

DK 669.162.267.6

Verfahrensvergleich zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Entschwefelung mit verschiedenen Entschwefelungsmitteln

Von H.-J. Langhammer und D. Danckert, Bremen*

Comparison of processes for continuous and discontinuous desulphurization with different desulphurizing agents

By H.-J. Langhammer and D. Danckert, Bremen

(Die diskontinuierliche Entschwefelung nach dem Rührer- und Tauchlanceverfahren; Schwefelendgehalt, Entschwefelungsgrad, spezifischer Entschwefelungsmittelverbrauch und zeitlicher Schwefelabbau in Abhängigkeit vom Anfangsschwefelgehalt und für verschiedene Entschwefelungsmittel; Einfluß oxydierenden und reduzierenden Fördergases; Schwefelverteilung zwischen Bad und Schlacke; Ausnutzungsgrad der Entschwefelungsmittel; Vergleich von diskontinuierlicher Rührer- und Tauchlanceentschwefelung; die kontinuierliche Entschwefelung im Gleichstrom und Gegenstrom; Vergleich der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Entschwefelungsverfahren; Folgerungen.)

(Discontinuous desulphurization with the agitator and dipped lance processes; final sulphur content, degree of desulphurization, specific desulphurizer consumption and rate of sulphur removal as a function of the initial sulphur content and for different desulphurizing agents; effect of oxidizing and reducing carrier gases; sulphur distribution between bath and slag; degree of utilization of the desulphurizers; comparison of discontinuous agitator and dipped lance desulphurization; continuous desulphurization with down-current and up-current injection; comparison of the discontinuous and the continuous desulphurizing processes; conclusions.)

(Désulfuration discontinue par les procédés utilisant un agitateur ou une lance immergée; teneur finale en soufre, degré de désulfuration, consommation spécifique de désulfurants et dégradation du soufre dans le temps en fonction de la teneur initiale en soufre et pour divers types de désulfurants; influence d'un gaz porteur oxydant ou réducteur; partage du soufre entre le bain et le laitier; taux d'utilisation du désulfurant; comparaison entre les procédés de désulfuration discontinus au moyen d'un agitateur ou d'une lance immergée; désulfuration continue en courant direct ou à contrecourant; comparaison des procédés de désulfuration discontinus et continus; conclusions.)

In den letzten Jahren sind in verstärktem Umfang Verfahren entwickelt worden, die eine Entschwefelung des Roheisens in einem gesonderten Verfahrensschritt außerhalb des Hochofens erlauben. Es war das Ziel, auf diese Weise Korrekturmöglichkeiten zu schaffen, um Hochofenabstiche, die über einem bestimmten Schwefelgehalt liegen, nachträglich entschwefeln zu können. Darüber hinaus besteht das Fernziel, den Hochofen weitgehend von der heute normalen Schlackenentschwefelung zu entlasten, um einerseits Koks einzusparen und andererseits die Hochofenleistung bei gleichzeitiger Kosteneinsparung zu erhöhen.

Neben der früher bevorzugten Entschwefelung mit Soda hat man in den letzten Jahren mit großem Erfolg feste Entschwefelungsmittel verwendet, von denen sich vor allem Kalk und Kalziumkarbid, teilweise auch Mischungen von Kalk und Soda, in der Praxis bewährt haben. Die Verfahrensmöglichkeiten und die dafür verwendeten Apparaturen sind sehr vielfältig. Die Meinungen über die günstigste Einordnung der erforderlichen Anlagen in den Stofffluß eines Hüttenwerkes sind uneinheitlich.

In the past few years a growing number of processes have been developed which make it possible to desulphurize the pig iron in a separate production stage outside the blast furnace. The aim of this was to create adjustment possibilities, so that metal tapped from the blast furnace with sulphur contents exceeding a given value could be desulphurized subsequently. Beyond this there is the long-term aim of largely relieving the blast furnace of the at present generally practiced slag desulphurization: on the one hand to save coke and on the other hand to increase blast furnace output while reducing costs at the same time.

Apart from the previously preferred desulphurization with soda, solid desulphurizers have been used in recent years with great success, of which mainly lime and calcium carbide, but partly also mixtures of lime and soda, have proved their suitability in practical operation. The possible processes and the equipment used for these processes are extremely varied. Opinions differ about the most favourable incorporation of the necessary plants into the material flow of a metallurgical works.

* Vortrag, gehalten auf der Tagung „Entschwefelung von Roheisen“ am 14. Mai 1971 in Trostberg.

To achieve a thorough mixing of the solid desulphurizing agents and the pig iron, the

Um zu einer innigen Durchmischung zwischen festen Entschwefelungsmitteln und Roheisen zu kommen, wurden früher die Transportgefäße selbst bewegt. Rotations- und Schüttelvorgänge wurden hierbei bevorzugt. Erst in den letzten Jahren haben sich für den Massendurchsatz zwei Durchmischungsmethoden durchgesetzt, bei denen das Aufnahmegefäß nicht bewegt wird. Bei ihnen wird das Entschwefelungsmittel durch Einblasen über Tauchlanzen (Tauchlanzenverfahren) bzw. durch drehende Rührkörper (Rührerverfahren) mit dem Roheisen in Kontakt gebracht. In jüngster Zeit sind darüber hinaus auch kontinuierliche Entschwefelungsverfahren entwickelt worden, die teilweise bereits in der betrieblichen Erprobung sind.

Um eine Wertung der verschiedenen Entschwefelungsmöglichkeiten vornehmen zu können, war es das Ziel dieser Arbeit, die wichtigsten Verfahren im Betriebsmaßstab unter vergleichbaren Bedingungen zu erproben. Gleichzeitig sollten innerhalb dieser Versuchsreihen durch Variation einzelner Einflußgrößen die sich daraus ergebenden Verfahrensvarianten kritisch untersucht werden.

Als diskontinuierliche Entschwefelungsmethoden wurden das Tauchlanzenverfahren und das Rührverfahren erprobt. Hierbei kamen 80-t-Transportpfannen zum Einsatz. Außerdem konnte versuchsweise kontinuierlich hinter dem Hochofen in einem Durchlaufgefäß entschwefelt werden. Die kontinuierliche Entschwefelung erfolgte sowohl im Gegenstrom als auch im Gleichstrom. Es wurden Tauchlanzen, Rührkörper und eine Lanzen/Rührer-Kombination, die gleichzeitiges Rühren und Einblasen erlaubte, verwendet. Abb. 1 zeigt schematisch die Verfahrensvarianten und die Einordnung der Entschwefelungsanlage zwischen Hochofen und Stahlwerk.

Beim diskontinuierlichen Rührverfahren wurde die auf der Pfanne befindliche Restschlacke vom Hochofenabstich in der Regel vor der Behandlung abgezogen, beim Tauchlanzenverfahren mit wenigen Ausnahmen nicht. In allen Fällen wurde nach der Entschwefelung vor dem Einfüllen des Roheisens in den Mischer die Entschwefelungsschlacke entfernt. Nach dem Rührverfahren wurden etwa 100 Pfannen und nach dem Tauchlanzenverfahren 200 Pfannen unter den verschiedensten Bedingungen entschwefelt. Das kontinuierliche Gegenstromverfahren wurde in zwei verschiedenen Durchlaufgefäßen für kleinere und größere Durchflußmengen (2 und 4 t/min) erprobt. Da bei diesem Verfahren das Entschwefelungsmittel im Zulaufteil des Siphons gegen den Roheisenstrom aufsteigt, erhöht sich die mittlere Verweilzeit der einzelnen Partikel im Reaktionsgefäß. Die Entschwefelungsschlacke sammelt sich im Durchlaufgefäß an und der Roheisenablauf bleibt schlackenfrei. Beim Gleichstromverfahren steigt das Entschwefelungsmittel zusammen mit dem durchströmenden

transfer vessels themselves used to be moved, rotational and shaking motions being preferred. It is only in the last few years that two mixing processes have become prominent for mass production in which the container is not moved. With these processes, the desulphurizing agent is brought into contact with the pig iron by injection via dipped lances (dipped lance process) or by rotating agitators (agitator process). In addition, continuous desulphurizing processes have also been developed very recently, some of which are already undergoing full scale testing.

To make it possible to evaluate the different desulphurization possibilities, it was the aim of this project to test the most important processes on an operational scale under comparable conditions. At the same time, the various desulphurizing possibilities resulting from the variation of individual influencing factors were to be critically assessed within the framework of these test series.

The discontinuous desulphurizing methods tested were the dipped lance process and the agitator process, using 80 t transfer ladles. Apart from that, it was possible to desulphurize continuously behind the blast furnace in a continuous treatment vessel. The continuous desulphurization was carried out both with down-current and with up-current injection. Dipped lances, agitators and a lance/agitator combination, which allowed simultaneous agitation and injection, were used. Figure 1 shows the various processes and the incorporation of the desulphurizing plant between blast furnace and steel works in diagrammatic form.

In the case of the discontinuous agitation process, the residual slag from the blast furnace tap remaining on the ladle was generally removed before treatment, in the case of the dipped lance process it was with a few exceptions not removed. In all cases, the desulphurization slag was removed after desulphurization, before pouring the pig iron into the mixer. Approximately 100 ladles were desulphurized with the agitator process and 200 ladles with the dipped lance process under a wide range of conditions.

The continuous up-current injection process was tested in two different treatment vessels for smaller and larger rates of flow (2 and 4 t/min). Since with this process the desulphurizer rises against the pig iron stream in the feed section of the siphon, the average residence time of the individual particles in the reaction vessel is increased. The desulphurization slag collects in the continuous treatment vessel, and the pig iron output remains free from slag. With the down-current injection process, the desulphurizing agent rises together with the flowing pig iron and is carried out with it. Approximately 150 taps were desulphurized in the course of the continuous desulphurization tests.

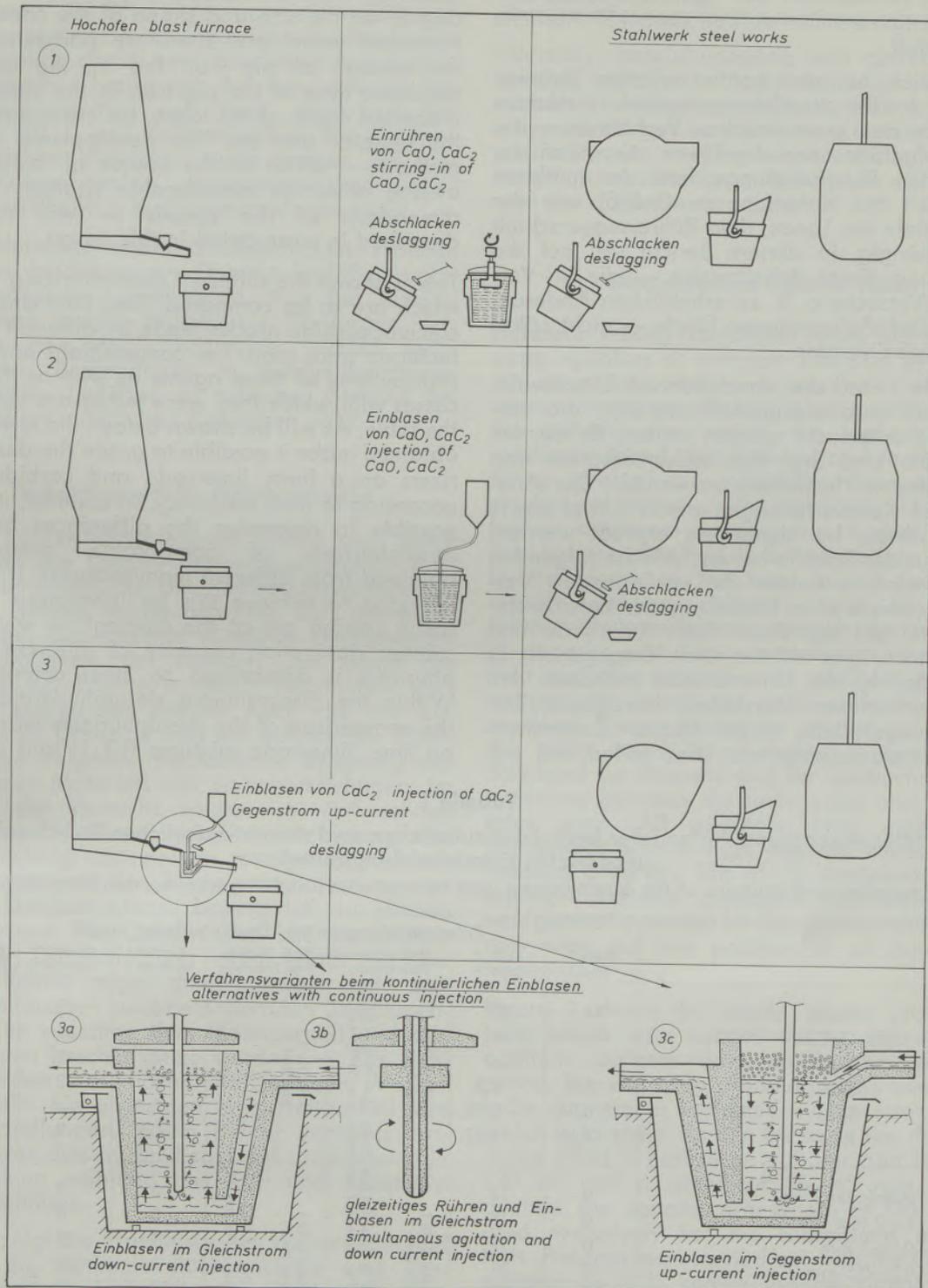


Abb. 1

Einordnung der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Entschwefelung in den Verfahrensablauf

Fig. 1

Integration of continuous and discontinuous desulphurization into the operation sequence

Roheisen auf und wird beim Abfließen mit ausgetragen. Im Rahmen der kontinuierlichen Entschwefelungsversuche wurden etwa 150 Abstiche entschwefelt.

Vornehmlich bei der kontinuierlichen Arbeitsweise ist das Entschwefelungsergebnis in starkem Maße von den geometrischen Verhältnissen des Durchlaufgefäßes und damit vor allem von der zugeführten Roheisenmenge, von der mittleren Verweilzeit des Roheisens im Gefäß, von der Eintauchtiefe der Lanze, dem Rührarmquerschnitt usw. abhängig. In diesem Bericht soll auf die Entwicklung dieser Arbeitsweise — die im Verlauf der Versuche u. a. zu erheblichen Änderungen der Gefäßdimensionen führte — nicht näher eingegangen werden.

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Entschwefelungsmittel zusammengestellt worden, die vergleichend untersucht werden sollten. Es wurden zwei Kalk- und drei Kalziumkarbidsorten von verschiedenen Herstellern verwendet. Die Analysen und Kornverteilungen dieser Mittel sowie die Verfahren, bei denen sie erprobt wurden, gehen aus der Tabelle hervor. Wie im folgenden gezeigt wird, erlauben die vorliegenden Versuchsergebnisse eine Einstufung der Entschwefelungsmittel auf der Basis Kalk, Kalk/Soda und Karbid nach ihrer Wirksamkeit. Dagegen ist es nicht möglich, die Unterschiede zwischen den von verschiedenen Herstellern bezogenen Entschwefelungsmitteln vergleichbarer Zusammensetzung herauszuarbeiten. Dies sollen erst zur

Particularly with the continuous method, the result of desulphurization depends to a high degree on the size and shape of the continuous treatment vessel and therefore particularly on the amount of pig iron fed in, the average residence time of the pig iron in the vessel, the immersed depth of the lance, the cross-section of the agitator arm etc. The development of this method — which in the course of testing led among others to considerable changes in the dimensions of the vessels — will not be described in more detail in this report.

Tab. 1 shows the different desulphurizing agents which are to be compared. Two lime and three calcium carbide grades made by different manufacturers were used. The compositions and grain distributions of these agents as well as the processes with which they were tested are shown in the table. As will be shown below, the test results obtained make it possible to grade the desulphurizers on a lime, lime/soda and carbide base according to their efficiency. In contrast, it is not possible to determine the differences between desulphurizers of comparable composition obtained from different manufacturers. It is only intended to achieve this by laboratory studies being carried out at the moment, in which the sulphur absorption capacity of different desulphurizers is determined by strict comparisons. Within the discontinuous desulphurization tests the comparison of the desulphurizers was based on lime, lime/soda mixtures (10:1) and calcium

Tabelle 1

Zusammensetzung und Aufbau der beim kontinuierlichen und diskontinuierlichen Entschwefeln eingesetzten Entschwefelungsmittel

Composition and structure of the desulphurizers used for continuous and discontinuous desulphurization

		Entschwefelungsmittel / Desulphurizing agent							
		Kalk I lime I	Kalk II lime II	Kalk I/Soda lime I/soda	Kalk I/Kohle lime I/carbon	Karbid I carbide I	Karbid II carbide II	Karbid III carbide III	
Zusammensetzung in % Composition in %	CaO	94	90	siehe Kalk I see lime I	Soda: über 99% Na ₂ CO ₃ soda: over 99% Na ₂ CO ₃	siehe Kalk I see lime I	16	8	15
	CaC ₂	—	—				65	86	78
	CaCO ₃	—	—				14	1	—
	SiO ₂	1,3	1,3				2	2	max. 5
	Sges	0,04	0,08				0,5	—	<0,5
	Rest	4,66	8,62				2,5	3	1,5
Körnung in % Grain size in %	über/over 2 mm	0	14	siehe Kalk I see lime I	Soda: 98% unter 0,5 mm soda: 98% under 0,5 mm	siehe Kalk I see lime I	0	0	0
	1—2 mm	0	18				0	0	0
	0,5—1 mm	0	17				<1	33	92
	0,1—0,5 mm	2	31				9	65	8
	0,05—0,01 mm	22	7				20	1	0
	unter/under 0,05 mm	76	13				70	1	0
Entschwefelungs- verfahren diskontinuierlich	Desulphurization process discontinuous	X	X	X	X	X	X	X	
	a) Rühren b) Blasen								a) agitation b) injection
kontinuierlich (Blasen)	continous (injection)	X	X	X	X	X	X	X	
	a) im Gleichstrom b) im Gegenstrom								a) down-current b) up-current

Zeit laufende Laboruntersuchungen ermöglichen, bei denen unter streng vergleichenden Bedingungen die Schwefelaufnahmekapazität verschiedener Entschwefelungsmittel bestimmt wird. — Innerhalb der diskontinuierlichen Entschwefelungsversuche bezog sich der Vergleich der Entschwefelungsmittel auf Kalk, Kalk/Soda-Gemische (10:1) und Kalziumkarbid. Für die kontinuierlichen Versuche wurde wegen der hier notwendigen hohen Reaktionsgeschwindigkeit fast ausschließlich Kalziumkarbid verwendet.

Normalerweise wurde in abgedeckten Pfannen oder in geschlossenen Durchlaufgefäßen unter Luftatmosphäre entschwefelt. Nur bei einigen Versuchen wurde Erdgas als Fördergas verwendet. Eine Möglichkeit, unter wirklich reduzierenden Bedingungen in entsprechend abgedichteten Gefäßen zu arbeiten, bestand bei den diskontinuierlichen Versuchen nicht.

Diskontinuierliche Rührerversuche

Durch Rührer verschiedener Größe und durch Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit wurden unterschiedliche Durchmischungsverhältnisse erzielt. Hierbei wurde beachtet, daß die Rührarmlänge, die maximal mögliche Umdrehungsgeschwindigkeit, der Auswurf und damit der Füllgrad der Pfanne in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Auch die mit zunehmender Drehzahl und mit wachsender Rührarmlänge steigende mechanische Belastung des feuerfesten Materials war zu berücksichtigen. Im Verlauf der Versuche zeigte sich, daß schnell drehende Rührkörper durch Ansatzbildung und Verschlackung dazu neigen, rotationssymmetrisch zu werden und ihre Rühreigenschaften zu verlieren. Darüber hinaus besteht bei zu kleinen Rührkörpern die Gefahr, daß die Randzonen von der Durchmischung nicht erfaßt werden. Große Rührer neigen demgegenüber dazu, von Ansatzbildungen und behindernden Zusammenballungen zwischen dem Pfannenrand und den Rührarmen beschädigt zu werden. — Alle Rührer wurden aus hochtonerdehaltigen Massen hergestellt. Sie erreichten eine Haltbarkeit von 25 Behandlungen. Wenn Rührer vorzeitig ausfielen, war dies in der Regel auf unsachgemäße Behandlung während des Auf- und Absetzens zurückzuführen.

Abb. 2 zeigt die Ergebnisse der Vorversuche, bei denen die optimale Rührarmlänge und Umdrehungsgeschwindigkeit zu ermitteln waren. Das Größenverhältnis der verwendeten Rührkörper zum Pfannendurchmesser geht aus dem maßstabgerechten Teilbild hervor. Wie man erkennt, ist die Entschwefelungswirkung bei einer Rührarmlänge von 130 cm und bei 55—65 U/min am besten. Dementsprechend wurde bei den weiteren Rührversuchen ausschließlich mit der Rührarmlänge von 130 cm gearbeitet. — Vorhergegangene Versuche mit dem sogenannten

carbide. Because of the high rate of reaction needed in this case, calcium carbide was used almost exclusively for the continuous tests.

Normally, desulphurization was carried out in covered ladles or in closed continuous treatment vessels in ambient atmosphere. With a few tests only, natural gas was used as a carrier gas. The possibility of working under really reducing conditions in suitably sealed vessels did not exist with the discontinuous tests.

Discontinuous agitator tests

Different mixing conditions were obtained by using agitators of different size and by varying the speed of rotation. It was here taken into account that a specific relationship exists between the agitator arm length, the highest possible rotational speed, the emission and therefore the filling level of the ladle. The increase in the mechanical stress on the refractory lining with higher rotational speeds and longer agitator arm lengths also had to be taken into account. In the course of the tests it was found that rapidly rotating agitators tend to become rotationally symmetrical through the formation of deposits and slag accumulation, thus losing their agitating properties. In addition, there is a danger with excessively small agitators that the marginal zones will not be properly mixed. On the other hand, large agitators tend to be damaged by deposits and by obstructing accumulations between the ladle edge and the agitator arms. All agitators were made from compounds with a high alumina content. They reached a service life of 25 treatments. When agitators became damaged prematurely, this was generally caused by inexpert handling when they were put into position or set down after treatment.

Figure 2 shows the results of the preliminary tests, which were carried out to determine the optimum agitator arm length and rotational speed. The size ratio of the agitators used to the ladle diameter is indicated by the inset picture, which is to scale. As can be seen, the desulphurizing effect is best at an agitator arm length of 130 cm and a speed of 55—65 rpm. Consequently, the agitator arm length of 130 cm was used exclusively for the subsequent agitation tests. Previous tests carried out with the Oestberg agitator as it is known (hollow agitator principle) failed in that this agitator tends to lose its current forming action through the formation of deposits.

Figure 3 shows the final sulphur contents and the degrees of desulphurization which can be achieved with the agitator treatment, using different desulphurizers. The desulphurizing agents used were lime in various grain sizes (10 kg/t), lime/soda (10 kg/t), lime/carbon

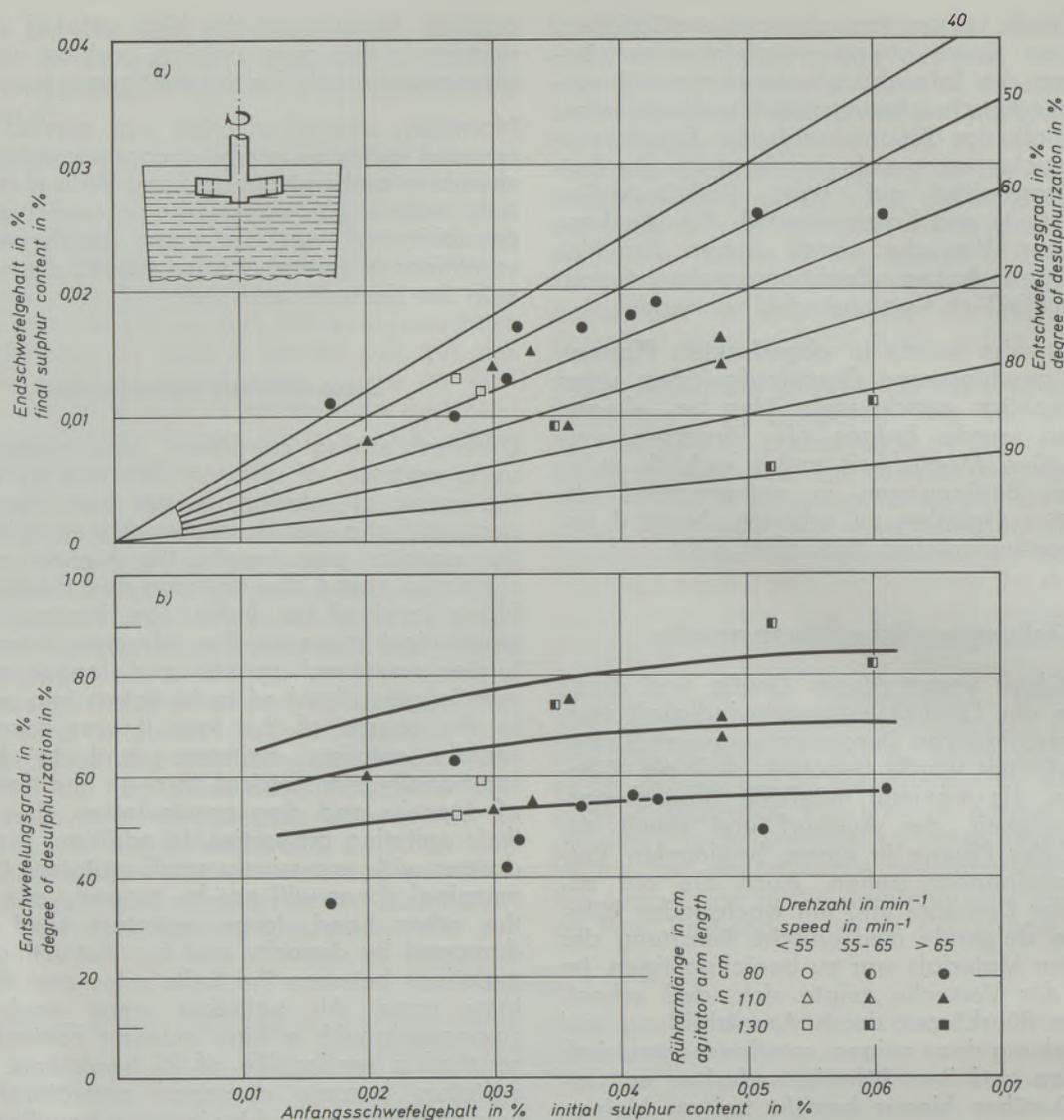


Abb. 2

Einfluß von Rührarmlänge und Drehzahl auf den Endschwefelgehalt (a) und auf die prozentuale Entschwefelung (b)

Entschwefelungsmittel: 9,6 kg Kalk und 1,4 kg Soda/t RE; Rührzeit 20 min; massiver Rührer; 75 t RE, Hochofenschlacke abgezogen

Fig. 2

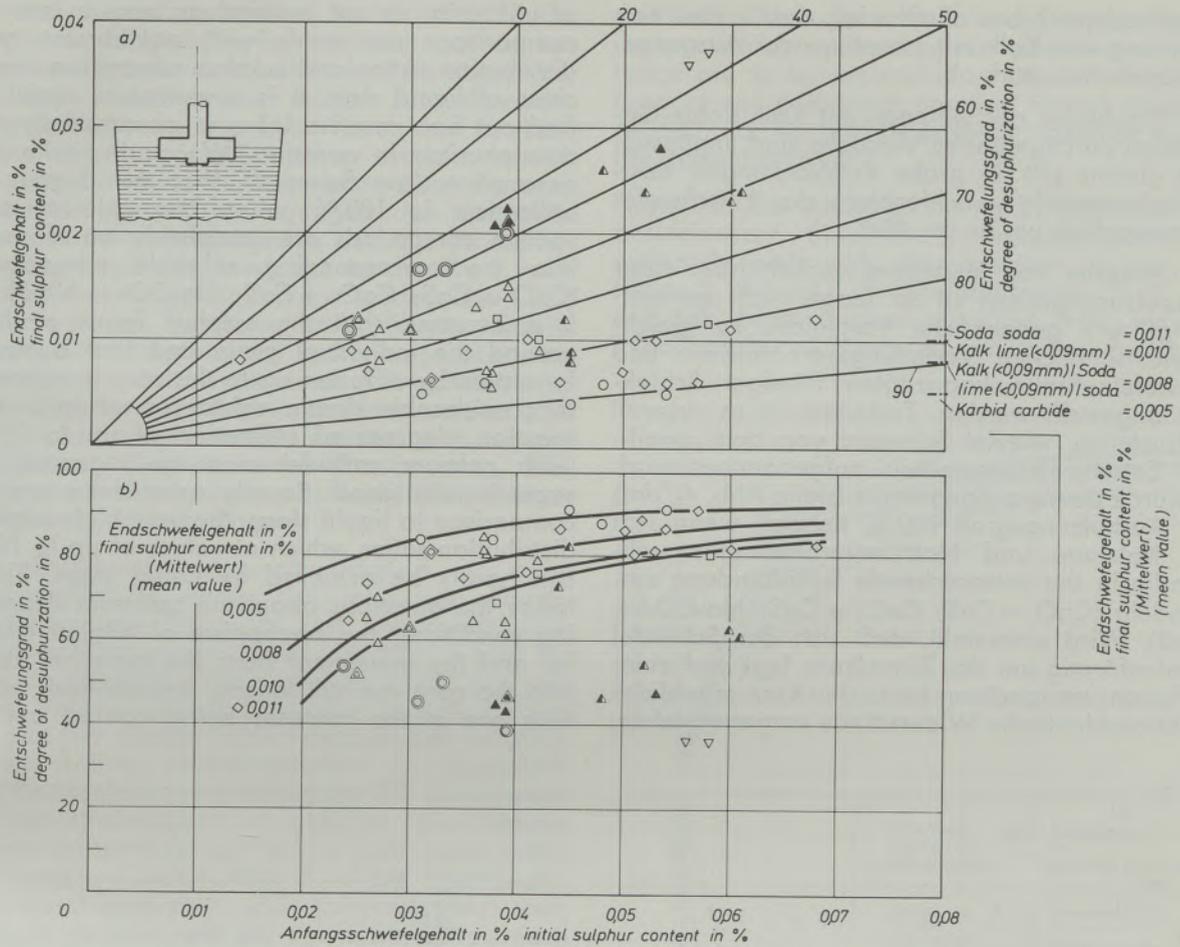
Effect of agitation arm length and rotational speed on the final sulphur content (a) and on the percentage desulphurization (b)

Desulphurizer: 9.6 kg lime and 1.4 kg soda/t pig iron; stirring period: 20 min; solid agitator; 75 t pig iron, blast furnace slag removed

Oestberg-Rührer (Hohlrührerprinzip) waren insofern nicht erfolgreich, als dieser Rührkörper dazu neigt, durch Ansatzbildung seine strömungsbildende Funktion zu verlieren.

Abb. 3 gibt die Endschwefelgehalte und die Entschwefelungsgrade wieder, die sich bei der Rührerbehandlung mit verschiedenen Entschwefelungsmitteln erzielen lassen. Als Entschwefelungsmittel wurden Kalk unterschiedlicher Körnungen (10 kg/t), Kalk/Soda (10 kg/t), Kalk/Kohle (10 kg/t), Soda (5 kg/t), Kalziumkarbid I und III

(10 kg/t), soda (5 kg/t), and calcium carbide I and III (5 kg/t). 75 t of pig iron each were treated during an agitation period of 15 min. With a few exceptions, the ladles were deslagged before desulphurization. On average, the final values achieved were 0.005 % S with calcium carbide, 0.008 % S with lime/soda, 0.010 % S with lime and 0.011 % S with soda. With high initial contents above 0.050 % S, the degrees of desulphurization exceed 80%. Whereas the degree of desulphurization is relatively little



Entschwefelungs- Verfahren desulphurizing process	Entschwefelungsmittel desulphurizer	Menge in kg/t qty in kg/t -5 -10	Körnung in mm grain size in mm <0,09 0-3 0-5			Arbeitsweise method	
	Art type		HO-Pf-Schl. abgez. removed	blast furnace nicht abgez. not removed	slag abgez. removed	slag nicht abgez. not removed	
Rühren agitation stationär stationary	Kalk lime	-	Δ	Δ	▲	Δ	▲
	Kalk/Kohle lime/carbon = 14/11	-	▽	▽	-	▽	-
	Soda soda	-	□	□	-	□	-
	Kalk/Soda lime/soda = 7/11	-	◇	◇	-	◇	-
	Karbid carbide	○	○	-	-	○	◎

Abb. 3

Einfluß verschiedener Entschwefelungsmittel auf den Endschwefelgehalt (a) und auf die prozentuale Entschwefelung (b)

75 t RE; Rührarmlänge = 130 cm; t_{Rühr} = 15 min; massiver Rührer

Fig. 3

Effect of different desulfurizers on the final sulphur content (a) and on the percentage desulfurization (b)

75 t pig iron; agitator arm length = 130 cm; t_{agit} = 15 min; solid agitator

(5 kg/t) verwendet. In 15 Minuten Rührzeit wurden jeweils 75 t Roheisen behandelt. Die Pfannen wurden, mit wenigen Ausnahmen, vor der Entschwefelung abgeschlackt. — Im Mittel wurden mit Kalziumkarbid 0,005 % S, mit Kalk/Soda 0,008 % S, mit Kalk 0,010 % S und mit Soda 0,011 % S als Endwerte erreicht. Bei hohen Ausgangsgehalten über 0,050 % S liegen die Entschwefelungsgrade über 80 %. Während der Entschwefelungsgrade bei der Entschwefelung mit Kalziumkarbid von der Ausgangskonzentration

affected by the initial concentration when desulphurizing with calcium carbide, it decreases rapidly at lower initial concentrations when using lime.

The results of the few tests carried out with lime/carbon mixtures are unfavourable. The same applies to coarse lime grain mixes. Residual slag contents cause a deterioration in the desulphurization result by up to 40 %.

The indication of distribution ratios or degrees

relativ schwach beeinflusst wird, sinkt er bei Verwendung von Kalk mit abnehmender Ausgangskonzentration stark ab.

Die Ergebnisse der wenigen mit Kalk/Kohle-Gemischen durchgeführten Versuche sind ungünstig. Das gleiche gilt für grobe Kalkkörnungen. Restschlackenanteile verschlechtern das Entschwefelungsergebnis um bis zu 40 %.

Die Angabe von Verteilungsverhältnissen oder Ausnutzungsgraden ist so lange nicht gerechtfertigt, wie gedankliche Vergleiche zu gleichgewichtähnlichen Verteilungsverhältnissen und Schwefelaufnahmekapazitäten flüssiger Schlacken angestellt werden. Trotzdem ist es sinnvoll festzustellen, wieviel Schwefel von den jeweiligen Entschwefelungsmitteln aufgenommen wird. Es wurde davon ausgegangen (siehe Abb. 4), daß der Ausnutzungsgrad 100 % beträgt, wenn sich die Kalzium- und Natriumverbindungen vollständig in die entsprechende Sulfidbindung umwandeln ($\text{CaO} \rightarrow \text{CaS}$; $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{CaS}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$). Wird unterstellt, daß sich der Schwefel schalenförmig um das Einzelkorn legt und einer Diffusionsumwandlung bis in den Kern erhebliche reaktionskinetische Widerstände entgegenstehen,

of utilization is not justified as long as mental comparisons are made with equilibrium type distribution ratios and sulphur absorption capacities of liquid slag. It is nevertheless useful to find out how much sulphur is absorbed by the desulphurizer in question. We started with the assumption (see figure 4), that the degree of utilization is 100 % when the calcium and sodium compounds are completely transformed into the corresponding sulphide compounds ($\text{CaO} \rightarrow \text{CaS}$; $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{CaS}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$). If it is assumed that the sulphur forms a shell around the individual grain and that a transformation by diffusion up to the core is opposed by considerable kinetic resistances set up by the reaction, degrees of utilization of up to 25 % (with calcium carbide) must be regarded as exceptionally good. Equally astonishing are, in comparison to liquid slags, the very high sulphur distribution ratios, which at values of up to 1000 can hardly be achieved by liquid slags. Since today the questions about the optimum depositing conditions, the mechanism of sulphur transfer and the movement from the marginal zone into the core are still largely unanswered, basic tests are at the moment being carried out in

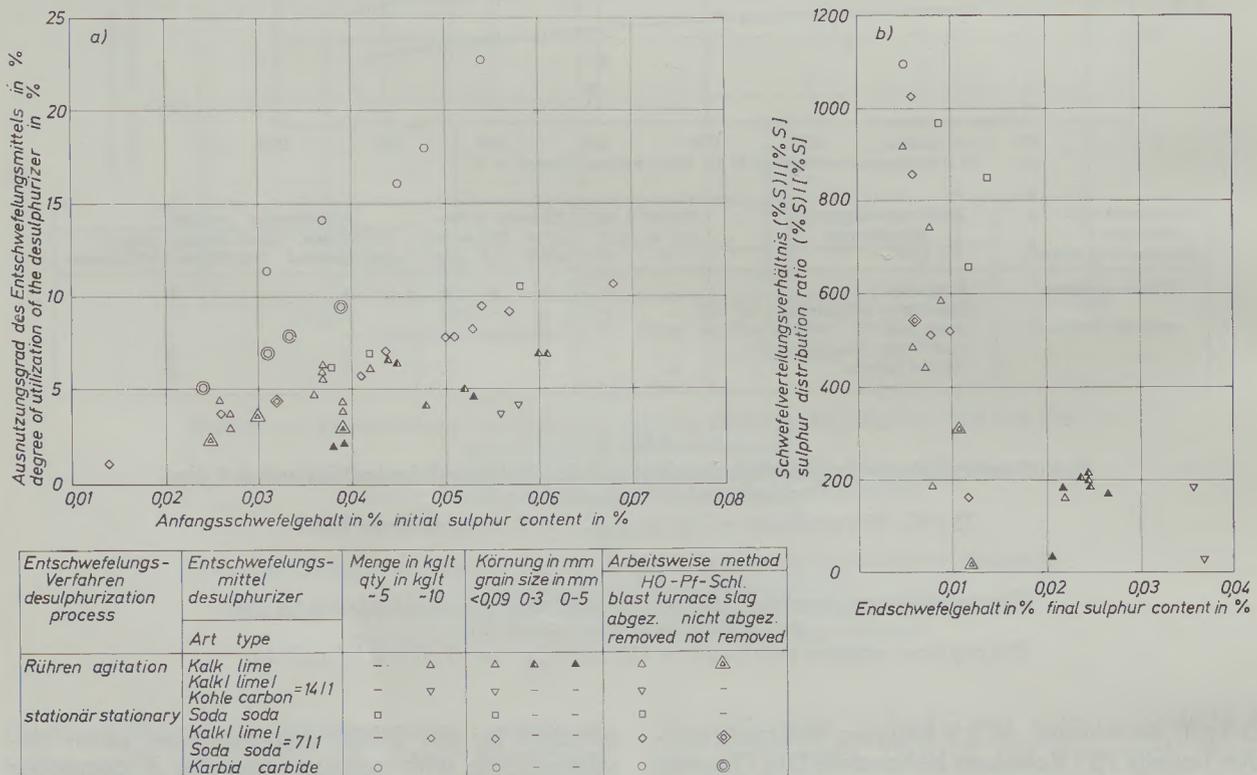


Abb. 4
Ausnutzungsgrad (a) und Schwefelverteilungsverhältnis (b) bei verschiedenen Entschwefelungsmitteln
75 t RE; Rührarmlänge = 130 cm; $t_{\text{Rühr}} = 15$ min; massiver Rührer

Fig. 4
Degree of utilization (a) and sulphur distribution ratio (b) with different desulphurizing agents
75 t pig iron; agitator arm length = 130 cm; $t_{\text{agit}} = 15$ min; solid agitator

so sind Ausnutzungsgrade bis zu 25 % (beim Kalziumkarbid) als außerordentlich gut zu bezeichnen. Ebenso erstaunlich sind die gegenüber flüssigen Schlacken sehr hohen Schwefelverteilungsverhältnisse, die bei Werten bis zu 1000 kaum von flüssigen Schlacken erreicht werden können. Da heute die Kenntnisse über die optimalen Anlagerungsbedingungen, den Mechanismus des Schwefelübergangs und die Transportvorgänge von der Randzone in den Kern noch weitgehend ungelöst sind, werden zur Zeit grundlegende Versuche auf diesem Gebiet durchgeführt. Daraus soll später abgeleitet werden können, welche optimalen Korngrößen- und Oberflächenverhältnisse angestrebt werden sollten, wobei ausgeklammert werden muß, welche praktischen Gegebenheiten (Staubaustrag, Trägerblasenproblem, innere Beweglichkeit, Koagulation usw.) sich überlagern.

Die Entschwefelungsgeschwindigkeit ist beim Rührverfahren dank der intensiven Durchmischung von Roheisen und Entschwefelungsmittel außerordentlich hoch. In Abb. 5 sind für drei ausgewählte Entschwefelungsmittel der zeitliche Verlauf der prozentualen Entschwefelung (a) und der direkte Schwefelabbau bei verschiedenen Anfangsschwefelgehalten (b) dargestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Entschwefelungsgeschwindigkeit ist bekannt. Die Abbaukurven entsprechen im Verlauf Reaktionen erster Ordnung. — Nach Abb. 5 ist die Entschwefelungsgeschwindigkeit von Kalziumkarbid etwa doppelt so hoch wie die von Kalk. Schon nach 2,5 Minuten sind etwa 60 % des Anfangsschwefelgehaltes abgebaut. Nach 10 Minuten liegen der Entschwefelungsgrad über 90 % und der Schwefelgehalt unter 0,010 % S. Bei der Entschwefelung mit Kalk I ist trotz der etwa doppelt so hohen spezifischen Kalkmengen nach 10 Minuten bei 70%iger Entschwefelung keine nennenswerte Schwefelabnahme mehr möglich. Der 10%ige Zusatz von Soda zu Kalk verbessert die Entschwefelungsgeschwindigkeit gegenüber reinem Kalk erheblich und die Abbaukurve verläuft etwa in der Mitte zwischen der des Kalziumkarbides und der reinen Kalks.

Diskontinuierliche Tauchlanzenversuche

Das Entschwefelungsmittel wurde pneumatisch über einzöllige Lanzen 130 cm tief unter die Roheisenoberfläche eingeblasen. Die Lanzen wurden mit einer Masse auf SiO₂/Al₂O₃-Basis (Refracol) 8 mm dick ummantelt. Bis auf wenige Ausnahmen hielt die Feuerfestauskleidung eine Behandlung aus; teilweise konnten Lanzen mehrfach verwendet werden. Als Entschwefelungsmittel dienten Karbid I, Kalk I und das Gemisch Kalk I/Soda. Unabhängig voneinander wurde sowohl die zeitliche Zufuhr an Entschwefelungsmittel verändert als auch die für die Förderung nötige Fördergasmenge.

this field. These are later to make it possible to deduce which optimum grain size and surface ratios are to be arrived at, without taking into account any additional practical factors (amount of dust, carrier bubble problem, internal mobility, coagulation etc.).

Thanks to the intensive mixing of pig iron and desulphurizer, the rate of desulphurization is extremely high with the agitation process. In figure 5, the rate of desulphurization in % (a) and the direct sulphur reduction from various initial sulphur contents (b) are shown for three

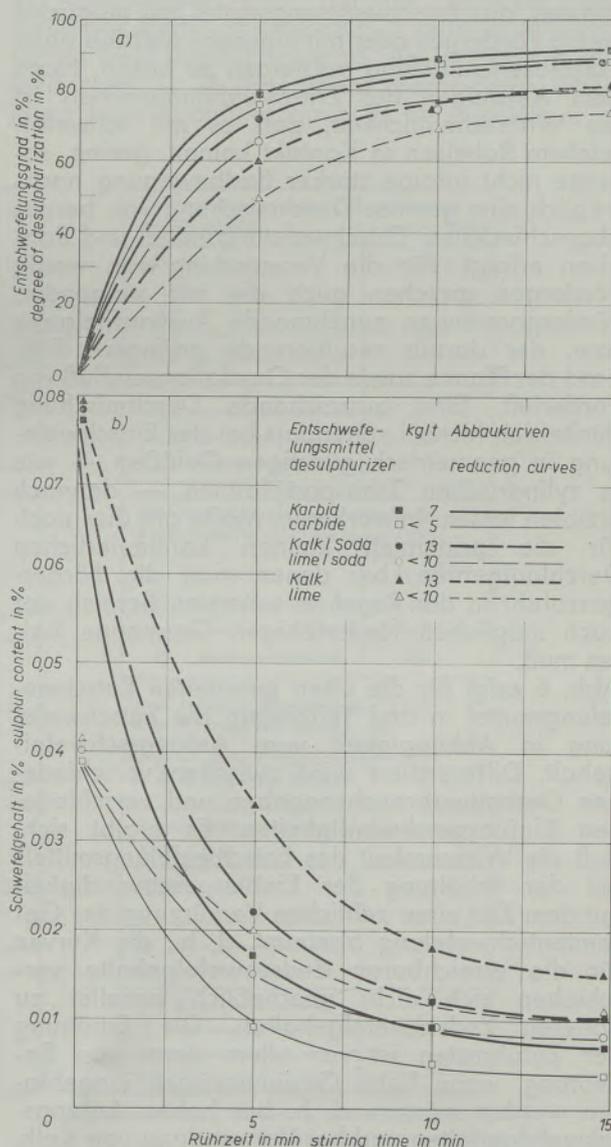


Abb. 5

Zeitliche Änderung des prozentualen Entschwefelungsgrades (a) und des Schwefelgehaltes (b) bei verschiedenen Ausgangsgehalten

Fig. 5

Change as a function of time in the percentage degree of desulphurization (a) and the sulphur content (b) at various initial contents

Das Fördergas dient gleichzeitig als Tragmedium für das Entschwefelungsmittel und als Antriebsmittel für die Durchmischung des Bades. Da die Auftriebsgeschwindigkeit für das Entschwefelungsmittel durch das Fördergas erhöht wird und bei hohen Gasmengen das Entschwefelungsmittel ohne wesentlichen Kontakt mit dem Bad mit den Gasblasen hochgerissen wird, ergeben sich hinsichtlich der Wirksamkeit des Fördergases gegenläufige Tendenzen, je nachdem, ob der Effekt der Durchmischung oder der des ungenutzten Durchströmens überwiegt. Da die hauptsächliche Schwefelaufnahme während des Aufsteigens erfolgt, erscheint es jedoch am günstigsten, das Entschwefelungsmittel mit möglichst wenig Fördergas oder mit eigenem Auftrieb ohne Gasblasenumhüllung aufsteigen zu lassen. Nach dem Aufsteigen des Entschwefelungsmittels ist die Wahrscheinlichkeit, daß es mit schwefelreichem Roheisen in Kontakt kommt, gering, solange nicht infolge starker Badbewegung nachträglich eine gewisse Durchmischung von bereits abgeschiedenem Entschwefelungsmittel und Roheisen erfolgt. Für die Verwendung von wenig Fördergas sprechen auch die mit steigenden Fördergasmengen zunehmende Auswurfneigung bzw. der daraus resultierende geringere Füllgrad der Pfanne sowie der Oxydationseinfluß von Förderluft. Eine ausreichende Durchmischung dürfte sich hierbei zumindest bei der Entschwefelung in geometrisch günstigen Gefäßen — wie in zylindrischen Transportpfannen — dennoch erzielen lassen. In stärkerem Maße gilt dies noch für die prinzipiell kleinen kontinuierlichen Durchlaufgefäße, bei denen man die Fördergaszufuhr in der Regel im untersten Bereich der noch möglichen förderfähigen Gasmenge halten muß.

Abb. 6 zeigt für die oben genannten Entschwefelungsmittel in drei Teilbildern die Entschwefelung in Abhängigkeit vom Anfangsschwefelgehalt. Differenziert wird zwischen verschiedenen Gesamtverbrauchsangaben und verschiedenen Einblasgeschwindigkeiten. Es ergibt sich, daß die Wirksamkeit des Entschwefelungsmittels bei der Erhöhung der Einblasgeschwindigkeit mit dem Ziel einer zeitlichen Verkürzung der Gesamtentschwefelung abnimmt, d. h., die Kurven für die erreichbaren Endschwefelgehalte verschieben sich nicht unerheblich parallel zu höheren Endschwefelgehalten. Die Erhöhung der Zufuhrraten ist vor allem dann von Bedeutung, wenn hohe Gesamtmengen eingeblasen werden müssen, d. h. bei hohen Anfangsschwefelgehalten und bei Verwendung von Kalk. Ausgehend von hohen Anfangsschwefelgehalten kann man Endschwefelgehalte um 0,020 % mit durchaus vertretbaren Kalkmengen erreichen. Erst bei Endschwefelgehalten unter 0,010 % und hohen Zufuhrraten zur Erzielung einer geringen Gesamtentschwefelungszeit werden die benötigten Kalkmengen so hoch, daß die Verwendung von Kalziumkarbid vom Mengenproblem her günstiger erscheint.

selected desulphurizing agents. The effect of concentration on the rate of desulphurization is known. The shape of the reduction curves corresponds to reactions of the first order. According to figure 5, the desulphurizing speed of calcium carbide is about twice as high as that of lime. Already after 2.5 min, about 60 % of the initial sulphur content have been removed. After 10 min, the degree of desulphurization exceeds 90 % and the sulphur content is less than 0.010 % S. When desulphurizing with lime I, no appreciable reduction in sulphur is possible after 10 min and 70 % desulphurization, despite the fact that the specific amounts of calcium are about twice as high. The addition of 10 % soda to the lime considerably improves the rate of desulphurization as compared to pure lime, and the reduction curve runs about halfway between that of calcium carbide and that of pure lime.

