszeit für die Schmelze B

zeigen für Schmelze B eine Abweichung vom üblichen industriellen Verlauf. Durch die weicheren Blasbedingungen ist zweifellos eine Verschiebung der Oxydationsverhältnisse zu erwarten, da durch die stärkere Mitteilung des Sauerstoffs an die Schlackenphase das Ausmaß der Entkohlung auf Kosten der Entphosphorung zurückgedrängt werden muß. Dies ist auch der Fall. Die Abnahme des Phosphors erfolgt demnach anfänglich rascher als bei Schmelze A, in der auf Grund der härteren Blasbedingungen das Oxydationsverhältnis von Kohlenstoff zu Phosphor höher liegt. Jedoch bereits bei 22 % der Blaszeit kreuzen sich die Konzentrationskurven des Phosphors von Schmelze A und B und die Entphosphorung bei Schmelze B geht merklich langsamer vor sich. Die Entkohlungsgeschwindigkeit nimmt aber nicht bedeutend zu und der Eisenoxidgehalt der Schlacke steigt rasch an und erreicht einen Höchstwert von 36,5 %! Aus dieser Situation befreit sich das Bad-Schlacke-System durch einen raschen Kohlenstoffabbrand, der auch von einer starken Phosphorverschlackung begleitet wird. Der Grund für das Zustandekommen dieses Siedeverzuges liegt darin, daß die bei den weicheren Blasbedingungen geherrschten Auftreffverhältnisse eine zu geringe Kohlenstoffoxydation bewirkten, wodurch auch die Schlacke an Eisenoxid überaus stark angereichert wurde. An und für sich wären diese Verhältnisse ideal für eine gute Entphosphorung, daß jene aber dann trotzdem langsamer als unter härteren Blasbedingungen abließ, ergibt sich daraus, daß die für eine rasche Entphosphorung notwendige Entkohlung, deren Wirkung als Rühreffekt für die Entphosphorung benötigt wird, zu schwach war. Somit wurden durch die zu geringe Kohlenstoffoxydation auch die Voraussetzungen für die Phosphorverschlackung verschlechtert, und erst eine siedeverzugsartige Reaktion, außerhalb des Konverters durch eine kräftige und scharfe Flamme erkennbar, brachte das System wieder näher an die normalen Verhältnisse heran.

Bis etwa zu 20 % der Blaszeit wären diese Frischverhältnisse jenen in LDAC- bzw. OLP-Konvertoren gleichwertig, ab diesem Zeitpunkt müßte aber der Lanzenabstand gesenkt werden, um obig beschriebenen abnormalen Verhältnissen rechtzeitig begegnen zu können.

Der rasche und starke Kohlenstoffabbrand hatte erwartungsgemäß auch eine beträchtliche Reduktion des Eisenoxidgehaltes der Schlacke zur Folge, der bei rechtzeitiger Verringerung des Lanzenabstandes — analog der Blasttechnologie im LDAC- bzw. OLP-Prozeß — wesentlich tiefer hätte gesenkt werden können. Der weitere Verlauf der Kohlenstoff-Frischkurve ist nach dem Siedeverzug jenem von Schmelze A sehr ähnlich, wenn auch die Entkohlungsgeschwindigkeit entsprechend den weicheren Blasbedingungen etwas langsamer erfolgt. Diesem zufolge ist auch die weitere Entphosphorung rascher als bei Schmelze A und wird erst bei 85 % der Blaszeit

durch eine Rückphosphorung gestoppt. Der auf Grund der weicheren Blasbedingungen gegenüber Schmelze A zu erwartende niedrigere Endphosphorgehalt ist deshalb nicht erreicht worden, da in der letzten Blasminute eine Rückphosphorung eintrat, hingegen liegt erwartungsgemäß der Endkohlenstoffgehalt höher als bei Schmelze A. Die Abnahme des Eisenoxidgehaltes der Schlacke kurz vor Blasende wird wieder durch einen siedeverzugsartigen Kohlenstoffabbrand hervorgerufen.

Interessant ist die Tatsache, daß die Manganverschlackung von dem abnormalen Frischverlauf unbeeinflusst bleibt. Durch die höheren Eisenoxidgehalte tritt eine niedrigere Endkonzentration an Mangan auf. Die Silizium-Verschlackung erfolgt gleich rasch wie bei Schmelze A.

Auch aus der Temperaturkurve geht der abnormale Frischverlauf hervor. Durch den geringeren Auftreffdruck erfolgt eine Verzögerung des Zündpunktes, dann aber durch die starke Oxydation von Kohlenstoff und Phosphor steigt die Temperatur sehr rasch an. Auf Grund dieses Temperaturverlaufes müßte die Phosphorkurve in Form der strichlierten Linie (Abb. 4) besser den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechen. Mit der verlangsamten Phosphorverschlackung wird die Temperaturkurve flacher und zeigt den Siedeverzug in zwei Stufen ablaufend an.

Der bei Schmelze B gefundene Frischverlauf ist nur eine mögliche Form von den unter weichen Blasbedingungen erhaltenen Schmelzen. Innerhalb dieser wird mit zunehmender Weichheit vorerst die Dauer und Intensität des Kohlenstoffabbrandes zu Blasende immer größer, und schließlich tritt noch, wie bei Schmelze B, ein weiterer Siedeverzug ein. Es ist dies durchaus verständlich, denn die starke Eisenoxidbildung führt um so früher zu einem vom normalen Reaktionsungleichgewicht weit entfernten Zustand und zwangsweiser Rückführung, je weicher die Blasbedingungen gewählt wurden. Dabei konnten auch mehrere Siedeverzüge beobachtet werden. Es ist also, wie durch den Frischverlauf von Schmelze B deutlichst demonstriert wird, ohne Veränderungen an der Düse nicht möglich, die Entphosphorung über ein bestimmtes Maß hinaus noch zu steigern, da dann die Rührwirkung der Entkohlung zu stark gesenkt wird, um die nötige Schlacke-Bad-Bewegung für die Entphosphorungsreaktionen zu liefern.

Weitere Vergleiche zwischen den beiden Schmelzen untereinander und mit der Industrie hinsichtlich der Konzentrationsveränderungen über die Blaszeit werden aus den folgenden Diagrammen erhalten.

Abb. 5 zeigt die Entkohlungsgeschwindigkeit beider Schmelzen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt. Im Anlaufteil steigt die Entkohlungsgeschwindigkeit als Folge eines Aufbaues sauer-

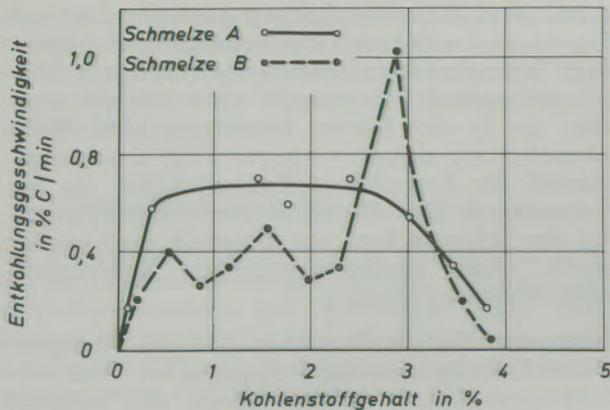


Abb. 5

Entkohlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt der Schmelze

stoffreicher oberster Badschichten bis zu einem stationären Wert linear an. Dieser bleibt über den Großteil der Blaszeit (stationärer Bereich) aufrecht und ist bei konstanten Blasbedingungen vom Kohlenstoffgehalt der Schmelze unabhängig (20). Der Auslaufteil beginnt in Übereinstimmung mit J. H. Swisher und E. T. Turkdogan (29) bei einem Kohlenstoffgehalt von rund 0,5 %, ab dem die Entkohlungsgeschwindigkeit vom Kohlenstoffgehalt der Schmelze abhängig ist. Der Verlauf der Entkohlungsgeschwindigkeit über die Blaszeit entspricht bei Schmelze A absolut den Industrieverhältnissen (30) und Modellversuchen (15), liegt aber mit einer mittleren Kohlenstoffabnahme von 0,65 % C/min etwa doppelt so hoch wie in der Industrie mit durchschnittlich 0,20—0,30 % C/min. Die Blasdauer ist folglich um rund 50 % kürzer.

Bei Schmelze B würde durch den geringeren Auftreffdruck des Sauerstoffs eine mittlere Entkohlungsgeschwindigkeit von 0,29 % C/min vorliegen und damit der industriellen Praxis entsprechen. Hinsichtlich Verlauf tritt aber keine Übereinstimmung ein. Durch die weichen Blasbedingungen erfolgt der Anstieg der Entkohlungsgeschwindigkeit etwas langsamer. Bei 3,5 % Kohlenstoff beträgt diese 0,21 % C/min, bei Schmelze A hingegen bereits 0,32 % C/min. Während des Siedeverzuges steigt sie auf 1,03 % C/min an. Solche hier kurzzeitig erreichten Werte wurden bereits in einem 2-t-Konverter (31) über die gesamte Blasdauer erzielt (Rapid-Frischen). Während aber bei diesen Versuchsschmelzen Sauerstoffmengen von  $13 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$  Roheisen zur Anwendung kamen, betragen diese hier nur  $8 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$  Roheisen. Der weitere Verlauf zeigt stärkere Schwankungen in der Entkohlungsgeschwindigkeit auf, die sich daraus ergeben, daß durch die starke Schäumwirkung der Schlacke unter den vorgelegenen weichen Blasbedingungen der Sauerstoffstrahl nicht ständig auf die Badoberfläche aufzutreffen vermochte.

Unter diesen Umständen tritt das gebildete Kohlenmonoxid nicht mehr in eine gegebene Gasphase über und es ist eine Phasenneubildung des Kohlenmonoxids erforderlich, womit auch Keimbildungshemmungen wirksam werden können (28). Damit ist aber, wie Abb. 5 aufzeigt, die Entkohlungsgeschwindigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Bades nicht mehr unabhängig.

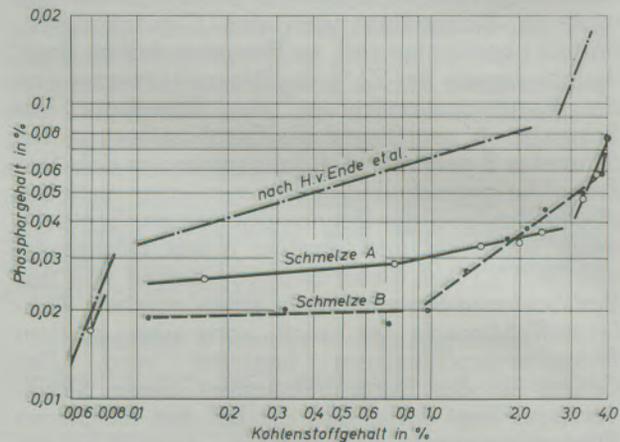


Abb. 6

Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Phosphorverschlackung im Heißmodell und nach H. v. Ende, F. Bardenheuer, K. Wünneberg und E. E. Hofmann (32)

Die Wirkung der Blasbedingungen auf Entkohlung und Entphosphorung über die Blaszeit geht aus Abb. 6 hervor. In den ersten Blasminuten tritt dabei im Vergleich zur Kohlenstoff-Frischung eine raschere Phosphorabnahme ein, die sich jedoch dann zugunsten der Entkohlung verlangsamt und erst im letzten Blasabschnitt bei Schmelze A wieder zunimmt. Nach H. v. Ende und Mitarbeiter (32) wird die Entphosphorungsgeschwindigkeit in den ersten und letzten Blasminuten weitgehend durch den Kohlenstoffgehalt des Bades bestimmt, während nach Th. Kootz und Mitarbeiter (33) bei rascher und guter Schlackenbildung eine weitgehende Entphosphorung auch bei hohen Kohlenstoffgehalten möglich sein soll. Nach H. v. Ende und Mitarbeiter (32) besteht in den ersten und letzten Blasminuten zwischen Entkohlung und Entphosphorung ein thermodynamischer Zusammenhang in Form der Gleichung

$$\lg[C] = 2/5 \lg[P] - \lg K,$$

deren Steigungsmaß von 2/5 durch Schmelze A gut reproduziert wird. Für Schmelze B tritt anfänglich eine raschere Entphosphorung ein, bei 3,2 % Kohlenstoff liegen aber die Phosphor- und Kohlenstoffgehalte bereits wieder auf der Geraden. Während der anschließende flachere Verlauf für Schmelze A etwa den Industriemittelwerten hinsichtlich Steigung nahezu gleichkommt, ergibt sich für Schmelze B vorerst eine wesentlich raschere Entphosphorung, die aber dann ab

1 % Kohlenstoff konstant bleibt, da bereits jener der Gleichgewichtslinie (34), (35) entsprechende Phosphorgehalt erreicht wurde. Für Schmelze A dürfte im letzten Blasabschnitt wieder eine erhöhte Entphosphorung eintreten.

Um im Heißmodell jenen in Abb. 6 dargestellten industriellen Zusammenhang zu erzielen, müßte entweder bei gleichem Sauerstoffangebot ein Lanzenabstand gewählt werden, der zwischen jenen von Schmelze A und B liegt, oder bei Schmelze A der Lanzenabstand ab etwa 1,8 % Kohlenstoff kurzzeitig etwas erhöht werden, da von 4 bis 2 % Kohlenstoff das Steigungsmaß jenem der Industrie entspricht, sich aber hernach verlangsamt.

Die beste Lösung — für und in Übereinstimmung mit der Industrie — müßte aber ein Beginn mit etwas geringerem Lanzenabstand als für Schmelze B und schrittweise Senkung desselben ab etwa 3,5 % Kohlenstoff sein.

### 3. Konzentrationsabläufe in der Schlacke über die Blaszeit

Gleichzeitig mit der Probennahme aus der Badphase wurden (Abb. 3 und 4) zur Verfolgung des Schlackenweges über die Blaszeit bei den Schmelzen A und B aus dem Heißmodell Schlackenproben gezogen. Die Aufbereitung derselben erfolgte in der Weise, daß bei den Schlacken der ersten Blasminuten der nicht aufgelöste Kalk abgetrennt wurde. Die Anteile an freiem Kalk in den geschmolzenen Schlacken wurden analysiert und infolge ihrer geringen Gehalte von unter 1 % vernachlässigt. Die angegebenen Eisen-II-Oxidgehalte stellen die umgerechnete Summe aus Eisen-II- und -III-Oxid dar; metallisches Eisen wurde mit einem Sieb von der fein gemahlene Probe abgetrennt.

#### 3.1 Eisenoxid

Durch die weichen Blasbedingungen waren für Schmelze B von Blasbeginn an höhere Eisenoxidgehalte zu erwarten. Dies trifft auch, abgesehen von der Siedeverzugsperiode, über die gesamte Blaszeit zu. Daß bei Schmelze A die erste Schlackenprobe einen so extrem hohen Eisenoxidgehalt enthält, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß von der vorangegangenen Schmelze etwas mehr Endschlacke als üblich an der Ausmauerung haften blieb, die diesen hohen Eisenoxidgehalt bewirkte. Damit wurden die Gehalte in den anderen Komponenten zwangsläufig etwas erniedrigt. Hinsichtlich des Verlaufes liegt gute Übereinstimmung mit Industrieergebnissen bei konstanten Lanzenabständen vor (27), (36), (37).

#### 3.2 Calcium- und Siliziumoxid

Wie umfangreiche Arbeiten (38), (39) aufzeigen, steht der Konzentrationsverlauf des in der

Schlacke gelösten Kalkes während des Blasablaufes eng mit jenem des Eisenoxides im Zusammenhang. Mit Blasbeginn setzt sofort die Verschlackung von Silizium, Mangan und Eisen ein und der Kalk reagiert mit diesen drei Oxiden, jedoch in sehr unterschiedlicher Weise. Während sich mit Kieselsäure ein Saum hochschmelzenden Dicalziumsilikates um das Kalkkorn herum bildet, der dasselbe in seiner weiteren Auflösung hemmt, bildet sich aus Calcium- und Eisen-II-Oxid Calciumwüstit, eine niedrigschmelzende Verbindung. Da sowohl aus metallurgischen als auch aus Gründen der Zustellungshaltbarkeit (40) eine rasche Kalkauflösung angestrebt wird, ist ein schneller Anstieg des Eisenoxidgehaltes in der Schlacke zu Blasbeginn wünschenswert.