Discontinuous dipped lance tests

The desulphurizer was injected pneumatically via 1" lances at a depth of 130 cm below the pig iron surface. The lances had an 8 mm thick coating of a compound based on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Refracol). With a few exceptions, the refractory lining withstood one treatment; sometimes it was possible to use lances several times over. Carbide I, lime I and lime I/soda mixture were used as desulphurizing agents. Both the rate of desulphurizer input and the carrier gas volume were varied independently of each other.

The carrier gas serves at the same time as a carrier medium for the desulphurizer and is an actuating agent for mixing the bath. Since the carrier gas increases the rate of updrift of the desulphurizer and since in the case of large gas volumes the desulphurizer is carried upwards with the gas bubbles without appreciable contact with the bath, opposing tendencies result as regards the effectiveness of the carrier gas, depending on whether the effect of the mixing or that of the unused through-flow predominates. However, since most of the sulphur is absorbed during the updrift, it seems best to let the desulphurizing agent rise with as little carrier gas as possible or through its own lift without a surrounding gas bubble. After the desulphurizer has risen to the surface, the probability of it coming into contact with sulphur-rich pig iron is low, as long as a certain mixing of already separated desulphurizing agent and pig iron is not caused subsequently by a strong movement of the bath. The use of little carrier gas is also indicated by the increasing tendency to splatter with rising carrier gas volumes and the consequent lower filling level of the ladle as well as the oxidizing effect of carrier air. Adequate mixing should here nevertheless be possible, at least when desulphurizing in geometrically favourable containers — such as cylindrical transfer ladles. This applies to an even higher

Die Verwendung von Erdgas als Fördergas wurde nur bei verhältnismäßig wenigen Versuchen erprobt. Gegenüber der Verwendung von Luft ergaben sich hierbei so lange keine Unterschiede, wie die Erdgasmenge klein blieb und nicht ausreichte, um die Gasatmosphäre im freien Gefäßoberteil wesentlich zu beeinflussen. Erst bei großen Erdgasmengen — bei denen dann aber auch die Auswurfneigung stark zunahm — war die Entschwefelung vergleichsweise besser, was sowohl auf die reduzierende Atmosphäre als auch auf den zusätzlichen Durchmischungseffekt zurückgeführt werden kann. Endgültig kann das Problem erst bei wirklich dichten Entschwefelungsgefäßen geklärt werden, zumal die Nachoxydation bei der Probenahme keine Deutungen durch die chemische Analyse der Schlacke zuließ.

degree to the inherently smaller continuous treatment vessels, in which the carrier gas input must as a rule be kept at the lowest level at which it will still be effective.

Figure 6 shows the desulphurization for the above-mentioned desulphurizing agents in three inset pictures as a function of the initial sulphur content. A distinction is made between various total consumption figures and different injection rates. It follows that the effectiveness of a desulphurizer decreases when increasing the injection rate with the aim of shortening the total desulphurization time, i. e. the curves for the obtainable final sulphur contents are displaced fairly considerably in parallel towards higher final sulphur contents. An increase in the feed rates is of importance particularly when large total quantities have to be injected, i. e.

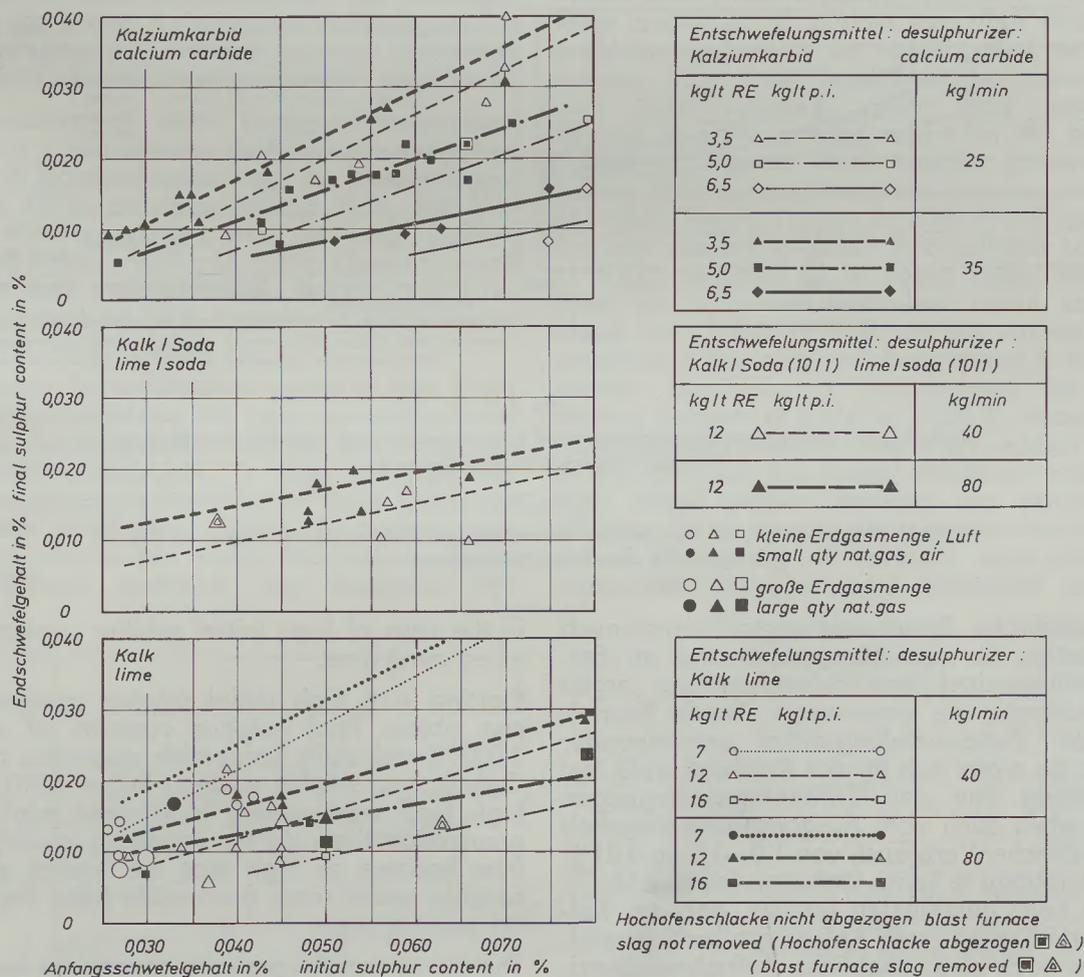


Abb. 6

Einfluß von Entschwefelungsmittelmenge, Fördergutgeschwindigkeit und Fördergas auf den Endschwefelgehalt
 Eintauchtiefe: 130 cm; 70 t Roheisen

Fig. 6

Effect of desulphurizer quantity, velocity of medium conveyed and carrier gas on the final sulphur content
 immersed depth: 130 cm; 70 t pig iron

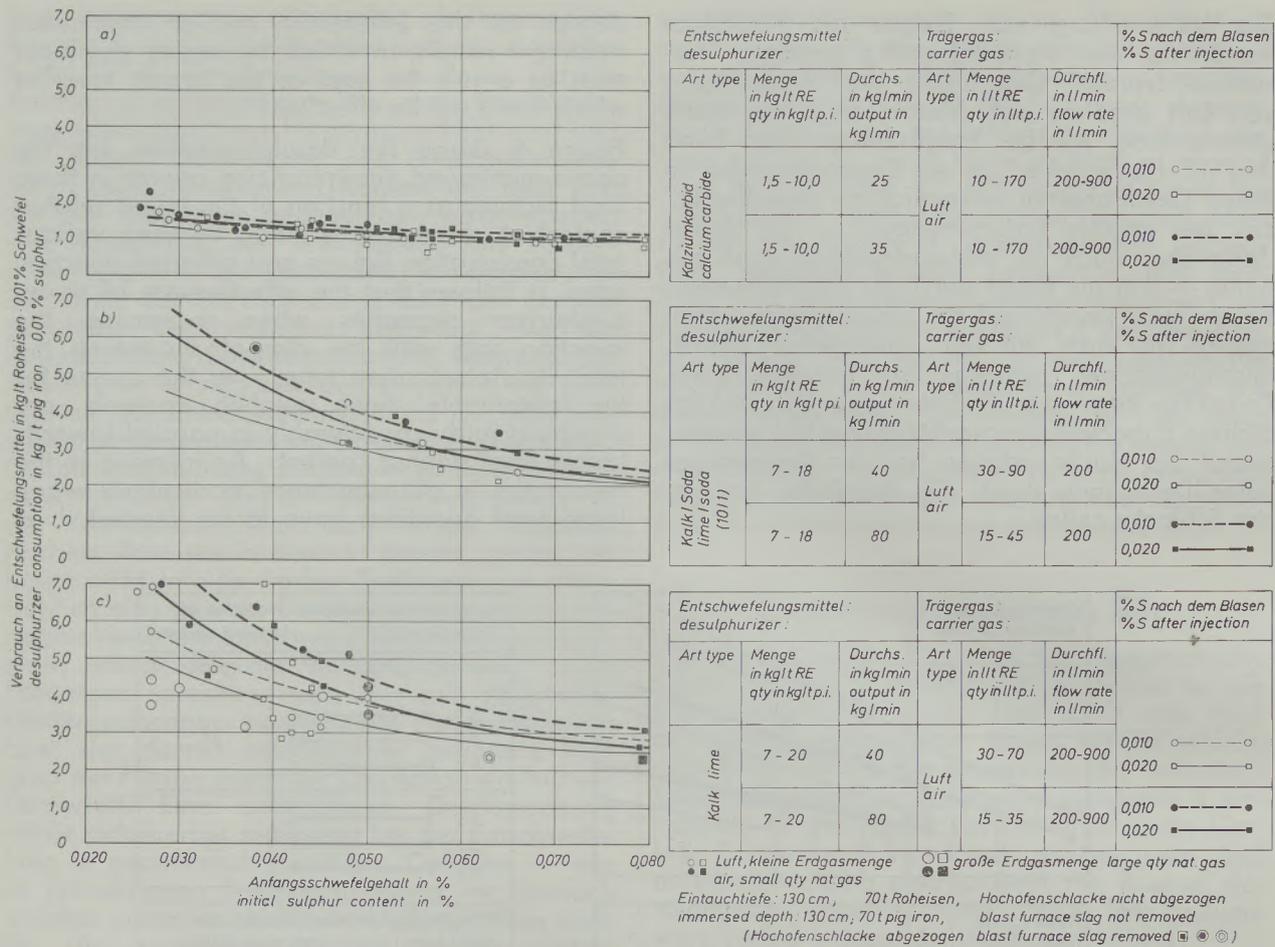


Abb. 7
Einfluß von Fördergutgeschwindigkeit und Endschwefelgehalt auf den spezifischen Entschwefelungsmittelverbrauch

Fig. 7
Effect of the velocity of the medium conveyed and final sulphur content on the specific desulphurizer consumption

Der spezifische Entschwefelungsmittelverbrauch als Relation für den Mengenaufwand an Entschwefelungsmittel pro Schwefelabbau ergibt eine Maßzahl, die eine vergleichende Beurteilung der Entschwefelungsmittel untereinander erlaubt. So ergibt sich für das Kalziumkarbid fast unabhängig von den Zuführungsbedingungen und in etwa auch vom Ausgangsschwefelgehalt ein spezifischer Verbrauch von 1,0—1,8 kg/0,01 % Schwefelabbau je Tonne Roheisen (siehe Abb. 7). Daraus kann geschlossen werden, daß das Kalziumkarbid selbst nach Abbau großer Schwefelmengen noch eine erhebliche Aufnahmekapazität besitzt und offensichtlich keine Sättigungsprobleme an der Kornoberfläche auftreten. In sehr viel stärkerem Maße ist die reine Kalkentschwefelung, aber auch die Kalkentschwefelung mit Sodazusätzen in ihren spezifischen Verbrauchswerten von der Konzentration abhängig. Diese Tendenz verstärkt sich bei höheren Einblasgeschwindigkeiten. Bei hohen Ausgangsgehalten ist der Kalkverbrauch — um auf End-

in the case of high initial sulphur contents and when using lime.

Starting with high initial sulphur contents, one can obtain final sulphur contents of around 0.020 % with quite acceptable quantities of lime. Only at final sulphur contents below 0.010 % and high feed rates aiming at a short total desulphurization time, do the necessary quantities of lime become so high that the use of calcium carbide seems more favourable from the quantity point of view.

The use of natural gas as a carrier gas was only tried in relatively few tests. In comparison to air, no differences were found as long as the quantity of natural gas remained small and was not sufficient to have a noticeable effect on the gas atmosphere in the free top section of the vessel. Only with large quantities of natural gas — when, however, the tendency to splatter also increased strongly — was a comparatively better desulphurization obtained, which is due both

schwefelgehalte von 0,010 bis 0,020 % zu kommen — etwa zwei- bis dreimal so hoch, bei niedrigen etwa viermal so hoch wie der Karbidverbrauch. — Ist der Ausgangsschwefelgehalt niedrig, so steigt der spezifische Verbrauch an Entschwefelungsmittel — um auf Endschwefelgehalte von 0,010 bzw. 0,020 % zu kommen — verhältnismäßig stark an. Dies ist ein indirekter Beweis dafür, daß die bei hohen Anfangsschwefelgehalten längeren Gesamtbehandlungszeiten insofern besonders wirksam sind, als die Durchmischungsentschwefelung über bereits abgediebstes Entschwefelungsmittel gegenüber der Entschwefelung während des Aufsteigens im Roheisen stärker zum Tragen kommt.

Vom Umsatz her ist bei mittleren und niedrigen Anfangsschwefelgehalten die Kalkentschwefelung im Vergleich zur Entschwefelung über Kalziumkarbid sehr viel unwirksamer. Wahrscheinlich ist beim Kalziumkarbid die Aufstiegszeit bei der hohen Aufnahmegeschwindigkeit für Schwefel schon ausreichend, während beim Kalk eine zusätzliche Berührungsintensität nötig ist.

Die Ausnutzung des Entschwefelungsmittels steigt mit zunehmenden Anfangsschwefelgehalten. Beim Kalziumkarbid liegt der Ausnutzungsgrad im Mittel zwischen 12 und 25 %. Die einzelnen Punkte ordnen sich, je nach Zuführungsgeschwindigkeit, recht gut in den Gesamtbereich ein. Für Kalk und Kalk/Soda werden nur Ausnutzungsgrade bis 10 % erreicht; im Mittel liegen die Werte bei 5 % (Abb. 8).

Der zeitliche Schwefelabbau wurde in Abb. 9 wie beim Rührerverfahren für zwei unterschiedliche Anfangsschwefelgehalte und die drei Entschwefelungsmittel dargestellt. Es zeigt sich, daß die Entschwefelungsgeschwindigkeit beim Einblasen langsamer ist als beim Rühren. Besonders deutlich wird dies in den ersten Minuten, in denen beim Rühren praktisch die doppelte Ent-

to the reducing atmosphere and to the additional mixing effect. A final clarification of this problem will only be possible with really sealed desulphurizing vessels, particularly since the post-oxidation during sampling did not permit interpretations through a chemical analysis of the slag.

The specific desulphurizing agent consumption as a relative value for the quantity of desulphurizer used per unit of sulphur reduction results in a value which makes it possible to compare the different desulphurizing agents. For example, for the calcium carbide a specific consumption of 1.0—1.8 kg/0.01 % sulphur reduction per ton of pig iron is obtained almost independently from the feed conditions and approximately also from the initial sulphur content (see figure 7). One may deduce from this that the calcium carbide still has a considerable absorption capacity even after removing large quantities of sulphur and that saturation problems apparently do not occur at the grain surface. Pure lime desulphurization, and also lime desulphurization with soda additions, depend to a far greater extent on the concentration as regards their specific consumption values. This tendency becomes more accentuated at higher injection rates. At high initial contents, the lime needed to obtain final sulphur contents of 0.010 to 0.020 % is about twice to three times as high, and with low initial contents about four times as high, as the carbide consumption. If the initial sulphur content is low, the specific desulphurizer consumption for final sulphur contents of 0.010 or 0.020 % respectively rises relatively steeply. This is an indirect proof of the fact that the longer treatment times for high initial sulphur contents are particularly effective in as far as the desulphurization induced by mixing of already separated desulphurizer plays a more important part in

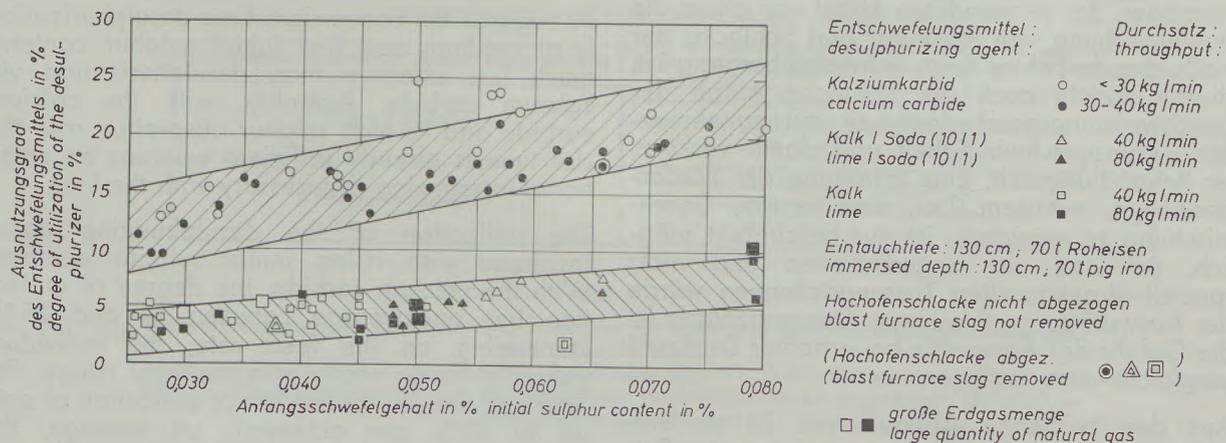


Abb. 8

Ausnutzungsgrad verschiedener Entschwefelungsmittel

Fig. 8

Degree of utilization of different desulphurizing agents

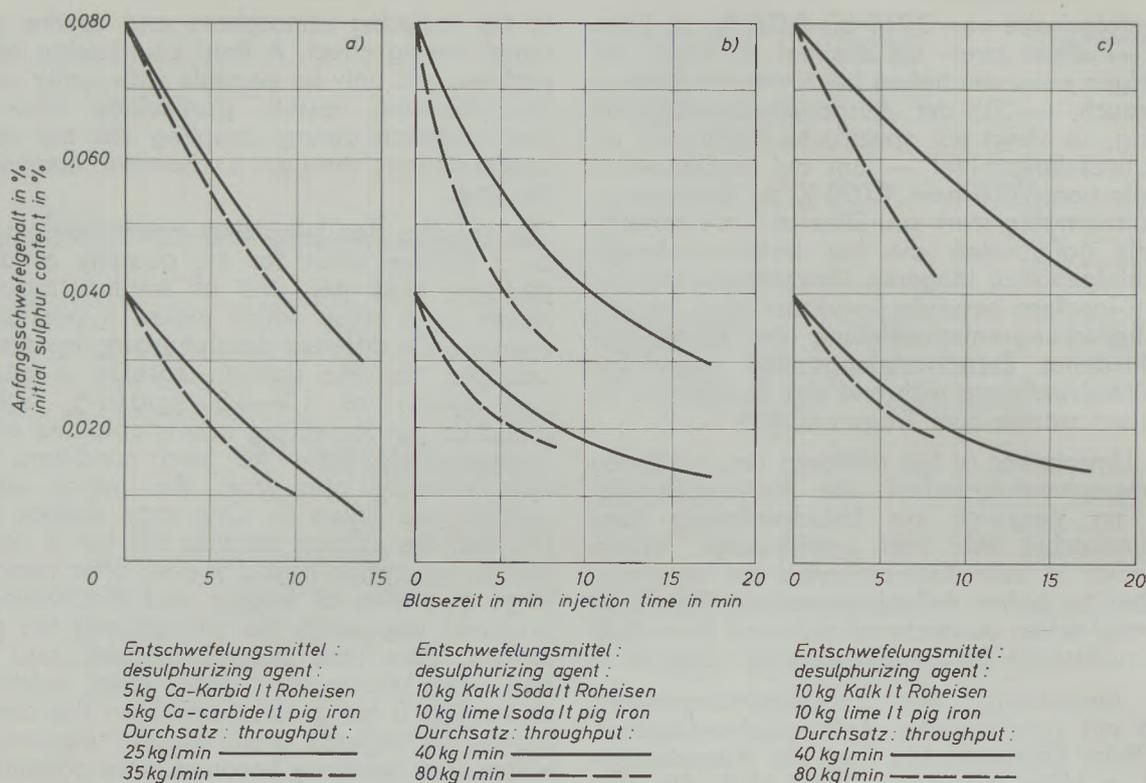


Abb. 9

Zeitliche Änderung des Schwefelgehaltes bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen und Fördergutgeschwindigkeiten
 Eintauchtiefe: 130 cm; 70 t Roheisen; Hochofenschlacke nicht abgezogen;
 Trägergas: Luft

Fig. 9

Change of the sulphur content as a function of time with different initial concentrations and material conveying speeds
 immersed depth: 130 cm; 70 t pig iron; blast furnace slag not removed;
 carrier gas: air

schwefelungsgeschwindigkeit erreicht wird. Hieraus folgt, daß neben dem Schwefelaufnahmevermögen der verwendeten Mittel vor allem die Durchmischung von Roheisen und Schlacke der maßgebende Faktor beim Schwefelübergang ist. Hierfür spricht auch der deutliche Abfall der Entschwefelungsgeschwindigkeit mit zunehmender Einblasgeschwindigkeit und damit verkürzter Behandlungszeit. Eine Erhöhung der Fördergasmenge, mit dem Ziel, eine bessere Durchmischung zu erreichen, ist nur beschränkt möglich. Bei den nur abgedeckelten und nicht speziell abgekapselten Transportpfannen würde der Auswurf zu groß werden. Demgegenüber ist die Gefahr des Auswurfes bei erhöhter Drehzahl vergleichsweise geringer.

Aus den zeitlichen Abbaukurven ist zu entnehmen, daß beim Einblasen das gute Entschwefelungsvermögen des Kalziumkarbids nicht mehr so stark zum Tragen kommt wie beim Rühren. Dies gilt vor allem für hohe Anfangsschwefelgehalte. Tiefe Endschwefelgehalte unter 0,010 % können allerdings auch bei diesem Ver-

relation to the desulphurization during the rise of the agent through the pig iron.

As regards the conversion, lime desulphurization is at medium and low initial sulphur contents much less effective than desulphurization via calcium carbide. Probably, with the calcium carbide and its high sulphur absorption rate the rise time is already sufficient whereas an additional intermixing is necessary with the lime.

The utilization of the desulphurizing agent increases with rising initial sulphur contents. With the calcium carbide, the degree of utilization lies on average between 12 and 25%. Depending on the feed rate, the individual values fit fairly neatly into the total range. For lime and lime/soda, degrees of utilization of only up to 10% are achieved; on average, the values are situated at around 5% (figure 8).

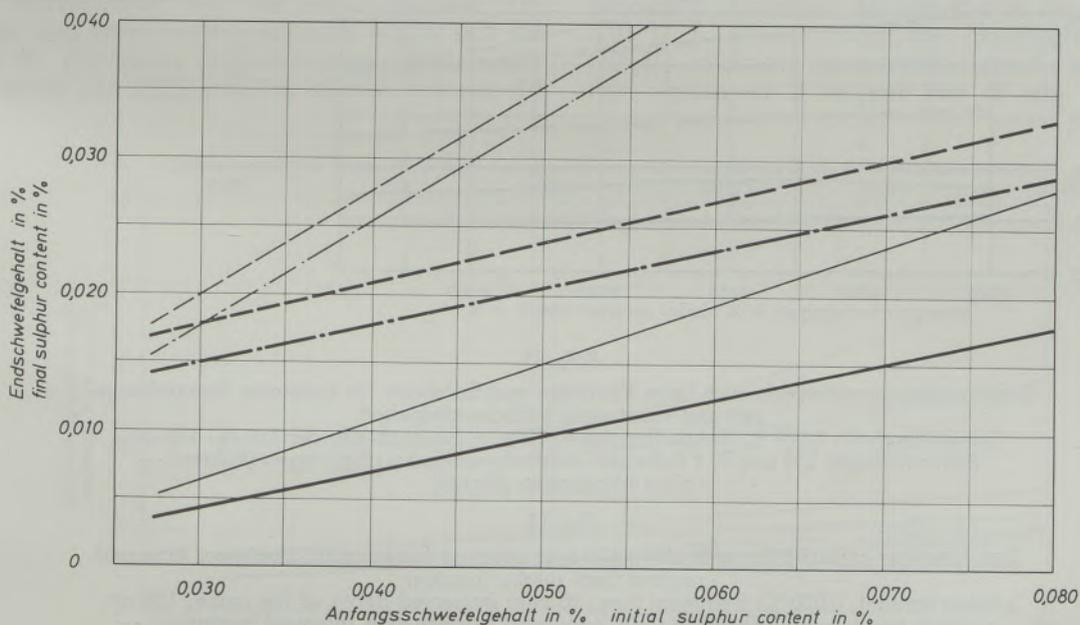
The sulphur reduction as a function of time is shown in figure 9 — as for the agitation process — for two different initial sulphur contents and the three desulphurizing agents. It is found that

fahren mit vertretbarem Aufwand nur über die Entschwefelung mit Kalziumkarbid erreicht werden.

In Abb. 10 sind das Rührerverfahren und das Einblasverfahren in einer Darstellung miteinander verglichen worden. Hierbei wurden die Behandlungszeit mit 10 Minuten und die Entschwefelungsmittelmenge mit 5 kg/t Rohstoff festgelegt. Wie man sieht, ist bei dieser relativ kurzen Behandlungszeit und geringen Entschwefelungsmittelmenge das Kalziumkarbid begünstigt. Die Vorteile des geringen Zeitbedarfs liegen auf der Hand. Darüber hinaus ist aber eine geringe Entschwefelungsmittelmenge unabhängig von den spezifischen Kosten für das Entschwefelungsmittel auch im Hinblick auf die Eisenverluste, die Abschlackarbeit, den Transportaufwand und die Aufarbeitung bzw. Wiederverwendung der anfallenden Schlacke vorteilhaft.

the rate of desulphurization is lower with injection than with agitation. This becomes particularly obvious during the first few minutes, during which virtually twice the desulphurization rate is achieved with agitation. It follows from this that, apart from the sulphur absorption capacity of the agents used, the mixing of pig iron and slag is above all the decisive factor in sulphur conversion. This is also confirmed by the marked drop in the desulphurization rate with an increasing injection rate and thus shortened treatment time. Increasing the amount of carrier gas in order to improve mixing is only possible to a limited degree. In the case of the only covered and not specially sealed transfer ladles the emission would become excessive. On the other hand, the danger of splatter is relatively less at increased rotational speeds.

The reduction curves as a function of time show that the good desulphurizing capacity of the



Entschwefelungsverfahren desulphurizing process	Entschwefelungsmittel desulphurizer	Trägergas carrier gas
Rühren agitation	— Ca-Karbid Ca-carbide	—
	- - - Kalk / Soda lime / soda	
	— Kalk lime	
Blasen injection	— Ca-Karbid Ca-carbide	Luft air
	- - - Kalk / Soda lime / soda	
	— Kalk lime	

Abb. 10

Schwefelabbau beim Einrühren und Einblasen für konstante Entschwefelungsmittelmenge und Behandlungszeit
 Behandlungszeit: 10 min; Entschwefelungsmittelmenge: 5 kg/t RE; Eintauchtiefe der Lanze: 130 cm; Rührarmlänge: 130 cm; 70 t Roheisen; Hochofenschlacke abgezogen (Rühren) — nicht abgezogen (Blasen)

Fig. 10

Sulphur reduction with stirring-in and injection for constant desulphurizer quantity and treatment time
 treatment time: 10 min; desulphurizer quantity: 5 kg/t pig iron; immersed depth of the lance: 130 cm; agitator arm length: 130 cm; 70 t pig iron; blast furnace slag removed (agitation) — not removed (injection)

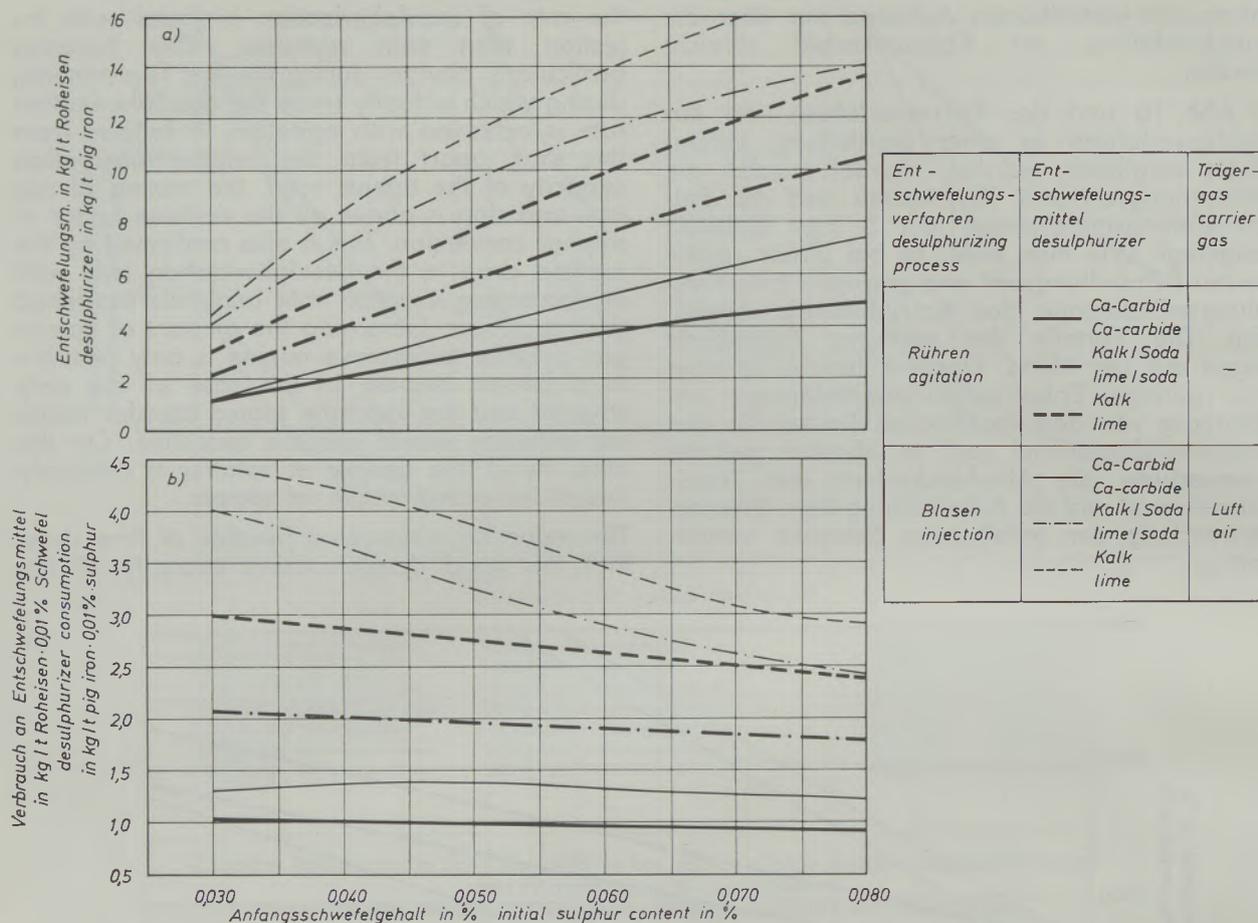


Abb. 11

Entschwefelungsmittelverbrauch beim Einrühren und Einblasen für konstante Behandlungszeit und konstanten Endschwefelgehalt
 Schwefelgehalt: 0,020 %; Behandlungszeit: 10 min; Eintauchtiefe der Lanze: 130 cm;
 Rührarmlänge: 130 cm; 70 t Roheisen; Hochofenschlacke abgezogen (Rühren) —
 nicht abgezogen (Blasen)

Fig. 11

Desulphurizer consumption with stirring-in and injection for constant treatment time and constant final sulphur content
 sulphur content: 0.020 %; treatment time: 10 min; immersed depth of the lance: 130 cm;
 agitator arm length: 130 cm; blast furnace slag removed (agitation) —
 not removed (injection)

Aus der Gegenüberstellung der Abb. 10 wird deutlich, daß bei beiden Verfahren zur stationären Entschwefelung für die verschiedenen Entschwefelungsmittel die gleichen gravierenden Unterschiede bestehen. Es fällt auf, daß der bessere Durchmischungseffekt beim Rührerverfahren das schlechtere Entschwefelungsvermögen des Kalks aufwiegt; beim Einrühren von Kalk wird — zumindest bei hohen Anfangsschwefelgehalten — die gleiche Entschwefelung erzielt wie beim Einblasen von Kalziumkarbid (Karbide, 65 % CaC₂).

Werden der Endschwefelgehalt auf 0,020 % und die Behandlungszeit auf 10 Minuten festgelegt, so ergeben sich für den Verbrauch Verhältnisse, wie sie in Abb. 11 wiedergegeben werden. Der spezifische Verbrauch des Kalziumkarbids liegt

calcium carbide is not exploited as fully during injection as it is with agitation. This applies above all to high initial sulphur contents. Low final sulphur contents of less than 0.010 % can, however, with this process too only be achieved at justifiably expense by desulphurization with calcium carbide.

In figure 10, the agitation process and the injection process are compared in a single representation. In this case the treatment time was chosen as 10 min and the desulphurizer quantity as 5 kg/t raw material. As will be seen, this relatively short treatment time and small desulphurizer quantity favour the calcium carbide. The advantages of the shorter time needed are obvious. Beyond this, however, a small desulphurizer quantity is advantageous indepen-

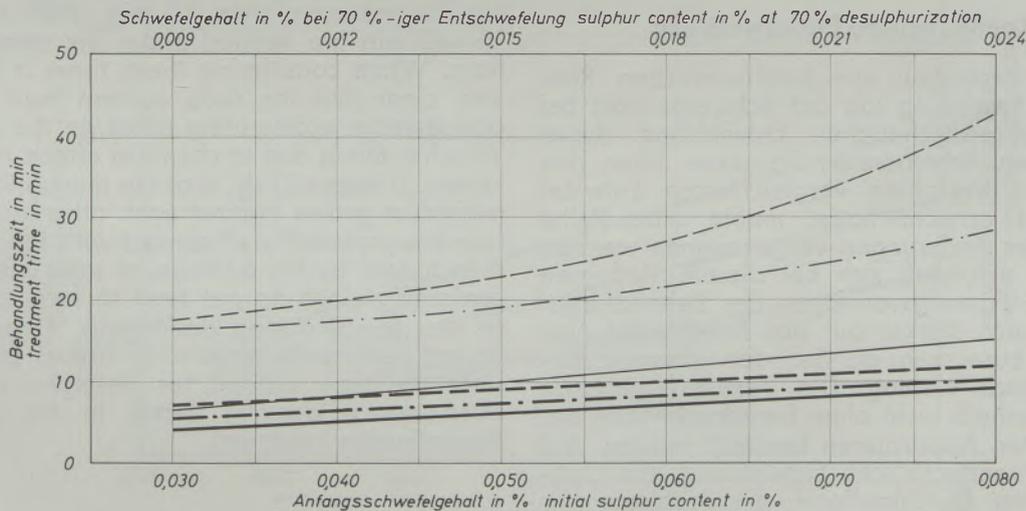
beim Einblasverfahren bei 1,3 kg/t RE · 0,01 % S (Karbid I), beim Rührerverfahren bei 1 kg/t RE · 0,01 % S. Bei der Verwendung von Kalk/Soda-Gemisch (10:1) wurden relativ günstige spezifische Verbrauchswerte von 2 kg/t RE · 0,01 % S (Rühren) und 3 kg/t RE · 0,01 % S (Blasen) erzielt. — Obwohl die Kalk/Soda-Mischung von der Entschwefelung und den Kosten her günstig zu beurteilen ist, macht die Aufarbeitung der anfallenden Schlacken wegen des Sodagehaltes Schwierigkeiten, so daß die Wahl des Entschwefelungsmittels letztlich nur zwischen reinem Kalk und Kalziumkarbid liegt. Zwar sind bei der reinen Kalkentschwefelung die spezifischen Verbrauchszahlen in relativ starkem Maße abhängig von der Ausgangskonzentration; dennoch liegt man im Mittel sicher richtig, wenn für die Entschwefelung mit Kalk etwa das Dreifache des Verbrauchs an Kalziumkarbid in Rechnung gestellt wird.

Der Zeitvergleich für die verschiedenen Verfahren und Entschwefelungsmittel ergibt sich aus Abb. 12. Für einen angenommenen Entschwefelungsgrad von 70 % sind im oberen Teil des Bil-

dently of the specific costs for the desulphurizing agent also as regards the iron losses, the slagging work, the handling effort and the processing or re-use of the slag produced.

The comparison in figure 10 makes it clear that with both processes for stationary desulphurization the same aggravating differences exist for the various desulphurizing agents. It is striking that the better mixing effect with the agitation process makes up for the inferior desulphurizing capacity of the lime; when stirring-in lime, the same desulphurization — at least at high initial sulphur contents — is achieved as with the injection of calcium carbide.

If the final sulphur content is fixed at 0.020 % and the treatment time at 10 min, the resulting consumption conditions are those shown in figure 11. With the injection process, the specific calcium carbide consumption is about 1.3 kg per ton of pig iron and 0.01 % S, with the agitation process it is about 1 kg per ton of pig iron and 0.01 % S. When using the lime/soda mixture (10:1), relatively favourable specific consumption values of 2 kg per ton of pig iron and



Entschwefelungsverfahren desulphurizing process	Entschwefelungsmittel desulphurizer		Trägergas carrier gas
	Art type	in kg/t RE in kg/t p.i.	
Rühren agitation	Ca-Karbid Ca-carbide	5	—
	Kalk/Soda lime/soda	12	
	Kalk lime	12	
Blasen injection	Ca-Karbid Ca-carbide	5	Luft air
	Kalk/Soda lime/soda	12	
	Kalk/lime	12	

Abb. 12

Behandlungsdauer beim Einrühren und Einblasen für einen konstanten Entschwefelungsgrad
 Entschwefelungsgrad: 70 %; Eintauchtiefe der Lanze: 130 cm; Rührarmlänge: 130 cm;
 70 t Roheisen; Hochofenschlacke abgezogen (Rühren) — nicht abgezogen (Blasen)

Fig. 12

Treatment period with stirring-in and injection for a constant degree of desulphurization
 degree of desulphurization: 70 %; immersed depth of the lance: 130 cm; agitator arm
 length: 130 cm; 70 t pig iron; blast furnace slag removed (agitation) —
 not removed (injection)

des die Endschwefelgehalte entsprechend den Anfangsschwefelgehalten auf der Abszisse aufgetragen. Unterstellt man für Kalziumkarbid einen Verbrauch von 5 kg/t RE und für Kalk und Kalk/Soda einen Verbrauch von 12 kg/t RE, so lassen sich die angestrebten Endschwefelgehalte nach dem Rührerverfahren in maximal 15 Minuten erreichen. Beim Einblasen werden unter den gleichen Bedingungen 15—40 Minuten benötigt. Sehr deutlich wird bei dieser Zeitbetrachtung, daß sich der Sodaanteil in starkem Maße reaktionsbeschleunigend auswirken muß. Ob dies auf chemische Einflüsse zurückzuführen ist, kann zur Zeit noch nicht beantwortet werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Beweglichkeit der einzelnen Körner gegeneinander und damit die Wahrscheinlichkeit eines Kontaktes mit dem Roheisen durch den Sodazusatz erhöht wird, da sodahaltige Schlacken, wie beim Abschlacken festgestellt wurde, kaum zur Verklumpung neigen. Diese Resultate sprechen nicht unbedingt gegen die Verwendung von reinem Kalk, da bei diskontinuierlicher Behandlung oftmals die Dauer der Entschwefelung kein bestimmender Faktor ist.

Kontinuierliche Entschwefelung

Bei den Versuchen zur kontinuierlichen Roheisenentschwefelung lag das Schwergewicht bei der verfahrenstechnischen Entwicklung dieser noch neuen Arbeitsweise. Bis diese einen den stationären Verfahren vergleichbaren Entwicklungsstand erreicht hatte, mußte eine Reihe apparativer Änderungen vorgenommen werden. Es zeigte sich, daß sich bei diesem Verfahren Form und Fassungsvermögen des Behandlungsgefäßes noch stärker auf das Entschwefelungsergebnis auswirken als bei der diskontinuierlichen Entschwefelung. Die Versuchsergebnisse können deshalb nicht ohne Berücksichtigung der verwendeten Apparaturen beurteilt werden. Auf die verfahrenstechnische Entwicklung, die Optimierung der Durchlauform, die Probleme der Schlackenabfuhr usw. soll aus Platzgründen in diesem Bericht nicht eingegangen werden.

Beim kontinuierlichen Tauchlansenverfahren sollte die Eintauchtiefe möglichst groß und die mittlere Verweilzeit beim Durchströmen des Roheisens möglichst lang sein. Demgegenüber steht die entgegengesetzte Forderung nach kleinen Durchlaufgefäßen mit geringem Volumen und geringer Badtiefe. Für das Rührerverfahren galten bis auf die Badtiefe ähnliche Verhältnisse. Daraus ergaben sich Kompromisse, so daß eine Eintauchtiefe von 80 cm mit einem maximalen Fassungsvermögen des Durchlaufgefäßes von etwa 6 t gewählt wurde (mittlere Verweilzeit des Roheisens 1 Minute).

Bei einer Wertung der nach dem kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren erzielten Versuchsergebnisse muß berücksichtigt

0.01 % S (agitation) and 3 kg per ton of pig iron and 0.01 % S (injection) were achieved. Although the lime/soda mixture has to be regarded as favourable from the point of view of desulphurization and cost, the processing of the slags produced causes difficulties because of the soda content, so that the choice of desulphurizing agent finally lies only between pure lime and calcium carbide. It is true that the specific consumption figures are in the case of pure lime desulphurization strongly affected by the initial concentration; nevertheless, one will on average not be far wrong in assuming about three times the calcium carbide consumption when desulphurizing with lime.

A comparison of the times needed with the different processes and desulphurizers is obtained from figure 12. In the upper section of the figure the final sulphur contents have been plotted on the abscissa for an assumed degree of desulphurization of 70 % according to the initial sulphur contents. If one assumes a consumption of 5 kg per ton of pig iron for calcium carbide and a consumption of 12 kg per ton of pig iron for lime and lime/soda, the aimed-at final sulphur contents can be achieved with the agitation process in not more than 15 min. With injection, 15—40 min are needed under the same conditions. When considering these times it becomes very clear that the soda content must have a considerable accelerating effect on the reaction. Whether this is due to chemical effects is not yet known. It seems likely, that the movability of the individual grains against each other and therefore the probability of contact with the pig iron is increased by the addition of soda, since soda containing slags do not tend to form lumps — as was found during deslagging. These results do not necessarily oppose the use of pure lime, since the time needed for desulphurization is often not a decisive factor in the case of discontinuous treatment.

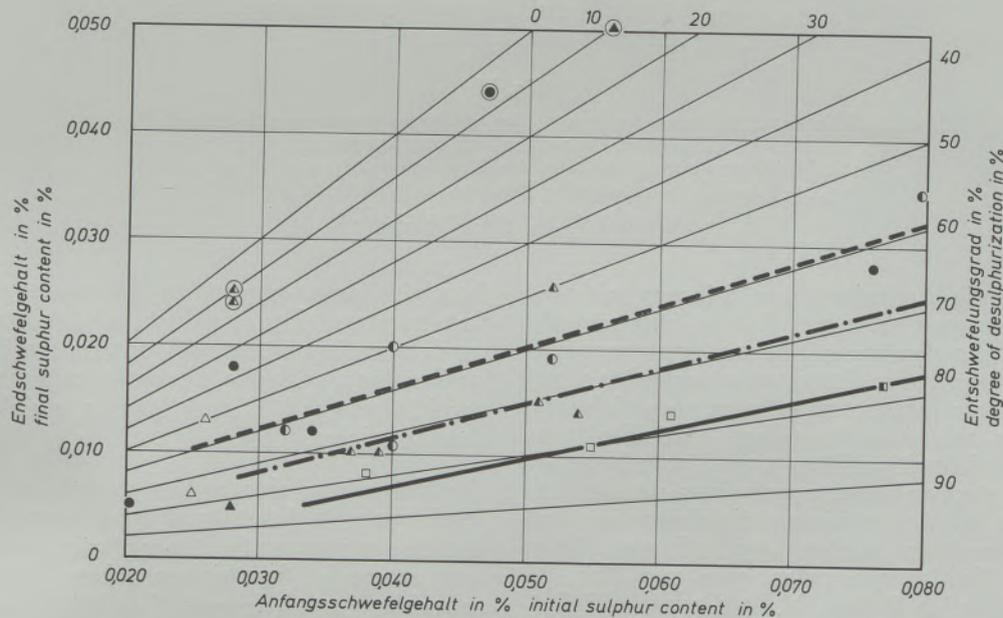
Continuous desulphurization

In the tests for the continuous desulphurization of pig iron the main emphasis was placed on the process development of this still new method. A number of changes had to be made to the equipment before these methods reached a state of development comparable to the stationary processes. It was found that the shape and capacity of the treatment vessel have with this process a still more marked effect on the desulphurization result than in the case of discontinuous desulphurization. The test results can therefore not be evaluated without taking into account the equipment used. The process development, the optimization of the flow pattern, the problems of slag removal etc. will for reasons of space not be discussed in this report. With the continuous dipped lance process the

werden, daß sich die Entwicklung des kontinuierlichen Verfahrens erst am Anfang befindet und hier die Möglichkeiten weiterer Verbesserungen noch nicht ausgeschöpft erscheinen. Wesentlich sind daher nicht die Absolutwerte der erzielten Ergebnisse, sondern die Relationen, womit beispielsweise die Verbesserungen der Entschwefelungsergebnisse infolge der Entwicklung vom Gleichstrom- zum Gegenstromverfahren gemeint sind. — Da es bei der kontinuierlichen Entschwefelung wesentlich stärker auf einen schnellen Schwefelumsatz ankommt als bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise, wurden als Entschwefelungsmittel vorwiegend die Karbid-sorten I, II und III verwendet.

Das Durchlaufgefäß war seiner geometrischen Form nach für die Tauchlanzenentschwefelung projektiert; dementsprechend erwies sich in diesem Gefäß das Rührerverfahren als weniger erfolgreich. Die dafür günstigere Gefäßform hätte bei geringer Badtiefe einen größeren Durch-

immersed depth should be as great as possible and the average residence time for the passage of the pig iron should be as long as possible. This is opposed by the demand for small continuous treatment vessels with small volume and low bath depth. Except for the bath depth, similar conditions apply to the agitation process. This made it necessary to compromise, so that an immersed depth of 80 cm was chosen with a maximum holding capacity for the treatment vessel of about 6 t (average residence time of the pig iron 1 min). When evaluating the test results obtained with the continuous and the discontinuous process, it must be remembered that the development of the continuous process is only in its initial stage and that the possibilities for further improvement do in this case not yet seem exhausted. Important are therefore not the absolute values of the results obtained, but the relationships, which refer — for example — to the improvements in desulphurization achieved by the development



Entschwefelungsverfahren desulphurization process		Entschwefelungsmittel desulphurizer Art type Menge qty Durchsatz output kg/t kg l/min		Trägergas carrier gas Art type Menge qty Durchfluß flow rate l/t l/min		V _{Abstich} V _{tap} t/lmin	Drehzahl speed U/lmin
kontinuierlich, im Gleichstrom continuous, down current	Einblasen injection Einrühren + stirring + Einblasen injection	Kalziumkarbid calcium carbide	○---○ 5 △---△ 8 □---□ 11	12 - 60	Luft air Erdgas nat. gas	70 - 1070 300 - 1500	○ △ □ 1,5 ● ▲ ■ 3,5 ● ▲ ■ 5,5
	Einrühren + stirring + Aufblasen top-blowing		◎ 5 ⊕ 8 ⊙ 11		18 - 22		

Abb. 13

Einfluß unterschiedlicher Entschwefelungsmittelmengen auf den Endschwefelgehalt
Eintauchtiefe von Lanze und Rührer: 80 cm; behandelte Roheisenmenge: 70 t

Fig. 13

Effect of different desulphurizer quantities on the final sulphur content
immersed depth of lance and agitator: 80 cm; quantity of pig iron treated: 70 t

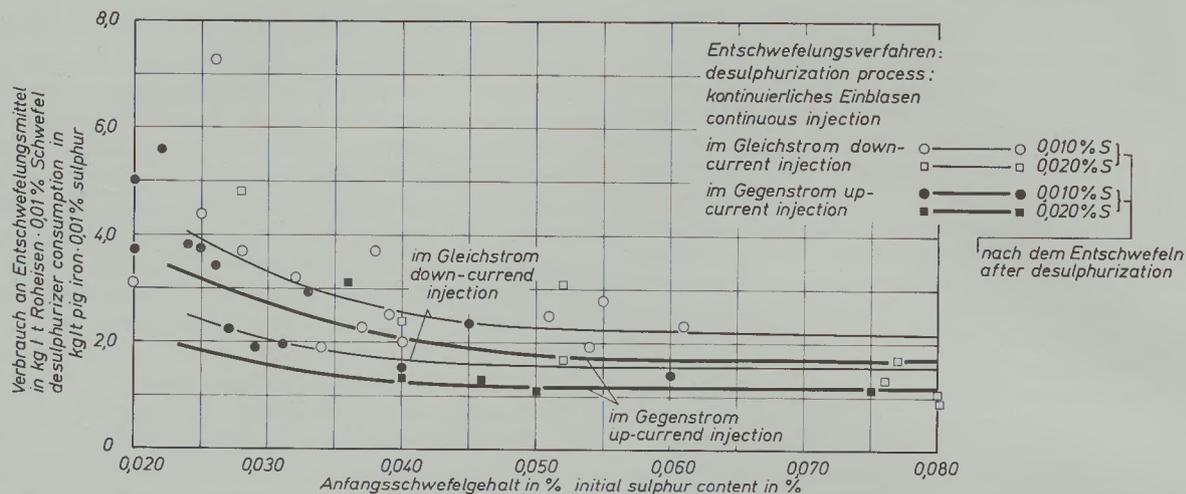


Abb. 14

Einfluß unterschiedlicher kontinuierlicher Entschwefelungsverfahren auf den spezifischen Verbrauch des Entschwefelungsmittels (Kalziumkarbid)
 Entschwefelungsmittel: Kalziumkarbid, 4—12 kg/t Roheisen; Trägergas: Luft
 V_{Abstich} : 1,4—9,5 t Roheisen/min; Eintauchtiefe der Lanze: 80 cm;
 behandelte Roheisenmenge: 70 t

Fig. 14

Effect of different continuous desulphurizing processes on the specific consumption of desulphurizing agent (calcium carbide)
 desulphurizer: calcium carbide, 4—12 kg/t pig iron; carrier gas: air;
 V_{tap} : 1,4—9,5 t pig iron/min; immersed depth of the lance: 80 cm;
 quantity of pig iron treated: 70 t

messer für die Aufnahme von Rührern mit längeren Rührarmen erfordert. Die relativ schlechten Werte für das reine Rühren mit pneumatischer Zuführung des Entschwefelungsmittels auf die Oberfläche lassen daher keine vergleichende Beurteilung zu. Aus denselben Gründen war auch die gleichzeitige Rühr- und Einblasbehandlung im Entschwefelungsergebnis nicht wesentlich besser als das alleinige Einblasen, so daß keine gesonderte Auftragung erfolgte. Beim alleinigen Einblasen wurden, wie aus Abb. 13 hervorgeht, mit 5, 8 bzw. 11 kg Karbid/t RE Entschwefelungsgrade von 60, 70 bzw. 80 % erzielt. Überraschenderweise ergaben sich keine gesicherten Abhängigkeiten für unterschiedliche Abstichgeschwindigkeiten und für die daraus folgenden unterschiedlichen Verweilzeiten des Roheisens im Durchlaufgefäß. Ohne gravierenden Einfluß blieb auch die Verwendung von Erdgas gegenüber Luft als Fördergas. Diese Ergebnisse müssen jedoch durch entsprechende Versuche noch überprüft werden.