Die Wirkung der Eisenoxidgehalte auf die Kalkauflösung ist auch bei den Schmelzen A und B gegeben und aus der Basizität der Schlacken ablesbar. Bei der weicher erblasenen Schmelze B liegt diese bis 80 % der Blaszeit über jenem der Schmelze A und bleibt ab 70 % der Blaszeit nahezu konstant.

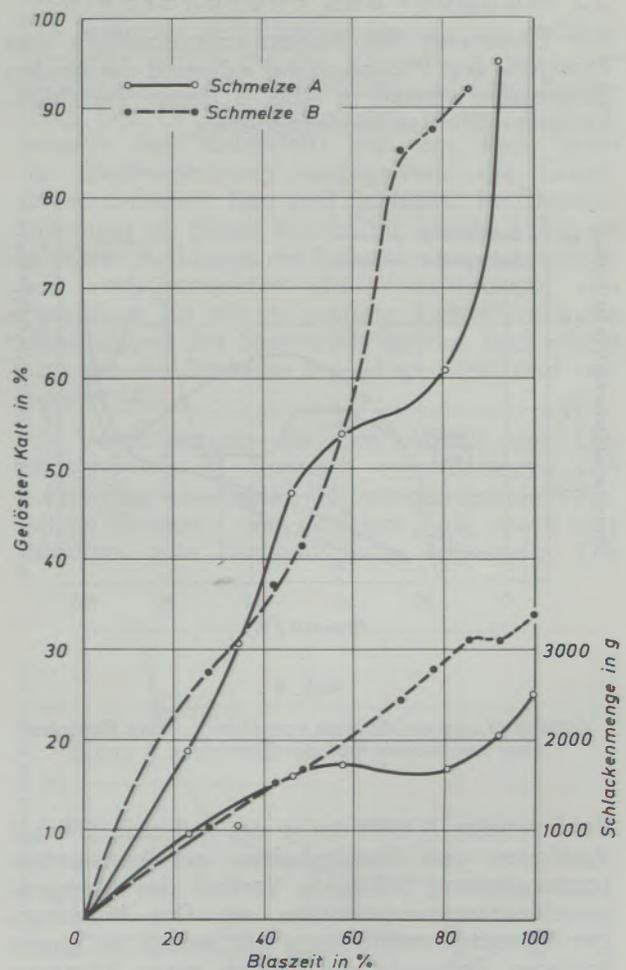


Abb. 7

Kalkauflösung und Schlackenmenge im Verlauf der Blaszeit für die Schmelzen A und B

In Abb. 7 sind die Schlackenmengen und die Kalkauflösung über die Blaszeit aufgetragen, deren Berechnung für Schmelze A über die Phosphorbilanz, für Schmelze B über jene des Mangans erfolgte, da über Phosphor die Ergebnisse als nicht real angesehen werden können. Der Vollständigkeit halber wurde aber Schmelze B eingetragen, obwohl durch Eruptionen Schlackenverluste eingetreten waren und daher eine genaue Bilanz nicht mehr möglich ist. Es kann aber mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß bei rund 70 % Blaszeit bereits eine vollständige Kalkauflösung vorlag, da auch ab diesem Zeitpunkt die Basizität der Schlacke konstant blieb. Die Wirkung der höheren Eisenoxidgehalte in einer rascheren Kalkauflösung gegenüber Schmelze A geht aber deutlich daraus hervor.

Schmelze A entspricht den Industrieverhältnissen (32), (36) und zeigt auch die Verlangsamung der Kalkauflösung im zweiten Blasdrittel, die zeitlich mit der Schäumperiode der Schlacke zusammenfällt.

### 3.3 Mangan- und Phosphoroxid

Zur Diskussion der Konzentrationsabläufe von Mangan- und Phosphoroxid während der beiden Schmelzen werden in Abb. 8 deren Verschlackungsverhältnisse wiedergegeben.

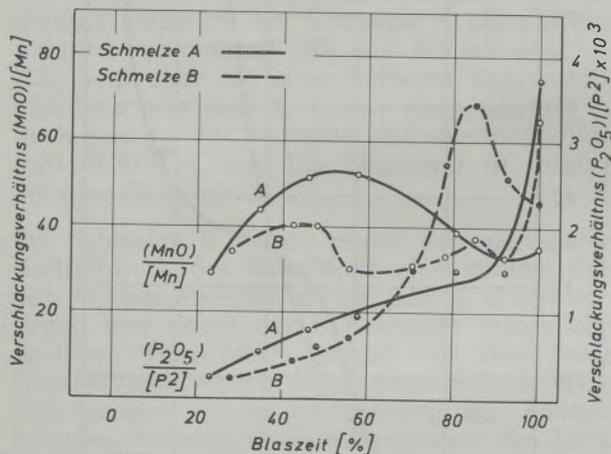


Abb. 8

Verschlackungsverhältnisse von Mangan und Phosphor über den Blasverlauf der Schmelzen A und B

Bei Schmelze A trifft der in der Industrie (37) bei Verblasen von Stahlrohren mit konstantem Lanzenabstand bekannte Verlauf des Manganverschlackungsverhältnisses ein. Das Maximum der Manganverschlackung tritt jedoch zu einem späteren Zeitpunkt auf. Durch einen kürzeren Lanzenabstand könnte eine bessere Übereinstimmung mit den Industrieverhältnissen erzielt werden, da bekannt ist, daß sich mit größeren Anfangs-Lanzenabständen das Maximum der

Manganverschlackung zu höheren Blaszeitpunkten hin verschiebt. Auch wäre das Maximum bei kürzerem Lanzenabstand wesentlich deutlicher ausgeprägt (37). Diese Ausbildungsform wäre auch bei Schmelze B eingetreten, wurde aber durch den großen Sauerstoffbedarf während des Siedeverzuges (Entkohlung) und die lang andauernde, starke Entphosphorung gestört. Dies geht mit den Ausführungen von Th. Kootz und K. Behrens (40) konform, wonach sich die Manganverschlackung nach dem vorgefundenen Sauerstoffgefälle zwischen den beiden Reaktionsbereichen „Strahlbereich“ und „Schlackenphase“ richtet. Gegen Blasende nimmt daher die Manganverschlackung infolge abklingender Entphosphorung und Entkohlung zu. Der Verlauf der Phosphorverschlackung von Schmelze A stimmt mit den Industriebeobachtungen überein (37). Durch die geringeren Ausgangskonzentrationen an Phosphor liegen die Verschlackungsverhältnisse aber niedriger.

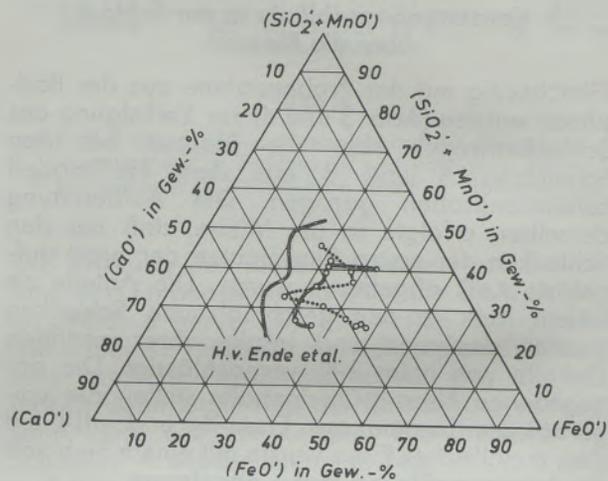


Abb. 9

Lage der Schlackenkonzentrationen über den Blasverlauf und mittlerer Konzentrationsweg nach H. v. Ende et al. (32)

Zusammenfassend werden in Abb. 9 noch die Lage der Konzentrationspunkte der Schlacken über den Blasverlauf dargestellt. Ausgehend von Industrieauswertungen (32) ist das Verhältnis von Manganoxid zu Kieselsäure innerhalb eines bestimmten Streubereiches als konstant angenommen. Es bewegt sich daher die Schlackenzusammensetzung im System  $(CaO)'-(FeO)'-(SiO_2)'-(MnO)'$  auf einer Fläche, die durch das Dreistoffsystem  $(CaO)'-(FeO)'-(SiO_2 + MnO)'$  beschrieben werden kann.

Wie die Gegenüberstellung zeigt, wäre eine gute Übereinstimmung gegeben, würden die Heißmodellschlacken in ihren Eisenoxidgehalten um rund 10 % niedriger liegen. Wie bereits erwähnt, dürfte bei Schmelze A etwas Restschlacke von der vorangegangenen Charge im Konverter ver-

blieben sein, wodurch der erste Konzentrationspunkt einen zu hohen Eisenoxidgehalt aufweist. Da ferner in der letzten Blasminute ein starker Anstieg im Eisenoxidgehalt erfolgt, liegt dieser Punkt ebenfalls weiter weg von der Industriefähigkeitskurve in Richtung der Eisenoxid-ecke. Die Konzentrationspunkte für Schmelze B liegen, abgesehen von jener im ersten Blasdrittel und jener nach dem Siedeverzug, erwartungsgemäß höher.

Eine Senkung des Eisenoxidgehaltes in der Schlacke wurde durch niedrigeren Kalkzusatz zu erreichen versucht, da nach P. Metz et al. (41) sowie D. V. Pudnikov (42) ein Zusammenhang zwischen Basizität und Eisengehalt der Schlacke besteht. Eine 10—15%ige Reduzierung des Kalkzusatzes blieb erfolglos, eine stärkere Herabsetzung konnte aber wegen der dann resultierenden niedrigen Basizität der Schlacke nicht akzeptiert werden. Die einzige wirksame Möglichkeit bei konstantem Lansenabstand wäre ein Übergang zu härteren Blasbedingungen, wodurch sich aber automatisch die Blaszeiten verkürzten.

#### 4. Endkonzentrationen der Eisenbegleiter in Stahl

##### 4.1 Kohlenstoff

Geht man von der Voraussetzung aus, daß sich der im Bad gelöste Sauerstoff und der Gehalt an Eisenoxid der Schlacke ins Gleichgewicht setzen, so erhält man den von M. Wahlster (43) aufgestellten Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt des Bades und Eisenoxidkonzentration der Schlacke. Für elf analysierte Stahlproben aus dem Heißmodell zeigt sich dabei, daß, im Gegensatz zu Industrieergebnissen, niedrigere Kohlenstoffwerte, als sie der Isotherme entsprechen, erhalten werden. Diese liegen aber so, daß sie nahezu eine Parallele zu dieser bilden (Abb. 10). Einzig für die Schmelze A und B liegen die

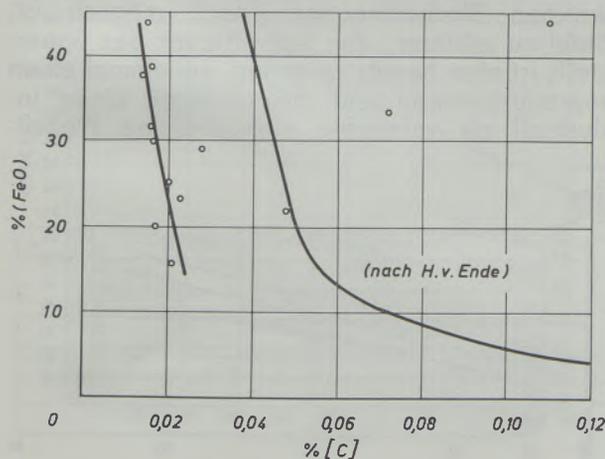


Abb. 10

Gleichgewichtsisotherme (1600 °C) und Lage der Konzentrationen an Kohlenstoff im Heißmodell

Kohlenstoffgehalte deutlich über der Isotherme. Als Erklärung dafür könnte gelten, daß die Stahlproben von ca. 50 g sofort nach Entnahme aus dem Konverter erstarrten, während die übrigen Stahlproben aus dem erstarrten Guß gebohrt wurden. Die Unterschiede liegen daher darin, daß in dem einen Fall die Probe sofort erstarrte, im anderen die Schmelze in der Pfanne aber noch weiterzureagieren vermochte und eine Senkung des Kohlenstoffgehaltes während des Nachkochens eintrat (44).

Da andererseits die Schlackenprobe sofort nach Blasende aus dem Konverter gezogen wurde, gibt diese den (FeO)-Gehalt zu diesem Zeitpunkt und nicht nach dem Nachkochen wieder.

Die weit über der Isotherme liegenden Punkte der Schmelzen A und B zeigen die größere Entfernung vom Gleichgewicht ( $\text{FeO} \rightleftharpoons [\text{FeO}]$ ) im Heißmodell als im Industriekonverter an, was aus der etwa doppelt so hohen Frischgeschwindigkeit im Heißmodell gegenüber der Industrie durchaus verständlich ist.

##### 4.2 Phosphor

Die Tatsache der Entphosphorung im Aufblas-konverter beruht auf der Vorstellung getrennter Reaktionsräume für Entkohlung und Entphosphorung. Der Ort der Entkohlung ist der Auftreffbereich des Sauerstoffs auf das Bad, jener der Entphosphorung vorzugsweise die Grenzfläche zwischen Bad und Schlacke. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung erhöht daher ein stärkeres Aufblasen die Entkohlungsgeschwindigkeit und vermindert die Verschlackung des Phosphors, da mit steigendem Auftreffdruck die Übertragung des Sauerstoffs an das Bad erhöht bzw. an die Schlacke erniedrigt wird, und umgekehrt (40).

Als Voraussetzung für den Ablauf der Entphosphorung ist demnach eine Schlacke von gutem Flüssigkeitsgrad (36) mit genügendem Anteil an Eisenoxid und gelöstem Kalk sowie eine ständige, gute Durchmischung notwendig. Die

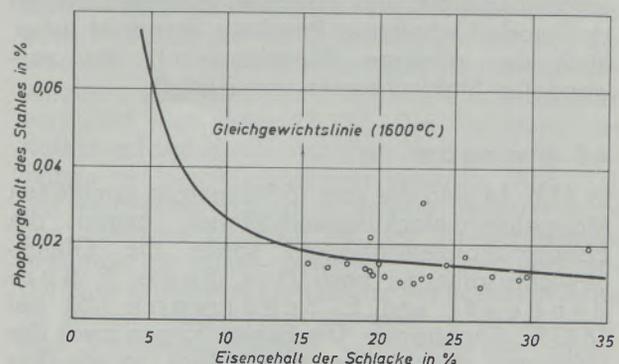


Abb. 11

Gleichgewichtsisotherme (1600 °C) und Endphosphorkonzentrationen im Heißmodell

Phosphorgehalte im Stahl werden von der Basizität, der Temperatur und besonders vom Eisenoxidgehalt der Schlacke bestimmt (45), (46), (47).