In Abb. 14 sind die spezifischen Verbrauchswerte für Endschwefelgehalte von 0,010 bzw. 0,020 % S für das Gleich- und Gegenstromverfahren aufgetragen worden. Ähnlich wie bei der diskontinuierlichen Entschwefelung steigt der spezifische Verbrauch beim Übergang von hohen zu niedrigen Anfangsschwefelgehalten immer stärker an. Das Gegenstromverfahren ist dem Gleichstromverfahren in den Verbrauchswerten

from the down-current to the up-current injection process. Since a fast sulphur turnover is much more important with continuous desulphurization than with the discontinuous method, the carbide grades I, II and III were mainly used as desulphurizers.

The shape and size of the continuous treatment vessel were laid out for dipped lance desulphurization; consequently, the agitation process was less successful in this container. A more favourable vessel layout for this would have required a lower bath depth and a greater diameter to accommodate agitators with longer arms. The relatively bad values for pure agitation with pneumatic application of the desulphurizer to the surface did therefore not allow a comparative assessment. For the same reasons, the result of the simultaneous agitation and injection treatment was not appreciably better than injection on its own, so that this was not plotted separately. As shown in figure 13, injection alone resulted in degrees of desulphurization of 60, 70 and 80 % with 5, 8 and 11 kg carbide/t of p. i. respectively.

Surprisingly, no definite effects were found for different tapping rates and the consequent different residence times of the pig iron in the treatment vessel. The use of natural gas instead of air as the carrier gas also had no harmful

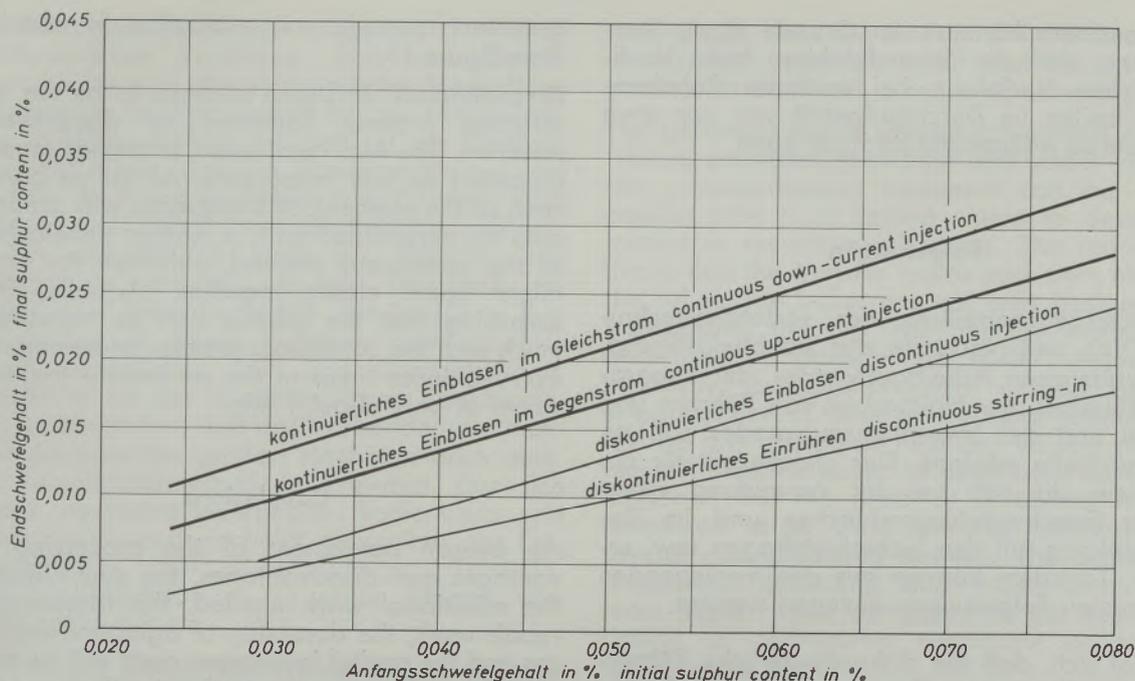


Abb. 15

Einfluß unterschiedlicher Entschwefelungsverfahren auf den Endschwefelgehalt
Eintauchtiefe der Lanze (diskontinuierliches Verfahren): 130 cm; Eintauchtiefe der Lanze
(kontinuierliches Verfahren): 80 cm; 70 t Roheisen; Behandlungszeit: 15 min;
5 kg Kalziumkarbid/t Roheisen; Trägergas: Luft

Fig. 15

Effect of different desulphurization processes on the final sulphur content
immersed depth of the lance (discontinuous process): 130 cm; immersed depth of the lance
(continuous process): 80 cm; 70 t pig iron; treatment time: 15 min; 5 kg calcium
carbide/t pig iron; carrier gas: air

klar überlegen. — Auch vom Verfahrensablauf her bietet das Gegenstromverfahren Vorteile, und es erscheint wahrscheinlich, daß man zumindest bei Verwendung von Tauchlanzen diese Arbeitsweise bevorzugen wird.

Ein abschließender Vergleich zwischen diskontinuierlicher und kontinuierlicher Entschwefelung ist erst bei Berücksichtigung aller metallurgischen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkte vertretbar. Zur Zeit ist ein solcher Vergleich noch nicht möglich. Läßt man jedoch die verfahrenstechnische Seite unberücksichtigt und nimmt für die Wirksamkeit eines Entschwefelungsverfahrens nur die unter bestimmten Voraussetzungen (Menge an Entschwefelungsmittel, Behandlungszeit) erzielbaren Endschwefelgehalte zum Maßstab, so ergibt sich eine Wertung aus Abb. 15.

Man erkennt als wirksamstes Verfahren das diskontinuierliche Einrühren, es folgt das diskontinuierliche Einblasen. Die beiden kontinuierlichen Verfahrensvarianten sind ungünstiger zu beurteilen. Soweit zur Zeit übersehbar, wird diese Reihenfolge wahrscheinlich auch bei einer Weiterentwicklung der kontinuierlichen Arbeitsweise bestehen bleiben, wenn sich auch die Kur-

effect. However, these results still have to be confirmed by appropriate tests.

In figure 14 the specific consumption values for final sulphur contents of 0.010 and 0.020 % S respectively have been plotted for the down-current and the up-current injection processes. Similar to the discontinuous desulphurization, the specific consumption rises with increasing steepness when changing from high to low initial sulphur contents. The up-current injection process is clearly superior to the down-current process as regards the consumption values. From the point of view of the process characteristics too, the up-current injection process offers advantages and it seems likely that this method will be preferred, at least when using dipped lances.

A concluding comparison of discontinuous and continuous desulphurization is only justifiable when taking into account all metallurgical and processing aspects. At the moment, such a comparison is not yet possible. If, however, one disregards the processing side and judges the effectiveness of a desulphurization process by the final sulphur contents obtainable only under specific conditions (amount of desulphurizer,

ven annähern könnten. Im Grunde ist es überraschend, daß der Schwefelabbau beim kontinuierlichen Verfahren bei mittleren Roheisen-Verweilzeiten im Durchlaufgefäß von nur etwa 1 Minute so weitgehend erfolgen kann.

Folgerungen

Eine Gesamtbeurteilung der verfahrenstechnischen Vor- und Nachteile, der Staubbelastigung, des zusätzlichen Arbeitsaufwandes, der Reparaturanfälligkeit, der Haltbarkeit von Rührern und Lanzen und des Investitionsaufwandes soll an anderer Stelle erfolgen. Das gleiche gilt für die Probleme, die sich bei der Verwertung eisenreicher Entschwefelungsschlacken und im Zusammenhang mit den Sicherheitsfragen usw. ergeben. Trotzdem können aus den vorliegenden Ergebnissen Folgerungen gezogen werden.

Es zeigt sich, daß die diskontinuierliche Rührermethode die besten Entschwefelungsergebnisse ermöglicht. Andererseits ist dieses Verfahren aufwendiger und mechanisch anfälliger als die Einblasmethode. Die Rührerhaltbarkeit wird relativ günstig beurteilt. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es in den Transportgefäßen der Zukunft, d. h. den Torpedopfannen, nicht praktiziert werden kann und man außerdem bei unsauberen Hochofenabstichen vor der Entschwefelung abschlacken muß. Günstig zu bewerten ist die hohe Entschwefelungsgeschwindigkeit, die Möglichkeit zur Einstellung selbst niedrigster Schwefelgehalte, außerdem der Umstand, daß mit dem billigen Entschwefelungsmittel Kalk gearbeitet werden kann, wenn die Aufarbeitung der eisenreichen Entschwefelungsschlacke (Eisenverluste) gesichert ist. Das Rührerverfahren bietet vor allem dann, wenn unter reduzierender Atmosphäre (Erdgas) mit Kalk entschwefelt wird, Vorteile. Die Einblasmethode erfordert demgegenüber den geringeren verfahrenstechnischen Aufwand. Das Problem der Lanzenhaltbarkeit ist zumindest befriedigend gelöst. Vorteilhaft ist die Anwendung dieser Methode vor allem in Torpedopfannen, obwohl dort wegen der sehr viel ungünstigeren geometrischen Verhältnisse und damit wegen der schlechten strömungsmechanischen Voraussetzungen die in normalen Transportpfannen erreichten Entschwefelungsergebnisse wahrscheinlich nicht mehr eingestellt werden können. In Torpedopfannen dürfte dem Verhältnis von Fördergut- zu Förderluftmenge einerseits wegen der nötigen Durchmischung und andererseits wegen der vergleichsweise geringen Eintauchtiefe der Lanzen große Bedeutung zukommen. Für die Verwendung von Erdgas sind Torpedopfannen gut geeignet, da hier der Falschlufteinfluss relativ gering ist und eine reduzierende Atmosphäre eingestellt werden kann.

treatment period), an evaluation is obtained from figure 15.

Discontinuous stirring-in appears to be the most effective process, followed by discontinuous injection. The two continuous processes must be regarded as less favourable. As far as can be seen at the moment, this sequence will probably also be maintained with a further development of the continuous method, although the curves might come closer together. Actually, it is surprising that the sulphur can be reduced so much with the continuous process at average pig iron residence times in the continuous treatment vessel of only about 1 min.

Conclusions

An overall assessment of the processing advantages and disadvantages, the dust nuisance, the additional work needed, the frequency of repair work, the durability of agitators and lances and the capital investment costs will be made elsewhere. The same applies to the problems which arise for the utilization of iron-rich desulphurizing slags and in conjunction with the safety aspects etc. Nevertheless, conclusions can be drawn from the available results.

It is found that the discontinuous agitation method produces the best desulphurization results. On the other hand, this process is more expensive and mechanically more vulnerable than the injection method. The durability of the agitators is regarded as relatively favourable. The main disadvantage of this process is that it cannot be used in the transfer vessels of the future, i. e. the submarine ladles, and, besides, that one has to deslag before desulphurization in the case of dirty blast furnace taps. Advantages are the high desulphurization rate, the possibility of setting even extremely low sulphur contents, and also the fact that lime can be used as a cheap desulphurizer, if the iron-rich desulphurizing slag (iron losses) can be processed. The agitation process offers advantages particularly when desulphurizing with lime in a reducing atmosphere (natural gas). On the other hand, the injection process demands less processing effort. The problem of lance durability has been solved at least satisfactorily. The use of this method is advantageous particularly in submarine ladles, although the much more unfavourable geometrical conditions and the consequently bad flow characteristics will in this case probably not make it possible to obtain the desulphurization results achieved in ordinary transfer ladles. With the submarine ladles, the ratio of medium conveyed to carrier air quantity will probably be very important on the one hand because of the necessary thorough mixing and on the other hand because of the comparatively low immersed depth of the lances. Submarine ladles are very suitable for the use of

Der im allgemeinen hoch eingeschätzte Vorteil kontinuierlicher Verfahren, Zeit und Gefäßvolumina für eine diskontinuierliche Behandlung einsparen zu können, kommt bei der Entschwefelung in Hüttenwerken nur bedingt zur Geltung. Dies liegt daran, daß die Transportpfannen und verstärkt die Torpedopfannen ihrer Funktion nach nicht nur dem Abtransport des Roheisens dienen, sondern zunehmend auch als Vorrats- und Puffergefäße genutzt werden. Demnach erfordert eine diskontinuierlich durchgeführte Entschwefelung in diesen Gefäßen normalerweise keinen zusätzlichen Zeit- und Gefäßaufwand. Negativ ist an der kontinuierlichen Entschwefelung zu beurteilen, daß das Vorhandensein mehrerer Abstiche bei großen Hochöfen auch mehrere Entschwefelungsstände erfordert. Der sich daraus ergebende Investitions-, Bedienungs- und Wartungsaufwand erscheint gegenüber der Entschwefelung aufeinanderfolgender Torpedo- oder Transportpfannen in einer Anlage vergleichsweise höher.

Andererseits erlaubt die kontinuierliche Arbeitsweise die frühzeitige Entfernung der Schlacke. Es sind Anordnungen denkbar, die den Selbstaustrag der Schlacke aus dem kleinen Durchlaufgefäß ermöglichen. Aber auch bei maschinellem Abschlacken oder beim Abschlacken von Hand ist der Arbeitsaufwand geringer. Darüber hinaus verringert ein fast schlackenfreier Roheisenabstich den Feuerfestverschleiß der Transportgefäße. Das Fassungsvermögen der Transportpfannen kann weitgehend ausgenutzt werden. Die mit der Zahl der Umschüttvorgänge normalerweise ansteigenden Eisenverluste werden vermindert.

Bei Hochöfen mit einem Abstich kann aus den aufgeführten Gründen die kontinuierliche Entschwefelung gegenüber der diskontinuierlichen durchaus Vorteile bieten. Bei Hochöfen mit mehreren Abstichen gilt dies nur dann, wenn die verschiedenen Rinnen über einen zentralen Entschwefelungsstand geführt werden können.

Zusammenfassung

Die Durchführung von Versuchen zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Entschwefelung des Roheisens wird geschildert. Die Versuchsergebnisse werden dargestellt und vergleichend erörtert. Hierbei wird der Einfluß des Anfangschwefelgehaltes, der Entschwefelungsmittelart und -menge, der Einblasgeschwindigkeit und der Fördergasart und -menge auf den Entschwefelungsgrad berücksichtigt.

Es zeigt sich, daß das diskontinuierliche Rührverfahren den anderen Verfahren sowohl hinsichtlich des erzielbaren Entschwefelungsgrades und des Entschwefelungsmittelverbrauchs als auch hinsichtlich des Zeitaufwandes überlegen ist. Gegen das diskontinuierliche Rührver-

natural gas, since the amount of infiltrated air is in this case relatively small and because it is possible to work with a reducing atmosphere.

The generally highly valued advantage of continuous processes, that time and vessel volumes for a discontinuous treatment can be saved, applies only to a limited extent to desulphurization in metallurgical plants. The reason for this is that the transfer ladles and even more so the submarine ladles are not only designed for transporting the pig iron but are increasingly also used as storage and buffer vessels. Accordingly, a discontinuously carried out desulphurization in these vessels does normally not involve any additional time and volume requirement. A negative aspect of continuous desulphurization is that the presence of several tapping points on large blast furnaces demands also several desulphurizing stations. The consequent investment, operating and maintenance costs seem higher when compared to the desulphurization of consecutive submarine or transfer ladles in one plant.

On the other hand, the continuous method makes it possible to remove the slag at an early stage. Arrangements are feasible which would make it possible to discharge the slag automatically from the small continuous treatment vessel. But even with mechanized slagging or when slagging by hand, the amount of work needed is less. In addition, an almost slag-free pig iron tap reduces the wear on the refractory lining of the transfer vessels. The holding capacity of the transfer ladles can be largely utilized. The iron losses, which normally increase with the number of transfers, are reduced.

In the case of blast furnaces with one tap, continuous desulphurization can for the reasons given above by all means offer advantages over the discontinuous method. For blast furnaces with several taps this only applies when the different channels can be arranged via a central desulphurizing station.

fahren sprechen seine unzureichende Betriebssicherheit und der Umstand, daß es zur Behandlung von Torpedopfannen nicht verwendet werden kann. — Für den Massendurchsatz von Roheisen empfiehlt sich die diskontinuierliche Tauchlanzenmethode. Sie ist einfacher und weniger störanfällig.

Die kontinuierliche Entschwefelung des Roheisens am Hochofen bietet vor allem bei kleineren Öfen mit einem Abstich Vorteile.

Als Entschwefelungsmittel kommen vor allem Gemische auf Karbid- und Kalkbasis in Betracht. Gegen die Verwendung von Kalk sprechen lediglich die mit dem höheren spezifischen Verbrauch verbundenen Nachteile.

Summary

The execution of tests for the continuous and discontinuous desulphurization of pig iron is described. The test results are presented and compared, taking into account the effect of the initial sulphur content, the type and quantity of desulphurizer, the rate of injection and the type and quantity of the carrier gas on the degree of desulphurization.

It is found that the discontinuous agitator process is better than the other methods both as regards the obtainable degree of desulphurization and the desulphurizer consumption and as regards the amount of time required. Disadvan-

tages of the discontinuous agitation process are its insufficient reliability in service and the fact that it cannot be used for treatment in submarine ladles. For processing large quantities of pig iron, the discontinuous dipped lance method can be recommended. This is simpler and more reliable. The continuous desulphurization of the pig iron next to the blast furnace offers advantages mainly in the case of small furnaces with only one tap. As desulphurizers, mixtures on a carbide and lime base seem most suitable. The only reasons against the use of lime are the disadvantages inherent in the higher specific consumption.

Résumé

On décrit des essais de désulfuration continue et discontinue de la fonte. Les résultats obtenus font l'objet d'une discussion comparative. L'étude tient compte de l'influence de la teneur en soufre initiale, de la nature et de la quantité de désulfurant, de la vitesse d'insufflation et de la nature et du débit de gaz porteur, sur le taux de désulfuration.

Il s'est avéré que le procédé discontinu comportant l'emploi d'un agitateur est supérieur aux autres procédés, tant du point de vue de la consommation de désulfurant que de celui de la durée de l'opération. Les arguments s'opposant à ce procédé, sont un manque de sécurité d'explo-

tation et le fait qu'il ne peut pas être utilisé pour le traitement de la fonte en poches-tonneaux. Pour la grosse production de fonte, on recommande le procédé discontinu avec emploi de la lance immergée. Il est plus simple et moins sujet aux perturbations.

La désulfuration continue de la fonte au haut fourneau présente surtout des avantages pour les petits fourneaux à un seul trou de coulée.

On utilise principalement comme désulfurants des mélanges à base de carbone et de chaux. Les inconvénients que présente une consommation spécifique plus élevée sont défavorables à l'emploi de la chaux.

DK 669.162.267.6 : 546.41'261 : 669.184.244.66

Großtechnische Entschwefelungsversuche mit CaD 7525 – Metallurgie zur Herstellung von LD-Schmelzen mit tiefen S-Gehalten*)

Von P. Flament und A. Hamilius, Gent

Large-scale desulphurization tests with CaD 7525 Metallurgy for the production of LD melts with low sulphur contents*)

By P. Flament and A. Hamilius, Gent

(Um den Einfluß extrem tiefer Schwefelgehalte auf Seigerung und Oberflächenbeschaffenheit großer Blöcke bzw. großer Brammen zu untersuchen, wurden Stahlschmelzen mit Schwefelgehalten von 0,003 % bis 0,014 % erblasen; hierzu wurde das Roheisen durch Einblasen von Calciumcarbidgegemisch entschwefelt und Walzwerksschrott der schwefelarmen Schmelzen eingesetzt.)

(In order to investigate the influence of extremely low sulphur contents on the segregation and the surface quality of big ingots and slabs, heats with a sulphur content of 0.003 % to 0.014 % were produced; to obtain this result hot metal was desulphurized by injecting a calciumcarbide mixture and rolling mill scrap of low-sulphur heats was charged.)

(Pour étudier l'influence de teneurs en soufre extrêmement faibles sur la ségrégation et l'état de surface de gros lingots ou de grosses brames, on a obtenu, par affinage à l'oxygène, des coulées d'acier ayant des teneurs en soufre de 0,003 à 0,014 %; à cet effet, la fonte a été désulfurée par injection d'un mélange de carbure de calcium, et des riblons de laminage à faible teneur en soufre ont été chargés.)

Einleitung

In Zusammenarbeit C. R. M. und Sidmar wurden im Stahlwerk Sidmar Schmelzen mit Schwefelgehalten von 0,003 bis 0,014 % erblasen. Hierbei sollte der Einfluß extrem tiefer Schwefelgehalte auf die Seigerung und Oberfläche sowie auf technologische Eigenschaften großer Blöcke bzw. Brammen untersucht werden. Der Einfluß der Gießgeschwindigkeit, der Transportzeit sowie der Stehzeit in den Tiefofen wurde berücksichtigt. Für diese Schmelzen wurde das Roheisen durch Einblasen von Calciumcarbidgegemisch entschwefelt. Wir benutzten das Gemisch CaD 7525 der Firma Süddeutsche Kalkstickstoffwerke.

Insgesamt wurden 90 Schmelzen behandelt. Die Versuche erstreckten sich vom 11. Februar 1971 bis 7. Mai 1971.

Versuchsanlage

Die Entschwefelungsversuche wurden mit einem von Polysius geliehenen Staubgutverteiler D. P. (Lizenz-Irsid) vorgenommen. Das Fassungsvermögen betrug 1,5 m³. Der Preßluftdruck im Verteiler betrug 2,6 kg/cm² und der Transportdruck betrug 1,8 kg/cm². Die durchfließende Luftmenge betrug ca. 10 l/sec. Die Luft wurde auf einen Wassergehalt von 0,15 g/Nm³ max. mit einem Silikagelfilter getrocknet. Der Durchmesser der Dosierscheibe betrug 14,5 mm. Dies ergab eine Förderleistung von ca. 40 kg pro Minute

Introduction

In a co-operative project of the C. R. M and Sidmar, melts with sulphur contents from 0.003 to 0.014 % were produced by the LD-process in the Sidmar steel works. The aim of the project was to study the effect of extremely low sulphur contents on the segregation and the surface, as well as on the technical characteristics of large ingots and slabs. The effects of the pouring rate, the transfer period as well as the holding time in the soaking pits were taken into account.

For these melts, the pig iron was desulphurized by the injection of a calcium carbide mixture. We used the mixture CaD 7525 manufactured by the Süddeutsche Kalkstickstoffwerke A. G. in Trostberg, W. Germany.

Altogether, 90 melts were treated. The tests were carried out between the 11th February 1971 and the 7th May 1971.

Experimental plant

The desulphurization tests were carried out with a powder distributor (German patent, Irsid licence) lent by the Polysius company. The hold-

*) N. V. Sidmar S. A.

Vortrag, gehalten auf der Tagung „Entschwefelung von Roheisen“ am 14. Mai 1971 in Trostberg.

an Entschwefelungsmittel. Das Entschwefelungsgemisch wurde in Flo-Bin-Behältern angeliefert. Das Einblasgerät und der Lanzenführungsstand wurden auf der Gießbühne des Hochofens aufgestellt. Von hier aus waren die Torpedopfannen leicht zu erreichen. Die Einblaslanzen bestanden aus einem Stahlrohr von 5 m Länge und 25,4 mm innerem Durchmesser. Wandstärke: 3,8 mm. Um dieses Rohr wurde ein dünnes Drahtgeflecht gewickelt und sorgfältig eine feuerfeste Masse (Dyset oder Réfracol) in 4 Lagen mit einer Gesamtdicke von 7 mm aufgetragen.

Das Gewicht einer Lanze betrug 19 kg (das Rohr 12 kg und die getrocknete feuerfeste Masse 7 kg). Pro Einblasversuch wurde eine Lanze verwendet. Die Lanzenführung gestattete, die Lanze mittels einer einfachen Handwinde mit einem Winkel von 30° zur Senkrechten in die Torpedopfanne einzulassen.

In den folgenden vier Abbildungen soll ein Überblick über die Versuchsanlage gegeben werden. (Abb. 1—4.)

Die Rauchentwicklung ist nach unseren Erfahrungen und Beobachtungen gering und könnte mit einem einfachen Kamin beherrscht werden. Die Einblasanlage arbeitete während der ganzen Versuchszeit einwandfrei. Die Förderung des Produktes war gleichmäßig; die Badbewegungen waren gering.

Die Torpedopfanne zeigte eine Schwingungsamplitude von 1 bis 2 mm.

Roheisen und Schlacke

Bevor über Details und Versuche berichtet wird, sollen noch die Merkmale des Roheisens vor der Behandlung angegeben werden:

Es wurden im Mittel 201 t Roheisen pro Einblasversuch behandelt. Dies entspricht einem normalen Füllungsgrad der Torpedopfannen.

Der RE-Badspiegel lag ca. 20 cm unterhalb der Unterkante des Eingusses.

Die Einblastiefe betrug 1,55 m.

Vor und nach dem Einblasen wurden in der Torpedopfanne eine RE-Probe genommen und die Temperatur gemessen. Die Probenahme erfolgte mit einer Tauchkokille, die mit einem Pappdeckel verschlossen war.

Die mittlere RE-Temperatur betrug vor dem Einblasen 1365°C , der Bereich lag zwischen 1330°C und 1400°C . Der mittlere Temperaturverlust während der Behandlung betrug 9°C .

Es konnte eigentlich kein direktes Verhältnis zwischen Einblasdauer, Einblasmenge und Temperaturverlust festgestellt werden.

Die Behandlung zeigte folgende Einflüsse auf die RE-Analyse:

ing capacity was 1.5 m^3 . The compressed air pressure inside the distributor was 2.6 kg/cm^2 and the conveying pressure was 1.8 kg/cm^2 . The rate of air flow was about 10 l/sec . The air was dried to a maximum water content of 0.15 g/nom. m^3 by means of a silica gel filter. The diameter of the proportioning disc was 14.5 mm . This provided a conveying capacity of about 40 kg of desulphurizing agent per minute. The desulphurizer mixture was supplied in Flo-Bin containers. The injection apparatus and the lance control stand were mounted on the teeming platform of the blast furnace. It was easy to reach the submarine ladles from this point. The injection lances consisted of a steel pipe with a length of 5 m , an i. d. of 25.4 mm and a wall thickness of 3.8 mm . A thin wire mesh was wound around this pipe and a refractory compound (Dyset or Réfracol) was carefully applied in 4 layers to a total thickness of 7 mm .

The weight of one lance was 19 kg (the pipe 12 kg and the dried refractory compound 7 kg). One lance was used per injection test. The lance guide made it possible to insert the lance in the submarine ladle with a simple hand winch at an angle of 30° from the vertical.

The following four illustrations will give an idea of the experimental plant. (Fig. 1—4.)

The amount of smoke produced is small according to our experience and observation and could be dealt with by a simple stack. The injection plant worked perfectly during the entire trial period. The product was conveyed evenly; movements of the bath were small. The vibration amplitude of the submarine ladle varied between 1 and 2 mm .

Pig iron and slag

Before I report on the tests in detail, I would like to mention the pig iron data before treatment:

On average, 201 tons of pig iron were treated per injection test. This corresponds to a normal filling level of the submarine ladles. The level of the pig iron bath was generally 20 cm ($7\frac{3}{4}\text{''}$) below the lower edge of the ingate.

The injection depth was 1.55 m (5 ft approx.). Before and after injection a pig iron sample was taken in the submarine ladle and the temperature measured. The sample was taken with a dip sampler which was closed with a cardboard cover.

The mean pig iron temperature before injection was 1365°C , ranging from 1330°C to 1400°C . The mean temperature loss during treatment amounted to 9°C .

A direct relationship between injection period, amount injected and temperature was not really found.

Analyse vor der Entschwefelung

Si	%	0,76	(0,5—1,2)
Mn	%	0,86	(0,7—1,1)
P	%	0,16	(0,16—0,17)
S	%	0,032	(0,020—0,060)

Analyse nach der Entschwefelung

Si	%	0,75	(0,5—1,2)
Mn	%	0,85	(0,7—1,1)
P	%	0,16	(0,16—0,17)
S	%	0,010	(0,002—0,014)

Es hat den Anschein, daß die Elemente Mn und Si durch diese Behandlung nur geringfügig ver-

The treatment had the following effects on the p. i. composition:

Composition before

Si	%	0.76	(0.5—1.2)
Mn	%	0.86	(0.7—1.1)
P	%	0.16	(0.16—0.17)
S	%	0.032	(0.020—0.060)

and after desulphurization

Si	%	0.75	(0.5—1.2)
Mn	%	0.85	(0.7—1.1)
P	%	0.16	(0.16—0.17)
S	%	0.010	(0.002—0.014)

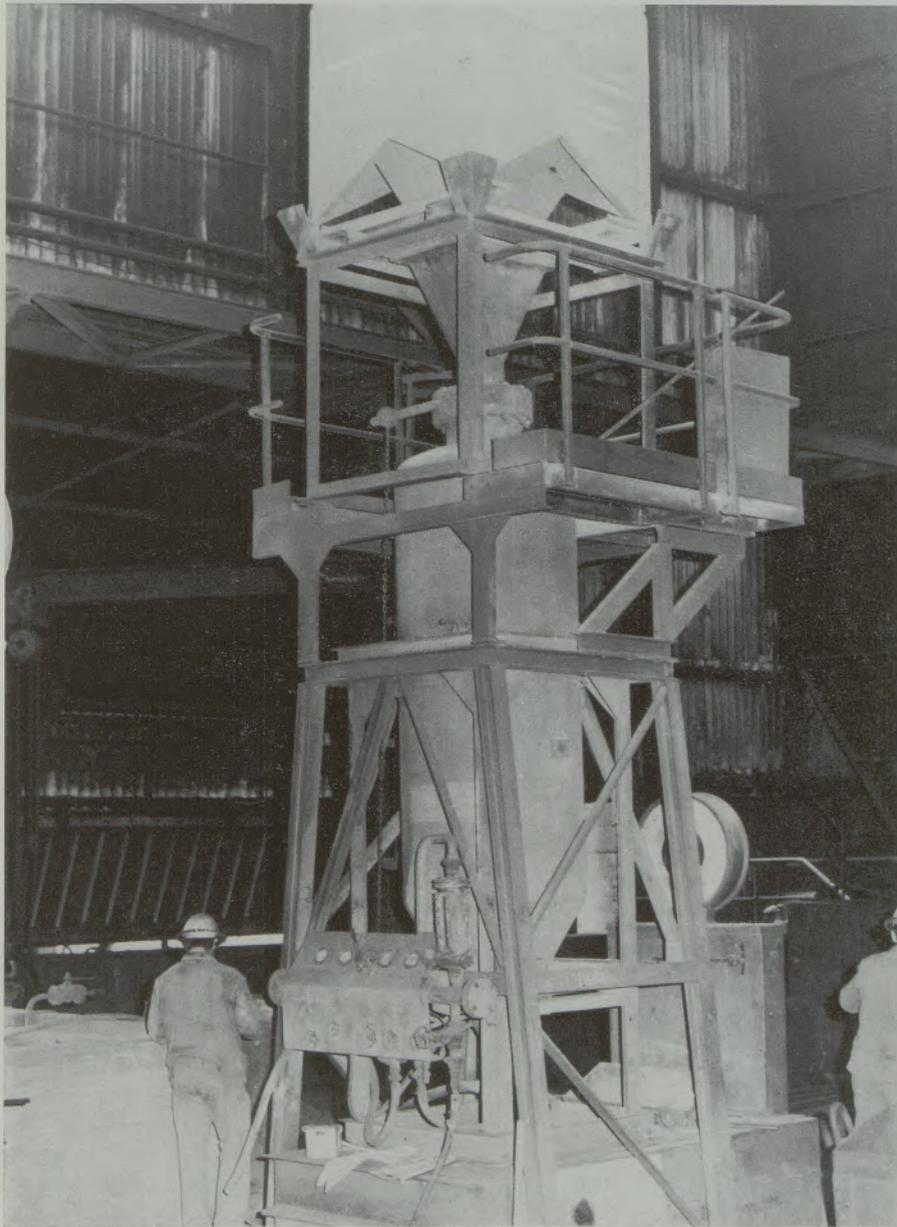


Abb. 1
Anlage
Fig. 1
Plant



Abb. 2
Vor dem Einblasen

Fig. 2
Before injection

mindert werden, was die nachfolgende Arbeitsweise nicht beeinflußt.

Sehr wenig Hochofenschlacke lief mit dem Roh-eisen in die Torpedopfannen. Die Entschwefelungsschlacke wurde im Stahlwerk zu 85 % abgeschlackt. Die Schlacke war krümelig und ließ sich gut entfernen.

Erste Untersuchungen ergaben in der Torpedopfanne einen Gesamt-Fe-Gehalt der Schlacke von 40—50 Gewichtsprozent.

In der Umfüllpfanne betrug der Gesamt-Fe-Gehalt 30—40 %.

Es scheiden sich offensichtlich die Granalien

It seems that the elements Mn and Si are only little affected by this treatment, without effect on the subsequent processing.

Very little blast furnace slag ran into the submarine ladles with the pig iron. 85 % of the desulphurizing slag was removed in the steel works. The slag was crumbly and easy to remove. First tests showed a total iron content in the slag in the submarine ladle of 40—50 wt. %.

In the transfer ladle the total iron content amounted to 30—40 %.

Apparently, some of the granulated material is separated during transportation to the steel works.

zum Teil während des Transportes ins Stahlwerk ab.

Ergebnisse

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in den folgenden Diagrammen zusammengefaßt. Abb. 5 zeigt den Verbrauch an Entschwefelungsgemisch in Abhängigkeit vom Anfangsschwefelgehalt in kg/t RE.

Abb. 5a zeigt eigentlich dasselbe, in einer anderen Darstellung.

Abb. 6 zeigt den spezifischen Verbrauch an Entschwefelungsgemisch (in kg/t und 0,010 % S).

Results

The results of our tests are summarized in the following diagrams.

Fig. 5 shows the consumption of desulphurizing mixture as a function of the initial sulphur content in kg/t p. i.

Fig. 5a shows really the same thing presented differently.

Fig. 6 shows the specific consumption of desulphurizer mixture (in kg/t and 0.010 % S).

These tests showed that the accuracy of the process is very good.

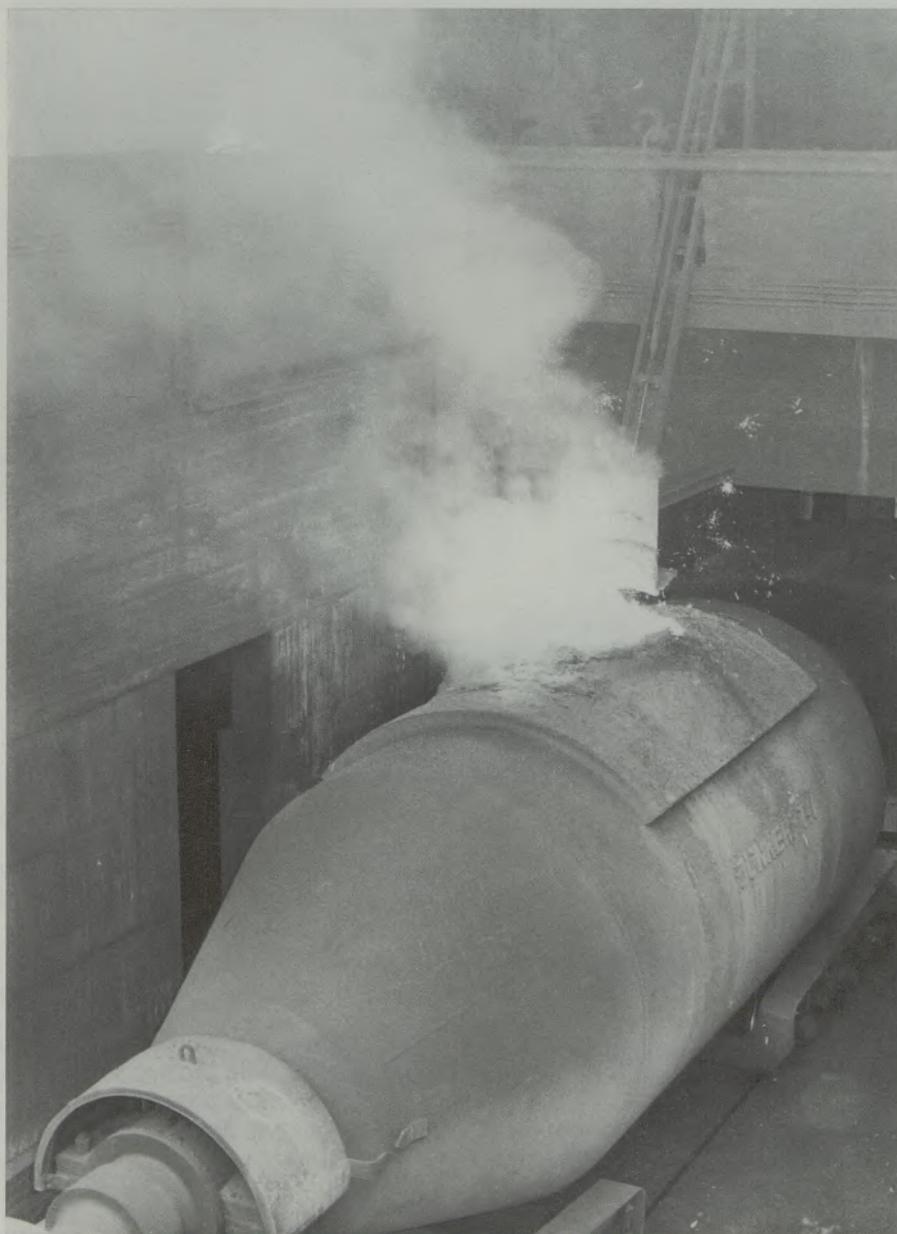


Abb. 3
Während des Einblasens

Fig. 3
During injection



Abb. 4
Während des Einblasens

Fig. 4
During injection

Bei diesen Versuchen konnte festgestellt werden, daß die Treffsicherheit des Verfahrens sehr groß ist.

Der Entschwefelungsgrad im Konverter wurde mituntersucht.

Abb. 7 zeigt den Entschwefelungsgrad im Konverter bei der normalen Fahrweise in Sidmar. Es werden $\frac{2}{3}$ Eigenschrott und $\frac{1}{3}$ Zukaufschrott eingesetzt.

Bei S-Gehalten von $< 0,012\%$ S im RE erreicht man im Stahl S-Werte, die höher sind als die S-Werte des eingesetzten Roheisens.

Z. B.: Bei einem S-Gehalt von $0,005\%$ im Roh-

The degree of desulphurization in the converter was studied at the same time.

Fig. 7 shows the degree of desulphurization in the converter with the type of operation normally used at Sidmar, where $\frac{2}{3}$ of works scrap and $\frac{1}{3}$ of bought scrap are used.

At sulphur contents of up to 0.012% in the pig iron one achieves sulphur levels in the steel which are higher than the sulphur contents of the pig iron used. For example, at a sulphur content of 0.005% in the pig iron, an average of 0.009% can be achieved in the steel with the normal type of operation.

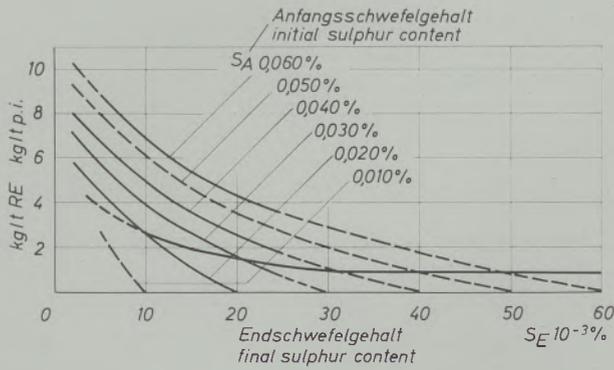


Abb. 5

Verbrauch an CaD kg/t RE in Abhängigkeit vom Ausgangsschwefelgehalt

Fig. 5

Consumption of CaD kg/t p. i. as a fonction of the initial sulphur content

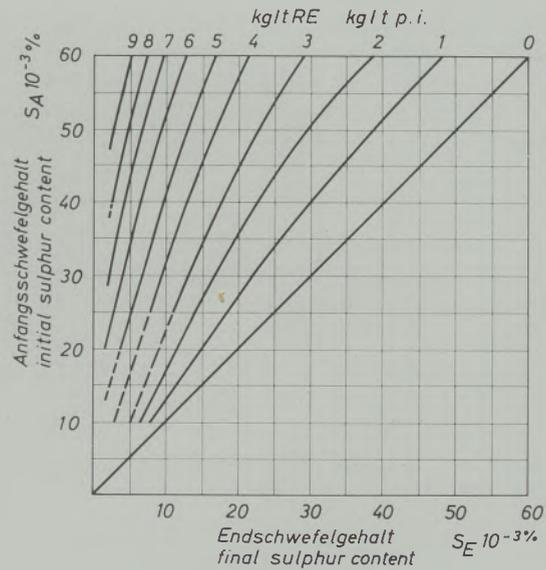


Abb. 5 a

Verbrauch an CaD kg/t RE

Fig. 5 a

Consumption of CaD kg/t p. i.

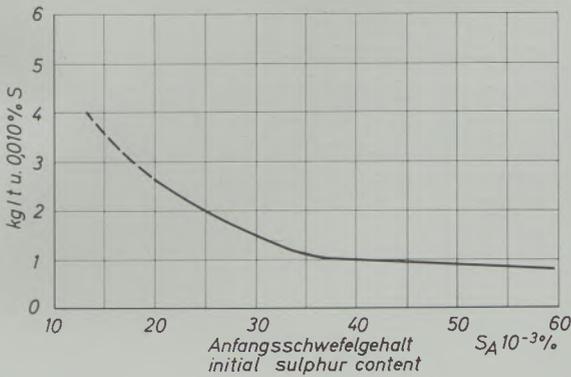


Abb. 6

Spezifischer Verbrauch an CaD kg/t RE und 0,010 % S

Fig. 6

Specific consumption of CaD kg/t p. i. and 0,010 % S

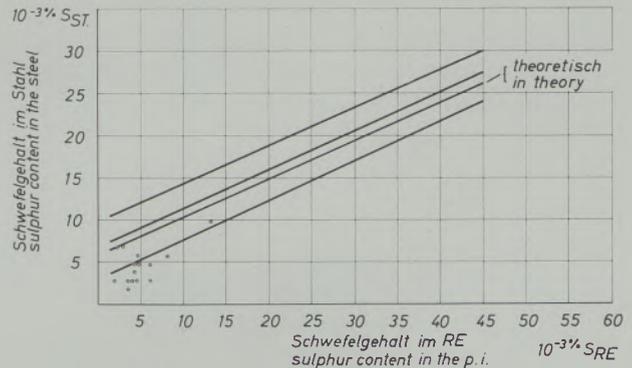


Abb. 7

Konverterentschwefelung

Fig. 7

Converter desulphurization

eisen kann mit der normalen Fahrweise im Mittel 0,009 % im Stahl erreicht werden.

Um für die Versuchsreihe tiefere Schwefelgehalte im Stahl zu erreichen, wurden einige Schmelzen mit nur Walzwerksschrott der schwefelarmen Schmelzen erblasen. Hierdurch konnten Schwefelgehalte von 0,003—0,005 % im Stahl erreicht werden.

Ob diese tiefen S-Gehalte im Stahl notwendig sind, wird in weiteren Untersuchungen geklärt werden (große Blöcke). Über die metallurgischen Auswirkungen dieser Schmelzen auf die technologischen Eigenschaften der Brammen bzw. des Fertigproduktes wird demnächst in einer Arbeit, gemeinsam mit C. R. M., berichtet werden.

In order to obtain lower sulphur contents in the steel for the test series, we refined some melts only with rolling mill scrap from the low sulphur melts. In this way we achieved sulphur contents of 0.003—0.005 % in the steel.

Whether these low sulphur contents in the steel are necessary will be clarified in further tests (large ingots). The metallurgical effects of these melts on the technical properties of the slabs or the finished product will be reported shortly in a co-operative study with C. R. M.

Zusammenfassung

Durch Einblasen von Calciumcarbidgemisch CaD 7525 mit Preßluft in Torpedopfannen wurde das Roheisen auf sehr tiefe Werte entschwefelt.

Der Staubgutverteiler, die Einblasanlagen sowie die Arbeitsweise werden beschrieben.

Analysen und Temperaturen des Roheisens,

Schlackenzusammensetzung vor und nach der Entschwefelung werden angegeben. Der Verbrauch an Entschwefelungsgemisch in Abhängigkeit des Ausgangsschwefelgehaltes ist in Diagrammen ersichtlich.

Der Konverterentschwefelungsgrad wurde berücksichtigt und durch Einsetzen von schwefelarmem Walzwerksschrott wurden sehr tiefe Schwefelwerte im Stahl erzielt.

Summary

By injecting the calciumcarbide mixture CaD 7525 with compressed air into torpedo ladles, we desulphurized hot metal to very low sulphur contents.

The powder distributor, the injection lance, and the working practice are indicated.

The analysis, temperatures of hot metal, slag composition before and after desulphurization are related.

The consumption of desulphurization mixture with respect to the initial and final sulphur contents of hot metal are reported in diagrams.

The desulphurization rate of the converter was taken into account and by means of charging low sulphur rolling mill scrap, very low sulphur contents in the steel were obtained.

Résumé

On a désulfuré de la fonte jusqu'à de très faibles teneurs en soufre par injection d'un mélange de carbure de calcium CaD 7525 avec de l'air comprimé dans des poches-tonneaux.

On décrit le distributeur de matière en poudre, les lances à injection et le mode opératoire.

Les résultats d'analyse et les températures de la fonte, ainsi que la composition des scories avant et après désulfuration, sont indiqués.

La consommation de mélange désulfurant est présentée sur des diagrammes en fonction de la teneur initiale en soufre.

Le taux de désulfuration au creuset LD a été considéré et on a obtenu en utilisant des riblons de laminage pauvres en soufre, de très faibles teneurs en soufre dans l'acier.

DK 539.538 : 620.178.16 : 620.198 : 621.793.7

DEC C 37

Verschleißprüfungen als Grundlage für die Herstellung verschleißfester Oberflächen

Von K. Bergmann und P. T. Ruggenthaler, Wien*

(Der Inhalt der im nachfolgenden Bericht kurz umrissenen Grundlagenarbeit über verschleißfeste Oberflächen ist eine Ist-Zustands-Erfassung über Prüfverfahren, Anwendungsgebiete und anwendungsspezifische Materialuntersuchungen; die Arbeit erschien notwendig durch das offensichtliche Fehlen von technischen Werten über Verarbeitungsgeräte und Werkstoffe; insbesondere die Nachbehandlung vergüteter Werkstücke bedarf nach dem Stand der Technik noch eingehender Untersuchungen.)

(The subject of the briefly reported basic work about surfaces with high abrasion resistance is a comprehension of given conditions of testing methods, applicability and applicability-specific examinations; this work seemed to be necessary because of the apparent absence of any data about the technics, the processing apparatus and the materials worked up; especially for the after-treatment of refined pieces special investigations are necessary.)

(L'objet du travail fondamental brièvement résumé dans ce rapport concernant les surfaces présentant une forte résistance à l'abrasion, est d'exposer l'état réel des méthodes d'essais, des domaines d'utilisation et des études de ces matériaux ayant en vue leurs applications particulières; ce travail a semblé nécessaire, en raison de l'absence de données sur les installations de traitement et les matériaux utilisés à cet effet; en particulier, des recherches approfondies sont encore nécessaires en ce qui concerne le traitement final à appliquer aux pièces dont la surface a été améliorée.)