In Abb. 11 sind die Phosphorgehalte zu Blasende sowie die nach Untersuchungen von W. A. Fischer und H. v. Ende (34) sowie von H. Knüppel und F. Oeters (35) ermittelte Gleichgewichtskurve eingezeichnet. Die eingetragenen Punkte sind Ergebnisse aus dem Heißmodell, die in Übereinstimmung mit der Industrie (46), (48) um die Isotherme zu liegen kommen. Im Vergleich zu dem mit gleichem Roheisen fahrenden 30-t-Konverter liegen die im Heißmodell erhaltenen Phosphorgehalte niedriger (Durchschnitt von 0,016 % gegenüber 0,020 % P). Dies ist als richtig anzusehen, da die durchschnittlichen Eisenoxidgehalte im Heißmodell höher liegen. Ein Vergleich mit der Gleichgewichtsisotherme bei 1640 °C nach H. v. Ende und Mitarbeiter (49) zeigt einen parallelen Ver-

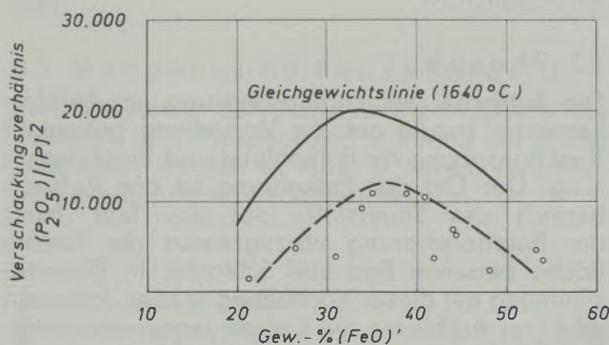


Abb. 12

Gleichgewichtslinie (1640 °C) nach H. v. Ende und Mitarbeiter (51) mit Ergebnissen im Heißmodell (Abb. 12) und in der Industrie (43), (Abb. 13)

lauf des Verschlackungsverhältnisses zu niedrigeren Werten hin verschoben (Abb. 12). Dies erklärt sich aus den um rund 50 °C höheren Temperaturen im Heißmodell, da die P-Verschlackung mit steigender Temperatur abnimmt (49). Andererseits streuen, wie Abb. 13 zeigt, auch die Industrieergebnisse stark und erreichen ebenfalls die im Heißmodell erhaltenen Resultate. Ferner ist sicher auch der niedrige Phosphorgehalt des verwendeten Stahlorheisens von Einfluß.

#### 4.3 Mangan

In Abb. 14 sind die von 16 Schmelzen ermittelten Manganverschlackungsverhältnisse gegen die Eisenoxidkonzentrationen, sowie die Gleichgewichtsisotherme nach H. v. Ende, F. Bardenheuer und E. Schürmann (49) bei 1640 °C eingetragen. Die Punkte folgen zwar der Isotherme, streuen aber beträchtlich, so wie dies auch Industrieresultate (50), (51) zeigen. Wesentlich deutlicher kommt hingegen die Abhängigkeit des Mangangehaltes zu Blasende vom Eisenoxidgehalt der Schlacke zum Ausdruck, wie dies

Abb. 15 aufzeigt. Dabei liegen auch hier wieder die Mangangehalte der Schmelze A und B höher als die anderer Stähle.

#### 5. Endkonzentrationen der Schlackenkomponenten

Die Auswertung von rund 200 im Heißmodell erhaltenen Schlacken erbrachte die in Abb. 16 wiedergegebenen Zusammenhänge, dargestellt in Abhängigkeit vom Kalkgehalt derselben. Gleichzeitig sind die Klassifikationsbereiche der Blasbedingungen eingetragen. Demnach steigen mit zunehmender Weichheit der Blasbedingungen die Eisenoxidgehalte in den Schlacken schnell an. Während über 28 % Calciumoxid die Streu-

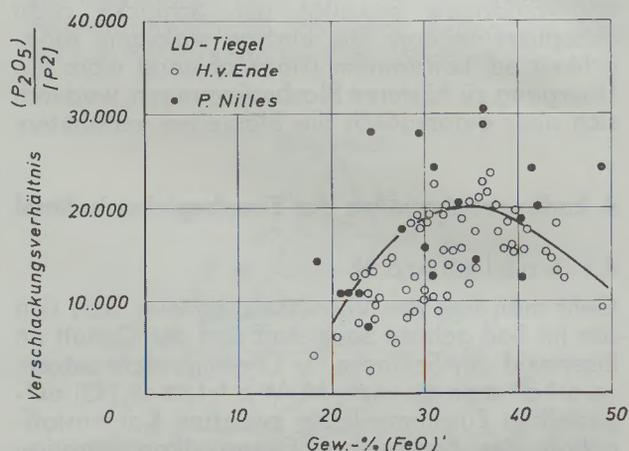


Abb. 13

breite der Eisenoxidgehalte 6—10 % beträgt, wurden darunter Eisenoxidgehalte von 28—45 % erhalten. Dies verdeutlicht, daß es zwar unter weichen Blasbedingungen noch möglich ist, Stahl zu erblasen, der Auftreffdruck des Sauerstoffs ist aber bereits zu gering, um einmal einen reproduzierbaren und zum anderen einen industriell als vernünftig anzusehenden Prozeß-

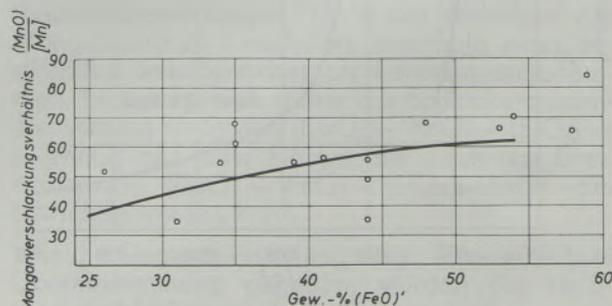


Abb. 14

Gleichgewichtsisotherme (1640 °C) der Manganverschlackung und Ergebnisse im Heißmodell

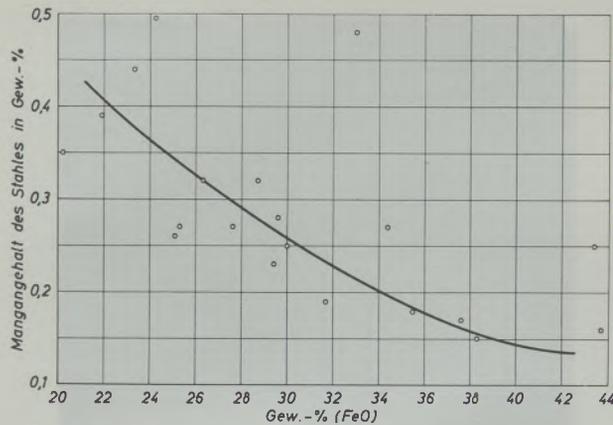


Abb. 15

Abhängigkeit des Mangangehaltes vom Eisenoxidgehalt der Schlacke

ablauf zu gewährleisten. Wenn aber trotzdem mit solchen Blasbedingungen Schmelzen verblasen wurden, so deshalb, um in Hinblick auf den Einsatz des Heißmodells als Verschlackungsprüfung alle Möglichkeiten der Variation des Schlackenangriffes zu erfassen, der nach allgemein gültiger Ansicht in erster Linie durch Basizität und Eisenoxidgehalt der Schlacke bestimmt wird.

Wie Abb. 16 zeigt, liegt die Basizität über dem untersuchten Bereich von Kalkgehalten konstant, eine Aussage über die Verschleißabhängigkeit bei konstantem Eisenoxidgehalt von der Basizität ist damit nicht gegeben. Dies wäre rein theoretisch auch insofern schwer möglich, als sich die Basizität während des Blasvorganges durch die Kalkauflösung erst aufbaut und der Einfluß der Basizität sich eigentlich nur als Einfluß der Basizitätsentwicklung über die Blaszeit deutlich

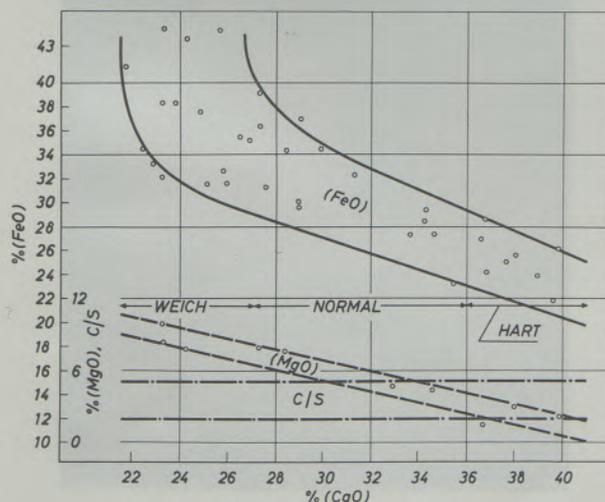


Abb. 16

Schlackenkonzentrationen im Heißmodell unter größter Variation der Blasbedingungen

machen kann. Industriell zeigt sich eine Abhängigkeit, da bei konstantem Kalkzusatz die Endbasizität eine Aussage über den Grad der Kalkauflösung zuläßt, und in besonderen Fällen von sehr niedrigen Eisenoxidgehalten in den Schlacken ergibt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit des Verschleißes von der Basizität (52). Bei entsprechender Lanzenführung für eine Vorverlegung der Entphosphorung und daher anfänglich höheren Eisenoxidkonzentrationen wird eine rasche Kalkauflösung erzielt, womit der Einfluß der Basizitätsentwicklung auf den Verschleiß schwächer ausgeprägt ist. Die Basizitätsentwicklung im Heißmodell ist zwar durch die Blasbedingungen unterschiedlich rasch, entspricht aber jener günstiger Industrieverhältnisse. Der deutliche Einfluß der Basizitätsentwicklung in der Industrie, wo Endbasizitäten auch noch unter zwei liegen können, kann daher im Heißmodell nicht auftreten.