1. Einführung

Die technische Entwicklung setzt mehr denn je Werkstoffe voraus, deren Eigenschaften bis vor wenigen Jahren nicht erreichbar schienen. Verschiedene hervorragende Merkmale sind an einzelne Werkstoffe gebunden. Zu den technologisch wertvollsten Eigenschaften von Werkstoffen gehören unter anderem mechanische Widerstandsfähigkeit, Temperaturbeständigkeit und Beständigkeit gegen chemischen Angriff.

Mechanische Widerstandsfähigkeit, Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit sind nun signifikante Merkmale der metallischen Werkstoffe, während keramisches Material in billiger Weise chemisch weitgehend träge Oberflächen beibringt. Die Kombination solcher Eigenschaften wurde seit langem angestrebt, doch setzt dies Verarbeitungstechnologien voraus, die zum Teil erst in letzter Zeit bekannt geworden sind.

Es sind zwar Flamm-spritzverfahren zur Verarbeitung metallischer Werkstoffe seit langem bekannt und — da anwendungstechnisch vergleichsweise unkompliziert — umfangreich im Gebrauch.

Die Technik des Flamm-spritzens nichtmetallischer Werkstoffe ist erst seit wenigen Jahren bekannt. Daß trotz der aufwendigen und diffizilen Arbeitsweise ein so großes Interesse an diesem Verfahren besteht, liegt daran, daß die dabei verarbeiteten Werkstoffe, etwa Boride, Karbide, Nitride, Oxide, Silikate, Silizide, Zirkonate u. a. m., Eigenschaften besitzen, die mit den Grundwerkstoffen nicht erreicht werden können, und daß diese Werkstoffe zum Teil nur im Flamm-spritzverfahren wirtschaftlich zu verarbeiten sind.

Darüber hinaus bietet das Flamm-spritzen nichtmetallischer Werkstoffe zudem die Möglichkeit des Verarbeitens von Cermets, also von Kombinationen metallisch-nichtmetallischer Werkstoffe, wovon in der Hauptsache Gemenge von Metallen und Oxiden verwendet werden.

2. Beschreibung

Es wird im folgenden nur das Verarbeiten nichtmetallischer Werkstoffe behandelt, da die Verfahren zum Spritzen von Metallen in Form von Stäben, Draht oder Pulver hinreichend bekannt sind.

Nichtmetallische Werkstoffe werden mittels Plasma- oder Gaspistolen gespritzt. Die Einsatzgebiete beider sind nach der erreichbaren Arbeitstemperatur definierbar: Gaspistolen erreichen Arbeitstemperaturen von maximal 2000 °K, während die Plasmafackel Arbeitstemperaturen von 5000 bis 25.000 °K möglich macht. Wie aus den erreichbaren Arbeitstemperaturen ersichtlich, ist die Verwendung von gasbeheizten Pistolen beschränkt, da nur verhältnismäßig niedrig schmelzende Werkstoffe verarbeitbar sind. Demgegenüber ermöglicht die Plasmapistole gerade den wirtschaftlichen Einsatz hochschmelzender Werkstoffe, wie Aluminiumoxid, Wolframcarbid und vieler anderer.

Gasbeheizte Pistolen: In diesen wird der zu verarbeitende Werkstoff vorzugsweise in Pulver- oder Drahtform einer offenen Flamme zugeführt. Die Flamme kann dabei eine übliche

* Wienerberger Baustoffindustrie A. G.,
1015 Wien, Karlsplatz 1.

Schweißgasflamme sein, bei Pulverzufuhr wird diese durch Vibriereinrichtungen oder ein zusätzliches Trägergas durchgeführt (Abb. 1).

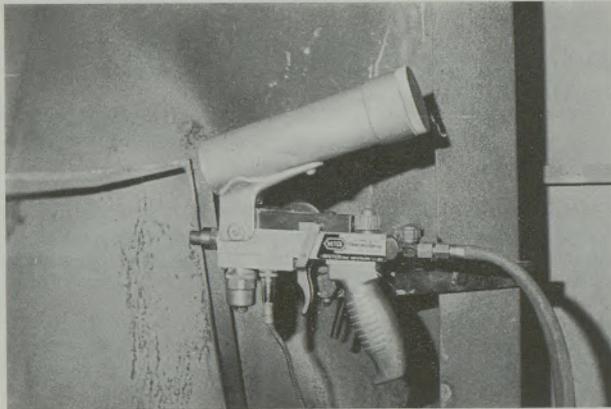


Abb. 1

Gasbeheizte Pulverspritzpistole. Pulverzufuhr durch elektrische Vibriervorrichtung. Gase: Azetylen und Sauerstoff.

Plasmapistolen: Diese bedienen sich eines Plasmas, also eines ionisierten Gases. Dieses besteht in der Regel aus Photonen, Ionen, Elektronen, Atomen und Molekülen, also auch aus geladenen Teilchen, und ist daher elektrisch leitfähig. In Plasmapistolen wird die Ionisierung des Arbeitsgases — vorzugsweise Stickstoff-Wasserstoff, Helium oder Argon — durch Erhitzung in einem elektrischen Lichtbogen erreicht. Durch das Strömen des Arbeitsgases wird das so entstandene Gasplasma weitergetragen.

Das zu verarbeitende Material wird in Pulverform mittels eines Trägergases dem Gasplasma vor oder nach dessen Austritt aus der Düse zugeführt. Zuzufolge der hohen vorhandenen Temperaturen und der großen spezifischen Oberfläche des zugeführten Pulvers schmilzt dieses in der Plasmaflamme (Abb. 2).

Der pulverförmige Werkstoff kann je nach Bedarf durch erhöhte Energiezufuhr, Anordnung der Einblasstelle und Düsenform auch teilweise in Dampfphase gebracht werden. Das geschmolzene Spritzpulver erreicht die Werkstückoberfläche mit Geschwindigkeiten über 100 m/sec, wobei durch den Aufprall der Teilchen diese verformt werden und hernach erstarren. Es entsteht ein mechanisch in sich und auf der Werkstückoberfläche haftendes Haufwerk, das nur selten Verschmelzungen zeigt. Diese entstehen durch Platzen der im Spritzstrahl entstandenen gekühlten Außenhaut der Tröpfchen. Häufiger ist ein Zusammensintern der Partikel festzustellen. Im allgemeinen sind Reaktionen zwischen Werkstück und Beschichtungsmaterial nicht zu beobachten, Ausnahmen werden in der Literatur erwähnt.

Das hervorragende Merkmal derart aufgebrachtter Schichten, ihre große Härte, ist durch das

mechanische Verhaften und das teilweise Versintern nicht hinreichend erklärlich, dies umso weniger, als die entstandene Beschichtung keineswegs dicht gemacht werden kann, vielmehr Poren verschiedener Größe und Verteilung aufweist. Grundlegende Untersuchungen zu diesen Fragen fehlen.

Die anderen Eigenschaften derart hergestellter Oberflächenschichten, hohe thermische Beständigkeit und geringe Leitfähigkeit sowie gute chemische Beständigkeit sind durch ihre Zusammensetzung bedingt.

Die Haftung der Spritzschichte auf der Werkstückoberfläche ist in der Hauptsache von deren Ausbildung abhängig. Während große Rautiefen, welche bei spanabhebender Formgebung auftreten, keine zufriedenstellende Haftung gewährleisten, werden gute Ergebnisse bei sandgestrahlten Oberflächen erzielt, wobei vorzugsweise Korund verwendet wird.

Der positive Effekt des Sandstrahlens scheint ebenfalls darauf hinzuweisen, daß die Verhaftung der Spritzschichten mit dem Werkstück eine rein mechanische ist, die durch große spezifische Oberflächen positiv beeinflusst wird.

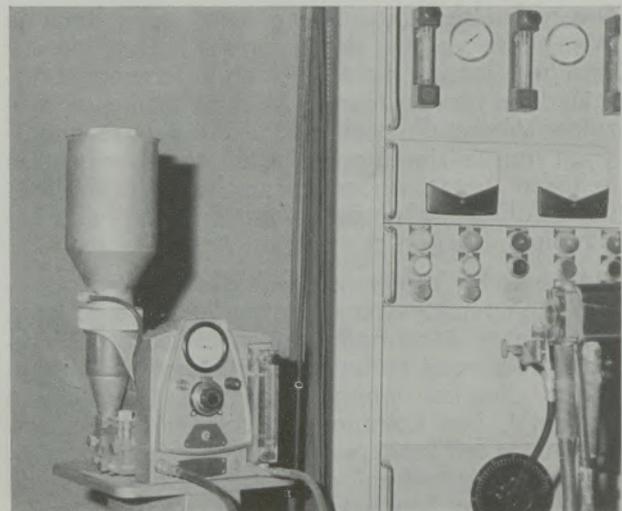


Abb. 2

Plasma-Arbeitseinheit. Links: Pulver-Dosiervorrichtung; Mitte: Steuereinheit; rechts: Plasmapistole.

3. Anwendungsgebiete

Die Anwendungsmöglichkeiten gespritzter nichtmetallischer Oberflächenschichten erstrecken sich auf metallische und nichtmetallische Grundkörper, sind jedoch an bestimmte Beanspruchungsarten gebunden. Die Beschichtung metallischer Grundkörper wird vorteilhaft angewendet bei Maschinenteilen, die hohen Temperaturen, chemischem Angriff und Reibungverschleiß ausgesetzt sind. Bekannte Beispiele hierfür sind Triebwerksteile im Gasturbinenbau, Wasserturbinen und hochbeanspruchte Gleitlager und

Pumpenteile. Ein weiteres umfangreiches Anwendungsgebiet stellt die Raumfahrtindustrie dar, wo Hitzeschilder, Brennkammern und andere mechanisch und thermisch hochbeanspruchte Teile eingesetzt sind. Auf diesem Gebiet ist die Temperaturbeständigkeit gespritzter Aluminium- und Zirkonoxidschichten von großem Vorteil, die Temperaturwechselbeständigkeit solcher Schichten jedoch noch nicht immer genügend sichergestellt. Weitere wichtige Anwendungen rühren aus dem guten elektrischen Isoliervermögen von Oxidschichten: Elektrische Isolationen sind mit flammgespritzten Oxidschichten herstellbar. Ebenso bringt die thermische Isolierfähigkeit flammgespritzter Oxidschichten ein umfangreiches Anwendungsgebiet für dieses Verfahren. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungsarbeiten wurden über Empfehlung des Beirates des Forschungsförderungsfonds drei schwerpunktmäßige Anwendungsbereiche untersucht.

1. Die nichtmetallische Beschichtung von metallischen Körpern (Abb. 3).
2. Die nichtmetallische Beschichtung nichtmetallischer (keramischer) Grundkörper.

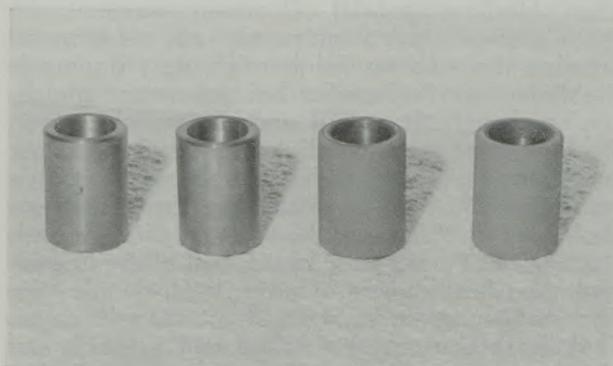


Abb. 3

Links zwei unbeschichtete, rechts zwei mit Al_2O_3 beschichtete Prüfkörper.

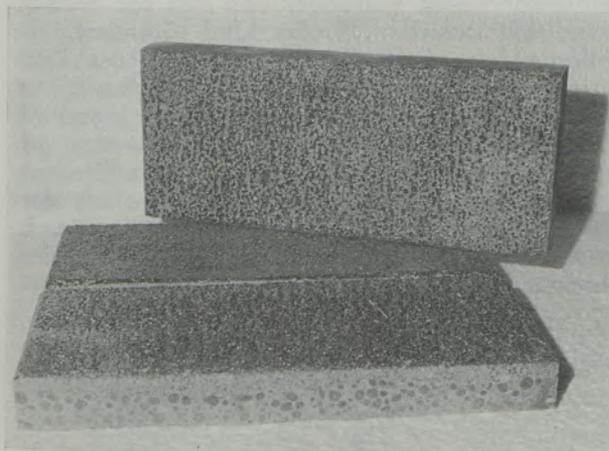


Abb. 4

Hydraulisch gebundene Grundkörper, mit keramischer Glasur beschichtet.

3. Die nichtmetallische Beschichtung nichtmetallischer (hydraulisch gebundener) Grundkörper (Abb. 4).

4. Untersuchungen

- 4.1. Die nichtmetallische Beschichtung metallischer Körper wurde auf Haftfestigkeit und mechanischen Verschleiß untersucht.

Die Haftfestigkeit wurde als Scherhaftfestigkeit zwischen Grundkörper und Beschichtungsmaterial definiert und untersucht. Es wurde jedoch gefunden, daß es mit einfachen Mitteln nicht möglich ist, reproduzierbare Werte zu messen. Da sich bei der Untersuchung der reinen Abriebfestigkeit zeigte, daß sich bei einwandfrei hergestellten

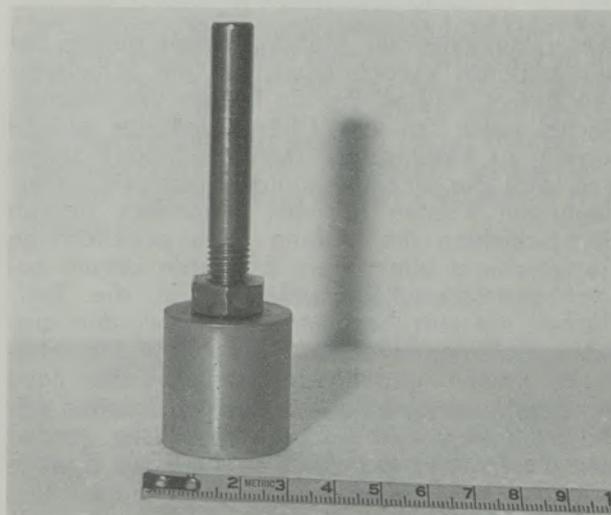


Abb. 5

Einfachprüfgerät mit Prüfkörper. Der Mitteldorn wird in eine Vertikalbohrmaschine eingespannt.

Spritzschichten ein Ablösen der Beschichtung vom Grundkörper nicht einstellt, wurden die Arbeiten über die Haftfestigkeit zurückgestellt. Der mechanische Verschleiß wurde als reine Schleifbelastung ohne andere Belastungen an Rotationskörpern geprüft. Dazu wurde die in Abb. 7 dargestellte Versuchsvorrichtung gebaut, welche in der Literatur mehrfach erwähnt wird. Die vorher im Einsatz befindlichen Geräte gemäß Abb. 5 und 6 erbrachten Werte, die nicht reproduzierbar waren. Dies ist dadurch begründet, daß der nur um eine Achse sich drehende Prüfzylinder immer derselben Umgebung ausgesetzt ist und sich das Prüfmedium entsprechend dem Verhalten des Prüfkörpers ändert. Aus dieser Erkenntnis wurde das Prüfgerät gemäß Abb. 7 zum Einsatz gebracht, da auch das Doppelprüfgerät gemäß Abb. 6 zufolge Prüfung nur der Stirnflächen der Prüfkörper und Auswaschung der Übergangszonen an den Kanten keine reproduzierbaren Ergebnisse brachte.

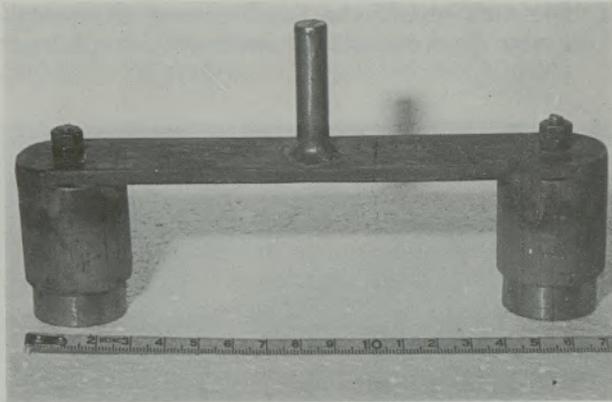


Abb. 6

Doppelprüfgerät für Vergleichsmessungen.
Am oberen Zapfen wird der Arm in eine Vertikalbohrmaschine eingespannt.

Die unzureichenden Meßergebnisse gehen bei den anderen Vorrichtungen auf die Schwierigkeit zurück, Prüfzylinder an Boden- und Mantelfläche sowie an der Übergangskante gleichförmig zu beschichten. Darüber hinaus zeigte sich, daß die einem erhöhten Verschleiß unterliegenden Kanten nur bei besonders starken Spritzschichten die Prüfung ohne punktförmige Auswaschung überstehen. Es wurde darum zuletzt vermieden, Kantenflächen in die Prüfflächen mit einzubeziehen, und es wurden ausschließlich Mantelflächen der Prüfzylinder untersucht. Kanten- und Bodenflächen wurden dazu mit bündig abschließenden Kunststoffplatten abgedeckt (wie aus Abb. 7 ersichtlich). Hier werden nun die Prüfkörper auf die Welle eines Elektro-

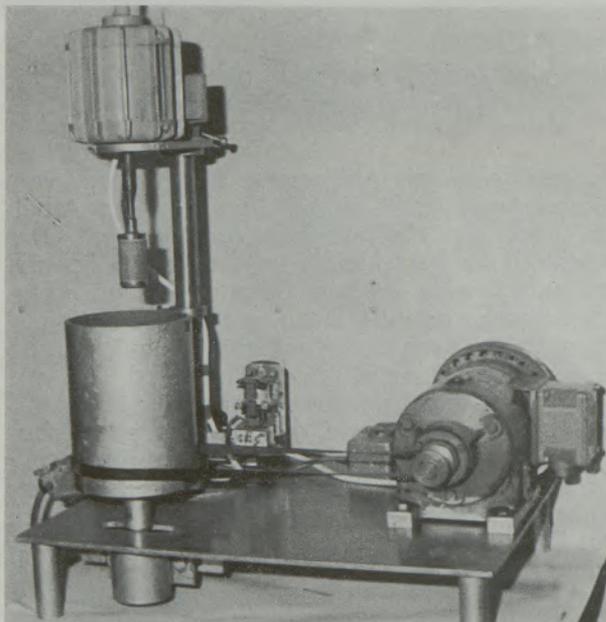


Abb. 7

Prüfgerät eigener Bauart mit rotierendem Prüfkörper und sich gegenläufig drehendem Behälter für Quarzsand. Im Hintergrund das geöffnete Zeitschaltwerk.

motors aufgespannt. Motor und Probe werden in ein um die senkrechte Achse sich drehendes Gefäß abgesenkt, so daß Motor- und Gefäßachse ident sind. Das Drehgefäß wird nun mit dem abrasiven Medium bis 10 mm über Prüfling-Oberkante gefüllt. Es wurden folgende Medien erprobt:

Industriekorund-Sand	0—0,5 mm
Industriekorund-Sand	0—1,0 mm
Elektrokorund	0—0,3 mm
Elektrokorund	0—1,0 mm
Quarzsand	0—3,0 mm
Quarzsand	0,315—0,5 mm

Bei der Erprobung dieser Verschleißmedien zeigt sich, daß alle Korund-Fraktionen einen so großen Verschleiß bringen, daß selbst höchst widerstandsfähige Oberflächen innerhalb der Prüfdauer von 6 Minuten zerstört werden und eine Auswaschung des Grundmaterials zu beobachten ist. Die Ergebnisse mit Quarzsand, Körnung 0—3 mm, zeigten ebenfalls keine reproduzierbaren Werte bei Nullversuchen. Es wurden dabei mehrmals Aluminiumoxid-Prüfkörper gleicher Beschaffenheit in dem vermeintlich immer gleichen Medium geprüft. Dennoch weichen die Abriekurven stark voneinander ab, als Ursache wurden die sich im Feinbereich stets ändernde Sieblinie des Prüfsandes bei scheinbar gleichbleibendem Prüfmaterial und die verschiedenen Zerkleinerungsgeschwindigkeiten der Sandkörper in Abhängigkeit von der gegebenen Sieblinie gefunden. Da nun repräsentative Ergebnisse sowohl mit Prüfmaterial konstanter Sieblinie als auch mit Prüfmaterial in einer Ausfallkörnung erzielt werden können, wurde letztlich als einfachste Lösung ein Quarzsand mit der sehr engen Fraktionsbreite von 0,315—0,5 mm gewählt und damit sämtliche Verschleißversuche im Zylinderprüfgerät durchgeführt. Der Prüfsand wird dabei nach je drei Zwei-Minuten-Prüfzyklen erneuert. Der Prüfkörper wird nun, wie beschrieben, im Zylinder in Prüfstellung gebracht. Über ein Zeitrelais kann eine Prüfdauer von 120 sec \pm 3% eingestellt werden. Probe und Sandbehälter rotieren gegenläufig. Der Verschleiß des Prüfkörpers wird nach jedem Zwei-Minuten-Zyklus gravimetrisch bestimmt, nachdem er innerhalb 10 Minuten wieder auf Raumtemperatur gebracht wurde. Im allgemeinen wird eine Gesamtlauzeit von 6 Minuten pro Probe, also mit drei Gewichtsprüfungen, eingehalten. Prüfungsergebnisse werden als Mittelwert aus jeweils drei Einzelmessungen angegeben.

Die Umdrehungsgeschwindigkeiten im Prüfgerät sind unter Last:

Prüfkörper 1417 UpM

Sandbehälter 8,6 UpM (gegenläufig zum Prüfkörper)

Daraus ergibt sich bei einer Prüfdauer von 2 Minuten für den Prüfkörper eine Schleiffläche

von 153.546 cm², das heißt, daß die Flächeneinheit des Prüfkörpers in diesem Zeitraum 2834mal überschliffen wird.

4.2. Die nichtmetallische Beschichtung nicht-metallischer (keramischer) Grundkörper.

Die Untersuchungen wurden grundsätzlich wie bei den metallischen Grundkörpern durchgeführt. Die Haftfestigkeit betreffend, liegen auch hierüber keine quantitativen Ergebnisse vor, doch kann gesagt werden, daß die Haftfestigkeit der nichtmetallischen Beschichtung auf dem Grundkörper ohne Zwischenschicht nicht in dem Maße erreicht werden kann, wie dieses bei der Keramik üblicherweise gegeben ist. Eine Erklärung hierfür findet sich im Verhalten des Beschichtungsmaterials nach dessen Niederschlag auf der zu beschichtenden Oberfläche.

Während in der Keramik ein echtes Fließen der Glasur im Garbrand erreicht wird, wobei es sogar zum Aufkochen der Glasur kommen kann, ist die Liquidus-Phase an der Werkstückoberfläche beim Spritzen von Schichten nicht durchgehend erreichbar.

Wenn dies nun vom Spritzgerät her möglich gemacht werden kann, so steht dem eine extreme thermische Punktbelastung beim Werkstück entgegen, die gerade von den empfindlichen keramischen oder hydraulischen Grundkörpern nicht ertragen werden kann. Es hat sich auch gezeigt, daß keramische Werkstoffe nur sehr bedingt geeignet sind, mit nichtmetallischen (ebenso auch metallischen, was jedoch hier nicht behandelt wird) Werkstoffen beschichtet zu werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß die in der Keramik notwendige langsam stetige Erwärmung des Scherbens über dessen gesamten Querschnitt bis zur gewünschten Brenntemperatur mit Flamm-spritzgeräten nicht erreicht werden kann und dadurch fast immer Risse des keramischen Grundkörpers beim Aufheizen und Abkühlen zu beobachten sind. (Auch in keramischen Schnellbrandöfen ist der Arbeitstemperaturbereich größer als das zu brennende Stück. Diese Bedingung ist in der Pistolenflamme nicht gegeben.) Es wurden nun die Untersuchungen der nichtmetallischen Beschichtung keramischer Körper dennoch in der Weise wie bei den metallischen Körpern durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die wenigen Prüfkörper, welche scheinbar rißfrei beschichtet werden konnten, auch nicht fehlerfrei waren: Es wurde festgestellt, daß die Verschleißkurven keramischer Prüfkörper teilweise in der ersten Prüfphase Gewichtszunahmen zeigten, hernach aber stark progressiven Reibungsverschleiß aufwiesen. Es läßt sich zu diesem Phänomen annehmen, daß sich der gemessene geringe Anfangsverschleiß als Kompensation einer echten Abtragung und einer Gewichtszunahme zufolge Füllung vorhandener feiner Risse ergibt. Bei weiterer Fortdauer des Reibungsverschleißes fällt hernach die Gewichtszunahme fort, da die feinen Risse bereits gefüllt sind und nur noch der

tatsächliche Abrieb meßbar bleibt. Nach dem Stand der durchgeführten Untersuchungen bedarf die Beschichtung keramischer Prüfkörper im Flamm-spritzverfahren einer weiteren Bearbeitung, welche nicht notwendig erfolgreich sein muß.

4.3. Die nichtmetallische Beschichtung hydraulisch gebundener Grundkörper.

Aus der Erkenntnis, daß die hohe Wärmeleitfähigkeit üblicher keramischer Massen mit einer Schwierigkeit gegen deren Beschichtung darstellt, wurde versucht, leichte, hydraulisch gebundene keramische Zuschlagstoffe wie etwa Blähton mit keramischen Glasuren durch Flamm-spritzen zu beschichten. Diese Überlegung lag nahe, da es in der Keramik nicht wirtschaftlich möglich ist, Großelemente über etwa 0,5 × 0,5 m zu erzeugen. Die Prüfkörper wurden mit einer keramischen Glasur in Pulverform bespritzt. Es wurden keine Abriebversuche, sondern nur Verschleißuntersuchungen über die Haftfähigkeit der keramischen Glasur auf der Leca-Beton-Oberfläche sowie über die chemische Beständigkeit der Spritzschicht angestellt. Dazu wurden die Platten einem Frost-Tau-Wechsel in der bei Dachziegeln üblichen Form gemäß ÖNORM B 3205 ausgesetzt.

5. Probenherstellung

5.1. Nichtmetallische Beschichtung metallischer Prüfkörper.

Die Beschichtung des Grundkörpers aus St 37 wurde mit Aluminiumoxid (94 % Al₂O₃, 2,5 % TiO₂, 2,0 % SiO₂, 1 % Fe₂O₃, Rest Alkalioxide), mit reinem Chromoxid und mit einem Nickel-Titan-Aluminid als Zwischenschicht und Haftvermittler vorgenommen. Das Verhalten letzteren Werkstoffes sowie von Molybdän und chromhaltigem Stahl wurde ebenfalls ermittelt, da zum Vergleich Grenzwerte angestrebt wurden. Die aufgespritzten Werkstoffe werden in Pulverform in den Korngrößen 30—75 µ in einer Plasmapistole verarbeitet. Dazu werden die Prüfkörper vorher sandbestrahlt. Es wurden folgende Werkstücktemperaturen eingehalten:

Verschleißschicht	Werkstücktemperatur Vorwärmung	Arbeits-temperatur
Exotherm	—	80 °C
Al ₂ O ₃	ca. 70 °C	140—160 °C *)
Cr ₂ O ₃	70 °C	140—170 °C

*) Bei kleinen Werkstücken kann die Temperatur bis auf 180 °C ansteigen.

Als Arbeitsgas wurde Stickstoff-Wasserstoff (85 : 15 Volumsteile) verwendet, als Trägergas des

Pulvers wurde Stickstoff verwendet. Die Stromaufnahme der Plasmapistole betrug 500 Ampere bei 80 Volt. Der Gasdruck des Arbeitsgases betrug 80 psi.

Als Spritzbestand wurden einheitlich 100 mm eingehalten. Es zeigt sich, daß ein geringerer Spritzabstand einen dichteren und spröderen Überzug zur Folge hat, wobei jedoch die Spannungen im Grundmaterial zunehmen. Umgekehrt wird bei größerem Spritzabstand die aufgebraute Schicht poröser und elastischer und die Werkstückspannungen lassen nach. In letzterer Art beschichtete Werkstücke sind insgesamt mechanisch und hinsichtlich ihrer Temperaturwechselbeständigkeit höher belastbar, während die Beständigkeit gegen rein schleifenden Verschleiß bei geringeren Spritzabständen für Aluminiumoxid und Chromoxid besser wird. Die Grenzwerte des Spritzabstandes liegen bei 60 und 150 mm. Die Vorschubgeschwindigkeit des Spritzkegels mit einer effektiven Arbeitsstreifenbreite von ca. 5 mm betrug bei der Drehbankarbeit 3,5 mm pro Umdrehung bei 107 Umdrehungen pro Minute, das entspricht einem Vorschub von 374,5 mm/min bei einer Arbeitsgeschwindigkeit von 1177 mm/min.

Die aufgebrauten Schichten pro Durchlauf waren bei Aluminiumoxid und Chromoxid ca. 0,075 mm stark, die Grenzwerte liegen bei 0,05 und 0,1 mm. Die mögliche Schichtstärke richtet sich nach den entsprechenden Spannungen zwischen Werkstück und Beschichtung. Im allgemeinen ist zu beobachten, daß mehrere dünne Schichten bessere mechanische Eigenschaften haben als wenige dicke.

Die Proben werden während des Spritzens mit Preßluft gekühlt, welche als Randzone des Spritzkegels mitgeblasen wird. Nach der Beschichtung kühlen die Werkstücke an der Luft.

5.2. Nichtmetallische Beschichtung nichtmetallischer (keramischer) Grundkörper.

Die Grundkörper werden mit denselben Abmessungen wie die unter 1 erwähnten aus Steingutmasse im Vollguß hergestellt. Die Gießmasse besteht aus:

SiO ₂	59 %
Al ₂ O ₃	25 %
Fe ₂ O ₃	1 %
CaO	3 %
Alkalien	1 %
Glühverlust	11 %

Verflüssigt wird mit 0,3 % Soda-Wasserglas bei einem Wassergehalt von 34 %. Die Trocknung erfolgt bei 105 °C, der Brand bei 1040 °C durch fünf Stunden.

Erst nach dem Brand wurden die Grundkörper mittels Diamantscheiben auf das Soll-Maß gebracht. Die Beschichtung erfolgte unter Einhaltung der bei den metallischen Prüfkörpern genannten Parameter. Als Beschichtungsmaterial

wurde außer Al₂O₃ eine keramische Blei-Bor-Glasur aufgebracht.

5.3. Nichtmetallische Beschichtung nichtmetallischer (hydraulisch gebundener) Prüfkörper.

Dazu wurden sowohl Laborprüfkörper als auch Großtafeln hergestellt und mit einer keramischen Glasur der oben erwähnten Zusammensetzung beschichtet. Die Kleinprüfkörper wurden als Blähton-Betonplatten der Größe 12 × 12 × 3 cm aus einem Leca-Beton mit Leca 0—3 und einem Zementgehalt von rund 280 kg/m³ hergestellt. Die Großtafeln bestanden aus einem Leca-Beton der Körnung 0—3 und 3—10 mm als Konstruktionsenteil mit einem Zementgehalt von 350 kg/m³ (PZ 375) und aus einer 3 cm starken Deckschicht aus Leca-Beton 0—3 mit einem Zementgehalt von 280 kg/m³. Die Abmessungen dieser Tafeln sind 6 × 1,5 × 0,25 m. Die Beschichtung erfolgte mit derselben keramischen Glasur wie bei den Kleinkörpern. Die Auftragung erfolgte mittels einer Vorrichtung gemäß Abb. 8.

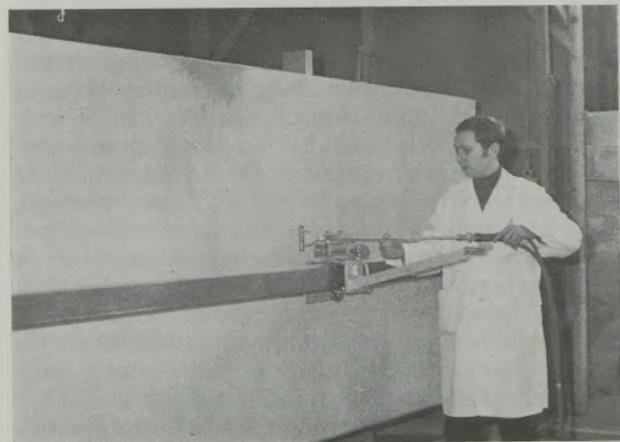


Abb. 8

Auftrag- und Niederschmelzvorrichtung. Die aufgesprühte und getrocknete Glasur wird mittels des schienegeführten Breitbandbrenners niedergeschmolzen.

Bei der Beschichtung der hydraulisch gebundenen Grundkörper wurde mit einer herkömmlichen Pulverspritzpistole gearbeitet. Als Brenngase wurden Acetylen und Sauerstoff verwendet. Es zeigte sich, daß dieses Verfahren für den industriellen Einsatz zufolge hohen Verschleißes der Brenneinsätze nicht wirtschaftlich anwendbar ist. Es wurden darum Versuche angestellt, die keramische Glasur zuerst mit Wasser und Polyvinylacetat in hochdispenser Form zu versetzen und dieses Gemisch mit preßluftbetriebenen Glasurspritzpistolen auf die Oberfläche des Grundkörpers aufzubringen und hernach die angelegte rohe Glasurschicht oberflächlich niederbrennen. Dazu werden ebenfalls Acetylen und Sauerstoff als Brenngase verwendet. Als Brenner kann jedoch ein einfacher Breitbandbrenner üblicher Bauart („Entrostungsbrenner“)

verwendet werden, der nur geringem Verschleiß unterliegt. Diese Versuche waren erfolgreich und es wird beim Beschichten hydraulisch gebundener Grundkörper nur noch dieses Verfahren angewendet.

6. Prüfungsergebnisse

- 6.1. Für die Beschichtung metallischer Grundkörper sind folgende Ergebnisse angeführt:
 - 6.1.1. Der Verschleiß des unbehandelten Prüfkörpers (in den Diagrammen als Nullkörper bezeichnet)
 - 6.1.2. Beschichtung mit Al_2O_3 mit Schichtstärke 0,3 mm (Plasma)
 - 6.1.3. Beschichtung mit Cr_2O_3 mit Schichtstärke 0,3 mm (Plasma)
 - 6.1.4. Beschichtung mit Ni-Ti-Aluminid (Plasma)
 - 6.1.5. Zum Vergleich: Flammgespritzter chromhaltiger Stahl (Draht)
 - 6.1.6. Zum Vergleich: Flammgespritztes Molybdän (Draht)

Zur Vergleichbarkeit der Diagrammwerte wurde die Gewichtsabnahme des unbehandelten Rohlings mit 100 % festgesetzt und der Abrieb der anderen Proben dazu in Relation gesetzt. Die Tabellen zeigen Prozentwerte, die Diagramme den Gewichtsverlust in mg pro Prüfkörper und Prüfintervall.

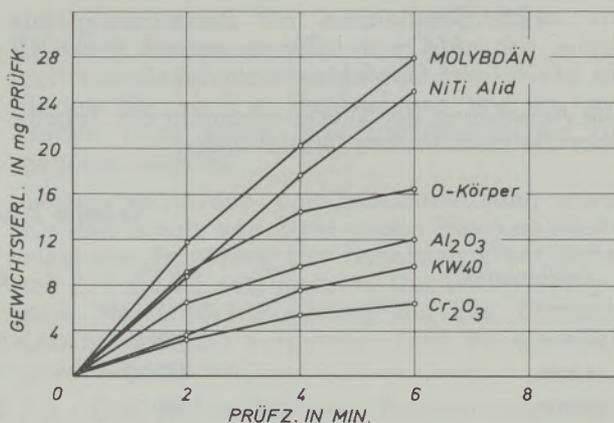


Abb. 9
Reibungsverschleiß: Arithmetische Mittelwerte der Metallprüfkörper

zuführen, daß die Prüfkörper vor den Versuchen zwar geschliffen wurden, mit dieser Bearbeitung jedoch nicht jene Oberflächenqualität erreicht werden konnte, die sich durch die verschiedenen Verschleißversuche einstellte. Dieses Verhalten ist gerade an den härtesten und weichsten Schichten extrem verschieden, da die weichsten Schichten durch die vorangegangene Bearbeitung verhältnismäßig glatter wurden als die harten Chromoxidschichten, bei denen trotz des Schleifens noch eine größere Rauhtiefe gegeben war. Dementsprechend haben die Nickel-Titan-Aluminid- und Molybdän-Schichten im Diagramm der Mittelwerte am ehesten lineares Verschleißverhalten, während die harten Oberflächen-

Tabelle 1 (vgl. Abb. 9)

Zeit/Material	6.1.1.	6.1.2.	6.1.3.	6.1.4.	6.1.5.	6.1.6.
2 min	100 %	72,0 %	37,1 %	99,0 %	40,5 %	133,8 %
4 min	100 %	66,6 %	38,2 %	123,0 %	52,8 %	140,5 %
6 min	100 %	73,3 %	38,8 %	152,0 %	58,1 %	166,0 %

Auswertung: Es zeigen sich bei den metallischen Grundkörpern sehr gute Werte für Chromoxid und chromhaltige Stahlschichten. Die Ergebnisse von Aluminiumoxid bleiben hinter den Erwartungen zurück und entsprechen auch nicht den in der Literatur gemachten Angaben, wonach Aluminiumoxid bei reinem Gleitverschleiß die Werte des Chromoxids nahezu erreichen soll. Die Nickel-Titan-Aluminid- sowie die Molybdän-Beschichtungen sind ausdrücklich nur als Vergleichsmaßstäbe mit aufgenommen, da ersteres im allgemeinen als Zwischenschicht und Haftvermittler, letzteres als Werkstoff mit besonders guten Gleitaufeigenschaften an sich für andere Zwecke vorgesehen ist.

Der bei allen Prüfkörpern zu beobachtende, mit fortschreitender Prüfdauer abnehmende Gewichtsverlust pro Prüfzyklus ist darauf zurück-

zuführen, daß die Prüfkörper vor den Versuchen zwar geschliffen wurden, mit dieser Bearbeitung jedoch nicht jene Oberflächenqualität erreicht werden konnte, die sich durch die verschiedenen Verschleißversuche einstellte. Dieses Verhalten ist gerade an den härtesten und weichsten Schichten extrem verschieden, da die weichsten Schichten durch die vorangegangene Bearbeitung verhältnismäßig glatter wurden als die harten Chromoxidschichten, bei denen trotz des Schleifens noch eine größere Rauhtiefe gegeben war. Dementsprechend haben die Nickel-Titan-Aluminid- und Molybdän-Schichten im Diagramm der Mittelwerte am ehesten lineares Verschleißverhalten, während die harten Oberflächen-

- 6.2. Für die Beschichtung nichtmetallischer (keramischer) Grundkörper sind folgende Ergebnisse angeführt:
 - 6.2.1. Keramische Grundkörper gemäß Punkt 5.2 als Nullkörper
 - 6.2.2. Desgleichen mit Beschichtung Al_2O_3 , Typ 1
 - 6.2.3. Desgleichen mit Beschichtung Al_2O_3 , Typ 2
 - 6.2.4. Desgleichen mit keramischer Glasur gemäß Punkt 5.2

6.2.5. Desgleichen mit Beschichtung aus Al_2O_3 und Glasur gemäß Punkt 5.2 im Gewichtsverhältnis 1 : 1

Die Anordnung der Werte entspricht der Tabelle über die metallischen Grundkörper.

nach dem Nullkörper, in den Mittelwerten folgen hierauf Aluminiumoxid, Typ 1, Aluminiumoxid-Glasurgemisch und Aluminiumoxid, Typ 2. Im allgemeinen ist festzustellen, daß das Verhalten der beschichteten Keramik-Prüfkörper an Hand

Tabelle 2 (vgl. Abb. 10)

Zeit/Material	6.2.1.	6.2.2.	6.2.3.	6.2.4.	6.2.5.
2 min	100 %	+0,43 %	0,46 %	3,9 %	0,36 %
4 min	100 %	1,32 %	1,97 %	7,6 %	1,16 %
6 min	100 %	2,04 %	1,39 %	7,2 %	1,82 %

Auswertung: Die Differenzen sind beim keramischen Grundkörper ungleich größer als bei den metallischen Grundkörpern. Die mit + bezeichneten Gewichtszunahmen sind bereits unter Punkt 4.2 erläutert. Der Unterschied im Verhalten von Aluminiumoxid auf metallischen und keramischen Grundkörpern muß an Hand der Diagramme betrachtet werden, weil hierin absolute Werte eingetragen sind. Auffallend ist beim Vergleich zwischen Aluminiumoxid und Aluminiumoxid-Glasurgemisch, daß die Einbettung des spröden, harten Aluminiumoxids in vergleichsweise weichem, zähem Material eine deutlich sichtbare Verbesserung ergibt. Die keramische Glasur zeigt wegen des niedrigen Schmelzpunktes und der im Vergleich dazu hohen Verarbeitungstemperatur eine gut geschlossene Oberfläche, welche dementsprechend auch am ehesten ein lineares Verschleißverhalten bringt. Die reine Glasurschicht zeigt den stärksten Abrieb

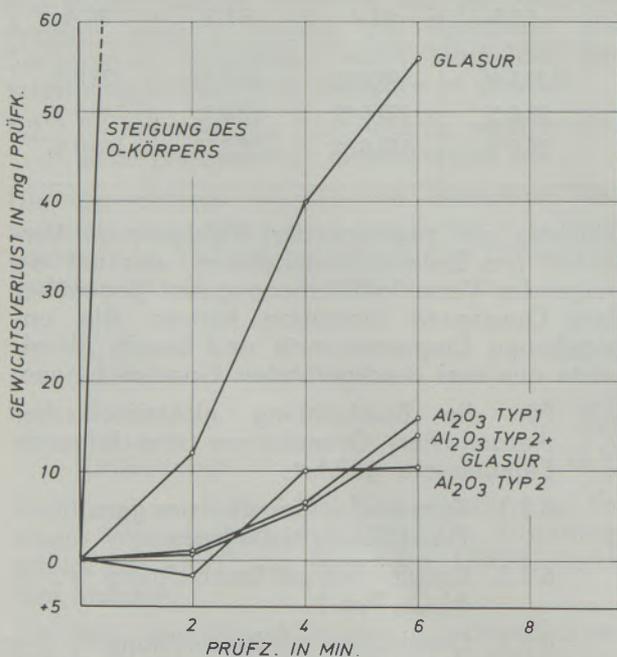


Abb. 10

Reibungverschleiß: Arithmetische Mittelwerte der Keramikprüfkörper

der vorgelegten Prüfergebnisse nicht hinreichend beurteilt werden kann, da auch bei kürzeren Prüfintervallen Unstetigkeiten der Abriebkurven festzustellen sind. Daraus kann auf Unregelmäßigkeiten im Grundkörper, in der Verbindungsschicht zwischen Grundkörper und Beschichtung und in der Beschichtung selbst zufolge Temperaturspannungen geschlossen werden.

6.3. Für die Beschichtung nichtmetallischer (hydraulisch gebundener) Grundkörper sind folgende Ergebnisse angeführt:

Die chemische Beständigkeit der aufgespritzten und niedergebrannten Glasuren ist für die nach dem gegenständlichen Verfahren hergestellten Schichten durchaus mit der Beständigkeit im Schmelzfluß entstandener keramischer Glasuren vergleichbar. Dieses Ergebnis kann allerdings erst sichergestellt werden, wenn genügend hohe Arbeitstemperaturen in der Werkstückoberfläche erreicht werden. Diese hohen Arbeitstemperaturen führten jedoch anfangs zu einer Zerstörung des Zementgefüges. Es wurde in der Folge eine Deckschicht mit dem erwähnten Zementgehalt von 280 kg/m^3 (PZ 375) erarbeitet, bei welcher mit einem geringen Wasser-Zement-Faktor ein geringer Zementsteingehalt an der Oberfläche erreicht wurde. Da nun die Körnung des Zuschlagstoffes (0–3 mm) eine vergleichsweise raue Oberfläche ergibt, entsteht auch nach dem Beschichten mit der keramischen Glasur eine Oberfläche ähnlicher Rauhtiefe. Es kommt daher nicht zu einer keramischen Oberfläche wie etwa bei glasierten Spaltplatten. Die Beschichtung ist solcherart auch nicht dampfdicht, wohl aber weitgehend wasserdicht.

An Prüfungen wurden weiterhin Beobachtungen an Tafeln der Größe $6 \times 1,5 \times 0,25 \text{ m}$ durchgeführt. Dazu wurden solche Platten zu Anfang September 1970 im Freien aufgestellt, mit der Glasurseite nach Westen. Die Platten wurden täglich mit Wasser bespritzt. In der darauffolgenden Frostperiode wurden diese Beobachtungen mit dem Ziel, eventuelle Frostschäden erkennen zu können, fortgesetzt. Bis Ende Februar 1971 konnten jedoch keine Schäden

festgestellt werden. Die unter Punkt 5.3 angeführten Kleinprüfkörper wurden labormäßig Frost-Tau-Wechselprüfungen unterzogen, wobei nach 25 Frostdurchgängen ebenfalls keine schädlichen Veränderungen beobachtet werden konnten. Zum Abschluß der diesbezüglichen Untersuchungen wird noch ein Gutachten einer autorisierten Prüfanstalt über Großelemente eingeholt. Es darf aber bereits jetzt angenommen werden, daß im Spritzverfahren hergestellte Glasurschichten auf hydraulisch gebundenen Grundkörpern geringer Wärmeleitfähigkeit Güteeigenschaften ähnlich wie konventionelle Keramik aufweisen.

7. Bisher in Anwendung gebrachte Oberflächenvergütungen

7.1. Nichtmetallische Beschichtung metallischer Werkstücke:

Es wurden insbesondere Pumpenkolben, Hydraulikanlagenteile und Dichtungsringe vergütet. Dazu wurden Schichten aus Aluminiumoxid, Chromoxid oder Aluminiumoxid plus Titan-Aluminid verwendet.

Die Vergütungsschichten selbst wurden in Stärken von 0,3—0,8 mm aufgetragen.

Die Standzeit der so vergüteten Werkstücke konnte auf das Zweifache bis Fünffache angehoben werden, so daß in jedem angeführten Fall die außerordentliche Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachgewiesen werden konnte.

Andere Versuche mit Aluminiumoxid betrafen die Isolierung von Elektrodenplatten und Zahnstangen bei Elektroschmelzriegeln. Dabei wurde die elektrische Durchschlagsfestigkeit und thermische Unempfindlichkeit von Aluminiumoxid-

schichten bereits bei einer Schichtstärke von 0,2—0,3 mm ausgenützt. Die Versuche waren zufriedenstellend, die vergüteten Werkstücke befinden sich noch in Beobachtung und es kann darum noch keine Standzeitverbesserung angegeben werden.

Gegen Korrosions- und Erosionswirkung wurde für den Schutz von Stahl gegen flüssiges Aluminium die Vergütung der benetzten Oberflächen mit Zirkonoxid durchgeführt. Der Erfolg war gut, eine Standzeitverlängerung auf die fünffache Lebensdauer der vergüteten Teile konnte nachgewiesen werden.

7.2. Die nichtmetallische Beschichtung nichtmetallischer Grundkörper (Keramik):

Dies wurde nicht praktisch erprobt, da, wie unter Punkt 4.2 angeführt, die Auftragung rißfreier Schichten noch nicht durchgehend gelungen ist und auch die Bearbeitung größerer Werkstücke — mit ein Ziel der Entwicklung — weiter noch sehr problematisch erscheint.

7.3. Die nichtmetallische Beschichtung nichtmetallischer (hydraulisch gebundener) Grundkörper:

Wie unter Punkt 5.3 und in Abb. 8 gezeigt, wurden bereits Versuche an Großelementen durchgeführt. Die damit erzielten Ergebnisse lassen erwarten, daß das Verfahren der Beschichtung hydraulisch gebundener Grundkörper großer Abmessung bis zur industriellen Reife gebracht werden kann. Die gezeigten Großtafeln befinden sich derzeit zur Prüfung in einer autorisierten Anstalt; nach Vorliegen der Prüfergebnisse wird das Feld der angewendeten Beschichtungsmaterialien erweitert werden.

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht betrifft den Beginn einer durch den Forschungsförderfonds der gewerblichen Wirtschaft geförderten Entwicklungsarbeit auf dem Gebiete des Oberflächenschutzes und umfaßt Grundlagen der Herstellverfahren von Vergütungsschichten, deren Prüfung und teilweise Anwendungsmöglichkeiten. Die zur Oberflächenvergütung im Rahmen der gegenständlichen Arbeit verwendeten Verfahren sind Flammspritzverfahren mit und ohne Plasmaphase, wobei Flammspritzverfahren mit Plasmaphase zur Beschichtung metallischer und kerami-

scher Grundkörper verwendet, solche ohne Plasmaphase bei hydraulisch gebundenen Grundkörpern eingesetzt wurden. Für das Plasma-Flammspritzen wurden die aufzutragenden Werkstoffe nur in Pulverform verarbeitet, während für das Flammspritzen ohne Plasmaphase pulverförmige und feste Werkstoffe, letztere in Drahtform, verarbeitet wurden. Für das Beschichten hydraulisch gebundener Grundkörper wurden ausschließlich pulverförmige Werkstoffe verarbeitet.

Summary

The following report is regarding to the presupposition of developments in coating and includes the basics of output-proceedings of surface-refinement, its examinations and partly its availability. The program is promoted by the Austrian „Forschungsförderfonds der gewerblichen Wirtschaft“. The methods of coating in this program are flame-spraying and plasma-

flame-spraying. Plasma-flame-spraying is used for coating of metallic surfaces, flame-spraying is used for ceramic and hydraulic bounded materials. Plasma-flame-spraying coating materials are used in form of powders, flame-spraying coating materials are used as powders and wires. For the coating of hydraulic bounded materials only powders are used.