## 6. Bewegungsvorgänge im Heißmodell während des Blasvorganges

Für den Einsatz des Heißmodells zur Verschlackungsprüfung interessierte vor allem auch, welche Bewegungsvorgänge während des Blasprozesses eintreten. Es wurde daher ein vollständiger Schmelzablauf durch eine Öffnung im Konverter mit Blickrichtung auf den Brennfleck aufgenommen, wovon die wesentlichsten Blasphasen in den Abb. 17—28 wiedergegeben sind. Der Lanzenabstand betrug dabei konstant 60 mm.

Mit beginnendem Aufblasen, wobei die Sauerstoffmenge langsam von 0 auf 160 l/min gesteigert wird, zeigt sich vorerst die Ausbildung einer symmetrischen Vertiefung mit überhöhtem Rand und eine davon ausgehende Wellenbewegung (Abb. 17). Mit steigender Impulsstärke wird die Vertiefung in ihrer Form und Tiefe zunehmend instabiler und es setzt ein Versprühen von Roheisen ein (Abb. 18—20). Die versprühten Metalltröpfchen schwanken beträchtlich in ihrer Größe und Helligkeit, wie die Abb. 19 und 20 zeigen. Form und Größe des Auftreffbereiches bleiben auch nach erfolgter Kalkzugabe erhalten bzw. sind dadurch erst besonders gut sichtbar geworden, da der Kalk sofort aus demselben geschoben, aber auch zum Teil wie Eisentröpfchen versprüht wird (Abb. 21, 22). Die Auflösung des Kalkes erfolgt durch ständige Vermischung desselben mit bereits gebildeter Schlacke (Abb. 23). Der Auftreffbereich ist in diesem Stadium nicht von Schlacke bedeckt, da der Sauerstoffstrahl imstande ist, diese beiseitezudrücken und dadurch in ständigem Kontakt mit der Badoberfläche zu stehen. Neben dem Versprühen von Metall- und Schlackentröpfchen verursacht der Sauerstoffstrahl im Auftreffbereich eine heftige Flammenentwicklung, deren Richtung sich ständig ändert (Abb. 24—27). Mit fortgeschrittener Kalkauflösung beginnt die Schlacke zu schäumen



Abb. 17



Abb. 18



Abb. 19



Abb. 20

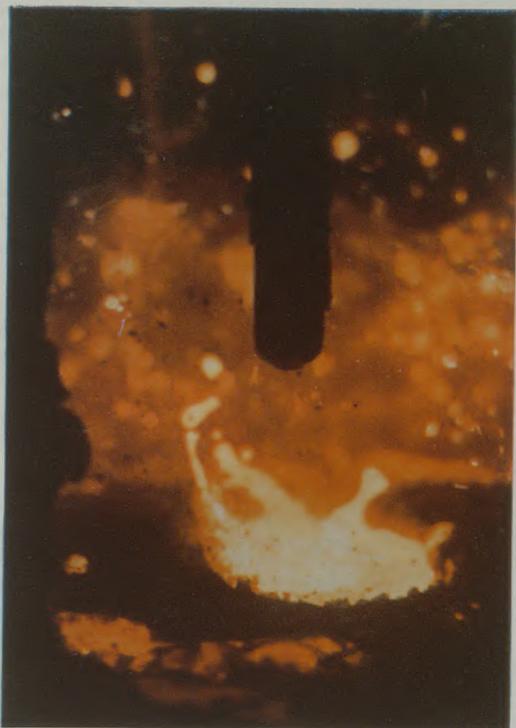


Abb. 21



Abb. 22



Abb. 23



Abb. 24



Abb. 25



Abb. 26



Abb. 27



Abb. 28

Abb. 17—28

Charakteristische Phasen während eines Schmelzablaufes

(Abb. 26, 27), bis die Lanze in dieselbe eintaucht und der Sauerstoffstrahl die Schlacke mit sich in den Brennfleck zieht (Abb. 28). Im letzten Blasabschnitt verliert die Schlacke an Schäumintensität und liegt zu Blasende ruhig auf der Badoberfläche.

Aus den vorstehend genannten Bildern lassen sich einige interessante Details entnehmen. Es sind dies die Ausbildung einer Vertiefung im Auftreffbereich des Sauerstoffstrahles und die davon ausgehende Versprühung von Metall- und im späteren Blasverlauf auch Schlackentröpfchen, wie sie bereits vielfach in der Literatur (28), (30), (53) bis (59) beschrieben ist. Diese Vertiefung zeigt sich in ihrer Form keineswegs stationär, sondern stark veränderlich, wie auch der von ihr ausgehende Gasstrahl ständig seine Richtung ändert. Die Reaktion der Metalltröpfchen im Gasraum mit dem Sauerstoff kann an deren Aufleuchten bei Eintreffen in den von der Düse zur Metalloberfläche führenden Strahl ersehen werden. Aber auch im Kontakt mit dem vom Auftreffbereich ausgehenden Gasstrahl konnte ein Aufleuchten der Tröpfchen beobachtet werden. Dies bestätigt die Untersuchungsergebnisse von aus der Schlacke gewonnenen Eisengranalien mit jeweils gegenüber dem Bad niedrigerem Kohlenstoffgehalt (60). Die Bilder zeigen deutlich die bei ausreichend hohem Strahlimpuls auftretenden Möglichkeiten der Wechselwirkungen zwischen dem Blasstrahl und der Schlacke. Im Stadium der frühen Schlackenbildung wird die Schlacke aus dem Strahlbereich hinausgedrückt. Mit zunehmender Schlackenhöhe vermag der Gasstrahl immer weniger Metalltröpfchen in den Gasraum zu sprühen und den Auftreffbereich von der Schlacke freizuhalten. Noch bevor Schlacke bis zur Düse stand, wurde dieser Punkt erreicht und der Blasstrahl sog die Schlacke mit sich in den Brennfleck (Abb. 26, 27). Schematisch werden diese beiden Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen dem Strahl und der Schlacke von K. H. Kluth und J. Maatsch (54) deutlich aufgezeigt. Das Versprühen von Metalltröpfchen bleibt sicher auf Grund der vorhandenen Metall-Schlacke-Emulsion (30) bestehen, die Erreichung des Gasraumes wird aber den Metalltröpfchen mit steigender Schlackenhöhe rasch erschwert, und nach Eintauchen der Lanze in die Schlacke traten unter den gegebenen Blasbedingungen nur mehr Flammen im Strahlbereich aus der Schlacke hervor. In diesem Stadium war der Einfluß der Blasbedingungen insofern zu erkennen, als durch sie der Zeitraum des ununterbrochenen Auftreffens des Sauerstoffstrahles auf die Metalloberfläche, erkennbar aus der Flammenentwicklung, bestimmt wurde.

Eine weitere interessante Beobachtung ist das sichtbare Auftreten braunen Rauches am Flammenrand bei Abb. 24. Natürlich könnte die Helligkeit der Flamme in unmittelbarer Nähe des Brennflecks die braune Farbe des Rauches überstrahlen und erst in einem Flammenbereich

geringerer Helligkeit sichtbar werden lassen. Da aber auf den anderen Abbildungen kein brauner Rauch sichtbar ist, obwohl dieser intensiv auftritt, ergibt dies eine Bestätigung für die Bildung des braunen Rauches über Verdampfungs- und Oxydationsvorgänge (61), (62).

## 7. Gegenüberstellung: Heißmodell — Industriekonverter

Im folgenden wird eine kurze, zusammenfassende Gegenüberstellung einiger Daten und Ergebnisse vom Heißmodell zum Industriekonverter (30—60 t) gegeben.

Auf Grund der maßstäblichen Verkleinerung liegt Identität in den Abmessungsverhältnissen und metallurgisch wichtigen Daten vor. Die Roheisentemperaturen liegen geringfügig höher, die maximalen Verblasetemperaturen im oberen Bereich der industriell herrschenden. Durch die geringere Futterstärke und den schlechteren Wärmehaushalt des Heißmodells ergibt sich ein Unterschied im Temperaturgradienten und damit etwas verschiedene Voraussetzungen hinsichtlich Verschleißvorgang. Durch bessere Isolierung dürfte aber in diesem Punkt Annäherung erreichbar sein.

Bezüglich einer Prozeßführung mit industrieanalogem Reaktionsgeschehen und Reaktionsgeschwindigkeit wurden bei der Diskussion der Ergebnisse der Schmelzen A und B bereits einige Vorschläge gemacht. Hier sollen diese in den wichtigsten Punkten verglichen und koordiniert werden. Der größte Unterschied zwischen Heißmodell und Industriekonverter liegt wohl in der Blasdauer, die etwa um 50 % kürzer als in der Industrie ist. Wird ein Verhältnis von Badhöhe zu Baddurchmesser von 0,35—0,45 eingehalten, so ist über die Wahl der Blasbedingungen zwar eine Erhöhung der Blasdauer möglich, die Reaktionsverhältnisse liegen aber weit entfernt von den industriellen Gegebenheiten. Es treten Reaktionshemmungen und Siedeverzüge sowie zu hohe Eisenkonzentrationen in der Schlacke auf. Wird aber in dieser Richtung eine Übereinstimmung angestrebt, so müssen die Blasbedingungen härter eingestellt werden (kürzere Lanzenabstände), wodurch sich aber die Blaszeit wieder automatisch verkürzt. Andererseits wird aber dann die Entphosphorung im stationären Bereich der Entkohlung zu langsam. Für eine Koordination dieser beiden Forderungen wäre daher eine Variation des Lanzenabstandes über die Blaszeit notwendig. Ausgehend von den Erkenntnissen aus den Schmelzen A und B könnte ein konstantes Sauerstoffangebot von 160 l/min über die gesamte Blaszeit eingestellt werden. Der Lanzenabstand müßte zu Blasbeginn mit 80—85 mm gewählt und entsprechend dem Verhältnis von Entkohlung zu Entphosphorung ab etwa 45 % der Blaszeit auf 70—75 mm und ab 80 % auf 55 bis 60 mm gesenkt werden. Damit dürfte der in der Industrie gegebene Verlauf von Entkohlung zu

**Tabelle 3**  
Gegenüberstellung: Heißmodell—Industrie-  
konverter

	LD- Heiß- modell	LD- Konverter
Badhöhe/Baddurchmesser	0,3—0,4	0,35—0,45
Konverter-Innenhöhe/Bad- $\phi$	2,23	rd. 2,23
Spez. Badvol., m <sup>3</sup> /t Stahl	0,65—0,87	0,7—1,0
Roheisentemperatur, °C	1250—1350	1100—1300
Max. Verblastemperaturen, °C	1650—1700	1600—1700
Blasdauer, min	7—12	15—18
Mn-Verschlackungsverh. $\frac{(\text{MnO})}{[\text{Mn}]}$	30—80	20—80
P-Verschlackungsverh. $\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]^2}$	2—11.10 <sup>3</sup>	2—30.10 <sup>3</sup>
Schlackenanalyse, % *) **)		
SiO <sub>2</sub>	7—12	12
FeO	20—29	26
MnO	13—19	19
CaO	36—41	36
MgO	1—4	3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6—1,3	1
Stärke des Verschleiß- futters, mm	65—90	300—700
Temperaturgradient in der Zustellung, °C/mm	9,0—10,5	1,0—5,0
Durchschn. Steinverschleiß, mm/Schmelze		
Teergetauchter Magnesitstein aus eisenarmem Sinter	0,7—1,0	0,7—1,0
Teergebundener Magnesitstein aus eisenreichem Sinter	1,5—2,0	1,5—2,0

\*) Schlackenanalysen vom Heißmodell bei harten  
Blasbedingungen

\*\*) Schlackenanalysen vom LD-Konverter bei glei-  
chem Roheisen wie im Heißmodell

Entphosphorung erreicht werden; darüber hinaus würden die Eisenoxidgehalte der Schlacken zu Blasbeginn rasch ansteigen und eine rasche Kalkauflösung herbeiführen, durch die schrittweise Senkung des Lanzenabstandes aber bis zu Blasende erheblich reduziert werden können.

Um aber auf eine Blasdauer von 15 Minuten zu kommen, würde auch die Maßnahme einer Variation des Lanzenabstandes nicht ausreichen. Bei einer spezifischen Blasdauer von 260 sec/10 kg Roheisen müßte ein Chargiergewicht von 35 kg Roheisen gewählt werden, wodurch aber ein gegenüber der Industrie höheres Verhältnis von Badhöhe zu Baddurchmesser von 0,6 resultierte. Diese Maßnahme wäre daher nur mit Ausklammerung dieses Punktes zielführend. Es müßte

daher ein anderer Weg beschritten werden. Da die Blasdauer von der Entkohlungsgeschwindigkeit und diese im stationären Entkohlungsbereich vom Sauerstoffangebot abhängig ist, müßte dieses reduziert werden, um die Entkohlungsgeschwindigkeit zu senken. Eine Verminderung derselben führt aber nur zu weicheren Blasbedingungen. Es müßte daher der Düsendurchmesser verkleinert werden, und mit der Maßnahme eines veränderlichen, wie oben beschriebenen Lanzenabstandes über die Blaszeit würde nicht nur eine rasche Kalkauflösung, sondern bei einer Übereinstimmung im Reaktionsgeschehen mit der Industrie auch eine Verminderung der Entkohlungsgeschwindigkeit und damit eine längere Blasdauer resultieren.

Mit der 2,4-mm-Düse ergäbe sich bei gleichem Sauerstoffdruck vor der Lanze und bei gleichem Lanzenabstand wie für Schmelze A eine Erhöhung der spezifischen Blasdauer um 50 sec.

Für eine Blasdauer von 15 Minuten würde dann das Chargiergewicht 29 kg und das Verhältnis von Badhöhe zu Baddurchmesser 0,43 und damit den Industrieverhältnissen entsprechen.

### Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse erbringen den Beweis für die Möglichkeit, durch ein Heißmodell der beschriebenen Größe das LD-Verfahren in bezug auf die Vorgänge in der Bad- und Schlackenphase in guter Annäherung zu simulieren. Dies wird an Hand von Untersuchungen über die Zusammenhänge von Blasbedingungen und Endkonzentrationen in Stahl und Schlacke einerseits sowie der Konzentrationsveränderungen über die Blaszeit andererseits

aufgezeigt. Trotz Übereinstimmung in vielen Punkten wurde aber eine solche in der Blasdauer nicht erreicht. Als wirksame Maßnahme wird der Einsatz einer Düse mit kleinerem Durchmesser angesehen, da dies in sinnvoller Weise über die Blasbedingungen nicht erreicht werden kann. Es werden Aufnahmen der wichtigsten Blasphasen gebracht, welche die bisherigen Erkenntnisse aus Kaltmodell-Untersuchungen bestätigen.

### Summary

The results demonstrate the proof for the possible simulation of the LD-process in a hot model of the described dimensions with good approximation relative to the reactions in the metal and slag phase. This is shown by investigations on the relationship between the blowing conditions and final concentrations of steel and slag on the one hand and changes in analysis over the blowing time on the other hand. Though in a lot

of points a good conformity could be reached, it was not possible in the blowing time. A reduction in the nozzle hole diameter is considered advantageous, as by varying the blowing conditions a real improvement can not be achieved. Pictures of the most characteristic steps of the process are shown, confirming the results of cold model studies.