Résumé

Le présent rapport concerne le début d'un travail de développement effectué sous l'impulsion du fonds de promotion de la recherche industrielle, dans le domaine de la protection des surfaces, et il réunit les principes des procédés d'obtention de couches résistantes, les essais auxquels on les soumet et en partie leurs possibilités d'application. Les procédés d'amélioration des surfaces utilisés dans le cadre du présent travail, sont les méthodes de projection au chalumeau, avec ou sans plasma, la projection au chalumeau à

plasma étant employée pour l'application de couches sur des substrats métalliques ou céramiques et celle sans plasma étant destinée aux substrats à liant hydraulique. Dans le cas de projection au chalumeau à plasma, les matériaux de revêtement n'ont été utilisés qu'à l'état de poudre, alors que pour la projection sans plasma, on a utilisé des matières en poudre ou à l'état solide sous forme de fil. Pour le revêtement de substrats à liant hydraulique, on n'a utilisé que des matériaux en poudre.

Literaturverzeichnis

1. Ingham, H. S., u. A. P. Shepard; Metco Flame Spray Handbuch.
2. Fritz, C.; Der Plasmabogenbrenner, Maschinenmarkt **65** (1959), 627.
3. Kirner, K., u. U. Zipperlein; Das Lichtbogenplasma, Umschau **59** (1959), 627.
4. Der Plasma-Lichtbogen trägt „unbearbeitbare“ Werkstoffe auf, Machinery **65** (1959), (5), 122.
5. Metallspritzen bei hohen Temperaturen, Metal Industry **94** (1959), (7), 130.
6. Korrosionsprüfung an Metallspritzschichten, Weld. J. **38** (1959), 215.
7. Meyer, H.; Über das Flamspritzen von Aluminiumoxid, Werkstoffe und Korrosion **11** (1960), (10), 601.
8. Meyer, H., u. A. Dietzel; Das Flamspritzen von keramischen Überzügen, Ber. DKG **37** (1960), (4), 136.
9. Levinstein, M. A., A. Eisenlohr und B. E. Kramer; Properties of Plasma-Sprayed Materials, Welding Journal (1961), 8s—13s.
10. Oelsner, G.; Plasmaverfahren, Jahrbuch der Oberflächentechnik, **17.** Bd., S. 260—265, Metallverlag GmbH, Berlin (1961).
11. Schatt, W.; Oxid- und Cermet-Schutzschichten für Metalloberflächen, Neue Hütte **6** (1961), (10), 644.
12. Fischer, G. W.; Which metal spray coating? Plasma/Metallizing, Machinery **68** (1962), (12), 83.
13. Brennek, J.; Prüfung der Zugfestigkeit von Metallspritzschichten, Schweißtechnik **13** (1963), (9), 430.
14. Drazkiewicz, T.; Konstruktive Gestaltung von Werkstücken vom Standpunkt der Metallspritztechnik, Schweißtechnik **13** (1963), (9), 396.
15. Kretschmar, E.; Flamspritzen von keramischen Werkstoffen.
16. Wahl, H.; Verschleiß metallischer Gleitflächenpaarungen unter Mitwirkung fest-körniger Zwischenstoffe, Aufbereitungstechnik (1969), S. 305—323.
17. Gürleyik, M. Y.; Gleitverschleißuntersuchungen an Metallen und nichtmetallischen Hartstoffen unter Wirkung körniger Gegenstoffe, Diss. TH Stuttgart 66.

DK 549.613.3 (436) : 549.613.1 (436) : 549.613.2 (436) : 553.615 (436)

Disthen und die zu ihm heteromorphen Minerale Andalusit und Sillimanit in Österreich

Von F. A n g e l, Graz

(Die „Alumosilikate“ Disthen, Andalusit und Sillimanit sind begehrte Rohmaterialien für Hochfeuerfest-Massen; der Verfasser geht auf die Verbreitung dieser drei Minerale in Österreich ein, zeigt Fundorte und deren natürliche Verhältnisse auf und erörtert besonders auch die Bedeutung der natürlichen Eigenschaften der Varietäten dieser drei Mineralien sowie ihrer Lagerstätten, soweit sie für die Benutzung zu Hochfeuerfest-Massen Bedeutung haben oder haben können.)

(The alumosilicates disthene, andalusite and sillimanite are valuable raw materials for refractory mixes; the author describes the deposits of these three minerals in Austria, shows the locations of discovery and their natural conditions and beside comments on the importance of the properties and characteristics of these minerals and their deposits in relation with the eventual use for refractory mixes.)

(Les alumosilicates tels que le disthène, l'andalousite et la sillimanite, sont des matières premières recherchés pour la fabrication de mélanges super réfractaires; l'auteur étudie l'extension de ces trois minéraux en Autriche, en indique les gisements et décrit les conditions naturelles dans lesquelles ils se présentent; il insiste aussi sur l'importance des propriétés naturelles des variétés de ces trois minéraux et de leurs gisements, en se plaçant du point de vue de l'intérêt qu'ils présentent ou peuvent présenter pour la production de super réfractaires.)

Für die Hochfeuerfest-Industrie spielen als Rohstoffe drei mineralische Bildungen des Alumosilikates Al_2SiO_5 eine wichtige Rolle: Disthen, Andalusit und Sillimanit; sie sind heteromorphe Modifikationen des genannten Alumosilikates. Ihre unterscheidenden Eigenschaften stehen hier nicht zur Debatte, man kann sie in jedem Lehrbuch der Mineralogie oder in mineralogischen Spezialarbeiten nachschlagen, aber alle drei kann man als Rohstoffe für feuerfeste Produkte benutzen, nachdem man sie für die nötigen Arbeitsgänge vorbereitet hat.

Diese Vorbereitung besteht namentlich in der Gewinnung von reinem Material für die technischen Prozesse. Was im folgenden erörtert werden soll, ist die Frage: In welchem gegenseitigen Verhältnis trifft man in der Natur die drei Modifikationen in Österreich? Welche Eigenschaften spielen für die Gewinnung und Verwertung eine Rolle? Wo sind sie im allgemeinen zu finden und wo konzentrieren sie sich in der Menge, daß man von nutzbaren Lagerstätten sprechen kann? Es sei vorweggenommen, daß in Österreich der Disthen die einzige der drei genannten Modifikationen ist, die örtlich lagerstättenbildend auftritt. Vorkommen an sich gibt es eine Menge, zudem aber hat selbst der Disthen mehrere Abarten, welche für die technische Nutzung nicht gleichwertig sind; es soll ausgeführt werden, weshalb, und es sollen auch die Lage der Vorkommen und Lagerstätten sowie ihr Umfang zur Sprache kommen.

I. Technisch bedeutsame Abarten von Disthen

Hiezu gehören Körnung und Wuchsform, Aggregationen von Disthen-Individuen, Färbungen,

Reinheit des Materials, Paragenesen und Kristallisationsgeschichte.

Die natürliche Körnung der Disthene schwankt beträchtlich in der Größe. Das einzelne Körnchen kann mikroskopisch klein sein und hat dann die Gestalt kleiner Schüppchen von unregelmäßiger, unvollkommener Kristallform; solche Schüppchen können zu feinen Filzen zusammentreten, (siehe A n g e l (1921)). Es ist wahrscheinlich, daß diese Art des Auftretens technische Vorteile gegenüber groben Kristallstengeln oder Aggregaten hat, davon z. B. Bündeln, Büscheln, Garben, wirren Stengelaggregationen. Darin können die Einzelkörner, welche die Form breiter (cm-Bereiche) und langer (dm-Bereiche) Stengel besitzen, dabei aber bloß wenige mm dick sein mögen, untereinander ziemlich gleich dimensioniert sein.

Einen morphologischen Sonderfall stellen die Disthene der Lagerstätte am Krennkogel (Südhang der Koralmpe, schon in Kärnten) dar. Hier bilden die Disthene auf m-Bereiche in „B“ des Gesteinsgefüges sich hinziehende, recht grobe Kristallkornstränge, die in Parallelausrichtung, auf ziemliche Entfernung sichtbar, einen quarzreichen Glimmerschiefer in dichter Packung durchwachsen haben. Es sieht aus, als wäre der Fels von dicken Seilen durchzogen, welche aber nicht rund, sondern kristallkantig umrissen sind. Einen anderen morphologischen Sonderfall kenne ich von einem Rhätizit-Garbenschiefer aus dem Ostabfall des Kleinen Malteiner Sonnblicks (Hochalm-Ankogelgruppe, Kärnten, über 2600 m Seehöhe), A n g e l - S t a b e r (1952). Das Gestein ist zart grau, fast weiß, und besteht bis zu mehr als 80 % aus farblosen, klaren Disthenadeln im cm-Längen-Bereich, welche zu Garben oder Sphäroliten aggregiert sind. Diese haben

Durchmesser im cm-Bereich und drängen sich lückenlos aneinander. Die als Verunreinigung zu betrachtenden, locker eingestreuten Eisenglimmertäfelchen, die wenige Volumsprozent ausmachen, wären durch eine Aufbereitung unschwierig abtrennbar. Es ist bisher der einzige Fundort eines derartigen Auftretens, die sichtbare Masse beträgt etwa 1500 t. Mehr ist davon noch nicht bekannt.

Gesteine, welche Disthen oder seine blaue Abart Cyanit als Kornsorte enthalten, sind in den Ostalpen häufig, aber normalerweise sind ihre Disthengehalte enttäuschend gering, soweit es sich um Glimmerschiefer oder phyllitische Glimmerschiefer handelt. Ich habe in einigen Fällen (von Mitarbeitern) Disthengehalte aus Schlif- fen ausmessen oder aus petrochemischen Analy- sen bestimmen lassen; hier die Ergebnisse:

	Disthen- Volumsprozent
Hellglimmerschiefer, nahe Brendl- stall, Gleinalpe	0,5
Hellglimmerschiefer, Hauensteiner Kessel, Gleinalpe	4,0—5,0
Hellglimmerschiefer, Reif-Hauenstein, Gleinalpe	2,5
Phyllitischer Glimmerschiefer, Tiefsattel, Gleinalpe	8,5—9,0

Die Areale, wo man dies findet, sind zwar recht geräumig, aber die Gehalte (Volumsprozent, Ge- wichtsprozent, Normprozent) sind lagerstätten- mäßig völlig unbedeutend.

Ich habe aus meinen zahlreichen und lang- jährigen Alpenexkursionen schon den Eindruck gewonnen, daß es — und durchaus nicht selten — Glimmerschiefer mit Disthengehal- ten neben gemeinem Almandin und Staurolith, fallweise auch Chloritoid, gibt, die bedeutend höher liegen als die von mir aus Gleinalpen- glimmerschiefern angegebenen. So betrug der Gehalt an Disthen, vermengt mit Cyanit, nahe dem Waschgang im obersten Melnikkar, See- höhe etwa 2500—2600 m, um oder über 10 Volumsprozent. Wie hoch die Gehalte an Disthen in Glimmerschiefern der Sulzbachtäler (Hohe Tauern, Venedigergruppe) sind, ist in der Literatur unbekannt. Ich selbst habe dort weder geschätzt noch gemessen, sondern habe das Ge- biet nur besucht.

Ein anderer Sonderfall betrifft das Gestein Radentheinit (Angel), über welches der Verfasser in (7) 1968 und sein Mitarbeiter, Dipl.-Ing. F. Laskovic, genauere Angaben gemacht haben. Darnach hat dieser bisher nur im Magnesitbereich der Millstätter Alpe be- schriebene Typus eines kristallinen Schiefers in seinem Vorkommensraum, dort, wo sein Disthen- gehalt durch grobe Ausmessungen an Blöcken annähernd ermittelt werden konnte, 40—70— 50—35—55—16—37—25 Prozent. Meist ist dieser Disthen unscheinbar blaugrau, in der Gestalt ge-

drungen prismatisch, doch gibt es Abarten von weißer, hellblauer oder fleckiger Färbung. Tech- nisch interessant sind die Mineralpartner des Disthens im Radentheinit für die Aufbereitung, was aus der folgenden Zusammenstellung nach der Dichte ersichtlich wird:

Kornsorten im Radentheinit, Millstätter Alpe

Nebenkornsorten:

Rutil	D = 4,23
Magnetkies	4,65
Pyrit	5,00
Hämatit	5,26
Apatit	3,18
Zirkon	4,70
Ilmenit	4,75
Graphit	2,23

Hauptkornsorten:

Almandin	D = 4,10
Disthen	3,59
Staurolith	3,74
Biotit	3,00
Quarz	2,65
Orthoklas	2,57
Andesin/Oligoklas	2,66

Die Nebenkornsorten machen nur sehr geringe Mengen aus, die Hauptkornsorten dagegen be- herrschen den Mineralbestand und sind mit über 90 % in ihm vertreten. Wir haben den Mineral- bestand in einem bestimmten Fall aus einer Ge- steinanalyse herausgerechnet und in Norm- prozenten dargestellt. Normprozentage werden aus Analysen nach einem konventionellen Rech- nungsverfahren (N i g g l i) ermittelt und sind des- wegen vorteilhafte Darstellungsmittel, weil sie zwischen Volumsprozenten und Gewichtsprozen- ten liegen. Da nun ohnedies Fehlerbreiten bei Volums- wie bei Gewichtsprozenten mitspielen, die Normprozentage aber davon frei sind, wenn der Analytiker verlässlich war, genügt die Ge- nauigkeit der Normprozentage unseren Ansprüchen. Der gewählte Modellfall vom Luckner- graben liefert folgendes Ergebnis:

Normativer mineralischer Aufbau eines Radentheinites vom Lucknergraben

Graphit	0,95 Normprozent
Goethit	0,40
Magnetkies	1,13
Magnetit	1,19
Rutil	1,36
Quarz	1,73
Andesin	14,62
Orthoklas	12,55
Biotit	11,78
Almandin	11,55
Staurolith	1,58
Disthen	41,16
	<hr/> 100,00

In den Prototypen der Radentheinite spielen aber Feldspäte keine Rolle, so wie es auch mit Quarz der Fall ist. Im ganzen gesehen sind die Gesteine vorherrschend aufgebaut aus Disthen, mit namhaften Beimengungen von Granat und Biotit sowie kleinen Mengen von Graphit und Rutil.

Die Gesamtmengen der Radentheinite im Bereich der Millstätter Alpe sind schätzungsweise immerhin so bedeutend, daß ihre Nutzung als Rohmaterial für die Disthengewinnung in Frage kommt.

Farbige Disthenabarten. Die von Sammlern geschätzten blauen Disthene heißen Cyanite. Ihre Farbe wechselt von einem zarten Hellblau über Himmelblau zum Kornblumenblau, zuweilen aber auch bis Schwarzblau, besonders dann, wenn sich die Färbung auf den Kristallkern konzentriert, wo sie sich dann wie ein Kanal abzeichnet, der farblos umringt sein kann. — Auf der Millstätter Alpe fand ich neben solchen Formen auch türkisblaue bis türkisgrüne und in der Literatur werden auch gelbfarbige Disthene beschrieben. Für uns ergibt sich die Frage: Woraus besteht die färbende Substanz und tritt sie in einer Menge auf, die technisch von Bedeutung sein kann? Die jüngsten Daten darüber habe ich von Vendl und Mandy 1958 (22). Darnach beruht die schöne Blaufärbung darauf, daß der Disthen gewisse kleine Mengen von FeO und Fe_2O_3 nebeneinander enthält. In verschiedenen Exemplaren wurden in Gewichtsprozenten beobachtet: 0,14 bis 1,123 FeO und 0,10 bis 1,609 Fe_2O_3 .

Wie der Farbton mit der Menge wechselt, war nicht festgehalten worden, ebensowenig, ob die Farbe selbst wechselt, etwa von Blau nach Grünblau. Es kann vorläufig noch nicht gesagt werden, ob etwa die grünlichen Farbtöne mit einem Überwiegen von Fe_2O_3 gegenüber FeO zusammenhängen; gelbe Farbtöne können durch Fe_2O_3 allein bedingt sein. Ich versetzte im Zusammenhang mit Färbungsfragen eine konzentrierte Lösung von Wasserglas mit frisch gelöstem Ferrosulfat und dialysierte durch einen porösen Tontiegel. Außer Wasser wurde kein weiteres Reagens verwendet und nicht gerührt. Das Ergebnis war ein tief tintenblaues Gel, das sich mehrere Tage, nämlich bis das Überstehwasser verdunstet war, unverändert hielt. Dann hellte sich die Farbe auf und zum Schluß war das trockene Gel rein weiß. Ein Umschlag auch nur eines Teiles der Masse auf Gelb wurde nicht beobachtet, die weiße Farbe veränderte sich an der Luft nicht. — Die Färbung und der Farbumschlag sind komplizierte Abläufe unter komplexen Bedingungen. Man kann nun fragen, wo die Farbzentren im Disthen sitzen, ob sie in das Gitter eingebaut sind oder in ihm gleichmäßige Einschlußwolken bilden. Das ist weder untersucht noch festgestellt worden. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung könnte die Frage vielleicht klären helfen. Technisch bedeutsam

scheint mir zu sein, daß ein solcher Eisengehalt im Disthen dessen Qualität als Rohstoff bereits mindert.

Diese farbigen Disthene kommen, häufig eingewachsen, in körnigen Quarzmassen — ich nenne sie Quarzfelse — vor. Sie bilden in Schieferbereichen mit höherer petrographischer Fazies pegmatoide Massen von unregelmäßigen Umrissen, Beulen, Schwielen, Nester oder auch Quarzfelsgänge, Quarzfeladern und Adergeflechte. Die Kubaturen sind bisweilen beträchtlich, streichend bis über 100 m, Teufen sichtbar über mehrere Zehnermeter, Mächtigkeiten einige wenige Zehnermeter. In diesen Gebilden treten die Disthene bis Cyanite grob- und langstengelig mit guten Kristallformen auf. Sie sind fast stets örtlich gehäuft, entweder zu Bündeln, Büscheln oder unregelmäßigen, wirren Kornschlieren aggregiert, manchmal auch in Form starker Wandbewüchse an den Flanken der Quarzfelsgangmassen, wie z. B. auf den Talggenköpfen (Grat Schönbichler Horn—Greiner, in den Zillertaler Alpen, in Höhen um 3000 m Seehöhe). Derzeit liegt noch keine systematische Untersuchung über Verbreitung und Massen solcher Gesteine und speziell ihrer Disthenmengen vor, nach meiner Erfahrung kommt der ganze Kristallinraum der österreichischen Ostalpen in Frage.

Außerhalb davon, nämlich im Kristallin um das Donautal in Niederösterreich, gibt es noch ein anderes Gestein, welches kleine blaue Disthene, also Cyanite, als wesentliche Kornsorte enthält. Das ist ein großer Teil der Granulite. Es sind klein- bis mittelkörnige, sehr helle und in den hier interessierenden Abarten willkommenerweise glimmerfreie, gneisige, kristalline Gesteine, aufgebaut aus Quarz, Feldspäten, feinkörnigen Granaten in bestimmter Abart und eben dem Cyanit. Auch hier fehlen Studien über die Cyanitgehalte und Massen der Vorkommen.

Pegmatoide bis gangförmige Quarzfelse mit Disthen, pseudomorph nach Andalusit. Solche Gesteine kommen in den österreichischen Alpen in zwei weit auseinanderliegenden, großen Bereichen vor: Im Westen vom Fervall mit Unterbrechungen über das Kauner- und Pitztal bis in die Stubai Alpen, speziell Sellraintal, und im Osten im Bereich der Saualpe (Kärnten) und Koralpe (Kärnten und Steiermark). Die Vorkommen steigen überall aus Tälern bis in die bedeutenden Kammhöhen hinauf, also 2000 m und weit darüber. In beiden Großbereichen herrschen die gleichen besonderen Gesteinsgesellschaften: die eben zitierten Pegmatoide und Verwandten, dann die sogenannten Disthen-Flasergneise und schließlich noch bestimmte Abarten von Eklogiten.

Pseudomorphosen, in welchen eine der polymorphen Modifikationen eines Minerals für eine andere desselben Minerals eintritt, werden häufig ohne feinere Unterscheidung „Paramorphosen“ genannt. Die Bezeichnung Paramorphose

trifft aber nur dann exakt zu, wenn ein Kristallkorn eines bestimmten Minerals durch ein Korn eines anderen ersetzt wird, so etwa bei der Umwandlung von gewissen Pyroxenen in einen bestimmten Amphibol, den Uralit. Der gegenständliche Fall liegt indes anders: Da wird der Andalusitkristall ersetzt durch einen ganzen Filz feiner Disthenkriställchen; das entspricht zwar wohl dem Begriff Pseudomorphose, aber nicht dem einer Paramorphose, und ich möchte daher beim Begriff Pseudomorphose schlechthin bleiben, obgleich es sich bei dem Trio Andalusit/Disthen und auch noch Sillimanit um polymorphe Modifikationen desselben Stoffes im Sinne des Chemikers handelt, nämlich um Al_2SiO_5 . Vgl. dazu Literatur (15), (17), (18), (19), (20), (23). Diese Pseudomorphosen haben die Andalusitgestalt vielfach noch ganz unverseht bewahrt, z. B. im Bereich der Lüssener Alpe in Tirol, wo sie auch in Schiefergesteinen vorkommen, oder in einigen Pegmatiten und Pegmatoiden aus der Koralpe; Vorkommen „Am Sprung“ (Kärnten) und am „Schmuckenkögler“, nach dem Bauern Schmuck bei Glashütten, Steiermark. Dort hat eine alte Verwitterung kleine sandige Depots geschaffen, in welchen die ausgewitterten Pseudomorphosen nach Andalusit so unverseht erhalten sind, daß sie von Bauernkindern gesammelt und wie Ankerbausteine zum Spielen benutzt wurden. Die in solchen Fällen sichtbaren Vorräte habe ich im Koralpenbereich zu schätzen versucht, sie sind in allen Fällen so gering, daß sie für eine industrielle Verwendung nicht in Frage kommen.

Der Disthen in den „Disthen-Flasergneisen“. Diese Gesteine sind Paragneise, haben also Abkunft von Sedimentgesteinen und wurden durch wahrscheinlich mehraktige Metamorphose in regionalen Ausmaßen zu dem, was sie heute sind. Um ihre Erforschung bemühten sich im Koralpenbereich Kieslinger (20) und Beck-Mannagetta (9), im Saualpenbereich Pilger und seine Schule (16).

In natürlichen Aufschlüssen treten diese Schiefergesteine von verschieden heller aschgrauer oder bräunlichgrauer Farbe unmittelbar über dem gewachsenen Fels in Gestalt großer dicker Platten zutage; auf ihren s-Flächen (Schieferung) sieht man ein Hellglimmer-Quarz-Gewebe mit wechselnd hohem Anteil, zu welchem örtlich noch — ebenfalls in wechselnden Proportionen — Biotit, gemeiner Mischalmandin, auch Staurolith hinzutreten kann, auch geringe Mengen von Nebenkornsorten, wie Rutil, Graphit u. a. In diesen Geweben fallen schon im Aufschluß die großen hellgrauen Wülste auf, die herauswittern und bald dieselbe Form haben wie die weiter oben beschriebenen Pseudomorphosen nach Andalusit, bald die Form von „Nudeln“ oder von etwas flachgedrückten, länglichen Fladen mit leicht unregelmäßigen Umrissen. Derartige Gesteine ziehen sich im Koralpenbereich bis weit nach

Norden, wo sie sich um Hirschegg herum als „Hirschegger Gneis“ manifestieren. Von einem Hirschegger Gneis kann auch eine chemische Analyse und optische Ausmessung vorgelegt werden, welche das Gestein bildhaft repräsentiert (4).

Hirschegger Gneis aus der Gegend von Hirschegg

Rosiwal-Analyse in Volumsprozent

Quarz	36,35
Oligoklas, 22 An	26,85
Biotit	7,95
Muskowit	16,70
Misch-Almandin	6,00
Disthen	4,30
Rutil und Erz	1,85
	<hr/>
	100,00

Der ausgewiesene Disthen gehört den oben erwähnten Fladen oder Flatschen, auch Flasern genannt, an und baut diese Flasern als Gewebefilz auf; seine Körnchen sind von mir bereits einmal abgebildet worden (2). Sie stellen kleine Schüppchen mit Umrissen dar, die deformiert worden sind. Im Mikroskop sind ausgefranste, gezackte, abgerissene Teile ehemals intakter Kriställchen mit Längen bis um 40 Mikron und Breiten von gegen 20 Mikron zu erkennen; auch Zergleitungen nach (001) sind beobachtbar. Ein solcher Zustand wäre für die technische Verarbeitung nur günstig.

Es ist nicht untersucht worden, ob der Kriställchenfilz der Disthene in den unverformten Pseudomorphosen nach Andalusit aus intakten Kristalliten aufgebaut ist oder auch schon aus verformten. Es fehlt auch eine durchgreifende Untersuchung der so zahlreich und örtlich weit voneinander zu findenden Pseudomorphosen nach Andalusit in Flaserformen, Flatschen, Nudeln, die sich über die gesamten Koralpe- und Saualpe-Flasergneise erstrecken müßte.

Das Ergebnis müßte die Frage beantworten, ob und wo, in welchen Gesteinstypen, in den Flatschen oder Flasern usw. noch Andalusitreste im Disthenfilz zu beobachten sind und wo und wie die Deformation der Disthen-Kleinformen durchgreift. Das wäre für technische Eigenschaften des Rohmaterials bei der Weiterverarbeitung von Bedeutung.

Von Pilger (16) wurde die Auffassung vertreten, daß die Disthen-Flasern allgemein in den Disthen-Flasergneisen von primären Andalusiten herzuleiten seien und der Disthenkristallisation in regionalem Ausmaß in den Ausgangs-Paragneisen eine Andalusitkristallisation vorausgegangen sei. Das hat viel für sich, wengleich auch andere Möglichkeiten für die regionale Entstehung von solchen Flasern erwogen werden müßten. Darüber fehlen eingehende Studien.

Aus den oben angegebenen Gehaltsziffern für Disthen für den Hirschegger Gneis (4,30 %) soll aber nicht vermeint werden, die Disthengehalte wären überall im Hoffnungsbereich so gering.

Ich nahm mir die Mühe, den Gehalt an Disthenflasern, Flatschen, Nudeln usw. in der Natur auszumessen, und fand im Koralpengebiet in Bereichen, die ich wegen der sichtlich hohen Gehalte ausschied, häufig Disthengehalte von 10, 15 und 20 %, bisher selten — wie z. B. am Krennkogel (Koralpe, Kärnten) — bis 40 %. Herr Kollege Prof. K o r i t n i g, jetzt Göttingen, nahm auf meine Bitte ebenfalls solche Ausmessungen vor und kam auch zu den oben angegebenen Ziffern. Aus dem Saualpenraum kenne ich solche Messungen noch nicht.

Ein Umstand bedeutet für die Aufbereitung Schwierigkeiten und Kosten: Die Disthenflasern sind sehr häufig in eine feinschuppige Muskowithülle verpackt. Sie müssen für die weitere technische Verarbeitung vom Glimmer weitgehend befreit werden, was seinerzeit (während des Krieges) mit Erfolg durch Abbürsten versucht worden ist. Auch auf Einschlüsse müssen die Flasern geprüft werden. Granat und Biotit des Muttergesteines müssen ferngehalten werden.

Es ist auch unerlässlich, daß aus den hoffigen Bereichen ganze Serien von Schlifffausmessungen gewonnen werden, um die gesamte Variationsbreite der Mineralbestände der hoffigen Gesteinsbereiche erfassen und nutzen zu können. Dabei stößt man auf die Frage, wohin mit dem Abraum, der ja 80 % und mehr ausmachen kann. Transportiert man das Rohmaterial — das sind die Flaserigneise — zu Tal, so fällt der Abraum dort an; versucht man schon in den natürlichen Vorkommen eine Vorauslese, so bleiben gewaltige Abraummassen am Ort. Dort aber befindet man sich in Wäldern oder in Weidebereichen, die Seehöhen betragen zwischen 1200 und 2000 m (Koralpe). Ähnlich verhält es sich auf der Saualpe. Da spielen also für die Gewinnung des Rohmaterials auch schon die klimatischen Bedingungen eine Rolle.

Das Abraummaterial enthält, wie aus der Analyse des Hirschegger Gneises qualitativ zu entnehmen ist: Quarz, Oligoklas (einen sauren Ca-Na-Feldspat), Biotit, Muskowit und Granat. Es wäre die Frage zu klären, wie man davon möglichst viel zu speziellen Verwendungen verwenden könnte. Liegen bleiben dürften diese Massen nirgends, denn sie würden überall eine Gefahr für Wasserläufe und deren Wirken bedeuten.

Disthene aus Eklogiten. In den Großbereichen Saualpe und Koralpe der Flaserigneise treten auch Eklogite auf und diese können u. a. auch Disthen in der Abart Cyanit enthalten. Ich kenne davon zwei Vorkommen im Saualpengebiet und führe sie als Beispiele an. Das eine liegt im Saualpen-Westhang, nahe Kupplerbrunn, aus dem Görtschitztal erreichbar. Hier

bildet der schöne, spätige, blaue Cyanit Nester im Eklogit, aber seine Masse ist gering. Die zweite Stelle ist eine isolierte, der Größe nach unbedeutende Eklogitmasse im Saualpen-Osthang, zwischen Wolfsberger Hütte und Marhaltberg, nahe der Münzhütte; der Weg Wolfsberger Hütte—Lading geht an ihr knapp vorbei. Dort ist der Cyanit feinkörnig und gleichmäßig im Eklogit verteilt. Die Menge ist für technische Zwecke unbedeutend.

Andalusit. Größere Massen von intakten Andalusiten sind bisher aus Österreich nicht bekannt. Gemeldet wurde er aus „Quarzlinzen“ in Glimmerschiefern des niederösterreichischen Waldviertels, aber häufig ist er dort von Sillimanitfasern umrindet oder gänzlich in Sillimanit umgewandelt. Heller Glimmer verunreinigt das andalusitische Rohmaterial. Im gleichen Großbereich fand man unversehrten Andalusit im Fellingener Schriftgranit.

Technischen Versuchen wurden diese Andalusite nicht unterworfen. Wir wissen also nichts von seinem Verhalten beim Versuch, ihn in Hochfeuerfest-Material umzuwandeln.

Sillimanit. Diese dritte der polymorphen Modifikationen von Al_2SiO_5 wäre an sich die begehrteste. Aber auch sie kommt bei uns nur in geringen Mengen vor (Niederösterreich). Der Sillimanit tritt fein-langfaserig in Büscheln oder Filzen auf, seine Muttergesteine sind Gneise verschiedener Art, z. B. Granulitgneise, Schiefergneise, Biotit-Plagioklasgneise. Er verdrängt in diesen Gesteinen Biotit und auch Plagioklas und ist hier demnach sekundär in die Paragenese gekommen.

Seinerzeitige Meldungen von Sillimanit in steirischen kristallinen Schiefern haben sich nicht bestätigen lassen.

Ein aussichtsreiches Objekt ist in Österreich nur der Disthen, und so sei zum Abschluß dieses Abschnittes noch einmal zusammengestellt, in welchen Abarten dieser Disthen vorkommt:

1. Grobstengeliger, strangförmig aggregierter Disthen vom Krennkogel (Koralpe).
2. Disthen des Rhätizit-Garbenschiefers, Typus in Melnikkar, Kärnten, nahe dem Waschgang.
3. Disthen in verschiedenen Arten von Glimmerschiefern in den Alpenländern, als Kornsorte.
4. Disthen in Radentheinit, derzeit nur bekannt von der Millstätter Alpe.
5. Farbige Disthene, besonders Cyanite, in Quarzfelsen, Quarzgängen und Quarzfeldadern.
6. Cyanit als Kornsorte niederösterreichischer Granulite.
7. Disthene pseudomorph nach Andalusiten in Pegmatoiden und Quarzfelsen bis -adern.

8. Disthen-Kornflasern, oft erkennbar pseudomorph nach Andalusit in „Disthen-Flasergneisen“.
9. Disthen (Cyanit) in Eklogiten.

II. Übersicht über Vorkommen und Lage disthenhaltiger Gesteine in Österreich

Der Stoff ist leichter überschaubar, wenn er von Westen nach Osten in Bundesländern vorgetragen wird. Es kann nur eine Auswahl geboten werden, da es derzeit nicht von Nutzen ist, alle Fundorte vereinzelter oder für die technische Gewinnung bedeutungsloser, geringhaltiger Gesteine anzugeben.

Vorarlberg

Angaben lieferten Gasser (17), Bemerkungen auch Cornelius in Aufnahmeberichten aus dem Fervall (Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt in Wien).

Da trifft man im Fervalltal wieder mit einem Eklogitzug (im Fasul) Schiefergneise, die an die Disthenflasergneise erinnern, und „Andalusite“ = Pseudomorphosen von Disthen nach Andalusit. Diese Gesteinsgesellschaft zieht sich von Osten ins vordere Montafon, wo aus dem Rellstal und Vandans (Rhätikon-Seite des Montafon) wieder die „Andalusite“ gemeldet wurden. Dasselbe auch von der Heimspitze südwestlich Gaschurn, also im innersten Montafon. Dort sind die Pseudomorphosen, wie auch in den oben erwähnten Vorkommen, in dünne Muskowitfilme eingehüllt. Systematische Daten über Verbreitung der Muttergesteine und der Andalusite/Disthene liegen meines Wissens nicht vor.

Tirol

Am bekanntesten sind die „Andalusite“. Die in den Glimmerschiefern der Lüsenser Alpe (= Lüsenser Tal und Alpe) verbreiteten gedrungenen Prismen sind in verschiedenem Ausmaß, bis zur Aufzehrung von Andalusit, disthenisiert. Das Fundgebiet ist ausgedehnt, man findet Gesteinstücke mit reichen Andalusit/Disthen-Gehalten in vielen großen Museen der Welt, natürlich auch in Österreich, in den Sammlungen unserer Museen, Hochschulinstitute und in Privatsammlungen. Das Lüsenser Tal, nach dem durchziehenden Bach auch Melachtal genannt, mündet bei Gries in das Sellraintal. Die in (17) und (19) angegebenen Fundorte Lüsenser Alpe, Achselmaurach (am Achselkogel), Melchgallen (Gallwiesalpe), Juifenalpe (Juchenalm) liegen im Ostgehänge des Lüsenser Tales, der Schindelsbach (Schöntalbach) im Westgehänge und dort gibt es auch eine felsige Erhebung, „Ober Achsel“, rund 2600 m Seehöhe, auf die sich auch „Achselmaurach“ besser eignen würde als auf

die Höhe „Achselkogel“ im Ostgehänge. Es wäre gut, Mineraliensammler auf den Plan zu rufen, um die Sellrain-Liesenstaler Fundortbezeichnungen zu revidieren und neue Angaben zu machen.

Hier wäre auch zu versuchen, wie sich Disthenpseudomorphosen mit Andalusitresten beim Prozeß, der sie zum Hochfeuerfest-Material macht, verhalten.

Übrigens wird aus diesem Fundbereich berichtet, daß sich die Andalusit/Disthene, so wie anderswo auch hier, in Quarzfelsadern der Glimmerschiefer zeigen und daß sie oft von weißem Glimmer umrindet sind.

In den Stubaiern gibt es aber in Glimmerschiefern und damit verbundenen Quarzfelsadern oder anders geformten Quarzfelsmassen Rhätizit und Cyanit, die zu den erwähnten Pseudomorphosen in keiner Beziehung stehen. Sie liefern indes keine größeren, technisch interessanten mineralischen Körper.

Aus dem Pitztaler Bereich werden die oben erwähnten Pseudomorphosen vom Loibiskogel (Loibisalpe) und dem Tulfertal genannt, weiters auch aus dem Kaunertal vom Glockturm (17).

Aus den Stubaiern und dem Kaunertal wird Buchholzit (eine Abart von Sillimanit) gemeldet, welcher die Andalusit/Disthen-Paragenesen begleitet. Über Verbreitung und Vorrat kenne ich keine Angaben.

In den Nordtiroler Zillertaler Alpen möchte ich die schönen groben Cyanite nennen, die mit Quarzfelsen zusammen auf den Talggenköpfen, einer lokalen Dreitausenderkette im Kamm Schönbichlerhorn—Großer Greiner, ansteht. Trümmer davon fand ich auf der Furtschagelseite im Furtschagelkar, unter den obersten Wandabstürzen. Auch von der Hörbergeralpe im Schlegeisgrund wurden Disthene gemeldet, wahrscheinlich sind das mit den Seitenbächen antransportierte Schuttstücke. Wo die vom Greiner in (17) genannten Greiner-Disthene herkommen, weiß ich nicht; unter „Greiner“ ist ja ein größerer Bereich zu verstehen und das anstehende Vorkommen kann räumlich so klein sein, daß es einem Wanderer, der nicht sehr viel Zeit zur Suche verwenden kann, verborgen bleibt. Den bei Hintze (19), Band II, angeführten „Hörpinger Grund“ im Greiner Bereich kenne ich nicht, es dürfte sich um eine Wort-Verballhornung handeln.

Aus Osttirol kenne ich die Disthene von Eklogitvarietäten, die in den Gastacher Wänden anstehen; das ist die Venediger Gruppe mit den Fundorten Kleiner Happ (Disthen in Glimmerschiefer), Dorferalpe (z. T. in Schiefen, lose Trümmer von Eklogit mit Disthen). Auch aus der Kleinitz bei Prägraten wurden Cyanite gemeldet. Aus den Deferegger Alpen kenne ich stengeligen Disthen vom Hochgrabe-Gipfelkörper um 2800 m.

Salzburg

Von West nach Ost trifft man größere Disthengehalte in Glimmerschiefern der mittleren Sulzbachtäler. Hier handelt es sich um größere Reserven und die Ausbeutung wurde auf Grund von Überprüfungen erwogen, in letzter Zeit war indes nichts mehr davon zu hören.

Blauer Disthen wurde im Mühlbachtal gefunden, im Weichselbachtal tritt er gelb, weiß und braun in Paragenesen mit Quarz und hellen Glimmern auf, im Fuschertal erscheint er breitstengelig, ferner am Naßfelder Tauern (= Niederer Tauern). Damit sind wir durch den Pinzgau in den Pongau eingerückt, wo es ebenfalls vereinzelte Vorkommen gibt, so z. B. an der Türchlwand, über 2600 m Seehöhe, zwischen Bacheben im Rauriser Hüttwinkeltal im Westen und Anger im Gasteiner Tal im Osten. Ein Cyanitvorkommen von der Brennalpe liegt im Bereich des Großarltales.

Auch der Lungau birgt einige Disthen- bzw. Cyanitvorkommen. Erwähnt sei hier das Vorkommen im Mißblitztal bei Ramingstein.

Über Qualitäten, vor allem aber Vorratsmassen von interessierenden Muttergesteinen, Glimmerschiefern, kann ich keine Angaben bringen.

Kärnten

In diesem südlich des Tauernhauptkammes gelegenen Bundesland ist die Lage bisher günstiger. Es seien zunächst einige Vorkommen in der Hochalm-Ankogel-Gruppe angeführt. Da gibt es Cyanite in Quarzfelspackung (Adern, Putzen, Schwielen) am Fuß der Lonza bei Mallnitz. Sie liegen in Glimmerschiefern mit Granat, Staurolith und Disthen.

Ein an Cyanit sehr reicher Glimmerschiefer liegt als Hügel in jener geräumigen Karnische über dem Melniksee und der Eißigspitze. Der Cyanitgehalt wurde am Handstück mit 25 Volumsprozent geschätzt, der Umfang dieser Gesteinsmasse konnte nicht ausgemacht werden, da sie unter Firn tauchte. Die Seehöhe ist zwischen 2500 und 2600 m, das bedeutet, daß das Vorkommen nur wenige Monate im Jahr schneefrei ist.

Die klimatischen wie lagemäßigen Gegebenheiten gelten gleichermaßen für das Vorkommen weiter westlich in einer Schieferserie, die unter die Marmore der Silbereckscholle einfällt. Hier befindet man sich ebenfalls in einer der höchsten Karnischen des Melnikkares. Auf engem Raum, in einer wenig mächtigen Gesteinslage, trifft man Glimmerschiefer an, welche 14—25 % weißen Rhätizit führen und neben diesem auch Staurolith, Sismondin, Eisenrahm, in einer Varietät auch Epidot; Granat fehlt.

Das interessanteste Glied dieses Schieferstoßes aber ist der schon weiter vorn erwähnte Rhätizit-Garbenschiefer. Wenn auch die örtliche und klimatische Situation von diesem Vorkommen ab-

schreckt, so darf doch damit gerechnet werden, daß man ein gleichartiges Vorkommen bei systematischer Suche auch in günstigerer Lage findet und sich damit beschäftigen kann. Deshalb wird es hier erörtert.

Die Radentheinite. Auch über diese Gesteine und ihre Disthengehalte sowie einige andere Umstände (siehe weiter vorn) wurde bereits berichtet. Bisher hat man dieses schöne, disthenreiche Gestein in Österreich nur auf der Millstätter Alpe beobachtet (7). Die Vorkommen liegen in einem Areal zwischen Nörringsattel und Lammersdorfer Berg und Rauter-Winkelstation (Materialeiseilbahn des Werkes Radenthein der OAMAG). Sehr gut überschaubar waren die Anstehend-Vorkommen entlang der Nord—Süd-Erstreckung des Magnesitzuges der Lagerstätte Millstätter Alpe. Die Verbreitung ist noch nicht in allen Einzelheiten erschlossen und auch die Variabilität des Kornbestandes ist noch nicht ganz durchleuchtet. Zur Zeit, als der Magnesit-Tagbau noch im Gange war, habe ich im Anstehenden mit Hilfe primitiver Ausmessungen die Disthengehalte entlang des Magnesites, aber auch solche abseits davon zu schätzen versucht und fand 16—70 Volumsprozent in örtlicher Streuung. Aus einer Gesteinsanalyse vom Lucknergraben (beim Stollen) 41 Normprozent Disthen.

Da die Radentheinitkörper zu beiden Flanken des Magnesitkörpers in die Teufe setzen, könnten sie bergbaumäßig noch immer erschlossen werden, trotz des heute gegenüber den Zeiten des Tagbaues stark veränderten Aussehens des Lagerstättenbereiches. Es wäre auch nötig, die übrigen, heute noch zusammenhanglosen Vorkommen der Radentheinite (Strecke Lammersdorfer Alm—Lammersdorfer Berg; Obereder—Krug—Possegger; Lucknergraben und Stöffl—Dabor) detailliert zu kartieren und die Variation ihres mineralischen Aufbaues festzustellen.

Die Radentheinite werden von Granatglimmerschiefern begleitet, die Quarzfelsmassen in Gang-, Schwielen-, Nest- oder Aderform und schöne, hell- bis tiefblaue, türkisblaue oder türkisgrüne, oft auch tief tintenblau gekernte, farblos umrindete Cyanite enthalten. Zum Unterschied von den Radentheiniten sind hier die nutzbaren Vorräte nur ganz unbedeutend (Sammlerobjekte).

Es wäre lohnend, eine Neuberechnung der Radentheinitvorräte vorzunehmen und ebenso die darin enthaltenen Disthenvorräte zu erfassen.

Die Disthen-Flasergneise als Disthen-Muttergesteine

Der Bereich dieser Gesteine ist sehr groß. Er umfaßt — natürlich nicht lückenlos — sehr große Teile der Saualpe, das ist ein bis über 2000 m Seehöhe hinaufreichender Gebirgsstock, der sich

nach Westen zum Görtschitztal bis auf rund 500 und rund 750 m absinkt, im Osten zum Lavanttal mit Talhöhen von rund 400 bis rund 700 m. Dieser ganze Bereich gehört zu Kärnten. Aber jenseits der Lavant, nach Osten zu, steigt aus diesen Talhöhen die Koralpe auf, von der nur etwa die Hälfte noch nach Kärnten gehört. Die andere Hälfte gehört schon zur Steiermark. Die Landesgrenze, die durch das erzhöfliche Gelände zieht, verläuft zwischen der Paßsenke der Weineben (etwa 1600 m Seehöhe, östlich über dem Ort Glashütten, Steiermark) auf dem Gebirgskamm in Südwesten auf den Großen Speikkogel, 2141 m, dann buchtig nach Südosten bis zum Dreieckkogel, 1522 m, ständig absinkend dann wieder südwärts über den Gradischkogel zur Sobothen Straße, die südlich von St. Vinzenz überquert wird. Diese wichtige Straße verbindet die südliche und mittlere Steiermark mit Eibiswald als Ausgangspunkt und Unterkärnten, wo Lavamünd ihr kärntnerischer Endpunkt ist. Das Kartenblatt 29, Kor- und Saualpe, Freytag-Berndt, Touristen-Wanderkarte, Wien, gestattet es, die folgend genannten Fundorte zu überschauen. Über Natur und Bedeutung der Disthen-Flasergneise wurde bereits berichtet, ebenso über die mit ihnen verbundenen Pegmatoide und Quarzfelskörper mit Disthen-Pseudomorphosen nach Andalusit.

Um die Erforschung der Gesteinswelt dieses und des anschließenden steirischen Bereiches haben sich in jüngerer Zeit *Clar* und *Meixner* (11), (12), (13), (14) verdient gemacht, zuletzt *Pilger* und seine Schule (16). Das betrifft aber wesentlich den Bereich der Saualpe. Für den Koralpenbereich fallen große Verdienste *Beckmannagetta* (9) zu, und zwar sowohl für den kärntnerischen als auch für den steirischen Teil, dem Forschungen von *Kieslinger* (20) vorausgegangen waren. Wir sind damit trotz der Größe des Bereiches schon gut orientiert. Aus den Arbeiten (16) erfährt man auch etwas über die Mächtigkeiten der höffigen Gesteine, nämlich der Disthen-Flasergneise: Sie liegen in mehreren Stockwerken (Zonen) in den Profilen übereinander, es gibt eine untere, mittlere und obere Disthen-Flasergneis-Zone und an verschiedenen Orten konnten Mächtigkeiten angegeben werden.

So z. B. nördlich vom Löllinggraben 150 m; im Saualpen-Kammgebiet an der Forstalpe bis zur Kleinen Saualpe hat die obere Disthen-Flasergneis-Zone 600 m und eine mittlere solche Zone 500 m Mächtigkeit, sie führt aber eine Abart der Gesteine, nämlich Disthen-Staurolith-Schiefergneise. Eine tiefer liegende Disthen-Flasergneis-Zone hat lokal 200 m Mächtigkeit, die sich aber lokal auf 50 m reduziert. Aus dem Bereich Toplitz—Löllingberg werden 150 m Disthen-Flasergneise angegeben. Von der Forstalpe werden 500 m Disthen-Flasergneise in einem anderen Niveau angeführt; aus einem Hohenwart-Profil 500 m; aus einem Niveau am Kienberg

über 700 und 1000 m, am Kleinen Saualpen-Speikkogel 2000 m. Diese Disthen-Flasergneise werden einerseits auch aus dem Weißenbachtal gemeldet, der Ostabdachung der Saualpe, andererseits auch von der Westabdachung, der Hahntratte (in der Karte als Handtratte eingetragen). Literatur siehe (11), (12), (13), (14).

Was in diesen Gneisarealen nun noch zu erheben wäre, das ist der Gehalt an Disthen-Flasern und ihre kartenmäßige Darstellung. Aber man muß schon mit dem sehr zufrieden sein, was allein in den letzten Jahren hier an geologischer und petrographischer Aufnahmearbeit geleistet worden ist.

Vom Kärntner Koralpenabschnitt, jenseits der Lavant zwischen Wolfsberg und Twimberg (Packstraßen-Auffahrt), sei an dieser Stelle nur ein Vorkommen im Pressinggraben erwähnt, das schon bei *Hintze* (19) genannt wird; hier „gneisartige Glimmerschiefer“, d. i. Disthen-Flasergneis, begleitet von Quarzfelsadern, Knauern, Segregaten verschiedener Gestalt, die wieder die Disthen-Pseudomorphosen nach Andalusit enthalten. Damit wende ich mich dem steirischen Koralpengebiet zu, wo meine Darstellung, den Überlappungen folgend, gelegentlich auch über die Landesgrenze zurück nach Kärnten führt.

Steiermark

Die beschriebenen Disthen-Flasergneise der Saualpe treten auch in der Koralpe auf und ich schließe sie daher hier an, obgleich die Steiermark auch eine Reihe andersartiger Disthen-Vorkommen hat. Wie im Saualpenbereich, sind auch hier die Disthen-Flasergneise in engem geologischen Verband mit Quarzfelsen und Pegmatoiden, welche gestaltlich vorzüglich erhaltene Pseudomorphosen von Disthen-Filzen nach Andalusit enthalten, und mit Eklogiten. Ein paar Worte noch zum Begriff Quarzfelse. Sie werden irreführend oft einfach als Quarz bezeichnet, worunter nun Gesteine verstanden werden; diese Ausdrucksweise ist genauso schlecht, als wenn man reine Kalksteine als Calcite bezeichnete.

Quarzfelse sind also „einfache“ Gesteine, die nur oder übermächtig herrschend aus Körnern des Minerals Quarz aufgebaut sind, so wie analog Kalksteine aus Körnern des Minerals Calcit. Diese Quarzfelse sind örtlich oft ganz rein, aber häufig enthalten sie in wechselnder Menge auch ein oder ein paar andere Mineralien als Kornsorten, wie eben im behandelten Fall Andalusit oder Disthen-Pseudomorphosen, auch Stengel von Cyanit usw. Pegmatoide sind pegmatitähnliche Übergänge zu den Quarzfelsen. Sie haben schon weniger Feldspäte als die Pegmatite, weniger Glimmer, weniger Turmalin usw.

Der interessierende Bereich der Disthen-Flaser-

gneise im steirischen Teil der Koralpe ist wie folgt begrenzt:

Ausgangspunkt ist die Paßsenke der Weineben im Norden, von dort entgegen dem Uhrzeigersinn nach Südwesten zur Eibleralm, dann nach Süden zum Steinschneider und zur Krakaberg-Westschulter, nach Südosten zum Fuß des Krenngefälles am Glitz- und Kreuzbach (der im weiteren Oberlauf auch Krennbach heißt), nach Osten zum Ochsenwald-Kohlenbrenner, nach Norden zur Brendlhütte, nach Westnordwest auf die Garanasalpe, nach Norden zum Waxen-Treibriegel, nach Nordosten nach Maria Glashütten, nach Nordwesten über die Weinebenstraße zurück zum Ausgangspunkt Weineben.

Dieses stattliche Areal liegt über dem Koralpenkamm und dem Ostgehänge und überlappt örtlich schon Kärntner Gebiet. Es liegt in Seehöhen zwischen 1200 m (Glashütten 1275 m) und 2100 m (Großer Speikkogel 2141 m). In den höheren Regionen und am Kamm ist die Almregion, die Flanken sind von Hochwäldern besetzt. Im Norden verläuft eine Autostraße, welche Deutschlandsberg (Steiermark) über Weineben und Pressinggraben mit St. Gertraud im Lavanttal (Kärnten) verbindet. Nach Westen und Osten führen Bäche in steilen Läufen, ähnlich wie im Fall Saualpe. Der Gebirgsfuß liegt im Osten gegen 400 m hoch, im Westen über 400 m, der Gebirgsscheitel aber steigt über die Weineben mit ihren rund 1600 m Seehöhe auf kurzer Strecke bis über 2100 m auf und senkt sich nach Süden bald auf rund 1700 m. Dies muß man zur Beurteilung der eventuellen Abbausituation zur Kenntnis nehmen und erwägen. Der interessierende Bereich ist mehrere Monate im Jahr unter Schnee!

So wie in anderen ähnlichen Vorkommen sind die Pseudomorphosen Disthen nach Andalusit in Pegmatoiden und Quarzfelsen so unverletzt, unverdrückt und unverformt in ihrer andalusitischen Kristallform, daß die ersten Beobachter in diesem Bereich, die Brüder W e s s e l y (23), sie als tatsächliche Andalusite ansprachen. C z e r m a k widmete ihnen eine besondere Studie (15) und zählte eine Reihe von Vorkommen auf: Glitzbach, „Am Sprung“, Schmuckenkögerl (bei Glashütten). Aus letztgenanntem Vorkommen stammen die „natürlichen Ankerbausteine“, mit welchen, wie bereits erwähnt, die Bauernkinder schon vor Jahren spielten. Von diesem Typus wären noch einige Lokalitäten aus der Nähe zu melden, aber ihre technische Bedeutung im Verein mit der zu erwartenden Masse ist zu gering, um sich weiter damit zu beschäftigen.

Anders steht es um das Auftreten der D i s t h e n - F l a s e r g n e i s e im oben umgrenzten Bereich. Wenn man diesen Bereich durchsucht und auch außerhalb im Norden, an der Grenze Koralpe-Stubalpe, nachsucht, so findet man die Disthen-Flasergneise sehr verbreitet und zuweilen als einen Subtypus von Gesteinen entwickelt, so bei

Hirschegg. Hier ist der Disthengehalt unbedeutend und gegenwärtig gerade noch wissenschaftlich von Interesse.

Im von mir hierorts behandelten Vorkommen liegt — und das zu wissen ist nötig — der Fall so, daß inselhafte Bereiche von beträchtlicher Ausdehnung und relativ hohen Disthen-Flaser-Gehalten voneinander durch leere oder solche Räume isoliert werden, in welchen der Disthen-Flaser-Gehalt auf den des Hirschegger Gneises herabsinkt. Interessante Bereiche mit 10 bis 20 Volumsprozent Disthen haben Abmessungen von 250 bis 2000 m Streichen, 100 bis 250 m Erstreckung quer zum Streichen und erkennbare Teufen von 20 bis 50 m, womit aber gemeint ist, daß man nicht mehr in den Aufschlüssen sehen kann. Die wahren Teufen sind sicher größer, das zeigt sich ja in den Mächtigkeitsziffern aus der Saualpe. Aber schon die mittels der bescheiden erfaßten Ausdehnung im hier behandelten Gebiet führen auf recht gut untermauerte Vorräte von Disthen im Betrag von rund 56 Millionen Tonnen Rohdisthen. Durch die Säuberungsprozesse am Rohgut wird davon noch etwas abfallen: Die Glimmerhüllen der Fläsern müssen entfernt werden; stark durch Einschlüsse verunreinigte Flatschen müssen abgeschieden oder umständlich gereinigt werden usw.

Da es sich um einen Modellbereich handelt, seien nun die wirklich hoffigen Bereiche im umgrenzten Areal aufgezählt; von Norden nach Süden, also von der Weineben ausgehend nach Süden:

1. Reihalm (Steiermark)
2. Brandhöhe West (Kärnten)
3. Reihwald (Steiermark)
4. Draxriegel (Kärnten)
5. Moschkogel Ost (Steiermark) und West (Kärnten), (Himmelreich)
6. Bärental (Steiermark)
7. Am Sprung—Eibleralm (Kärnten)
8. Bärentalkogel—Steinmannl (Steiermark)
9. Glitzalm—Glitzbach (Steiermark)
10. Krakaberg (Kärnten)
11. Siebenbrunn (Kärnten)
12. Krennkogel (Kärnten)
13. Ochsenwald (Steiermark)
14. Rabofen (Steiermark)
15. Maderkogel—Burgstallofen—Schloßbauernalm (Kärnten)

Man kann das sehr schön auf der oben zitierten Touristenkarte eintragen und ersehen. Die Vorkommensgruppe reicht also an vielen Stellen von der steirischen auf die Kärntner Seite hinüber, ist aber im Ganzen wünschenswert geschlossen.

Damit möchte ich das Kapitel Disthen-Flaserneise nunmehr beschließen, nicht ohne noch daran zu erinnern, daß diese Disthen-Flasern auf anwitternden s-Flächen z. B. recht auffällig als graue Wülste, Nudeln, Prismen mit gerundeten Kanten, weniger oft als gerundete Fladen hervortreten; am Krennkogel geradezu in Form gebündelter Taue. Es ist also unschwierig, im Gelände hochhältige und arme Muttergesteinsdistrikte auszumachen und abzugrenzen.

Mit Material vom Krennkogel machte das Kaiser-Wilhelm-Institut Deutschlands erfolgreiche Versuche, Hochfeuerfest-Körper zu gewinnen, was jedoch gegen Ende des zweiten Weltkrieges abgebrochen wurde. Das Material wurde gebrochen und handausgelesen und in diesem Zustand mit einer Tragtierkolonne zu Tal und weiter in das Versuchslabor gebracht.

Einzelne andere Fundorte dieser Disthen-vorkommen im Koralpenraum

Schon von Hatle (18) und Hintze (19) wurden die Disthenvorkommen, teils Flasern in Gneis, teils die metamorphosierten „Andalusite“ in Quarzfelsmassen verschiedener Gestalt aus dem Feistritzachtal, erwähnt. Die Feistritz kommt von St. Vinzenz (Soboth, schon Kärnten) herab und mündet nach weitem Lauf bei Hohenmauthen (Jugoslawien) als Bistrica in die Drau, nachdem sie jenen Krumbach aufgenommen hat, in welchen das ja schon erwähnte Glitzachtal mit seinen „Andalusit“-Schiefer- und Quarzfels-trümmern einmündet.

Es wurde auch schon erwähnt, daß die Bereiche mit den erörterten Schiefen auch eklogitische Gesteine enthalten. Eine nahe Örtlichkeit am Ostende der Soboth, am Krumbach gelegen, heißt Mautnereck. Dort soll im Eklogit auch Cyanit gefunden worden sein. Ich erinnere mich nicht, im Mautnereck-Eklogit Disthen beobachtet zu haben.

Geht man wieder weiter nach Norden, in die Hirschegger Gegend, so ist dort neben dem Hirschegger Gneis auch stengeliger, zu größeren Stengelklumpen gehäufte Cyanit oder weißer Disthen gefunden worden. Noch weiter im Norden, im Bereich Stubalpe—Gleinalpe, ist Disthen häufig Kornsorte von Granatglimmerschiefern. Ein reiches Vorkommen davon, dessen Ausdehnung und Disthengehalt nicht bekannt sind, bildet Felsausbisse zwischen Gaberl (Stubalpen-Schutzhaus) und Stübler Gut.

Die hoch gelegenen Teile des Hauensteiner Kessels unter dem Bussardkogel, Brendlstall und Ochsenkogel, Gleinalpe, werden von Granat-Hellglimmerschiefern aufgebaut, die neben

Staurolith auch wechselnde, aber immer bescheidene Beträge an Disthen enthalten. Ähnliche Vorkommen kennt man aus dem Gebiet Predlitz-Turrach und noch anderen Orten, wo altkristalline Glimmerschiefer in der Steiermark vorkommen, wie in den Niederen Tauern. Bisher ist darunter kein Bereich namhaft gemacht worden, der technisches Interesse wecken könnte.

Altbekannt ist auch ein Disthenvorkommen aus dem Gabler-Graben südlich von Admont (18). Dort wurden auch in jüngerer Zeit, z. B. durch E. Krajiček (Joanneum, Graz), Funde getätigt. Über eine mögliche technische Bedeutung ist dabei nicht diskutiert worden.

Niederösterreich

Hier interessieren Vorkommen von Andalusit und Sillimanit, die aber derzeit auch kein größeres Interesse beanspruchen können (21).

Andalusit. Bei Schönau südlich von Zwettl, also im Waldviertel, führen Quarzfelslinsen in Glimmerschiefer rosenrote Andalusitprismen im Längsschnittformat 30×8 mm. Sie sind aber entweder von faserigem Sillimanit eingehüllt oder auch ganz in Sillimanit pseudomorphosiert, obendrein durch Muskowit verunreinigt. Intakte Andalusitstengel enthält der Schriftgranit von Felling.

Sillimanitbüschel oder andere Faseraggregate sind bekannt aus den Granulitgneisen von Emmersdorf; den Biotit verdrängen Sillimanite in biotitreichen Plagioklasgneisen bei Pielach, Prackersberg, Loosdorf, Kammegg. Ähnliches ist bei Rothenhof (Stein), Dürnstein, Senftenberg, Schiltern und Gars bei Fall. Biotitverdrängend und Lagen bildend kennt man Sillimanit-Faseraggregate aus Gneisen bei Fuglau, Himberg, Taitendorf, Thurnau, Pyrawies, Gänshof, Klein Heinrichschlag, Kremsberg. Über Vorräte in Niederösterreichs Waldviertel liegen keine Daten vor.

Cyanit tritt in Granuliten bei Karlstetten, Göttweig, Unterbergen, Pöchlarn, Marbach/Donau, Etmannsdorf, Krug, Steineck, St. Leonhard, am Kamp-Mittell auf.

In Glimmerschiefern vom Stockkern, Dreieichen, Breiteneich (Stengel von einigen Zentimetern Länge), Jesuitenmühle bei Krems wurden Kristallstengel bis zu 10 cm Länge gebündelt angetroffen, ebenso vom Siritzbach (Langenlois/Lengenfeld), vom Klopffberg bei Stiefern, von Strazing bei Krems und von Kottaun. Selten fand man Disthen auch in Gneisen bei Gars, Maissau, Kottes und Idolsberg. Auch für diese Vorkommen im niederösterreichischen Hochkristallin beiderseits der Donau fehlen quantitative Angaben.

Zusammenfassung

Die Vorkommen speziell von Disthen und seinen Varietäten in Österreich wurden im Hinblick auf

Eignung und Besonderheiten für technische Zwecke systematisch vorgeführt und, wo es er-

reichbar war, Vorratsgrößen, Gehalte der Muttergesteine sowie die Verbreitung erörtert.

Aussichtsreich erscheinen bisher bloß die Vorräte an dem bisher einzigartigen Gesteinstypus Radentheinit mit seinem Vorkommen auf der Millstätter Alpe und die großräumig und mit großen Mächtigkeiten verbreiteten Disthen-Flasergneise des Saualpen- (Kärnten) und Koralpengebietes (Kärnten und Steiermark). Diesen Typen entsprechen in Westösterreich analoge Gesteinstypen, aber da hat eine praktisch gerichtete Forschung noch kaum begonnen.

Was zur Weiterverfolgung des Themas nun vorerst zu tun wäre, ist eine sehr genaue Erhebung

nicht bloß aller Disthenvorkommen in Österreich und ihrer Muttergesteine, sondern auch eine quantitative Erfassung derselben. Des weiteren wären Überlegungen hinsichtlich der Abbauwürdigkeit, der Aufbereitungsprozesse und des Brennverhaltens der verschiedenen Paragenesen und Typen, wie sie ja im Text zusammengestellt sind, im Hinblick auf die Verwendung in der Feuerfest-Industrie anzustellen.

Diese Vorbereitung zum bergbaulichen und industriellen Zugriff wird viel Arbeit und Zeit benötigen und hoffentlich ein breiteres Team junger Wissenschaftler und Techniker auf den Plan rufen!

Summary

Especially the deposits of disthene and its varieties in Austria were discussed in detail with respect to suitability and special characteristics for technical purposes and where possible the size of the deposits, content of the matrix and spreading were discussed, too.

As far only the reserves of the unique type called Radentheinite seem to have a good chance with the deposits on the Millstätter Alps and broadly difused disthene-Flasergneis of the „Saualpe“ (Carinthia) and the region of the „Koralpe“ (Carinthia and Styria). In Western Austria there occur similar types of minerals but a straight

forward research work has not yet started. In persuance of this subject for the first not only all the disthene deposits in Austria with their matrixes should be recorded thoroughly but also the quantities available. A further step would be investigations on mining suitability, grinding, milling and screening process and burning behaviour of the various parageneses and types with regard to their use in the refractory industry.

Pioneer work will be required before mining and industrial use of these minerals will be achieved and it is hoped that a greater team of young scientists and engineers will be interested in.

Résumé

Les gisements de disthène et de ses variétés situés en Autriche ont été soumis à une étude systématique du point de vue de leur aptitude à être utilisés dans des buts techniques et, dans les cas où cela était possible, on a indiqué la valeur des réserves, les teneurs des roches mères et l'extension.

Les seules réserves paraissant offrir jusqu'à présent des perspectives sont celles d'un type de roche particulier, la radentheinite, dont le gisement se trouve dans les Alpes de Millstatt, ainsi que les disthènes-gneiss se présentant sur de grandes étendues dans le Saualpe (Carinthie) et dans la région du Koralpe (Carinthie et Styrie). On trouve des roches correspondant à celles-ci en Autriche occidentale, mais une recherche orientée y a à peine été commencée. Il faudrait maintenant, pour poursuivre l'étude de ce sujet,

non seulement établir un relevé précis de tous les gisements de disthène et de ses roches mères situés en Autriche, mais aussi recueillir des données quantitatives les concernant. Il faudrait ensuite acquérir de l'expérience avec les disthènes et en particulier avec les différentes paragenèses et les différents types, tels qu'ils ont été réunis dans le texte, en les soumettant à des processus susceptibles d'en faire des matériaux super réfractaires. A ce propos, il faudrait s'interroger sur ce qui doit être fait ou peut être fait pour l'exploitation de ces très importantes réserves. Ces préparations à des travaux miniers et à une exploitation industrielle, exigeront beaucoup de travail et de temps et il faut espérer qu'elles susciteront la vocation d'une équipe constituée de nombreux jeunes scientifiques et techniciens!

Literaturverzeichnis

1. Angel, F.; Gesteine der Steiermark; Natw. V. f. Steierm. **60** (1924).
2. Angel, F.; Mineralmorphologische Bemerkungen zum mittelsteirischen Kristallin; Tschermarks Min. u. Petr. Mitt. **35** (1921), 3—4.
3. Angel, F.; Petrographisch-geologische Studien im Gebiet der Gleinalpe; Geol. B. A. Wien **73/1** (1923).
4. Angel, F., u. A. Rusch; Chemisch-petrographische Untersuchungen an Gesteinen der Stubalpe (Steiermark); Min. u. Petr. Mitt. **39/5**, 6 (1928).
5. Angel, F., u. N. Birnbaum; Zur Kenntnis der Gleinalm-Paraschiefer; Tschermarks Min. u. Petr. Mitt. **36/2**, 4 (1924).
6. Angel, F., u. F. Heritsch; Ein Beitrag zur Petrographie und Geologie der Stubalpe; Jb. Geol. St. Anst. Wien **69/1**, 2 (1920).
7. Angel, F., u. F. Laskovic; Über einige Gesteine und deren Kornsorten aus der Umgebung der Radentheiner Magnesit-Lagerstätte auf der Millstätter Alpe (Kärnten); Radex-Rundschau **1** (1968).

8. Angel, F., u. R. Staber; Gesteinswelt und Bau der Hochalm-Ankogel-Gruppe; Innsbruck, bei Wagner (1952).
9. Beck-Mannagetta, P.; Über das Kristallin der Koralpe; *Casopis pro mineralogii a geologii R.* **13 c/2** (1968). Hier auch die eingehenden Literaturnachweise von Beck-Mannagetta's Arbeiten.
10. Brunnlechner, A.; Die Minerale des Herzogthums Kärnten; Klagenfurt (1884).
11. bis 14. Carinthia II, Klagenfurt; namentlich die Bände **68** (1958), **70** (1960), **71** (1961) und **73** (1963).
15. Czermak, F.; Neue Funde von Paramorphosen nach Andalusit im Gebiet der Koralpe (Steiermark); *Cbl. Min.* (1938), A, S. 47—58.
16. Clausthaler Geologische Abhandlungen **5** (1970); Arbeiten von Pilger und Mitarbeitern über die Geologie der Saualpe.
17. Gasser, G.; Die Minerale Tirols einschließlich Vorarlbergs und der Hohen Tauern; Innsbruck (1913).
18. Hatle, E.; Die Minerale des Herzogthums Steiermark; Graz (1885), bei Leuschner & Lubensky.
19. Hintze, C.; *Handbuch der Mineralogie II* (1890 und 1897) und *E III* (1965/68); Leipzig, Veit & Co., ferner De Gruyter, Berlin.
20. Kieslinger, A.; Geologie und Petrographie der Koralpe; Sitz-Ber. d. Akad. d. Wiss., Wien I—IX, B. **135**.
21. Sigmund, A.; Die Minerale Niederösterreichs; Wien—Leipzig, Deuticke (1909).
22. Vendl, A., u. T. Mandy; Über die blaue Farbe einiger Mineralien; *Acta Min. Petr.* **XI**, Univ. Szegediensis, Szeged, Ungarn (1958).
23. Wessely, C. u. M.; Über ein Vorkommen von Andalusit in der Steiermark; *Mitt. Natw. V. f. Steierm.* (1903).

DK 620.174.251.2-977 : 666.763.4
DEC E 142/D 442

Heißbiegefestigkeitswerte basischer Steine bis 1850 °C und deren Beeinflussung durch verschiedene Faktoren*)

Von A. Starzacher, Radenthein

(Eine Apparatur zur Bestimmung der HBF, geeignet für Temperaturen bis zu 1850 °C wird beschrieben; der allgemeine Festigkeitsverlauf basischer Steine im Bereich zwischen 1260 °C und 1850 °C wird gezeigt; das Kalk-Kieselsäure-Verhältnis von eisenarmen Magnesitsteinen ist für die HBF von großer Wichtigkeit; durch Korrektur des Kalk- und Kieselsäuregehaltes von Steinen aus synthetischer Sintermagnesia sind auch an diesem Steintyp ausgezeichnete Heißeigenschaften möglich; Heißdruckfließversuche bis 1500 °C geben ähnliche Aussagen wie HBF-Bestimmungen bei denselben Temperaturen; sie erlauben jedoch keine Vorhersagen über die Eigenschaften bei höheren Temperaturen; die Heißfestigkeit von Chrommagnesitsteinen wird durch Borsäurezugaben nicht negativ beeinflusst; chromerzenthaltende Steine behalten trotz niedriger KDF und hoher Porosität ihre HBF auch nach Langzeitversuchen; stark reduzierende Brennbedingungen führen zu einem deutlichen Anstieg der Heißfestigkeit von Chrommagnesitsteinen.)

(An apparatus for HMOR determinations is described; the general trend of strength of basic brick is demonstrated in the range between 1260 °C and 1850 °C; the lime silica ratio of magnesite brick low in iron is of great importance for the HMOR; in adjusting the lime and silica of brick made from synthetic sinter low in boron, also with this type brick good hot properties are attainable; creep load tests up to 1500 °C go parallel with the HMOR test at this temperature but allow no forecast as far as the hot properties at higher temperatures are concerned; the hot strength of magnesite-chrome brick is not affected negatively by addition of boric acid; hot strength of chrome ore containing brick is not affected negatively after elongated heating despite of low CCS and high porosity; severe reducing conditions during firing lead to a considerable improvement of hot strength of magnesite-chrome brick.)

(On décrit un appareillage pour la détermination de la résistance à la flexion à chaud, pouvant être utilisé jusqu'à des températures de 1850 °C; on montre l'évolution générale de résistance de briques basiques dans un intervalle compris entre 1260 et 1850 °C; le rapport chaux-silice des briques de magnésie pauvres en fer présente une grande importance pour la résistance à la flexion à chaud; en corrigeant les teneurs en chaux et en silice des briques de magnésie frittée obtenues par synthèse, on peut également réaliser avec ce type de briques d'excellentes caractéristiques à chaud; les essais de fluage sous charge à chaud jusqu'à 1500 °C donnent des résultats analogues aux essais de flexion à chaud aux mêmes températures; mais ils ne permettent pas de faire des prévisions sur les caractéristiques se manifestant à des températures plus élevées; la résistance à chaud de briques de chrome-magnésie, ne subit pas d'influence négative de la part d'additions d'acide borique; malgré une faible résistance à la compression à froid et une porosité élevée, les réfractaires contenant de la chromite conservent leur résistance à la flexion à chaud élevée, même au bout de longues durées d'essai; des conditions de cuisson fortement réduites conduisent à un net accroissement de la résistance à chaud des réfractaires de chrome-magnésie.)

Einleitung

Die meisten Hersteller feuerfester Produkte bemühen sich, dem durch den forcierten Ofenbetrieb bedingten Verschleiß von Steinen nicht nur durch verbesserte Qualitäten Rechnung zu tragen, sondern auch durch verschärfte Prüfbedingungen Ergebnisse zu erhalten, die besser in die Praxis übertragbar sind. Da Heißbiegeversuche wesentlich geringere Ansprüche an das Stempelmaterial und die Unterlagen stellen, sind sie gut geeignet, in Richtung höhere Prüftemperaturen erweitert zu werden, wobei die bisher erreichte Maximaltemperatur von 1750 °C den in der Praxis auftretenden Maximaltemperaturen weitgehend entspricht. Für besonders gelagerte Einzelfälle können aber auch noch HBF-Werte bis 1850 °C von Interesse sein.

Auf Grund eines einzigen Prüfwertes ist keineswegs eine allgemein gültige Aussage bezüglich der Bewährung in der Praxis möglich, auch wenn die Prüftemperatur der Anwendungstemperatur entspricht, jedoch erhält man zumindest gewisse Hinweise. Neben solchen Versuchen sind Prüfungen des Verschlackungs- und Spallingverhaltens bzw. die Kombination beider bei praxis-

nahen Bedingungen als geeignete Hilfsmittel anzusehen, die in der Praxis möglichen Beanspruchungen unter Versuchsbedingungen zu reproduzieren. Das folgende Referat beschäftigt sich jedoch überwiegend mit der Festigkeit bei hohen Temperaturen am Beispiel der Heißbiegefestigkeit. Die Bedeutung, die man in jüngster Zeit dem Fließ- bzw. Verformungsverhalten unter Last bei hohen Temperaturen beimißt, ist im Zunehmen. Diesem Umstand wird an Hand eines Vergleichsversuches Rechnung getragen.

1. Versuchsapparatur

Für die Durchführung der Versuche erweist sich die Verwendung eines ölbeheizten Ofens mit U-Flammenführung als sehr geeignet, da für den angestrebten Temperaturbereich bis zu 1750 °C für routinemäßige Prüfung mit möglicher Temperatursteigerung auf 1850 °C elektrische Widerstandselemente nicht zur Verfügung stehen bzw. bei Beschränkung auf 1700 °C nur eine geringe

*) Teile dieser Arbeit wurden bei einem Regional-Meeting der Amer. Ceram. Soc. in Baltimore (USA) vorgetragen; 9. April 1969.

Lebensdauer aufweisen. Die etwas inhomogenere Temperaturverteilung in einem Ofen muß als kleiner Nachteil in Kauf genommen werden. Die Methode selbst ist bereits veröffentlicht (1), (2). In der Abb. 1 ist eine Gesamtansicht des Ofens gezeigt, in der Abb. 2 die Biegevorrichtung selbst. Je fünf Stäbe werden für eine Prüfung eingebaut und bei der gewünschten Temperatur gebrochen. Die Laststeigerung erfolgt über ein Hebelsystem durch Auffüllen eines Belastungsgefäßes mit Bleischrot, wobei nach dem Bruch des Stabes die Zufuhr automatisch gesperrt wird. Die Probe-

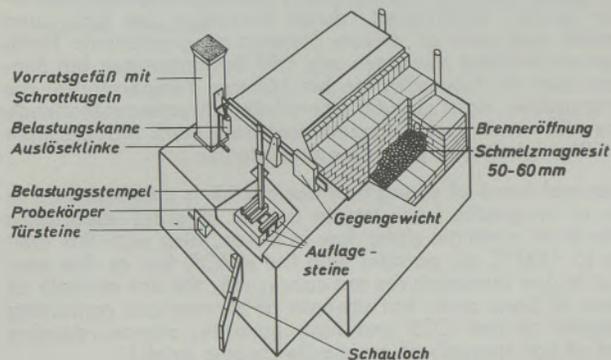


Abb. 1

Versuchsofen zur Bestimmung der Heißbiegefestigkeit (HBF) über 1500°C, Gesamtansicht

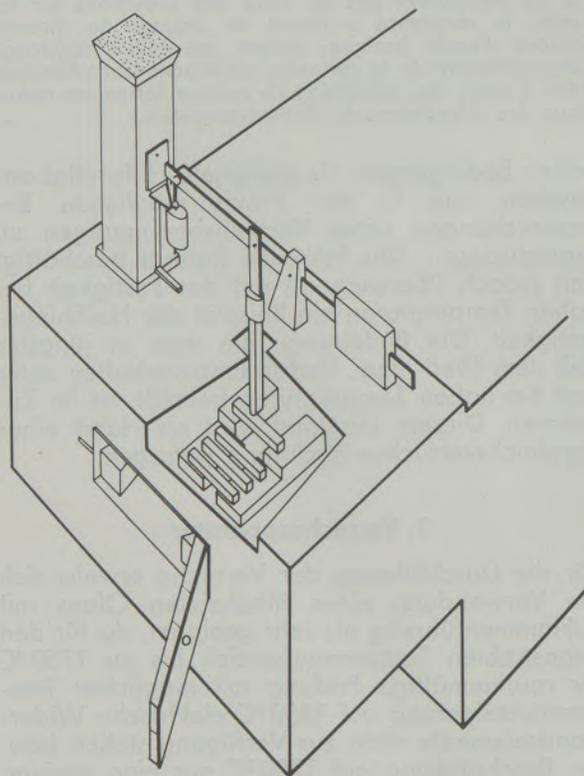


Abb. 2

Versuchsanordnung zur Bestimmung der Heißbiegefestigkeit über 1500°C

körperabmessungen betragen $25 \times 25 \times 150$, entsprechen demnach DIN 51048 und auch weitgehend den ASTM-Vorschriften mit $1 \times 1 \times 6$ inch. Der Ofen erlaubt die direkte Anvisierung des zu prüfenden Stabes durch eine Öffnung, wobei ein sehr genau arbeitendes Pyrometer der Firma Leeds and Northrup zur Messung der Prüfkörpertemperatur verwendet wird. Die Genauigkeit ist sehr gut und annähernd derjenigen eines Thermoelementes vergleichbar. Aus Gründen der Kürze wird auf die durch die hohen Temperaturen bedingte Problematik nur kurz eingegangen, jedoch sei folgendes darüber gesagt: Da die Prüftemperatur die Steinbrenntemperatur erreicht bzw. übertrifft, sind irreversible Steineigenschaftenänderungen durch den Prüfvorgang bedingt und die Ergebnisse nur dann vergleichbar, wenn die Prüfmethode genau dieselbe ist. Neben der Aufheizgeschwindigkeit ist vor allem die Aufenthaltsdauer der Proben im Ofen ganz wesentlich. Demnach ist die Anzahl der Probekörper, die bei einem Prüfvorgang geprüft werden, von Bedeutung, denn bei vielen Biegestäbchen wird das letzte im Vergleich zum ersten relativ lange einer hohen Temperatur ausgesetzt sein. Aus diesem Grunde sind der Vergleichbarkeit von Werten, gewonnen in verschiedenen Ofenaggregaten, Grenzen gesetzt. Damit wird die in DIN 51058 vorgeschlagene Haltezeit von 1 bis 3 Stunden zur Erzielung eines Temperatenausgleiches bei hohen Temperaturen problematisch.

2. Allgemeiner HBF-Verlauf bei diversen Magnesitsteinen bis 1850°C

An Hand eines Diagrammes wird der Festigkeitsverlauf zwischen 1260°C und 1750°C einiger gängiger Magnesitsteintypen angeführt. Für einige hochwertige Qualitäten ist der Bereich auf 1850°C ausgedehnt (Abb. 3). Im allgemeinen verlieren die Steine bis etwa 1450°C den Großteil der Festigkeit. Ausgenommen davon sind Steine aus eisen- und borarmen, natürlichen und synthetischen Sintermagnesiten. Von 1500°C bis 1600°C verlieren auch diese Qualitäten viel von ihrer Heißfestigkeit. Bei 1700°C und darüber besitzen viele Steintypen nahezu keine Festigkeit mehr. Die Gruppe eisenarme, borarme Magnesitsteine, Steine aus Simultansinter, Schmelzmagnesitsteine und bei hohen Temperaturen gebrannte chromerzhaltige Steine ist mit 10 bis 20 kp/cm² noch ausgezeichnet. Chromerzhaltige Steine deshalb, weil sie die bei 1500°C erzielbaren Werte auch noch bei höheren Temperaturen ziemlich beibehalten. Für höhere Temperaturen als 1750°C ist es überhaupt nur noch für Spezialqualitäten sinnvoll, Festigkeitswerte anzuführen.

Diese allgemeine Übersicht zeigt, daß Spezialqualitäten, die in der Praxis unter verschärften Ofenbedingungen ihre Bewährung zeigen, meist

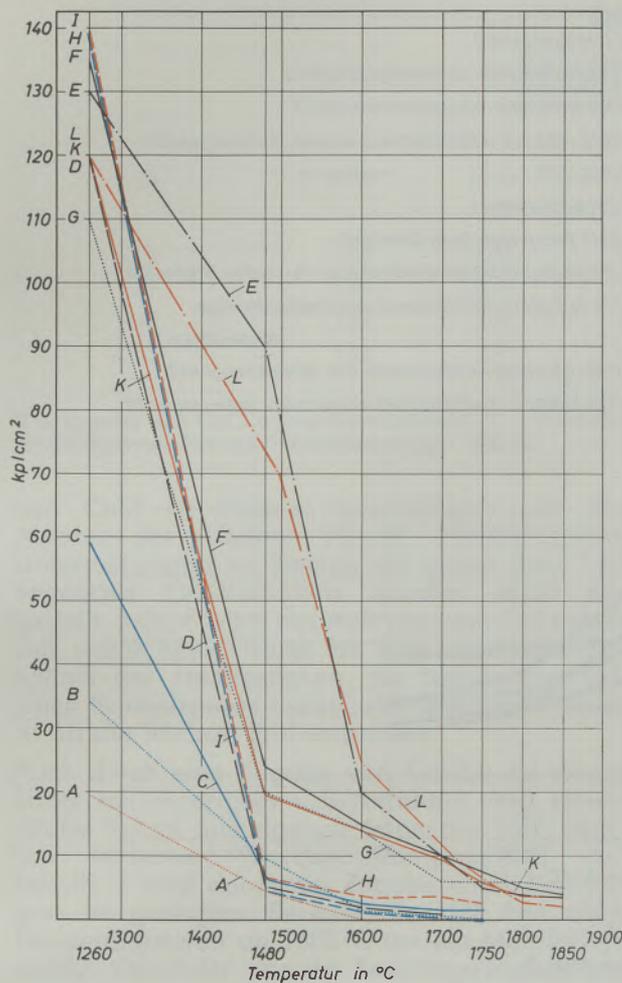


Abb. 3

Verlauf der HBF in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 1260 °C und 1850 °C

auch durch bessere HBF-Werte oberhalb 1500 °C gekennzeichnet sind. Der in den meisten Kurven vorhandene Knick bei 1500 °C unterstreicht die Bedeutung dieser Temperatur als wichtige Grenze. Zur Verdeutlichung sind die HBF-Werte ab 1600 °C in einem geänderten Maßstab noch einmal dargestellt (Abb. 4). Im Zusammenhang mit den angeführten Tabellenwerten muß aber betont werden, daß es sich hierbei um Richtzahlen handelt. Richtigerweise muß man den Werten der einzelnen Steintypen auch eine gewisse Bandbreite zugestehen, auf die aber aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Darstellung verzichtet wurde. Insbesondere die Werte von Steinen aus eisenarmen Sintern sind durch größere Bandbreiten ausgezeichnet.

Bei Temperaturen unter 1500 °C braucht eine gute HBF insbesondere bei reinen Magnesitsteinen kein besonderes Gütemerkmal zu sein. So zeigt ein konventioneller eisenreicher Magnesitstein H bei 1260 °C eine HBF von 140 kp/cm², was mehr als das beim Stein E Erreichbare darstellt (130 kp/cm²). Bei 1500 °C be-

trägt die HBF des Steines H nur noch 7 kp/cm², wohingegen die des Steines E bei ca. 90 kp/cm² liegt. Bei höheren Temperaturen ist ebenfalls eine klare Überlegenheit des Steines E gegeben. Ein eisenarmer, temperaturwechselbeständiger Magnesitstein, der bei 1260 °C noch 140 kp/cm² erreicht, fällt bei 1500 °C auf den Wert von 3 kp/cm² ab und zeigt bei 1600 °C eine Festigkeit von 1 kp/cm², ein Wert, der mit der Prüfapparatur praktisch nicht mehr genau erfaßt werden kann. Chromerzhaltige Steine hingegen deuten häufig ihre schlechten Hochtemperaturfestigkeiten bereits bei 1260 °C an. So hat der Stein C bei 1260 °C eine Festigkeit von 60 kp/cm². Ein vergleichbarer Simultansinterstein jedoch 135 kp/cm². Bei 1700 °C steht einer Festigkeit des Steines C von 2 kp/cm² eine solche von ca. 8 kp/cm² des Steines F gegenüber. Die Tendenz ist in beiden Fällen dieselbe, jedoch verhalten sich die Festigkeiten bei 1260 °C etwa wie 1:2, bei 1700 °C jedoch wie 1:4. Die vorhandenen Unterschiede treten demnach bei höheren Temperaturen verstärkt hervor. Ein allgemeiner Zusammenhang Bewährung—gute HBF bei hohen Temperaturen ist nach dem bisher Gesagten wohl nicht in Form strenger Relationen, jedoch als Tendenz sicher vorhanden. Die HBF bei 1260 °C ist nach dem bisher Gezeigten als Qualitätsmerkmal für einen Magnesitstein mehr oder weniger ungeeignet. Die Erfahrung lehrt, daß eine enge Verknüpfung von guter HBF und Bewährung in Einzelfällen nicht immer gegeben sein muß. Insbesondere ist kein Zusammenhang dann zu erwarten, wenn Verschleißfaktoren dominieren, für die eine gute Heißfestigkeit keine Hilfe bedeutet, etwa, wenn es sich vorwiegend um einen chemischen Angriff handelt usw. Ein niedriger Eisengehalt in reinen Magnesitsteinen ist, wie die Werte der Steine D und I zeigen, keineswegs die alleinige Voraussetzung für gute HBF-Werte bei hohen Temperaturen. Im Verlauf der folgend beschriebenen Untersuchungen wurden einige für die Heißfestigkeit wichtigen Parameter als solche erkannt.

3. Eisenarme Steinqualitäten

3.1. Natürlicher Magnesit

Die bei den diversen HBF-Untersuchungen von eisenarmen Steinen mit einem C/S-Verhältnis um 2 und einem MgO-Gehalt von mehr als 96 % gefundenen außerordentlich stark schwankenden Werte, die bei 1700 °C beispielsweise zwischen 1 und 30 kp/cm² variieren können, ohne daß hierfür andere Prüfwerte unter 1500 °C wesentliche Hinweise für dieses unterschiedliche Verhalten lieferten, waren Anlaß, sich mit dieser Steinqualität etwas näher zu befassen. Ordnet man versuchsweise die Steine nach steigendem C/S-Verhältnis und trägt die zugehörigen HBF-Werte als Ordinate auf, ergibt sich eine Zunahme der Heißfestigkeit mit steigendem C/S-

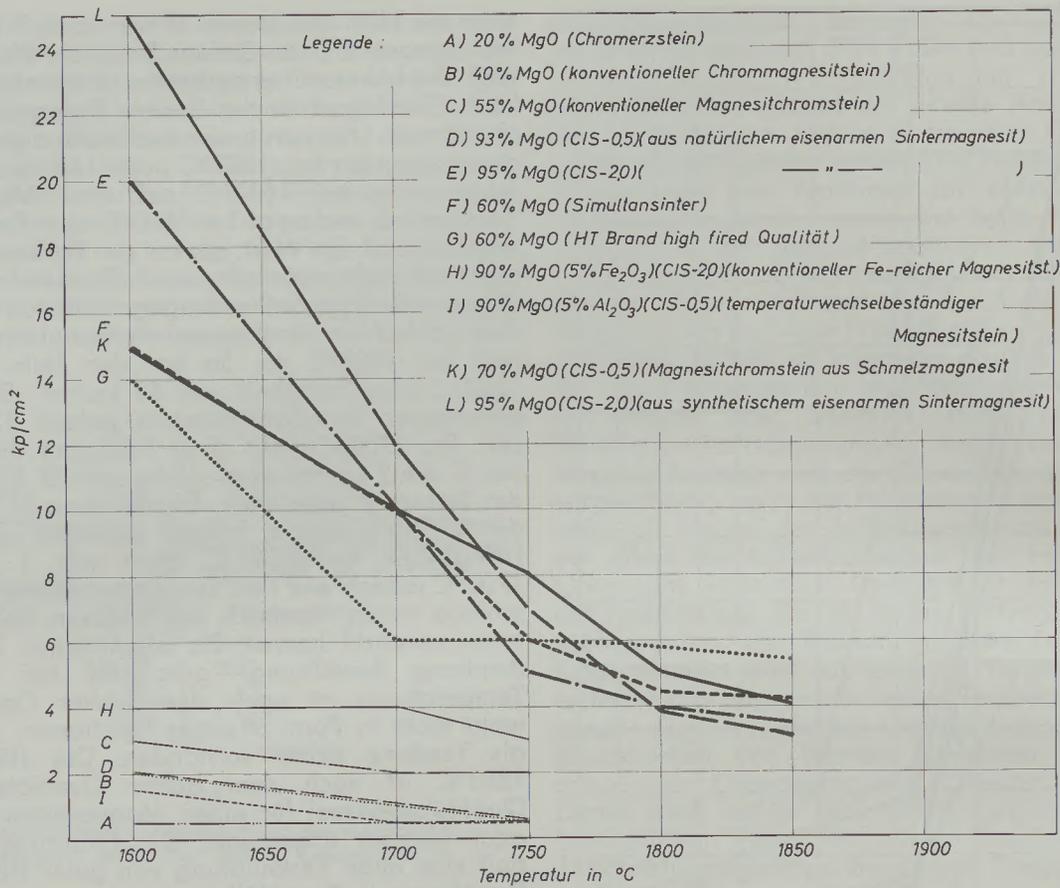


Abb. 4

Ausschnitt aus Abb. 3

Verhältnis. Die Zunahme ist bei allen Prüftemperaturen ab 1500 °C gegeben. Je höher dabei die Prüftemperatur gewählt wird, desto weniger erscheint der Zusammenhang C/S-Verhältnis und HBF durch andere Einflußgrößen gestört (Abb. 5). Die Tatsache, daß auch bei Steinen mit mehr als 98 % MgO das C/S-Verhältnis noch von Bedeutung ist, wurde bereits in Veröffentlichungen erwähnt, etwa in (3). Unseres Erachtens sind aber noch folgende Punkte zusätzlich hervorzuheben: Die Zunahme der HBF endet nicht bei einem C/S-Verhältnis von 1,87, sondern steigt noch bis zum C/S-Verhältnis von 3,0, dem höchsten bisher untersuchten Wert, an.

Die dabei teilweise zu beobachtende größere Schwankungsbreite ist auf die Streubreite der HBF-Werte selbst sowie auf die Tatsache zurückzuführen, daß die geprüften Steine nicht zugleich hergestellt wurden, so daß andere Einflüsse auf die Streubreite ebenfalls noch berücksichtigt werden müssen. Als andere Einflußgröße kommt vor allem auch die KDF in Frage, die aber einen umso geringeren Einfluß ausübt, je höher die Prüftemperatur wird. Deshalb ist auch die Streubreite bei 1700 °C geringer als bei 1500 °C.

Die Festigkeitszunahme bei C/S-Verhältnissen über den Wert von 1,87 hinaus erscheint bisher

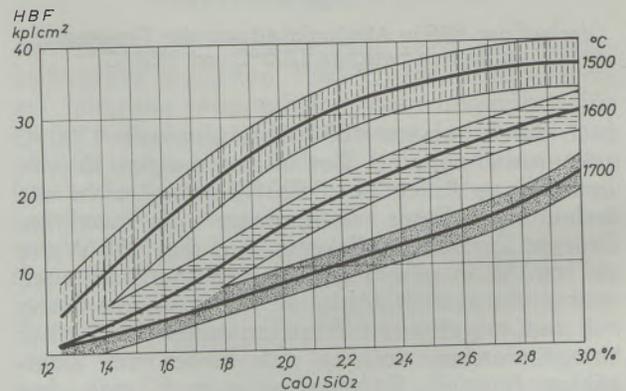


Abb. 5

Abhängigkeit der HBF-Werte vom C/S-Verhältnis bei eisenarmen Steinen aus natürlichem Magnesit

noch nicht ganz geklärt. Es kann aber damit zusammenhängen, daß eine gewisse Löslichkeit von CaO in MgO besteht, wodurch sich das für die Silikatphasenbildung maßgebende C/S-Verhältnis erniedrigt. Die quantitative Überprüfung der zwickelfüllenden Phasen auf mineralogischem Weg stößt aber wegen deren Kleinheit auf Schwierigkeiten. Mit dem Problem der Löslichkeit

Tabelle 1

Stein aus 96 % MgO
(natürlicher Magnesit)

%	SiO ₂	CaO	C/S	HBF (kp/cm ²)			
				1500 °C	1600 °C	1700 °C	1750 °C
A	1,74	2,17	1,25	2,7	1,6	1,1	1,4
B	1,82	3,37	1,87	36	23,4	8,7	4,1
C	1,52	2,41	1,59	110*	7,0	5,3	4,8
D	1,50	2,91	1,93	70*	65	43	42

B = Zugabe von CaCO₃ und Normalbrand; C = Hochtemperaturbrand ohne Korrektur; D = Zugabe von CaCO₃ und Hochtemperaturbrand; * Prüftemperatur 1480 °C

von CaO im Periklas beschäftigen sich die Autoren der Arbeiten (4), (5). Mineralogische Untersuchungen an Steinen mit einem über 1,87 liegenden C/S-Verhältnis wurden nicht angestellt, jedoch wäre das Auftreten von C₃S neben C₂S sicher kein Grund für eine merkliche Zunahme der Heißfestigkeit, da bereits das C₂S einen Schmelzpunkt besitzt, der wesentlich höher ist als die höchste Prüftemperatur.

Auch durch eine Zugabe von CaCO₃ zu einem Sinter mit niedrigem C/S-Verhältnis und einem relativ hohen Silikatgehalt kann die HBF deutlich verbessert werden. Entsprechend der Tabelle 1 wird durch die Zugabe eines Kalkträgers im gezeigten Beispiel die HBF bei allen Temperaturstufen ab 1500 °C um ein Mehrfaches erhöht. Verbindet man die Kalkträgerzugabe zusätzlich mit einem Hochtemperaturbrand, so ergeben sich ganz außerordentlich hohe Festigkeiten (vgl. Tabelle 2, D). Ein Hochtemperaturbrand allein kann aber bei einem zu niedrigen, merklich unter 1,87 liegenden C/S-Verhältnis wohl noch gute HBF-Werte bei 1500 °C, nicht jedoch bei höheren Temperaturen bringen. Man beachte, daß sich die Relationen umkehren, wenn man bei den Steinen C und D die Prüftemperatur von 1480 °C auf 1600 °C anhebt. Sowohl das C/S-Verhältnis als auch die Brenntemperatur sind demnach wichtige Parameter für die Heißfestigkeit über 1500 °C.

Vergleicht man die KDF-Werte dieses Steintyps mit der HBF bei hohen Temperaturen, so läßt sich kein Zusammenhang zwischen beiden erkennen. Die KDF und die HBF über 1500 °C sind demnach unabhängige Parameter, so daß auf Grund der Größe des einen Wertes keinerlei Rückschlüsse auf die Höhe des anderen möglich sind.

3.2. HBF und Heißdruckfließverhalten von eisenarmen Steinen

In diesem Zusammenhang ein paar Bemerkungen über das Heißdruckfließverhalten (DIN 51053) von Steinen des eben beschriebenen Typs mit ausgezeichneten HBF-Werten, insbesondere

bei hohen Temperaturen. In jüngerer Zeit sind Tendenzen erkennbar, dem Langzeitverhalten unter Last bei erhöhten Temperaturen ein größeres Gewicht beizumessen, als dies bis jetzt der Fall war. Dadurch erscheint die HBF etwas in den Hintergrund gedrängt, weil sie eher als Maß für die Gleichmäßigkeit eines Produktes angesehen wird, ohne aber tiefere Einblicke in die Struktur der Steine geben zu können bzw. ohne als Gütemerkmal für höchstbeanspruchte Steine zu gelten. Dies mag unseres Erachtens insbesondere für die Prüftemperatur von 1260 °C und mit gewissen Einschränkungen auch für 1480 °C gelten, keineswegs jedoch für Prüftemperaturen von 1600 °C und darüber. Bisher vorliegenden Erfahrungswerten zufolge kommt man auf Grund des Heißdruckfließverhaltens bei 1500 °C nach DIN 51053 zu einer ähnlichen Beurteilung der Steinqualität wie auf Grund der HBF bei 1480 °C bzw. 1500 °C, da etwaig vorhandene Tendenzen bei beiden Prüfmethode gleichsinnig verlaufen. Durch das Heißdruckfließverhalten bei 1500 °C sind aber ebensowenig wie durch die HBF bei dieser Temperatur Aussagen über das Festigkeitsverhalten von Steinen bei höheren Temperaturen möglich, was durch das folgende Beispiel belegt werden soll.

Prüft man zwei Steine oben beschriebenen Typs mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen auf ihr Heißdruckfließverhalten und auf ihre HBF, so ergeben sich folgende in einer Tabelle niedergelegte Werte (Tabelle 2). Zieht man bei der Beurteilung die HBF bis 1480 °C und das Heißdruckfließen in Betracht, ergibt sich ein eindeutiges Übergewicht zugunsten des Steines A, der ausgezeichnete Prüfwerte zeigt. Es geht aber aus beiden Prüfungen keineswegs hervor, daß dieser Stein bereits bei 1600 °C seine Festigkeit weitgehend verliert, wohingegen der Stein B wohl nur eine durchschnittliche Beständigkeit im Fließverhalten zeigt, aber seine Heißfestigkeit bis zu höchsten Temperaturen behält. Insbesondere für den Fall von höchstbeanspruchten Ofen sollte man demnach wohl den Steinen des Typs B den Vorzug geben und den Stein A trotz seines ausgezeichneten Druckfließverhaltens bei

Tabelle 2
Eisenarmer Magnesitstein
Vergleich HBF-Heißdruckfließverhalten

		Stein A		Stein B	
HDFI-Verhalten nach DIN 51053					
Max. Dehnung		bei 1490 °C	2,13 %	bei 1490 °C	2,17 %
Absinken nach 24 Stunden bei 2 kp/cm ² und 1500 °C			0,17 %		0,70 %
HBF (kp/cm ²)	1260 °C	177		140	
	1480 °C	122		55	
	1600 °C	7		45	
	1700 °C	5		45	
	1750 °C	5		25	
Chemische Analyse %	SiO ₂	1,65		1,39	
	CaO	2,54		2,85	
	C/S	1,55		2,05	

1500 °C nicht in Erwägung ziehen. Fehlbeurteilungen von Qualitäten bei alleiniger Berücksichtigung von Heißdruckfließverhalten bis 1500 °C, der für solche Prüfungen derzeit üblichen oberen Grenze, können demnach nicht ausgeschlossen werden.

3.3. Reine Magnesitsteine aus synthetischer Magnesia

Magnesitsteine aus konventioneller Seewassermagnesia zeigen im allgemeinen keine gute HBF. Die HBF solcher Steine kann auch nicht, ähnlich wie bei natürlichem Magnesit, durch Korrekturen verbessert werden, was aus der Tabelle 3 hervor-

geht. Selbst bei Steinen aus Sintermagnesia mit einem sehr niedrigen Borgehalt können die Werte über 1500 °C unbefriedigend bleiben, wenn die Steinmischung bezüglich ihres SiO₂- und CaO-Gehaltes nicht optimal ist bzw. optimal eingestellt wird. In jüngerer Zeit durchgeführte Versuche ergaben aber, daß bei Berücksichtigung bestimmter Relation zwischen dem Silikat- und Borsäuregehalt an Steinen aus synthetischem Sinter auch bei Temperaturen bis zu 1750 °C befriedigende Heißfestigkeiten erzielt werden können; siehe auch (6), (7).