### Résumé

Les résultats des essais effectués apportent la preuve qu'il est possible de simuler, avec une bonne approximation, au moyen d'un modèle chauffant ayant les dimensions décrites, les processus qui évoluent dans le bain et dans les scories au cours de l'élaboration de l'acier par le procédé LD. On le démontre au moyen de recherches sur les relations entre les conditions d'insufflation et les compositions finales de l'acier et des scories, d'une part, et les variations de composition au cours de l'insufflation, d'autre

part. Malgré l'existence d'une corrélation en de nombreux points, celle-ci n'a pu être obtenue pour la durée d'insufflation. On considère que l'emploi d'une lance à trou de diamètre réduit est une mesure efficace, car on ne peut obtenir d'amélioration sensible en faisant varier les conditions d'insufflation. On montre des photographies des principaux stades de l'insufflation, qui confirment les résultats obtenus jusqu'à présent au moyen d'études sur modèles à froid.

### Literaturverzeichnis

1. Anonym; Brick and Clay Record **145** (1964), 58/59.
2. Hubble, D. H., W. H. Powers u. J. A. Lamont; Amer. Cer. Soc. Bull. **44** (1965), 226/31.
3. Owen, A. J., u. P. G. Whiteley; X. Int. Ker. Kongreß, Stockholm (1966).
4. Hubble, D. H., u. K. K. Kappmeyer; Amer. Cer. Soc. Bull. **45** (1966), 646/49.
5. Limes, R. W.; Open Hearth Proceedings (1966), 192/96.
6. Debenham, W. S.; Tonind.-Ztg. **91** (1967), 300/6.
7. Dreser, M. L. van; Amer. Cer. Soc. Bull. **46** (1967), 196/201.
8. Hubble, D. H.; Amer. Cer. Soc. Bull. **47** (1968), 170/75.
9. Hayashi, T.; Taikabutsu **20** (1968), Nr. 14, 1/20.
10. Savioli, F., u. C. Piccini; Open Hearth Proceedings (1968), 102/5.
11. Limes, R. W.; Journ. Iron Steel Inst. **206** (1958), 478/84.
12. Gilpin, W. C.; Refract. J. **45** (1969), 68/82.
13. Anonym; Fuji Steel News (1968), vol. 4, Nos. S. 7.
14. Levenetz, N. N., u. V. M. Pobegailo; Papers of the Baikow Institute (1960), 67/73.
15. Li, K., D. A. Dukelow u. G. C. Smith; Trans. AIME **230** (1964), 71/76.
16. Smith, G. C., u. D. A. Dukelow; Journ. of Metals (1964), 357/61.
17. Loria, E. A., u. A. T. Gorton; Open Hearth Proceedings (1966), 78/83.
18. Perbix, G. W.; Journ. of Metals (1966), 824/31.
19. Flinn, R. A., R. D. Pehlke, D. R. Glass u. P. O. Hays; Trans. AIME **239** (1967), 1776/91.
20. Breuer, G., G. Trömel u. H. J. Engell; Arch. Eisenhüttenwes. **39** (1968), 553/57.
21. Zoglmeyr, G.; Radex-Rdsch. (1968), 305/14.
22. Zoglmeyr, G.; C. I. T. (1970), 1273/83.
23. Zoglmeyr, G.; Ber. d. DKG **47** (1970), 414/17.
24. Jackson, A.; Oxygen Steelmaking for Steelmakers"; Georges Newnes Ltd., Tower House, London, W. C. 2 (1964).

25. Rösner, K.; Stahl u. Eisen **72** (1952), 997/1004.
26. Müller, H., u. K. Köhler; Neue Hütte **8** (1963), 339/49.
27. Afanas'ev, S. G., E. J. Gžib, I. G. Zeiker u. E. V. Nachnevič; Stal in Deutsch (1967), 122/27.
28. Chmelevskaja, E. D.; Doklady Akademii Nauk SSSR **168** (1966), 1307/10; vgl. Stahl u. Eisen **87** (1967), 45/46.
29. Swisher, J. H., u. E. T. Turkdogan; Trans. AIME **239** (1967), 602/10.
30. Meyer, H. W.; JISI **207** (1969), 781/89.
31. Kosmider, H., H. Neuhaus, M. Wirth u. H. Schenk; Stahl u. Eisen **81** (1961), 1107/16.
32. Ende, H. v., F. Bardenheuer, K. Wünneberg u. E. E. Hofmann; Eisenhüttenwes. **39** (1968), 177/85.
33. Kootz, Th., K. Behrens, H. Maas u. P. Baumgarten; Stahl u. Eisen **85** (1965), 857/65.
34. Fischer, W. A., u. H. v. Ende; Stahl u. Eisen **72** (1952), 1398/1408.
35. Knüppel, H., u. F. Oeters; Stahl u. Eisen **81** (1961), 1437/49.
36. Kawakami, K.; Open Hearth Proceedings (1966), 59/68.
37. Bardenheuer, F., H. v. Ende, P. G. Oberhäuser u. E. E. Hofmann; Stahl u. Eisen **88** (1968), 613/21.
38. König, G., H. Rellermeyer u. K. H. Obst; Stahl u. Eisen **87** (1967), 1071/77.
39. Obst, K. H., J. Stradtman, H. Rellermeyer u. W. Ullrich; Tonind.-Ztg. **92** (1968), 348/52.
40. Kootz, Th., u. K. Behrens: „Die Beeinflussung der mechanischen Vorgänge in Sauerstoffkonvertern und ihre Bedeutung für die wichtigsten Reaktionen“, Vortrag zur „Metallurgie“ der Montanwissenschaftlichen Festtage, Nov. 1965, Freiburg; und Neue Hütte **11** (1966), 207/14.
41. Metz, P., A. Decker u. J. Nepper; Stahl u. Eisen **80** (1960), 20/27.
42. Pudnikov, D. V.; Stal in Deutsch (1966), 536/39.
43. Wahlster, M.; BHM **113** (1963), 465/78.
44. Borowski, K., J. Maatschu u. H. Röhm; Arch. Eisenhüttenwes. **38** (1967), 501/7.
45. Behrens, K., u. Th. Kootz: „Metallurgische Untersuchungen aus dem Oxygenstahlwerk der August-Thyssen-Hütte“; Congrès Intern. sur les Aciéries à l'Oxygène, Dunkerque (1963).
46. Mahn, G., u. P. Ottmar; Stahl u. Eisen **85** (1965), 970/77.
47. Schulz, J.; Neue Hütte **12** (1967), 392/94.
48. Ende, H. v., u. K. W. Putsch: „Verblasen von phosphorarmen Roheisen unter Verwendung von Stückkalk und Staubkalk“, Diskussionsbeitrag, Congrès International sur les Aciéries à l'Oxygène, Dunkerque, 1963.
49. Ende, H. v., F. Bardenheuer u. E. Schürmann; Stahl u. Eisen **82** (1962), 1027/35.
50. Ende, H. v., F. Bardenheuer u. D. Liestmann; Stahl u. Eisen **86** (1966), 1117/22.
51. Nilles, P., E. Denis, P. Dauby u. N. Bach; J. Metals (1967), 18/23.
52. Koenitzer, J., u. K. A. Zimmermann; Tonind.-Ztg. **91** (1957), 81/87.
53. Maatsch, J.; Techn. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. **20** (1962), 1/9.
54. Kluth, K. H., u. J. Maatsch; ibid. **22** (1964), 93/100.
55. Chmelevskaja, E. D.; Nauka (1964), 193/220.
56. Hammer, R., Th. Kootz u. J. Sittard; Stahl u. Eisen **77** (1957), 1303/08.
57. Rosler, R. S., u. G. H. Stewart; J. Fluid Mech. **31** (1968), 163/74.
58. Turkdogan, E. T.; Chem. Engrg. Sci. **21** (1966), 1133/44.
59. Baptismanskij, V. I.; Metallurgizdat **123** (1960), 7/58, 208/13; 222/38.
60. Kootz, Th.; Arch. Eisenhüttenwes. **38** (1967), 1/13.
61. Neuhaus, N.; Stahl u. Eisen **80** (1960), 531/34.
62. Kosmider, H., H. Neuhaus u. H. Kratzenstein; Stahl u. Eisen **74** (1954), 1045/54.