Erzeugt man Steine aus geeigneten Seewassermagnesiasintern mit entsprechend niedrigen Bor-

Tabelle 3
98 % MgO-Stein
(Seewassermagnesia)

%	C/S	SiO ₂	CaO	B ₂ O ₃	1500 °C	1600 °C	1700 °C	1750 °C
A	1,61	0,70	1,13	0,25	4,5	4,5	4,0	3,5
B	2,74	0,66	1,81	0,25	6,6	6,5	5,5	5,2
C	3,17	0,68	2,22	0,25	6,0	6,5	5,5	4,5
D	2,20	0,66	1,45	0,03	18	10	4,0	4,0
E	1,97	1,36	2,68	0,03	70	33	20	6,5
F	2,18	0,80	1,74	0,03	104*	73	60	30

Stein B und C derselbe Sinter wie im Stein A, aber CaCO₃-Zugabe; Stein D borarmer Sinter ohne Korrektur; Stein E borarmer Sinter mit Korrektur; Stein F korrigierter borarmer Spezialsinter und Hochtemperaturbrand; * Prüftemperatur 1480 °C

Tabelle 4
Simultansinterstein mit und ohne
 B_2O_3 -Zugabe

	HBF (kp/cm ²)		
	1500 °C	1600 °C	1700 °C
A Simultansinterstein ohne B_2O_3	19,9	15,4	10,1
B Simultansinterstein (0,15 % B_2O_3) –	17,8	14,2	9,7

gehalten und guten Kornrohdichten und nimmt erforderlichenfalls die entsprechenden Korrekturen im SiO_2 - und CaO -Gehalt vor, erhält man HBF-Werte, die denen eisenarmer Steine aus natürlichem Magnesit praktisch nicht nachstehen. Vergleiche hiezu etwa die Werte der Steine E und F in Tabelle 3. Da auch in praktisch allen übrigen wichtigen Prüfwerten Gleichwertigkeit gegeben ist, sollten demnach keine Bedenken bestehen, beide Steintypen auf ähnlichen Gebieten einzusetzen.

diese im Vergleich zu denselben Steinen ohne Borgehalt keineswegs unterlegen, sondern praktisch gleichwertig (Tabelle 4). Diese Tatsache ist, da solche Steine routinemäßig hergestellt und geprüft werden, durch eine große Anzahl von Prüfwerten belegt. Das Heißdruckfließverhalten ist nicht in diesem Ausmaß erforscht, jedoch geben die bisherigen Versuche keine Hinweise, daß die Borsäurezugabe auf diesen Wert einen negativen Einfluß ausübt.

4. Magnesitchromsteine mit Borsäurezugaben

Bei reinen Magnesitsteinen spielt, wie eben gezeigt, der Borsäuregehalt für die HBF eine bedeutende Rolle. Bei Magnesitchromsteinen ist dies jedoch nicht der Fall. Beim Vergleich chemisch gebundener und im Tunnelofen nachgebrannter Steine aus Simultansinter, welchen geringe Mengen an B_2O_3 beigegeben wurden, zeigten sich

5. Langzeitverhalten

5.1. Simultansintersteine

An Hand von HBF-Werten und deren Veränderung nach wiederholten Tunnelofen-Durchgängen soll im folgenden deren Verhalten diskutiert werden. Die Ergebnisse der Langzeitversuche sind in Abb. 6 graphisch eingetragen. Die Versuche wurden nach 100 TO-Durchgängen ab-

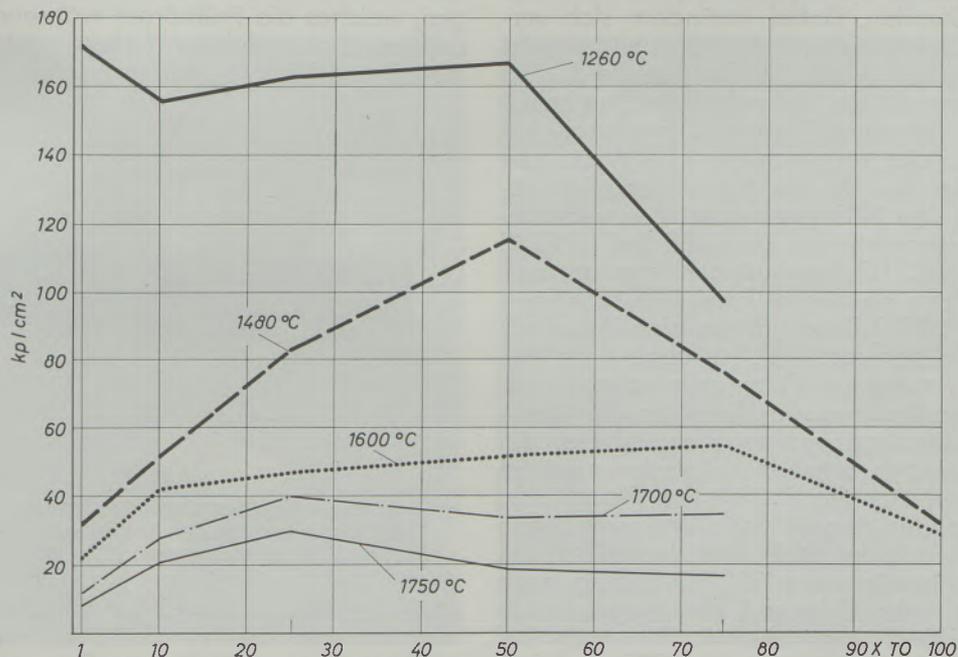


Abb. 6

HBF-Verlauf bei eisenarmen Magnesitsteinen nach Mehrfachbrand im TO

Tabelle 5

Änderung der physikalischen Prüfwerte von Simultansintersteinen nach wiederholten TO-Durchgängen

Anzahl TO-Brände	1×	10×	25×	50×	75×	100×
Rg. (Puk.) g/cm ³	3,14	3,12	2,87	2,71	2,34	1,91
W %	5,8	5,9	8,8	10,8	16,5	25,8
Ps %	18,2	18,3	25,3	29,3	38,6	49,3
DZ nPm	<5,52	<5,52	<5,52	×	×	×
KDF kp/cm ²	837	957	208	258	96	35
HBF kp/cm ²						
1260 °C	170	155	163	166	97	/
1480 °C	31	51	83	116	75	31
1600 °C	22	41	46	51	54	29
1700 °C	11	28	39	34	35	/
1750 °C	7	20	29	18	17	/
Chemische Analyse						
SiO ₂	1,96			1,97		2,25
Fe ₂ O ₃	10,09			10,53		10,36
Al ₂ O ₃	4,97			5,19		5,25
Cr ₂ O ₃	21,38			19,24		19,33
CaO	0,90			0,95		1,15
MgO	60,70			62,12		61,66
C/S	0,46			0,48		0,51

gebrochen, was beispielsweise bedeutet, daß die Proben ca. 1000 Stunden Temperaturen über 1500 °C ausgesetzt waren, über 1000 °C waren es etwa 3000 Stunden. Dabei verändern sich verschiedene Eigenschaften der Steine in sehr charakteristischer Weise. In der Tabelle 5 sind die Änderungen der physikalisch-chemischen Prüfwerte eingetragen. Besonders interessant erscheint hierbei der Vergleich der KDF-Werte, die mit steigender Anzahl der Brände deutlich abnehmen, mit den HBF-Werten bei den verschiedenen Prüftemperaturen. Die HBF bei 1260 °C bleibt bis zu 50 TO-Durchgängen konstant und nimmt erst dann ab. Die HBF bei 1480 °C erfährt sogar bis zu 50 TO-Durchgängen eine Zunahme. Bei hohen Prüftemperaturen ist, abgesehen von der Festigkeitszunahme bis zur zehnmaligen Wiederholung des Brandes, eine Konstanz der Werte bis zu 75 TO-Durchgängen gegeben, unbeschadet der sich ansonsten ergebenden Änderungen im Steingefüge und in den Prüfwerten. Dadurch ist mit zunehmender Anzahl von TO-Durchgängen eine Annäherung der KDF- und der HBF-Werte gegeben. So beträgt nach 100 TO-Durchgängen die KDF nur mehr 35 kp/cm², die entsprechende HBF bei 1600 °C liegt aber immer noch bei 30 kp/cm² und ist demnach der KDF zahlengleich. Der Tabelle 5 entnimmt man auch, daß die chemische Analyse während der Brände

praktisch keine Veränderung erfährt, wenn man von einer geringfügigen Abnahme des Cr₂O₃-Gehaltes absieht. Das Ausmaß der Veränderungen, welches die Prüfkörper während des Langzeitversuches erfahren haben, geht aus den Abb. 7 und 8 hervor. Die textuellen Änderungen

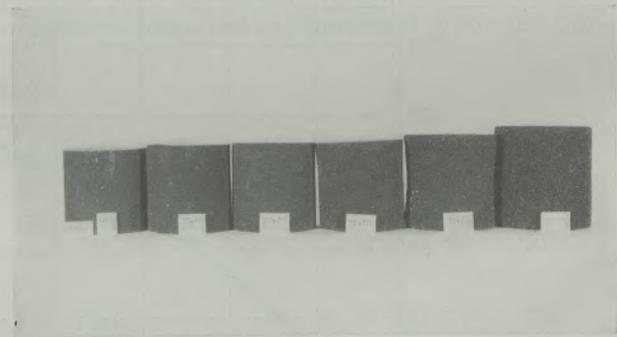


Abb. 7

Aussehen von Simultansinter-Probezyllindern in Abhängigkeit von der Anzahl von TO-Bränden
Ursprüngliche Abmessungen: Höhe 50 mm, ϕ 50 mm

sind den Abb. 9 bis 13 bei Lupenvergrößerung und aus den Abb. 14 bis 18 bei stärkerer Vergrößerung zu entnehmen. Das Aussehen der Steine wird mit zunehmender Brenndauer immer schwammähnlicher, wobei sich die ursprünglich

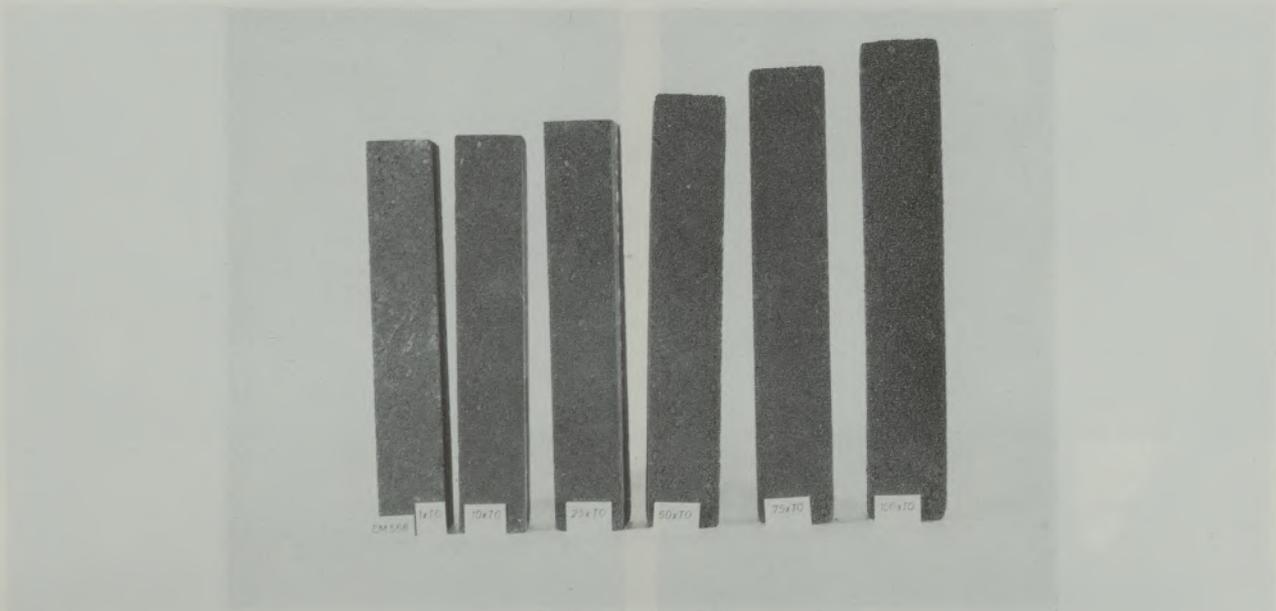


Abb. 8

Aussehen von Simultan-sinter-Probestübchen in Abhängigkeit von der Anzahl von TO-Bränden
Ursprüngliche Abmessungen: 25 x 25 x 150 mm

schlauchartigen Poren teilweise immer mehr einer runden Form nähern.

Durch das eben beschriebene Verhalten von Magnesitchromsteinen wird einerseits bewiesen, daß die KDF und die HBF voneinander unabhängig sind, andererseits, daß die HBF durch die Porosität nicht wesentlich beeinflusst werden muß. Demnach sind die KDF und HBF ab 1500 °C unabhängige Parameter und von der Höhe des einen Wertes nicht auf den anderen rückschließ-

bar. Wie Versuche in der jüngsten Zeit ergaben, sind die günstigen Heißfestigkeitseigenschaften nicht nur auf die HBF beschränkt. Bestimmungen der Heißdruckfestigkeit (HDF) bei 1540 °C (2900 °F) der 50mal TO-gebrannten Proben aus Simultan-sinter ergaben einen Durchschnittswert von 90 kp/cm². Die einmal durch den TO gegangene Probe zeigte hingegen nur einen Wert von 77 kp/cm². Das vorhin für die HBF Gesagte gilt demnach ebenso für die HDF. Auch die HDF bei

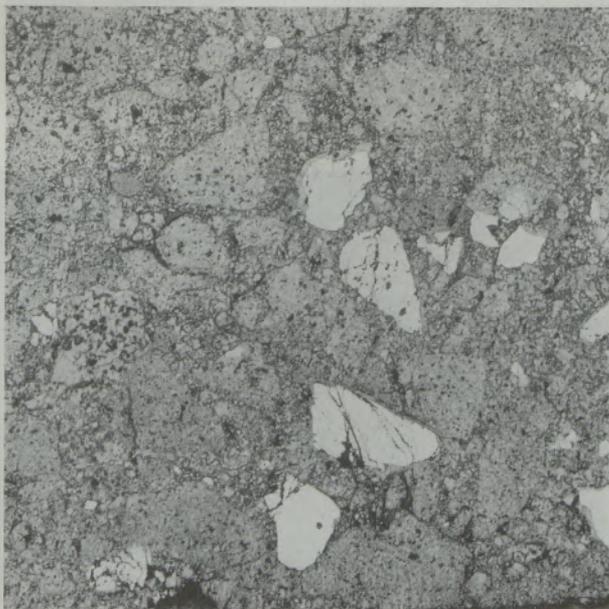


Abb. 9

Texturaufnahme eines einmal TO-gebrannten Simultan-sintersteines; 6fache Vergrößerung

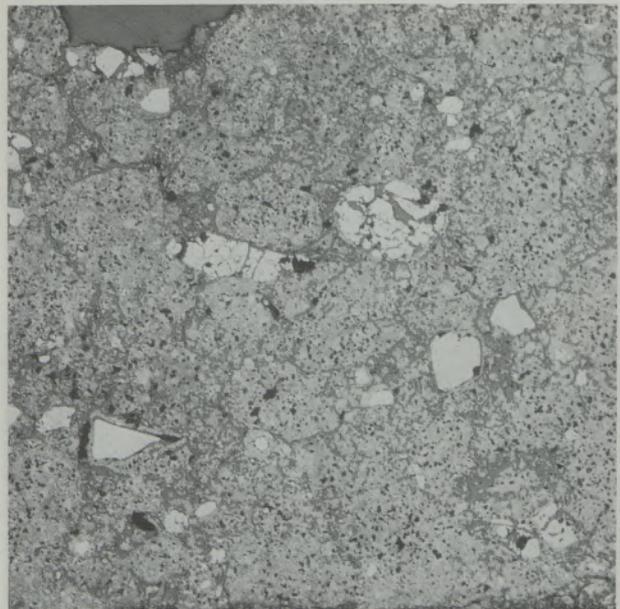


Abb. 10

Wie Abb. 9, jedoch 25mal TO-gebrannt

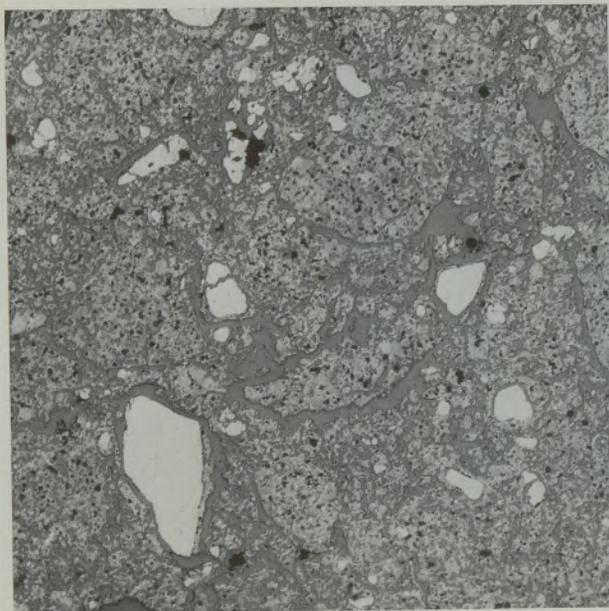


Abb. 11

Wie Abb. 9, jedoch 50mal TO-gebrannt



Abb. 13

Wie Abb. 9, jedoch 100mal TO-gebrannt

1540 °C und die KDF sind demnach unabhängig voneinander. Trotz einer extrem hohen Porosität von 40 % können deshalb, wie eben gezeigt, auch ausgezeichnete HDF-Werte bei 1540 °C erzielt werden.

In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Buist, Highfield und Pressley von Interesse, in der u. a. die Wichtigkeit der Porosität für die Heißfestigkeit aufgezeigt wird (8). Entsprechend einem mathematischen Modell von Knudson, in dem der Zusammenhang zwi-

schen Heißfestigkeit und Porosität gesinterter keramischer Körper berechnet wird, ergibt sich eine deutliche Abnahme der Festigkeit mit steigender Porosität (9). Buist konnte an natürlichen eisenarmen Magnesiten die von Knudson aufgestellte Beziehung mit HBF-Bestimmungen bei 1300 °C bestätigen. Diese formelmäßige Abhängigkeit der Festigkeit von der Porosität sollte eigentlich auch im eben beschriebenen Fall angewendet werden dürfen, da es sich hierbei um überwiegend rundliche Poren handelt und auch sonst die Vergleichbarkeit gegeben ist, da immer das gleiche Grundmaterial verwendet wurde. Demnach sollte sich die HBF auf etwa die Hälfte vermindern, wenn die Porosität von 18 auf 50 % ansteigt. Dies ist aber keineswegs der Fall. Im

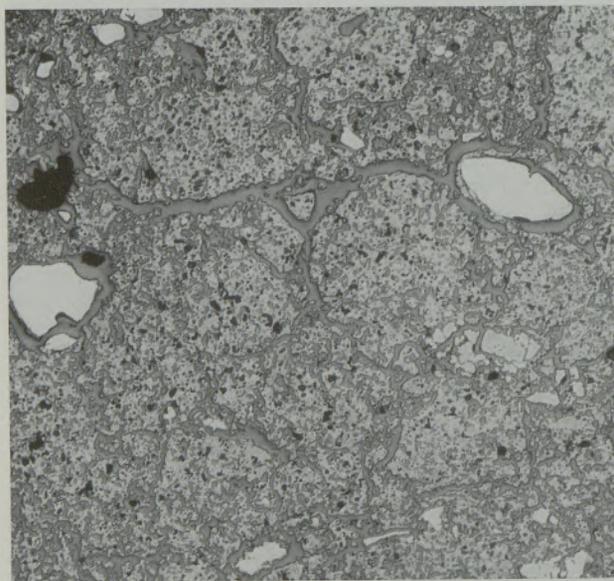


Abb. 12

Wie Abb. 9, jedoch 75mal TO-gebrannt

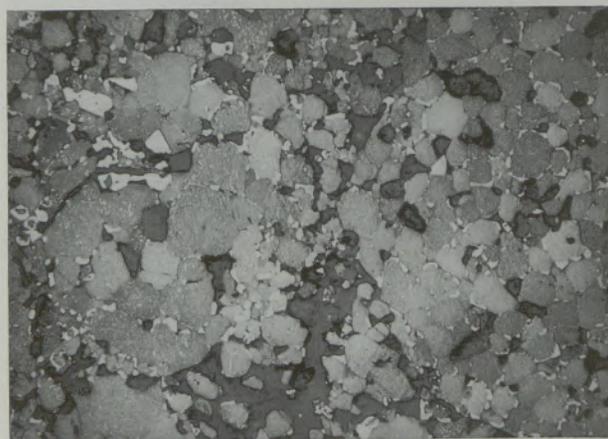


Abb. 14

Texturaufnahme eines 1mal TO-gebrannten Simultan-sintersteines; 70fache Vergrößerung

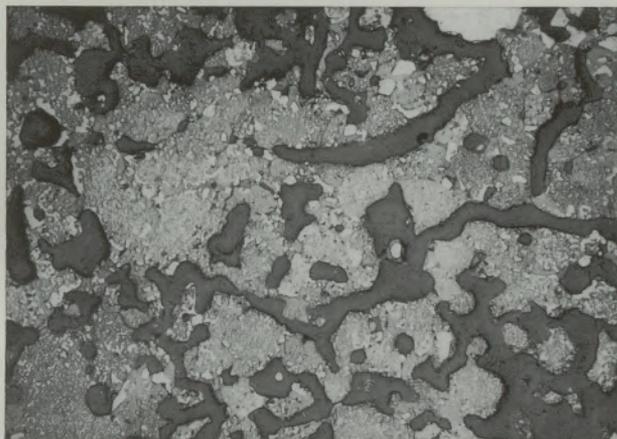


Abb. 15

Wie Abb. 14, jedoch 25mal TO-gebrannt

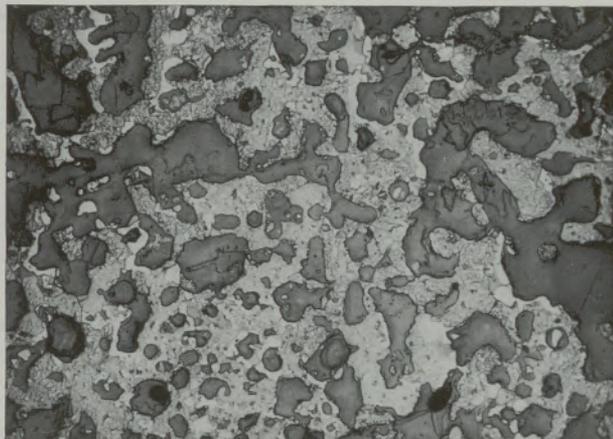


Abb. 17

Wie Abb. 14, jedoch 75mal TO-gebrannt

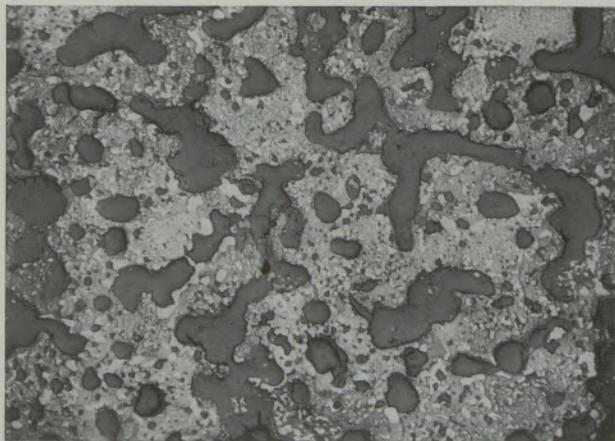


Abb. 16

Wie Abb. 14, jedoch 50mal TO-gebrannt

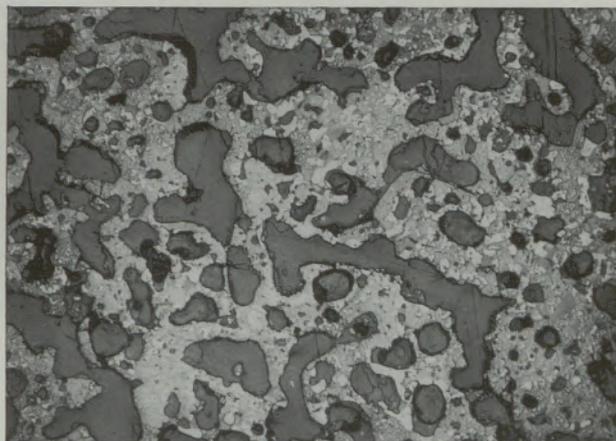


Abb. 18

Wie Abb. 14, jedoch 100mal TO-gebrannt

Gegenteil, ist doch bei praktisch allen Prüftemperaturen gegenüber den Ausgangswerten eine Steigerung festzustellen.

Abweichend von Buist wurden chromerzhaltige Steine untersucht und die Heißfestigkeit auch bei 1500 °C und darüber bestimmt. In der Formel sind aber keine die Prüftemperatur einschränkende Bedingungen angeführt. In der Arbeit von Knudson ist zusätzlich noch der Einfluß der Korngröße unter Berücksichtigung der Griffith'schen Bruchtheorie behandelt, derzufolge auch die Korngröße auf das Festigkeitsverhalten Einfluß nimmt, und zwar ist mit steigender Korngröße eine Abnahme der Festigkeit zu erwarten. Da bei den mehrfach gebrannten Steinen nicht nur die Porosität, sondern auch die Korngröße vom Periklas infolge Sammelkristallisation deutlich zunimmt, wäre auch aus diesem Grund eine Verringerung der Festigkeit zu erwarten gewesen.

Die Formeln sind demnach nicht universell anwendbar und geben im speziellen Fall das Ergebnis weder quantitativ noch qualitativ richtig wieder. Dies zeigt erneut, daß theoretische Aus-

sagen bezüglich zu erwartenden Prüfwerten bei magnesitischen Materialien zufolge ihres doch relativ komplexen Aufbaues schwierig sind, wenn nicht überhaupt unmöglich.

Da sich die Proben auch nach 100 TO-Durchgängen in der chemischen Analyse nahezu unverändert zeigen, ist die Vergleichbarkeit derselben zu Beginn und am Ende des Versuches auch diesbezüglich gegeben. Dieses Verhalten legt es nun nahe, zu fragen, welche Eigenschafts- oder Kennwerte es sind, die eine gute oder schlechte HBF bei chromerzhaltigen Steinen zur Folge haben. Diesbezüglich bestehen wohl einige Theorien, jedoch keine einheitliche Auffassung. Den vorangegangenen Versuchen zufolge ist weder eine gute KDF noch eine kleine Porosität hierfür unbedingte Voraussetzung. Die Wichtigkeit des C/S-Verhältnisses für reine eisenarme Magnesitsteine mit kleinem Borgehalt ist nach dem bisher Gesagten unbestritten, für Magnesitchromsteine hat es aber, wie schon gezeigt, praktisch keine Bedeutung. Welche Eigenschaft nun tatsächlich der Träger einer guten HBF bei hohen

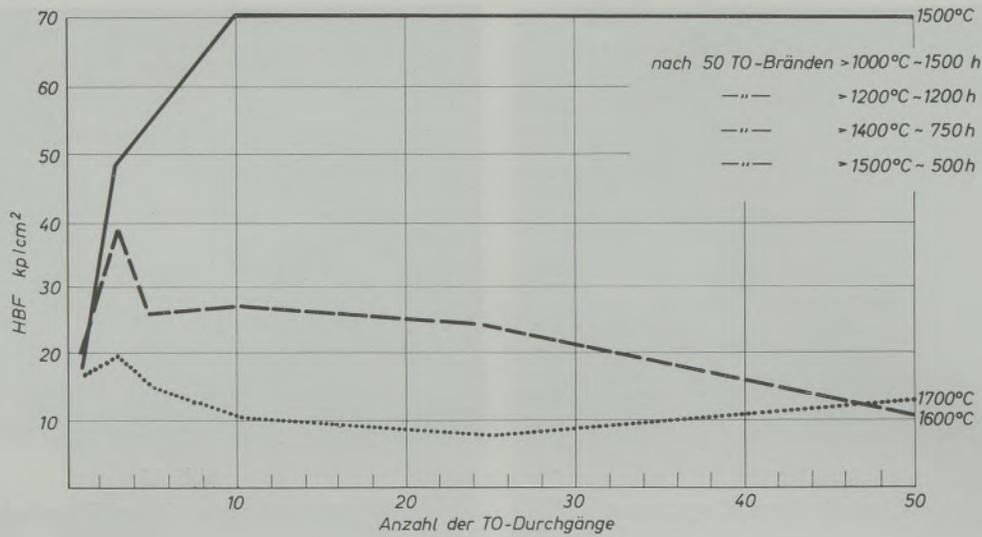


Abb. 19

HBF-Verlauf bei Simultansintersteinen nach Mehrfachbrand im Tunnelofen

Temperaturen ist, kann derzeit kaum beurteilt werden.

Für die sehr guten Heiß Eigenschaften der 50mal und öfter gebrannten Simultansintersteine spricht eigentlich nur die durch den oftmaligen Brand bedingte, sehr homogene Verteilung der sie aufbauenden Phasen. Die direkte Bindung zwischen Periklasen und rekristallisierten Chromiten bzw. zwischen den Periklasen selbst ist wohl ausgezeichnet, aber die direkte Bindung zwischen den ursprünglichen Chromiten und den Periklasen, die das Güte Merkmal im klassischen Sinne darstellt, ist vollkommen verlorengegangen, da

die — allerdings kleinen — Restchromite durchwegs von Porenhöfen umgeben sind (Abb. 11 und 12).

5.2. Eisenarme Steine aus natürlichem Magnesit

Das Verhalten der eisenarmen, hoch MgO-haltigen Steine mit einem C/S-Verhältnis um 2 ist beim Langzeitversuch durch relativ geringfügige Änderung der physikalischen Prüfwerte gekennzeichnet, wodurch sie sich diesbezüglich grundlegend von den vorhin behandelten Magnesit-

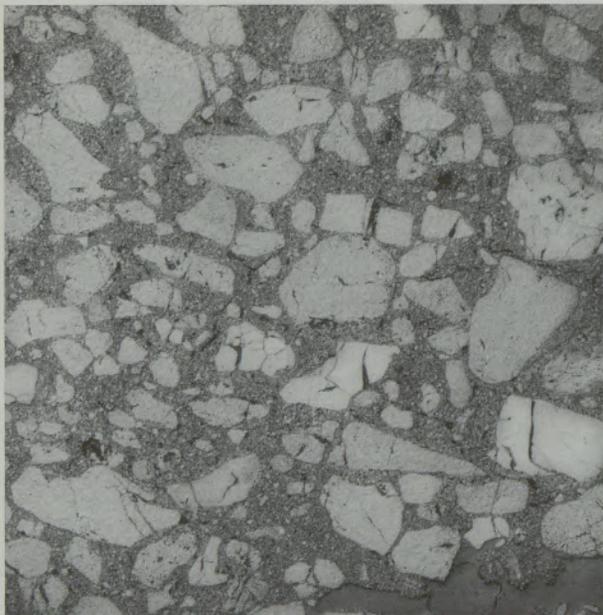


Abb. 20

Texturaufnahme eines einmal TO-gebrannten Magnesitsteines (eisenarm, natürlicher Magnesit, C/S = 2); 6fache Vergrößerung

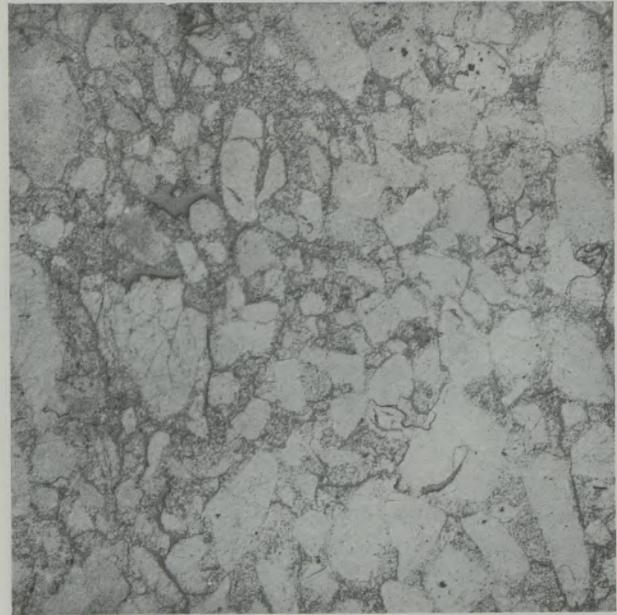


Abb. 21

Wie Abb. 20, jedoch nach 50 TO-Durchgängen

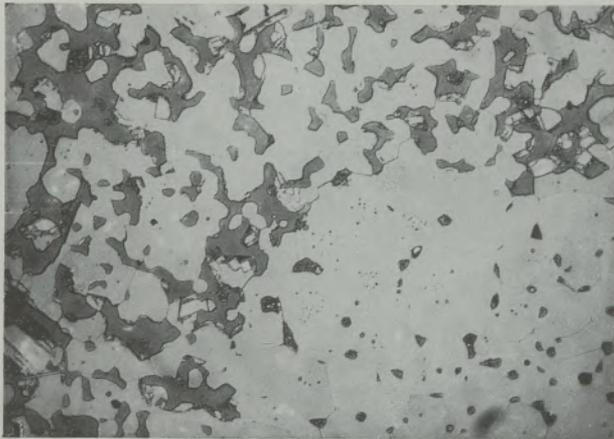


Abb. 22

Ausschnittsvergrößerung; Textur eines 50mal TO-gebrannten Magnesitsteines (eisenarm, natürlicher Magnesit, C/S = 2); 70fache Vergrößerung

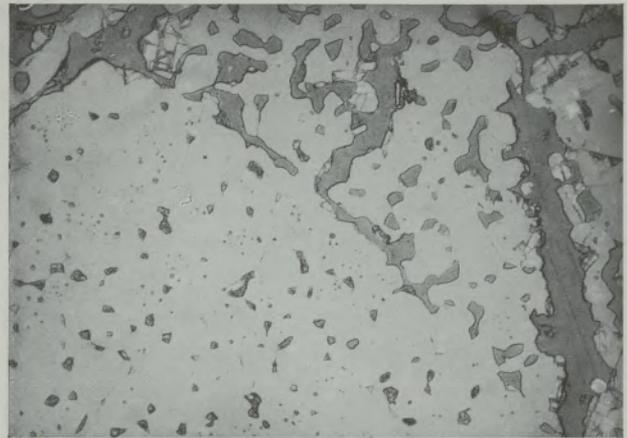


Abb. 23

Wie Abb. 14

chromsteinen unterscheiden. Das Langzeitverhalten der Steine, die HBF betreffend, ist sehr gut, da die Heißfestigkeit nach 50 TO-Durchgängen die Anfangsfestigkeit beträchtlich übertrifft (Abb. 19). Dieses Verhalten dürfte wohl mit ein Grund für die gute Bewährung solcher Steine in der Praxis sein. Nach 50 TO-Durchgängen ist in Anbetracht der langen Brenndauer eine relativ geringfügige Sammelkristallisation zu bemerken, wenn man hierzu die beiden folgenden Bilder vergleicht (Abb. 20 und 21). Der ursprüngliche Mehl- und Kornanteil ist noch gut zu unterscheiden. Die wesentlichste Änderung betrifft den Mehlanteil, der gut zusammengesintert ist und sicher mit zur guten Festigkeit beiträgt (Abb. 22 und 23). Die Analyse ist gegenüber dem Ausgangswert ebenfalls kaum verändert. Durch die eisenhaltigen Gase im TO ist lediglich eine geringfügige oberflächliche Aufnahme von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in den Stein erfolgt (vergleiche Tabelle 6). Die Bestimmung der HDF bei 1540°C ergab für die einmal gebrannte Probe einen Wert von 115 kp/cm^2 , für die 50mal gebrannte Probe einen Wert von 144 kp/cm^2 . Die HDF hat sich durch das oftmalige Brennen verbessert, jedoch war in diesem Fall kein der KDF nahekommender Wert zu erzielen.

Bei der Beurteilung von Prüfwerten kommt es

demnach nicht nur allein auf die Höhe derselben bei ungebrauchten Steinen an. Durch Langzeitversuche können zusätzliche Informationen erhalten werden. So ist die Fähigkeit, eine gute Heißfestigkeit auch nach länger andauernder periodischer Temperatureinwirkung noch beizubehalten, eine als wichtig zu erachtende Eigenschaft anzusehen. Während bei den MgO -reichen Steinen die KDF, das Raumgewicht, die Porosität usw. nach 50 TO-Durchgängen relativ unverändert bleiben bzw. sich sogar verbessern, war dies bei den Magnesitchromsteinen nicht der Fall. Die beiden behandelten Steintypen zeigen demnach ein prinzipiell verschiedenartiges Langzeitverhalten bezüglich der KDF und der Porosität, die Heißfestigkeit bleibt aber in beiden Fällen auch nach 50 bzw. 100 TO-Bränden erhalten.

6. Heißbiegefestigkeitsverhalten von Magnesitchromsteinen nach reduzierendem Brand

In diesem Kapitel wird das Verhalten von Magnesitchromsteinen nach einem stark reduzierenden Brand geschildert. Der reduzierende Brand und der Vergleich mit normalen TO-Bedingungen ging wie folgt vor sich: Die zu prüfenden Proben (Stäbe oder Zylinder) wurden in größere Magnesitsteine eingelegt, die zu diesem Zweck mittels Diamantbohrer ausgebohrt und mit

Tabelle 6

Reiner Magnesitstein
(natürlicher Magnesit)

%	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	CaO	MgO	o. Por.	KDF (kp/cm^2)
A	1,33	0,78	0,18	0,49	2,80	94,3	15,1	350
B	1,25	1,52	0,21	1,22	3,14	92,3	12,9	374

A = 1 TO-Brand; B = 50 TO-Brände

Tabelle 7
 HBF-Werte in Abhängigkeit von den Brennbedingungen
 Kp/cm²

	1260 °C		1500 °C		1600 °C		1700 °C	
	N	R	N	R	N	R	N	R
A 55 % MgO-Stein	65	206	10,2	38,2	5,9	17,6	1,0	5,4
B Simultansinterstein	130	268	31,5	44,0	22,8	32,5	14,6	20,6
N = normaler TO-Brand; R = reduzierender TO-Brand								
	KDF (kp/cm ²)		Raumgewicht (g/cm ³)		o. Por. (%)			
	N	R	N	R	N	R		
A	230	131	3,13	3,05	18,5		21,8	
B	630	263	3,14	3,08	17,4		18,7	

einem geeigneten Deckel versehen wurden. Der freie Raum zwischen den Proben wurde mit Kohlegrieß aufgefüllt. Nach dem Brand war der Kohlegrieß im Behälter nahezu vollkommen erhalten. Die Proben wurden während des Brandes stärkstens reduziert. Solche Proben normaler Magnesitchromsteine wurden bezüglich ihrer Eigenschaft untersucht, wobei sich sehr gute Heißfestigkeiten ergaben (Tabelle 7). Die HBF-Bestimmung selbst erfolgte bei oxydierender Atmosphäre. Bei allen Prüftemperaturen ist eine ganz erhebliche Steigerung der HBF zu erzielen. Die dabei erreichten Werte an konventionellen Magnesitchromsteinen sind durchaus mit solchen von „high fired“-Qualitäten zu vergleichen. Bei Simultansintersteinen sind ebenfalls deutliche Verbesserungen zu erzielen, jedoch sind sie prozentuell nicht so groß wie bei den konventionellen Steinen. Beim Vergleich der übrigen Prüfwerte erkennt man hingegen erneut, daß diese durch den reduzierenden Brand eher verschlechtert werden. Dies gilt insbesondere für die KDF. Man hat es hier wieder mit einem Fall zu tun, bei dem trotz Verschlechterung einiger Prüfwerte die HBF doch deutlich verbessert wird. Die auch an reduziert gebrannten Proben vorgenommenen Bestimmungen der HDF bei 1540 °C passen in das bisher gewonnene Bild. Trotz der

deutlich verminderten KDF der reduzierten Proben sind auch die daran bestimmten HDF-Werte ausgezeichnet und werden in der Tabelle 8 angeführt. Sowohl im Fall der konventionellen Magnesitchromsteine als auch bei Simultansintersteinen sind die HDF-Werte der reduzierend gebrannten Proben um ein Mehrfaches besser als die der oxydiert gebrannten Proben und kommen den KDF-Werten, die durch das extrem reduzierende Brennen merklich erniedrigt werden, nahe. Das Aussehen eines reduzierend gebrannten Steines wird in der Abb. 24 dem eines normal gebrannten Steines in Abb. 25 gegenübergestellt. Die Textur ist beim extrem reduzierend gebrannten Simultansinterstein völlig verändert, man sieht kein Chromerzkorn mehr, sondern an den entsprechenden Stellen nur mehr zu einer Chrom-Fe-Legierung reduzierte Chromerzkomponenten (Abb. 26). Auch die Sekundärspinelle sind praktisch vollkommen verschwunden. Es verbleibt das Gefüge eines eisenarmen Steines mit metallischen Einschlüssen (Abb. 27). Dieses Verhalten der Steine wirft erneut die Frage auf, was als wesentlicher Träger einer guten Heißfestigkeit angesehen werden kann, da neben dem direct bond zwischen dem Chromit und dem MgO auch fast sämtliche Sekundärspinelle verschwunden sind. Eine bevorzugte Beweglichkeit der Silikate in

Tabelle 8
 Vergleich Heißdruckfestigkeit/Kaltdruckfestigkeit
 nach verschiedenen Brennbedingungen

	HDF (kp/cm ²) 1540 °C		KDF (kp/cm ²)	
	red.	oxyd.	red.	oxyd.
Konventioneller Magnesitchromstein (55 % MgO)	98	16	131	230
Simultansinterstein	220	77	263	630

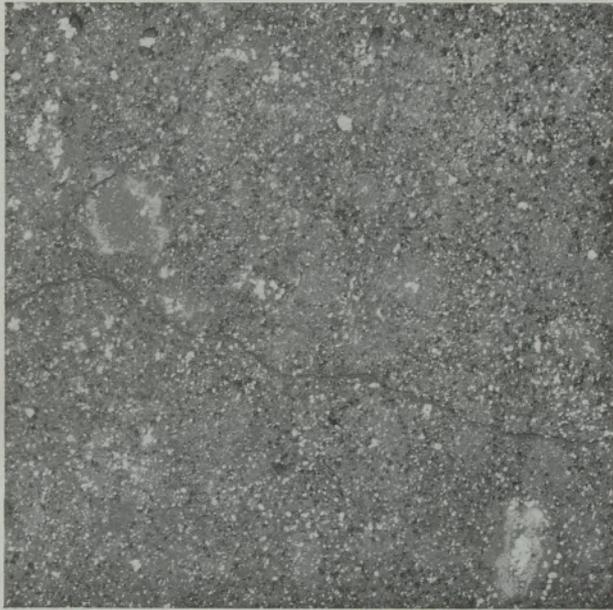


Abb. 24

Texturaufnahme eines Simultansintersteines, der im Tunnelofen unter stark reduzierenden Brennbedingungen erzeugt wurde; 6fache Vergrößerung

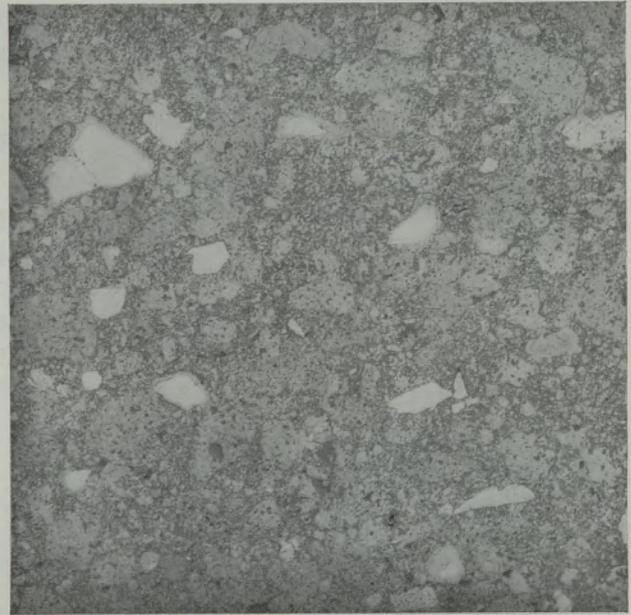


Abb. 25

Texturaufnahme eines Simultansintersteines, der im Tunnelofen bei normaler Ofenatmosphäre gebrannt wurde; 6fache Vergrößerung

reduzierender Atmosphäre, wodurch es zu einer homogenen Verteilung der einzelnen Phasen kommt, ist nicht wahrscheinlich. Die Homogenisierung der Silikate ihrerseits wird ja von einigen Autoren als Grund für gute Prüfwerte bei „high fired“-Steinen angeführt (10). Im letzten Kapitel soll noch die Frage eines etwaigen Einflusses des C/S-Verhältnisses auf die Heieigenschaften von Magnesitchromsteinen studiert werden.

7. HBF-Werte von Magnesitchromsteinen in Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis

Die Prüfwerte einiger Magnesitchromsteine aus Schmelzmagnesit mit verschiedenen C/S-Verhältnissen werden in Tabelle 9 miteinander ver-

glichen. Bei diesen Steinen ist eine weitgehende Homogenisierung der Silikate durch die vorangegangene Spezialbehandlung anzunehmen. Die beste HBF weist hierbei der Stein mit dem ungünstigsten C/S-Verhältnis auf. Die Absolutmenge an silikatischen Verunreinigungen ist hingegen in diesem Stein am niedrigsten. Überwiegend C₂S-gebundene, eisenarme Magnesitsteine ohne Chromerzzusatz zeigen bei über 1500 °C liegenden Temperaturen deutlich höhere HBF-Werte als vorwiegend M₂S-gebundene. Man vergleiche hierzu die Festigkeit der Qualität D und E aus Abb. 3. Bei den chromerzhaltigen Qualitäten A und B der Tabelle 9 ist das Verhalten umgekehrt. Offensichtlich ist auch hier der im Vergleich zur Qualität B etwas niedrigere Silikat-



Abb. 26

Ausschnittsvergrößerung aus Abb. 25, reduziertes Chromerzkorn; 80fache Vergrößerung

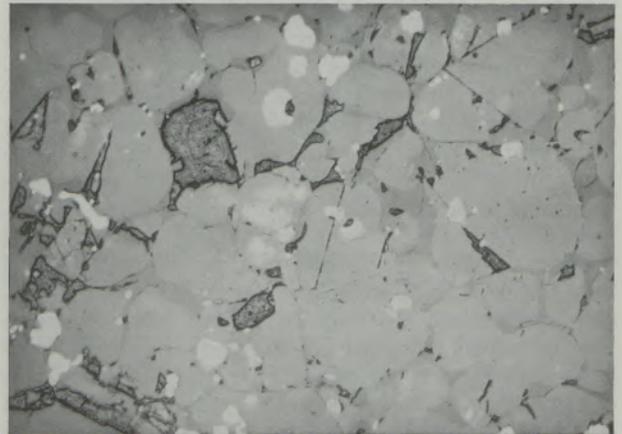


Abb. 27

Stark reduzierter Steinbereich, Periklase ohne MF-Entmischungen; 80fache Vergrößerung

Tabelle 9

HBF-Versuche bei 1500 °C an Schmelzmagnesitchromsteinen mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis

%	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	C/S	C+S	HBF (kp/cm ²) 1500 °C
A	1,81	1,29	12,0	0,7	3,10	8,0
B	1,72	2,63	9,56	1,55	4,35	5,5
C	0,97	1,08	18,0	1,11	2,05	36,5
D	1,74	0,84	20,0	0,5	2,58	22,0
E	0,5	0,5	18,0	1,0	1,0	50,0

gehalt des Steines A für die etwas höhere HBF maßgebend. Bei Magnesitchromsteinen ergibt sich demnach ein gegenüber reinen Magnesitsteinen gänzlich andersartiges Verhalten, denn es sei nochmals daran erinnert, daß es beim eisenarmen, aus natürlichem Magnesit hergestellten Stein für eine gute Heißfestigkeit sehr auf das C/S-Verhältnis ankommt.

Außer einem niedrigen Gehalt an Silikaten dürfte bei der Qualität C auch noch der höhere Chromerzgehalt die HBF positiv beeinflussen haben. Da die Grundstoffe für die Steine aus einem Schmelzprozeß hervorgegangen sind, ist, wie bereits oben erwähnt, eine weitgehende Homogenisierung aller Komponenten vorauszusetzen, so daß wesentliche Veränderungen der Heißeigenschaften durch sehr hohe Brenntemperaturen nicht zu erwarten sind. Dies wurde auch durch verschiedene, hier nicht näher beschriebene, Versuche bestätigt.

In jüngster Zeit durchgeführte Versuche an hochreinen Schmelzmagnesitsteinen bestätigten vor allem die Tatsache, daß ein niedriger Gehalt an SiO₂ und CaO für eine gute HBF von ausschlaggebender Bedeutung ist. So konnte an einem Schmelzmagnesitstein extremer Reinheit (Stein E in Tabelle 9) bei 1500 °C eine HBF von über 50 kp/cm² erzielt werden. Bei 1700 °C immer noch 20 kp/cm². Dies stellt für ein Magnesitprodukt eine außergewöhnlich hohe Festigkeit dar. Die in Tabelle 9 angeführten HBF-Werte bei 1500 °C lassen sich demnach, unbeschadet ihres C/S-Verhältnisses, zwanglos in eine Reihe nach steigenden (SiO₂ + CaO) Werten ordnen, mit gleichzeitig fallender HBF. Der Chromoxidgehalt der Steine stellt anscheinend einen weiteren Parameter dar, wobei sich steigende Cr₂O₃-Gehalte positiv auf die Heißfestigkeit auswirken.

Zusammenfassung

Der allgemeine Verlauf der Heißbiegefestigkeit zwischen 1260 °C und 1750 °C läßt erkennen, daß spezielle basische Steine (Magnesit, Magnesit-Chrom und Chrommagnesit), von denen in der Praxis auch überdurchschnittliche Bewährungsergebnisse erwartet werden, auch überdurchschnittliche Heißfestigkeiten bis 1750 °C zeigen. Für Sonderfälle können auch HBF-Werte bis 1850 °C von Interesse sein. Auch solche Bestimmungen sind mit der zur Verfügung stehenden Apparatur noch möglich. Ein Zusammenhang gute HBF—gute Haltbarkeit in der Praxis muß aber nicht in allen Fällen vorhanden sein, insbesondere dann nicht, wenn die Anwendungstemperaturen nicht sehr hoch sind oder andere Faktoren, wie z. B. chemischer Angriff, TWB usw., die dominierenden Verschleißerscheinungen darstellen. In solchen Fällen können auch Steine mit niedrigen HBF-Werten noch eine sehr gute Bewährung zeigen. Die reinen eisenarmen Magnesitsteine, hergestellt aus natürlichem Magnesit, zeigen eine deutliche Zunahme der HBF-Werte mit steigendem, auch über den Wert von 1,87 hinausgehenden C/S-Verhältnis, wobei die Schwankungen umso geringer sind, je höher

die Prüftemperatur gewählt ist. Bei einem C/S-Verhältnis um oder über 1,87 sind durch Hochtemperaturbrand ebenfalls ganz bedeutende Festigkeitssteigerungen möglich. Ein Zusammenhang zwischen Kaltdruckfestigkeit und Heißbiegefestigkeit über 1500 °C konnte aus den bisher vorliegenden Werten nicht herausgelesen werden. Der Gehalt an B₂O₃ ist vermutlich mit ein Grund für die eher mäßigen HBF-Werte bei Steinen aus konventionellen Seewassermagnesia. Durch entsprechende Korrektur und hohes Brennen sind auch an borarmen Seewassermagnesiasteinen befriedigende HBF-Werte bis zu höchsten Temperaturen zu erzielen.

Bei Magnesitchromsteinen können weder ein Gehalt an B₂O₃ um 0,25 % noch das C/S-Verhältnis die Heißfestigkeit wesentlich beeinflussen. Bei hochwertigen chromerzhaltigen Steinen dürfte der Absolutgehalt an Silikaten mit ein Faktor für die Heißeigenschaften sein. In zweiter Linie dürften die Heißfestigkeiten durch den Chromoxidgehalt beeinflusst werden.

Magnesitchromsteine zeigen nach 100 Tunnelofendurchgängen trotz stärkster textueller Ver-

änderungen, einer sehr mäßigen KDF und einer stark erhöhten Porosität ausgezeichnete Heißbiegefestigkeits- und Heißdruckfestigkeitswerte. Eisenarme Magnesitsteine hingegen zeigen sich weder in der Textur noch in den Prüfwerten nach 50 TO-Bränden wesentlich verändert. Reduzierend gebrannte Proben haben trotz mäßiger KDF sehr gute Heißfestigkeitseigenschaften. Den Untersuchungen zufolge ist weder eine hohe KDF noch eine niedrige Porosität unbedingte Voraussetzung für gute bis sehr gute Heißeigenschaften bei hohen Temperaturen.

Summary

The general trend of the HMOR values between 1260 °C and 1750 °C demonstrates that high class basic brick (magnesite, magnesite-chrome and chrome magnesite) of which good performance during service is expected also show HMOR values higher than average. For special cases determinations up to 1850 °C can be of interest and this is also possible with the described apparatus. A close correlation of good HMOR and good service life need not be valid in all cases, particularly not if the occurring temperatures are not very high or other parameters like chemical attack and thermal shock are the prevailing factors. In such cases also brick low in hot strength at high temperatures can perform very well. Magnesite brick low in iron made of natural magnesite show an increase of HMOR values when the lime silica ratio rises higher and also exceeds the value of 1,87 considerably. The higher the testing temperature the lower the data scattering becomes. At lime silica ratios of about 1,87 and higher, also high firing leads to a considerable increase of HMOR.

No correlation between the CCS and the HMOR could be found above 1500 °C. The content of B_2O_3 might be responsible for rather low HMOR

Eine theoretische Deutung des Verlaufes der Heißfestigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen, wie reduzierende Brennbedingungen, Hochtemperaturbrand, Mehrfachbrand im Tunnelofen, C/S-Verhältnis der Silikate usw., kann derzeit nicht gegeben werden, da die erhaltenen Ergebnisse z. T. zu bisher existierenden Theorien, welche die Ursache der Heißfestigkeit basischer Steine betreffen, in Widerspruch stehen.

values of common brick made from synthetic sinter. In adjusting the silicates and high firing of the brick, also with this material good HMOR is possible. Neither an amount of 0,25 B_2O_3 , nor the lime silica ratio affects the hot strength of magnesite chrome brick. In adjusting the silicates and high firing also with this brick type very good HMOR is possible. Despite large alterations in texture after 100 tunnel kiln burns and very low CCS as well as very high porosity as a consequence, excellent HMOR and HCS properties are still attainable. Contrary to this, magnesite brick low in iron do not alter their texture and hot properties very much if burned 50 times in the tunnel kiln. Despite rather low CCS values of samples which are burned under severe reducing conditions, high HMOR values are attainable. As a consequence of the tests, neither a high CCS nor a low porosity are absolute requirements for good to very good hot properties. A theoretical interpretation of the effect on hot strength by different parameters such as reducing conditions or long term heating cannot be given. The available results do not fit the hot strength theories presently available.

Résumé

L'allure générale de la résistance à la flexion à chaud entre 1260 et 1750 °C, montre que les réfractaires basiques spéciaux (de magnésie, de magnésie-chrome et de chrome-magnésie), dont on attend dans la pratique des résultats d'exploitation supérieurs à la moyenne, possèdent aussi des résistances à la flexion à chaud supérieures à la moyenne jusqu'à 1750 °C. Une résistance à la flexion à chaud jusqu'à 1850 °C peut aussi présenter de l'intérêt dans des cas particuliers. L'appareillage dont on dispose permet d'effectuer les déterminations jusqu'à cette température. Mais l'association d'une bonne résistance à la flexion à chaud à une bonne tenue en service n'est pas toujours possible, surtout lorsque les températures d'utilisation ne sont pas très élevées ou si d'autres facteurs tels que l'attaque chimique, le choc thermique, etc. . . . sont les causes dominantes d'usure. Dans ces cas, des réfrac-

taires à faible résistance à la flexion à chaud peuvent aussi avoir une bonne tenue. Les réfractaires de magnésie pure, obtenus à partir de magnésite naturelle, présentent un net accroissement de résistance à la flexion à chaud avec l'augmentation du rapport C/S même au-dessus de la valeur de 1,87, les variations étant d'autant plus faibles que la température d'essai est élevée. Pour un rapport C/S voisin ou supérieur à 1,87, on peut aussi obtenir des augmentations de résistance tout à fait considérables au moyen d'une cuisson à haute température. A partir des résultats obtenus jusqu'à présent, il n'a pas été possible d'établir de relation entre la résistance à la compression à froid et la résistance à la flexion à chaud au-dessus de 1500 °C. La teneur en B_2O_3 est probablement l'une des causes des valeurs plutôt faibles de résistance à la flexion à chaud trouvées pour les réfractaires classiques à base de

magnésie d'eau de mer. Mais au moyen d'une correction appropriée et d'une cuisson à haute température, on peut aussi obtenir avec des réfractaires de magnésie d'eau de mer pauvres en bore, des résistances à la flexion à chaud satisfaisantes jusqu'aux températures les plus élevées. Dans le cas des briques de magnésie-chrome, la résistance à la flexion à chaud ne peut être influencée sensiblement ni par la teneur en B_2O_3 d'environ 0,25 %, ni par le rapport C/S. En ce qui concerne les réfractaires de haute qualité à base de chromite, la teneur absolue en silicates doit être l'un des facteurs favorisant les caractéristiques à chaud. En second lieu, les résistances à la flexion à chaud doivent être influencées par la teneur en oxyde de chrome. Les réfractaires de magnésie-chrome présentent au bout de 100 passages au four tunnel, malgré de fortes modifications de texture, une résistance à la compression à froid très moyenne et une porosité très élevée, d'excellentes résistances à la flexion et à la compression

à chaud. Par contre les réfractaires de magnésie pauvres en fer ne présentent, au bout de 50 cuissons de four tunnel, aucune modification notable de texture et de caractéristiques. Les éprouvettes cuites en milieu réducteur possèdent, malgré une résistance à la compression à froid assez faible, des caractéristiques de résistance à la flexion à chaud très satisfaisantes. D'après les études, ni une forte résistance à la compression à froid ni une faible porosité, ne sont des conditions indispensables pour obtenir de bonnes caractéristiques à chaud aux températures élevées. Une interprétation théorique de l'évolution de la résistance à chaud en fonction de différents facteurs, tels que des conditions de cuisson réductrices, une cuisson à haute température, une cuisson répétée au four tunnel, le rapport C/S des silicates, etc. . . ., ne peut pas encore être présentée à l'heure actuelle, car les résultats obtenus sont en partie en contradiction avec les théories existantes se rapportant à la résistance à chaud des réfractaires basiques.

Literaturverzeichnis

1. Starzacher, A.; Tonind.-Ztg. **92** (1968), S. 259—266.
2. Starzacher, A.; Radex-Rdsch. 4/5 (1968), S. 285—294.
3. Van Dreser, M. L., u. H. W. Boyer; J. Amer. Ceram. Soc. **46** (1963), S. 257.
4. Jones, D. G., u. D. A. Melford; Trans. Brit. Ceram. Soc. **68** (1969), S. 241.
5. Henney, J., u. J. W. S. Jones; Trans. Brit. Ceram. Soc. **68** (1969), S. 201.
6. Coatney, R. C.; 21th Pacific Coast Meeting, Amer. Ceram. Soc.; 24. 10. 1968.
7. Davies, B., u. P. H. Havranek; US Patent 3.275.461.
8. Buist, D. S., A. Highfield u. H. Pressley; Trans. Brit. Ceram. Soc. Nr. **2** (1969), S. 45—51.
9. Knudson, F. P.; J. Amer. Ceram. Soc. **42** (1959), S. 376.
10. Rigby, R. R.; X. Internat. Keram. Kongreß, Stockholm (1966).

DK 669.184.244.66.041.456

Beitrag zur Dimensionierung von LD-Tiegeln*)

Von E. Friedl, Rheinhausen, und G. Schmidt, Essen

(Tabellarische Übersicht der Abmessungen von ca. 100 LD-Tiegeln der Welt; Abhängigkeit der Hauptdimensionen vom Chargengewicht; Berücksichtigung des Blasverfahrens und der Düsenart bei der Tiegeldimensionierung und Diskussion einiger Beispiele aus der Praxis; Vorteile der Zweikreisdüsenlanze; Vorschlag für die Konzeption von Großtiegeln mit 300 bzw. 400 t Nenngewicht.)

(Summary about dimensions of about 100 LD vessels from all over the world; main dimensions as a function of heat size; close relation between blowing technique, kind of nozzle and dimensioning of vessels; discussion on a few examples of practical experience; advantage of the double circuit oxygen lance; proposals to the conception of large vessels of 300 and 400 tons resp. nominal weight.)

(On donne, sous forme de tableaux, un aperçu des dimensions d'environ 100 creusets LD installés dans le monde; relation entre les principales dimensions et le poids des coulées, choix du procédé d'insufflation et du type de lance pour le dimensionnement des creusets et discussion de quelques exemples tirés de la pratique; avantages de la lance à deux circuits d'oxygène; proposition de tracé de gros creusets à capacité nominale de 300 ou 400 t.)

Der betriebliche Erfolg der ersten in Österreich installierten LD-Tiegel führte zur weltweiten Verbreitung und Weiterentwicklung des LD-Verfahrens. So stieg die Kapazität der Tiegel im Laufe von 20 Jahren bis über das Zehnfache an (Abb. 1). Damit änderten sich auch Formgebung und Dimensionierung der Gefäße. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Abmessungen und Kenndaten von ca. 100 LD-Tiegeln nach Nennkapazität geordnet und entsprechend der uns erreichbaren Literatur (1) bis (173) zusammengestellt. Diese Aufstellung bietet eine gute Übersicht über den größten Teil der LD-Tiegel der Welt**). Ein und dasselbe Gefäß kann in der Tabelle mehrmals aufscheinen, wenn Änderungen, z. B. hinsichtlich des Abstichgewichts oder der Ausmauerungsart, durchgeführt worden sind.

1. Allgemeine Einflüsse auf die Dimensionierung der Gefäße

Abhängigkeiten der Hauptdimensionen von der Tiegelkapazität wurden bereits früher, z. B. von J. K. Stone und E. J. Prince (22), aufgezeigt, die nach neueren Untersuchungen von J. Horak und G. Schmidt (174) bestätigt

E. Friedl, Fried. Krupp Hüttenwerke AG, Werk Rheinhausen
G. Schmidt, Fried. Krupp GmbH, Krupp Industrie- und Stahlbau, Essen

*) Auszug aus einem anlässlich der Tagung „The Operation of Large BOFs“ des „The Iron and Steel Institute“ in London am 24./25. November 1971 gehaltenen Vortrag, der im Original in den Techn. Mitt. Krupp-Werksber. Bd. 30 (1972), H. 1, S. 29–44, erschienen ist.

***) Die Verfasser würden es begrüßen, wenn durch Zuschriften an sie oder an die Schriftleitung Berichtigungen und Ergänzungen zugeleitet werden. Zu einem späteren Zeitpunkt könnte diese Tabelle neu überarbeitet veröffentlicht werden, was sicherlich von allgemeinem Interesse ist.

werden können (Tabelle 2). Danach nehmen mit steigendem Chargengewicht die Durchmesser und Höhen der Tiegel zu und die Verhältniszahlen zwischen Höhe und Durchmesser (Abb. 2) ab. Das spezifische Volumen ist mit ca. $0,9 \text{ m}^3/\text{t}$ nicht signifikant vom Chargengewicht abhängig, überschreitet diesen Wert jedoch bei Tiegeln über 250 t i. allg. nicht. Sowohl das spezifische Volumen als auch die Verhältniszahlen aus Höhe zu Durchmesser der Gefäße sanken im Laufe der Jahre ab (Abb. 3). Ein für den Baddurchmesser durch Auswertung in logarithmischer Form gefundener funktionaler Zusammenhang könnte auch eine brauchbare Rechenhilfe für Inter- und Extrapolationszwecke darstellen (Abb. 4). Jedoch ist es bei allen diesen Betrachtungsweisen nicht möglich, die Einflüsse der Blastechnik sowie der Düsenformen zu berücksichtigen. Hier könnten vielleicht Modellvorstellungen, z. B. solche, die in einem kürzlich erschienenen eigenen Bericht ausführlich erläutert sind, weiterhelfen (175).

2. Formeln zur Tiegeldimensionierung unter Berücksichtigung des Blasverfahrens und der Düsenart

Zu den in (175) in mathematische Form gebrachten Überlegungen (Tabelle 3) muß allerdings der einschränkende Vorbehalt gemacht werden, daß kein Anspruch auf absolute Gültigkeit erhoben werden darf. Die Kinetik der metallurgischen Prozesse im LD-Tiegel ist – obwohl vielfach das LD-Verfahren als „einfach“ empfunden wird – so kompliziert und komplex, daß ihre richtige Beschreibung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. So kann also mit der genannten Abhandlung (175) nur zu einer Diskussionsgrundlage beigetragen werden.

Den Formeln 1 und 2 (Tabelle 3) liegt zugrunde, daß zur Erzielung eines hohen flüssigen Aus-

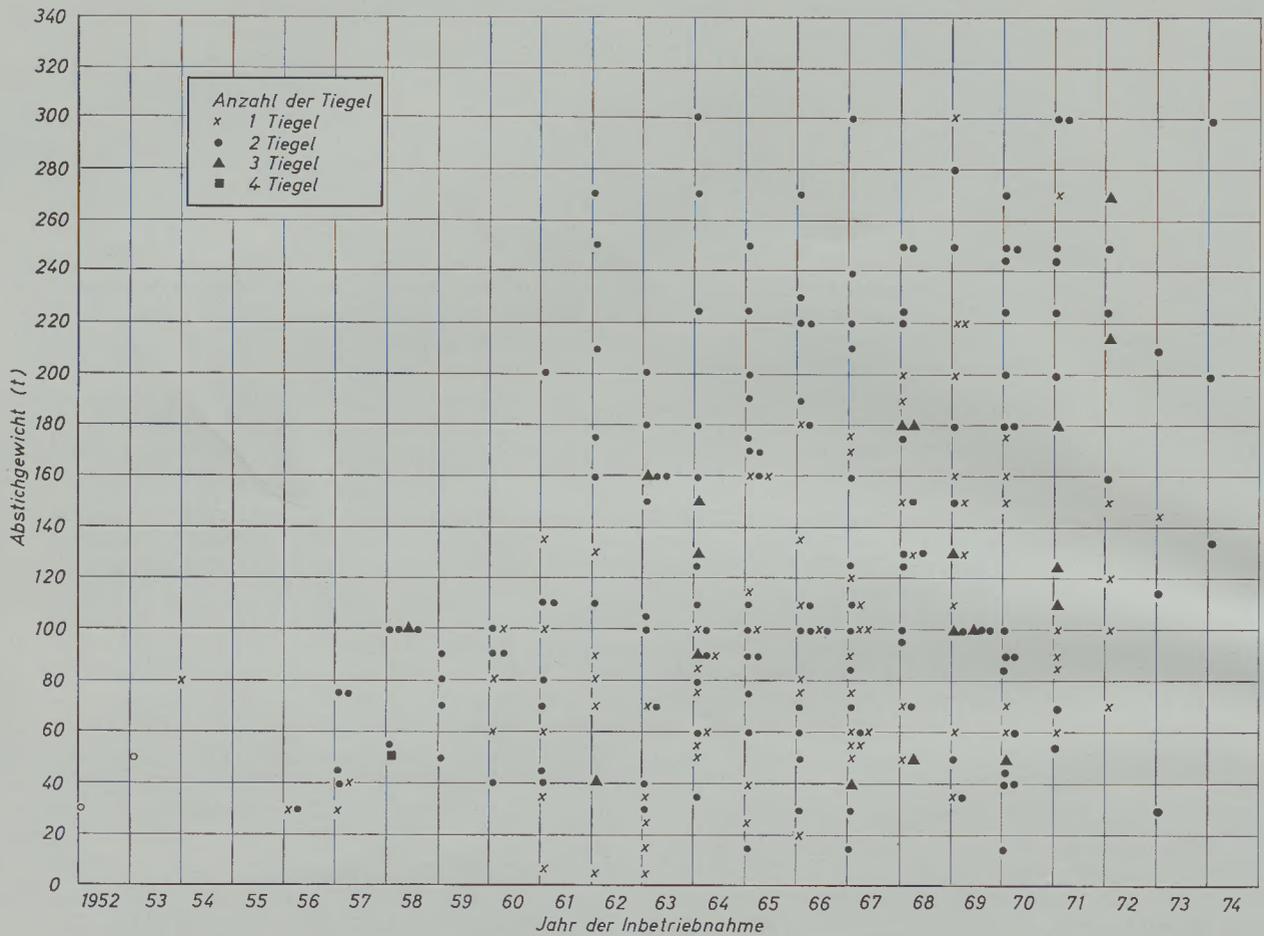


Abb. 1
Entwicklung der Tiegelabstichgewichte (172), (173)

bringens bestimmte Mindestvolumina, zwischen Badoberfläche und Mündungsebene, sogenannte „Arbeitsvolumina“, erforderlich sind. Diese sind vom Tiegelinnendurchmesser, der

Sauerstoffdurchflußmenge und der Zahl der Düsen im Lanzenkopf abhängig. Die Proportionalitätsfaktoren werden durch Auswertung von Betriebszahlen festgelegt. Man erkennt, daß das Arbeitsvolumen bei „sprühender“ Blasweise dem Quadrat desjenigen bei „schäumiger“ proportional ist. Auf Grund der getroffenen Festlegungen ergibt sich, daß diese beiden Volumina für 122 m³ gleich werden. Unterhalb dieses Wertes ist jeweils das erforderliche Arbeitsvolumen für schäumige Blasweise größer als dasjenige für sprühende, während oberhalb der genannten Grenze das Umgekehrte der Fall ist. Dies erklärt, warum bei den Kleintiegeln üblicher Dimensionierung im Gegensatz zu den Großtiegeln eine stärker schäumige Schlackenführung problematisch ist, wie vor allem beim Verblasen von hochphosphorhaltigem Roheisen und bei der Anwendung der Erzkühlung. Dagegen hat z. B. das hohe Ansprüche an die Schlackenführung stellende einphasige Verblasen von hochphosphorhaltigem Roheisen im Großtiegel bereits bei den ersten Versuchen einen ruhigen, auswurf freien Blasverlauf gezeigt (176).

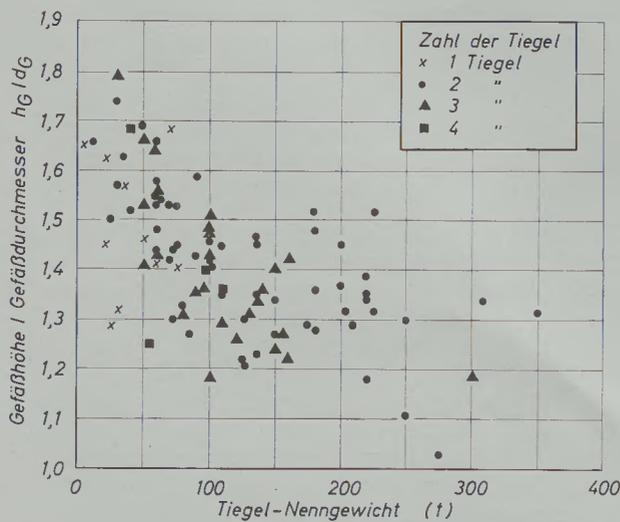


Abb. 2
Abhängigkeit des Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnisses hg/dG zum Tiegel-nenngewicht

Die Formel 3 bedarf keiner näheren Erklärung. Der Koeffizient η hängt sehr stark von der je-

Tabelle 1
Abmessungendaten von ungefähr 100 LD-Tiegeln

Gesellschaft Standort	Verf.- art	Inbetrieb- nahme bzw. Änderung	T Nenn- gew. t	Abst- gew. t	d _{MU} m	d _B m	d _G		h _B m	h _N m	h _G m	v/T m³/t	BB t/m²	h _G /d _G		h _N /d _B
							a m	i m						a	i	
Fried. Krupp GmbH Versuchsanlage Essen (1), (2)	LD	1956	3		0,65	1,10	1,64	1,60	0,55	2,29	2,70	0,67	3,16	1,65	1,69	2,08
Société Tunisienne de Sidérurgie (ELFOULADH) Menzel-Bourguiba (3), (4)	LD	9. 12. 1965	12		1,03x	1,72	3,11	—	0,86x	4,45x	5,15	0,92	5,17	1,66	—	2,59x
Société Nouvelle des Acieries de Pompey Pompey (5), (6), (7), (8)	OCP	1955	20		0,85	2,30	—	3,50	1,05	4,50	5,10x	0,75	4,82	—	1,46	1,96
Acieries Réunies de Burbach-Eich-Dudelange S. A. (ARBED) Rodange (9)	LD-AC	1965	21,5		1,00	2,20	4,03	3,85x	1,20	5,49	6,52	1,00	5,66	1,62	1,69	2,50
AG der Dillinger Hüttenwerke Dillingen (Saar) (10)	OLP	4. 1960	25		0,85	2,30x	4,10x	4,00	1,20	5,35	6,15	—	6,04	1,50	1,54	2,33
Cockerill-Ougrée-Providence S. A. Rehon (11), (12)	OLP	2. 5. 1963	25		0,90	2,35x	4,62	4,50	1,10	4,70x	5,94	0,82	5,77x	1,29	1,32	2,00x
Edelstahlwerk Witten AG Witten/Ruhr (13), (14)	LD	24. 4. 1957	30		1,00	2,90x	4,46x	4,40x	1,10x	5,35x	5,90x	0,93	4,55x	1,32x	1,34x	1,84x
Kobe Steel, Ltd. Amagasaki (15), (16)	LD	30. 9. 1960	30		1,45x	2,39	4,00x	3,90	—	6,24	6,97	—	6,70	1,74x	1,79	2,61
Österreichisch-Alpine Montan- gesellschaft (ÖAMG) Donawitz (17), (18), (19)	LD	1953	30		1,00	2,32	4,29x	4,20	1,15x	5,70	6,75	0,93	7,10	1,57x	1,61	2,46
Vereinigte Österreichische Eisen- und Stahlwerke (VÖEST) Linz (20), (21), (22)	LD	27. 11. 1952	30		1,40	2,59	3,99	3,90	1,04	6,26	7,14	0,93	5,69	1,79	1,83	2,42
Cockerill-Ougrée-Providence S. A. Marchienne-au-Pont (2), (23), (24), (25)	LD-AC KALDO	3. 1965	35		1,10	2,74	4,34	4,20	1,05	5,76	6,83	0,75	5,94	1,57	1,63	2,10
Fried. Krupp Hüttenwerke AG Bochum (2), (26)	LD	1957 1970	35	55	1,40 1,55	2,96 2,96	4,50 4,50	4,41 4,41	0,85 —	6,33 6,48	7,33 7,33	1,06 0,67	5,09 7,99	1,63 1,63	1,66 1,66	2,14 2,19
Hindustan Steel Ltd. Rourkela (19), (27)	LD	1. 1960	40		1,70	3,10	—	4,50	—	6,70x	7,70x	1,00	5,30	—	1,71x	2,16x
Richard Thomas & Baldwin Ebbw Vale (28), (29)	LD-AC LD	7. 1960	40		1,65	2,76	4,65	4,40	—	5,40x	7,05x	—	6,69	1,52x	1,60x	1,95x
Acieries Réunies de Burbach-Eich-Dudelange S. A. (ARBED) Dudelange (2), (30), (31)	LD-AC	12. 9. 1962 1964—1966 1967—1968 7. 1968	50	50 80 80	1,50 — — —	3,20 3,00 3,20 3,44	5,72 5,72 5,72 5,72	5,65 5,65 5,65 5,65	1,16 — — 1,42	7,36 7,36 7,53 7,53	8,37 8,37 8,37 8,37	1,30 1,23 0,81 0,85	6,22 7,07 9,95 8,61	1,46 1,46 1,46 1,46	1,48 1,48 1,48 1,48	2,30 2,45 2,35 2,19
Interlake Steel Corp. Chicago, Ill. (32) bis (36)	LD	1. 1959 1960	50	70	1,47 1,47	3,07 3,07	4,52 4,52	4,42 4,42	1,50	6,67 6,67	7,62 7,62	0,90 0,64	6,75 9,45	1,69 1,69	1,72 1,72	2,17 2,17
Nippon Steel Kukioka (12), (16), (37)	LD	17. 9. 1957	50	60	1,60x 1,40	3,13 3,15	4,90x 4,90x	4,80 4,80	— —	6,71 6,71	7,50 7,50	— —	6,50 7,71	1,53x 1,53x	1,56 1,56	2,14 2,13
Union Sidérurgique du Nord et de l'Est de la France (USINOR) Denain (38), (39)	OLP	27. 10. 1960	50		1,25	3,20	5,20	5,11	0,90x	6,49	7,34	—	6,22	1,41	1,44	2,03
Vereinigte Österreichische Eisen- und Stahlwerke (VÖEST) Linz (19)	LD	1959	50		1,80x	3,30	4,80x	4,70	—	6,85x	7,95x	—	5,80	1,66x	1,69	2,08x
Hüttenwerk Kriworistal Kriwoi Rog (Ukraine) (40), (41), (42)	LD	1958	55		1,83	3,48	—	4,70	—	5,34	6,00	0,91	5,78	—	1,28	1,53
Kaiser Steel Corp. Fontana, Calif. (12), (43), (44)	LD	12. 1958	59	100	2,13 2,13	4,04 4,01	5,50 5,50	5,39 5,39	— 1,35	6,93 6,93	7,85 7,85	0,88 0,53	4,64 7,92	1,43 1,43	1,46 1,46	1,72 1,73
British Steel Corp. Scunthorpe Division Normanby Park (45), (46)	LD-AC	1. 9. 1964 1965	60	75	1,65 1,65	3,50x 3,50x	5,59 5,59	5,50 5,50	— —	7,00x 7,00x	8,04 8,04	1,12 0,89	6,24x 7,80x	1,44 1,44	1,46 1,46	2,00x 2,00x
Cockerill-Ougrée-Providence S. A. Marchienne-au-Pont (2)	LD-AC KALDO	1972	60		1,90	3,30	5,19	5,05	1,23	6,29	7,36	0,76	7,02	1,42	1,46	1,91
Jones & Laughlin Steel Corp. Aliquippa, Pa. (12), (36), (47) bis (51)	LD	11. 11. 1957	60	75	1,90x 2,10	3,90 3,90	5,49 5,49	5,39 5,39	— 1,20	7,20 7,20	8,15 8,15	1,00 0,80	5,04 5,04	1,48 1,48	1,51 1,51	1,85 1,85
Kobe Steel, Ltd. Kobe (12), (16)	LD	25. 1. 1962	60	80	1,70 1,70	3,30 3,30	5,20 5,20	— —	— —	— —	8,10 8,10	0,93 0,70	7,03 9,37	1,56 1,56	— —	— —
Koninklijke Nederlandsche Hoogovens Staalfabrieken Ijmuiden (52), (53)	LD	1. 1958	60		1,55x	3,14	5,00	4,85	1,40	6,74x	7,67	—	7,77	1,53	1,58x	2,15x
Nippon Kokan Kabushiki Kaisha Mizue (12), (16), (54)	LD	1. 3. 1960 1966	60	80	1,45 1,62	3,15 3,15	5,00 5,00	— —	— —	7,30 7,30	8,20 8,20	1,00 0,75	7,70 10,27	1,64 1,64	— —	2,32 2,32
Nippon Kokan Kabushiki Kaisha Tsurumi (16), (55), (56)	LD	27. 9. 1963 1964 9. 1966	60	85 100	1,70 1,70 1,70	3,60x 3,60x 4,10x	5,33x 5,33x 5,33x	5,20x 5,20x 5,20x	— — —	7,60 7,60 7,70	8,20 8,20 8,20	1,00 0,70 0,70	5,90x 8,36x 7,58x	1,54x 1,54x 1,54x	1,58x 1,58x 1,58x	2,11x 2,11x 1,88x
Nippon Steel Hirohata (12), (16), (54), (57)	LD	1. 11. 1960 1965	60	95	1,75 1,75	3,37 3,37	5,15 5,15	5,05 5,05	— —	7,65 7,65	8,54 8,54	1,00 0,63	6,73 10,65	1,66 1,66	1,69 1,69	2,27 2,27
Nippon Steel Tobata (16), (37)	LD	10. 9. 1959	60		1,60	3,13	4,95x	4,80	—	6,80	7,80	—	7,80	1,58x	1,63	2,17
The Algoma Steel Corp., Ltd. Sault Ste. Marie, Ont. (12), (58) bis (60)	LD	18. 11. 1958 11. 1959	60	95	1,83 1,83	3,56 3,45	5,00 5,00	4,90 4,90	1,00 1,69	6,86 7,09	7,77 7,77	0,92 0,58	6,03 10,17	1,55 1,55	1,59 1,59	1,93 2,06
Forges de Clabecq S. A. Ittre (61)	LD-AC	1964	70	80	1,50 1,70	3,70 3,45	5,55 5,55	5,41 5,41	— 1,40x	6,85 6,85	7,90 7,90	0,86 0,75	6,52 8,55	1,42 1,42	1,46 1,46	1,85 1,99
Nippon Steel Tobata (12), (62)	LD	10. 10. 1960	70		1,60	3,25	4,95x	4,80	1,20	7,30	8,30	—	8,44	1,68x	1,73	2,25
Nippon Steel Corporation Muroan (12), (16)	LD	19. 7. 1961	70	100	1,80 1,80	3,80 3,80	5,50 5,50	— —	— —	— —	8,40 8,40	1,14 0,80	6,17 8,82	1,53 1,53	— —	— —
Allegheny Ludlum Steel Corp. Natrona, Pa. (63)	LD	1966	72,5		1,75	3,58	5,59	5,49	1,70	6,95	8,07	0,83	7,22	1,44	1,47	1,94
McLouth Steel Corp. Trenton, Mich. (36)	LD	4. 1958	72,5		2,13	3,81	5,33	—	1,42	—	6,91	0,86	6,37	1,30	—	—
Companhia Siderurgica Paulista (COSIPA) Piacaguera (64), (65)	LD	1963	74,5		1,83	3,90	5,20x	5,08x	—	6,60x	7,93	—	6,25	1,53x	1,56x	1,69x
Acieries Réunies de Burbach-Eich-Dudelange S. A. (ARBED) Esch-Schiffange (2), (66)	LD-AC	4. 1964	75		1,30	3,48	5,89	5,80	1,20	6,90	8,25	0,84	7,89	1,40	1,42	1,98
The Broken Hill Proprietary Co., Ltd. Whyalla (36), (67)	LD	13. 2. 1965	75	100	1,75 1,83	3,79 4,24	6,07 6,07	5,92 5,92	1,25 1,52	7,51 7,82	8,79 8,79	— 0,74	6,65 7,09	1,45 1,45	1,48 1,48	1,98 1,84
Eregli Demir ve Celik Fabrikalari T. A. S. Eregli (68)	LD	1965	80		2,20	—	—	5,39	—	—	7,47	—	—	—	1,39	—
Stahlwerke Peine - Salzgitter AG Peine (2), (69), (70)	OLP	11. 5. 1964	80		1,65	3,80	5,97	5,88	1,20	6,80	7,80	0,88	7,05	1,31	1,33	1,79
Unsines Gustave Boël S. A. La Louvière (2), (71)	LD-AC	25. 9. 1967 1971	85 85		1,70 1,53	4,30 4,11	6,32 6,32	6,16 6,16	1,14 1,19	7,06 7,02	8,04 8,04	0,81 0,81	5,86 6,41	1,27 1,27	1,31 1,31	1,64 1,71
August-Thyssen-Hütte AG Ruhrort (12), (72)	LD OLP	1962	90		1,85	3,80	6,30	—	1,30	—	8,50	0,83	7,94	1,35	—	—
CF & I Steel Corp. Pueblo, Col. (12), (36), (73) bis (76)	LD	11. 7. 1961	90		1,97	4,27	5,74	5,64	1,47	7,26	8,23	0,88	6,29	1,43	1,46	1,70
Fried. Krupp Hüttenwerke AG Rheinhausen (77)	LD/LD-AC	1964 1958	90	110	1,70 1,70	3,70 3,70	6,00 6,00	5,84 5,84	1,60 1,80	8,36 8,36	9,56 9,56	0,90 0,74	8,37 10,23	1,59 1,59	1,64 1,64	2,26 2,26
Dominion Foundries & Steel, Ltd. Hamilton, Ont. (12), (78)	LD	1966	95		2,26	3,84	5,79	5,66	1,30	6,91	7,88	0,75	8,21	1,36	1,39	1,80
Conssett Works Conssett (79) bis (82)	LD	1964	100		1,83	4,40	—	5,92	—	7,98	8,85	0,90	6,58	—	1,49	1,81
Kaiser Steel Corp. Fontana, Calif. (83)	LD	1968	100		2,90	3,60x	5,52	5,39	—	6,60x	8,06	—	9,83x	1,46	1,50	1,83x

(Das Zeichen „x“ heißt, daß diese Zahl aus der zur Verfügung stehenden Zeichnung herausgemessen wurde)

Gesellschaft Standort	Verf.- art	Inbetrieb- nahme bzw. Änderung	Nenn- gew. t	T Abst- gew. t	d _{MU} m	d _B m	d _G		h _B m	h _N m	h _G m	v/T m³/t	BB t/m²	h _C /d _G		h _N /d _B
							a m	i m						a	i	
Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken Ijmuiden (12), (52), (53), (84), (85)	LD	7. 6. 1961	100		2,10	4,00	6,11	6,00x	1,42	8,17x	9,00	0,89	7,96	1,47	1,50x	2,04x
Kremikovtsi Eisen- und Stahlwerke Kremikovtsi (b. Sofia) (86)	LD	11. 1966	100		1,65	4,10	6,00	—	1,40	7,30	8,50	0,80	7,58	1,42	—	1,78
McLouth Steel Corp. Trenton, Mich. (12)	LD	3. 1960	100		2,10	4,15	5,70	—	1,40	—	6,70	0,62	7,39	1,18	—	—
Richard Thomas & Baldwin Spencer Works Llanwern (28), (29), (87), (88)	LD	7. 1962	100	132	2,02 2,06	4,22 4,22	6,03 6,03	5,91 5,91	— 1,50	7,55 7,31	8,54 8,54	0,91 0,69	7,15 9,44	1,42 1,42	1,45 1,45	1,79 1,73
Russische Konverterkonstruktion des Stal'proekt Institut (41), (42), (89), (90)	LD	1960—1965	100		1,65	4,00	6,16	5,96	1,50	7,60	8,65	0,80	7,96	1,40	1,45	1,90
Stewarts & L'oyds Corby (91), (92)	LD-AC	3. 7. 1965	100		2,72	4,75	6,63	6,52	1,35	8,15	9,39	1,09	6,29	1,41	1,44	1,81
The Algoma Steel Corp., Ltd. Sault Ste. Marie, Ont. (93)	LD	3. 1964	100		1,83	3,91	5,50	5,37	1,67	7,59	8,28	0,71	8,34	1,51	1,54	1,94
Wisconsin Steel, Division of International Harvester Co. South Chicago Ill. (12), (22), (94), (95)	LD	10. 10. 1964	109	127	2,59 2,59	4,57 4,52	6,43 6,43	6,30 6,30	1,40 1,52	8,39 8,23	9,35 9,35	1,01 0,82	6,65 8,28	1,45 1,45	1,48 1,48	1,83 1,83
August-Thyssen-Hütte AG Ruhrort (96)	LD OLP	1969	110		2,10	3,90x	6,15x	6,00x	1,60x	7,15x	8,35	0,80	9,22	1,36x	1,39x	1,83x
Fried. Krupp Hüttenwerke AG Rheinhausen Rheinhausen (97)	LD LD-AC	1967	110		1,70	4,20	6,90	6,74	1,50	8,35	9,30	0,96	7,94	1,35	1,38	2,03
Sumitomo Metal Industries, Ltd. Wakayama (2), (16), (98)	LD	1. 3. 1963	110 160		2,40 2,40	4,47 4,88	6,93 6,93	6,73 6,73	1,28 1,62	7,36 7,35	8,45 8,45	1,11 0,79	7,02 8,56	1,22 1,22	1,26 1,26	1,65 1,51
Union de Siderurgicas Asturias S. A. (UNINSA) Verina (b. Gijon) (2)	LD	1971	110		1,70	4,50	6,44	6,30	1,43	7,10	8,30	0,76	6,92	1,29	1,32	1,58
Hüttenwerk Jenakijewski Jenakijewo (Ukraine) (99)	LD	8. 1968	120		2,30	4,82	6,60	6,40	1,45	7,24	8,30	0,90	6,58	1,26	1,30	1,50
Aciéries Réunies de Burbach-Eich-Dudelage S. A. (ARBED) Esch-Belval (100), (101)	LD-AC	1967	125		1,60	4,60	7,30x	7,20	1,28	8,16	8,95	1,01	7,53	1,22x	1,24	1,77
Alan Wood Steel Co Conshohocken, Pa. (102), (103)	LD	6. 1968	127		3,05	4,88	6,70	6,55	1,32	7,59	8,70	—	6,80	1,30	1,33	1,56
Armco Steel Corp. Ashland, Ky. (104), (105)	LD	20. 10. 1963	127		2,64	5,18	7,13	6,99	—	7,67	8,65	—	6,02	1,21	1,24	1,48
Kawasaki Steel Corp. Chiba (12), (16), (22), (54), (106)	LD	19. 4. 1962	130	150	2,45 2,45	5,00 5,00	6,65 6,65	— —	— 1,50	7,80 7,80	8,71 8,71	0,94 0,82	6,62 7,64	1,31 1,31	— —	1,56 1,56
Republic Steel Corp. Gadsden, Ala. (22), (107)	LD	1. 8. 1965	136		3,05	5,08	6,73	6,60	1,70	8,89	9,80	1,06	6,71	1,46	1,49	1,75
Republic Steel Corp. Warren, Ohio (22), (108), (109)	LD	1965	136	163	3,05 3,05	5,08 5,08	6,73 6,73	6,61 6,61	1,70 1,80	8,90 9,05	9,80 9,80	1,07 0,89	6,72 8,05	1,46 1,46	1,48 1,48	1,75 1,78
United States Steel Corp. Duquesne, Pa. (12), (22), (110), (111)	LD	1963	136		2,60	5,45	7,37	7,22	1,40	8,98	9,96	1,15	5,83	1,35	1,38	1,65
United States Steel Corp. Gary, Ind. (22), (112)	LD	19. 12. 1965	136		2,60	5,49	7,37	7,22	1,40	8,98	9,96	1,19	5,75	1,35	1,38	1,64
Wheeling-Pittsburgh Steel Corp. Monessen, Pa. (12), (36), (113), (114)	LD	6. 3. 1964	136		2,59	5,36	7,60	7,45	1,35	8,25	9,37	1,10	6,03	1,23	1,26	1,55
Union Sidérurgique du Nord et de l'Est de la France (USINOR) Dunkerque (12), (115), (116), (117)	OLP	1963	140	160	2,20 2,20	4,20 4,20	6,60 6,60	6,50 6,50	1,60 —	7,95 7,95	8,95 8,95	0,86 0,75	10,11 11,55	1,36 1,36	1,38 1,38	1,89 1,89
August-Thyssen-Hütte AG Beeckerwerth (12), (118) bis (122)	LD	6. 1962	150	215 265	2,50 2,70 2,92	5,00 5,50 6,05	7,45 7,45 7,45	7,30 7,30 7,30	1,25 1,68 1,79	8,55 8,65 8,60	9,50 9,50 9,50	1,00 0,75 0,69	7,64 9,05 9,22	1,27 1,27 1,27	1,30 1,30 1,30	1,71 1,57 1,42
Hoesch Hüttenwerke AG Dortmund-Hörde (12), (36), (123), (124), (125)	LD/LD-AC	16. 5. 1963	150	175	2,20 2,30	5,40 5,50	7,33 7,33	7,20 7,20	1,22 —	7,93x 8,20x	9,10 9,10	0,91 0,83	6,55 7,37	1,24 1,24	1,26 1,26	1,47x 1,49x
Italsider S. p. A. Bagnoli (126)	LD	27. 8. 1964	150		2,50	4,57	6,70	6,55	1,50	7,70	9,41	0,74	9,15	1,40	1,44	1,68
Société Métallurgique Hainaut - Sambre Montignies-sur-Sambre (127)	LD-AC	1969	150		2,20	5,10x	7,48	7,34	1,45x	8,90x	10,00	1,03	7,35x	1,34	1,36	1,75x
Stahlwerke Peine — Salzgitter AG Salzgitter (2), (128)	LD-AC LD LD/LD-AC	16. 3. 1968 16. 3. 1968 1970	150 180	190	2,40 2,40 2,40	4,86 4,86 4,86	6,98 6,98 6,98	6,82 6,82 6,82	1,74 1,97 —	8,19 8,19 8,40	9,52 9,52 9,52	0,85 0,71 0,67	8,09 9,71 10,27	1,36 1,36 1,36	1,40 1,40 1,40	1,69 1,69 1,73
S. A. Métallurgique d'Espérance-Longdoz Chertal (129)	LD-AC	1963	155		2,00	5,11	7,30	7,15	—	8,10	9,26x	0,83	7,56	1,27x	1,30x	1,59
Nippon Kokan Kabushiki Kaisha Fukuyama (16), (130), (131), (132)	LD	1. 9. 1966	160		2,15x	—	6,83	6,70	—	9,00x	9,70	—	—	1,42	1,45	—
AG der Dillinger Hüttenwerke Dillingen (Saar) (133)	LD LD-AC	16. 12. 1968	175		2,20	5,10	—	7,30	1,90	8,36	9,66	—	8,57	—	1,32	1,64
Cockerill-Ougrée-Providence S. A. Seraing (134), (135)	LD LD-AC	1965	180		2,60	5,22	7,30x	7,20	1,50x	9,00	10,80	0,97	8,42	1,48x	1,50	1,72
Bethlehem Steel Corp. Sparrows Point, Md. (136) bis (139)	LD	15. 2. 1966	181		3,20x	5,56	7,55	7,40	1,65	10,31	11,45	1,17	7,46	1,52	1,55	1,85
Jones & Laughlin Steel Corp. Cleveland, Ohio (12), (22), (36), (140) bis (143)	LD	13. 9. 1961	181	209	2,13 2,50	5,15 5,50	6,62 6,62	6,50 6,50	1,60 1,80	7,55 7,55	8,50 8,50	0,64 0,56	8,76 8,80	1,28 1,28	1,31 1,31	1,47 1,37
Granite City Steel Co. Granite City, Ill. (144)	LD	1967	200		2,60	5,49	7,47	7,32	1,75	9,73	10,85	—	8,45	1,45	1,48	1,77
The Broken Hill Proprietary Co., Ltd. Newcastle (145), (146), (147)	LD	11. 12. 1962 1966	200	200	2,44 2,44	5,82 5,05	7,37 7,37	7,24 7,24	1,57 1,82	9,10 8,80	10,10 10,10	0,89 0,68	7,52 10,00	1,37 1,37	1,40 1,40	1,56 1,74
Wheeling-Pittsburgh Steel Corp. Steubenville, Ohio (12), (22), (36), (148)	LD	1965	204		3,12	5,70x	8,02	7,85	1,66	9,64	10,62	1,00	8,00x	1,32	1,35	1,69
Inland Steel Co. East Chicago, Ind. (12), (22), (149), (150)	LD	24. 7. 1966	209	231	3,30 3,30	5,90 5,90	7,92 7,92	7,77 7,77	1,65 1,80	9,19 9,19	10,23 10,23	0,98 0,89	7,65 8,45	1,29 1,29	1,32 1,32	1,56 1,56
Ford Motor Co. Dearborn, Mich. (12), (151), (152)	LD	2. 3. 1964	218	227	3,25 3,25	5,87 5,41	7,50 7,50	7,24 7,24	1,50 —	9,65 9,55	10,45 10,45	1,00 0,97	8,07 9,88	1,39 1,39	1,44 1,44	1,64 1,77
Klößner-Werke AG Bremen (2)	LD	1968	220		2,60	5,30	7,14	7,00	1,62	8,40	9,66	0,72	9,98	1,35	1,38	1,58
Mannesmann AG Hüttenwerke Duisburg-Huckingen (153)	LD	1. 6. 1966	220		2,62	5,63	7,50	7,36	1,90	7,90	8,85	0,68	8,85	1,18	1,20	1,40
SIDMAR — Sidérurgie Maritime, SA Gent (154)	LD	5. 1967 1969	220	255	2,66 3,21	5,95 6,50	7,89x 7,89x	7,70 7,70	1,50 —	9,56x 9,28x	10,68 10,68	0,84 0,86	7,92 7,69	1,35x 1,35x	1,39 1,39	1,61x 1,43x
Bethlehem Steel Corp. Bethlehem, Pa. (155), (156), (157)	LD	1968	227		—	—	8,08	7,93	—	—	10,67	1,01	—	1,32	1,35	—
Bethlehem Steel Corp. Lackawanna, N. Y. (12), (39), (158) bis (161)	LD	3. 10. 1964	227	263	3,66 3,66	6,25 6,25	7,72 7,72	7,60 7,60	1,72 2,05	10,75 10,75	11,72 11,72	1,07 0,91	7,48 8,58	1,52 1,52	1,54 1,54	1,72 1,72
Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken Ijmuiden (162)	LD	4. 10. 1968	250		3,30x	5,97	8,28	8,13x	—	9,55	10,78	0,86	8,93	1,30	1,33x	1,60
Russische Konverterkonstruktion (42)	LD	1970	250		—	6,50	—	8,30	1,50	8,50	9,49	0,87	7,54	—	1,14	1,31
National Steel Corp. Great Lakes Steel Division Ecorse, Mich. (12), (36), (163), (164), (165)	LD	1962	275		2,90	6,60	8,90	8,74	1,57	8,00	9,20	0,74	8,04	1,03	1,05	1,21
Italsider S. p. A. Taranto (12), (22), (36), (126), (166) bis (169)	LD	7. 11. 1964	300		3,66	6,70	8,40	8,25	1,55	8,92	10,00	0,82	8,52	1,19	1,21	1,33
National Steel Corp. Weirton Steel Division Weirton, W. Va. (170)	LD	1967	308		3,76	6,25	8,08	7,93	1,83	9,71	10,84	—	10,05	1,34	1,37	1,55
August-Thyssen-Hütte AG Bruckhausen (171)	LD LD-AC	29. 9. 1969	350		3,45	6,45	8,28	8,10	—	9,54	10,93	0,69	10,72	1,32	1,35	1,48

(Das Zeichen „x“ heißt, daß diese Zahl aus der zur Verfügung stehenden Zeichnung herausgemessen wurde)

Tabelle 2

Abhängigkeit der Tiegelabmessungen vom Chargengewicht
Ergebnisse der Regressionsrechnung; nach J. Horak und G. Schmidt (174)

Tiegelabmessung bzw. Kennzahl			Mittelwert (N = 50)	Streuung (68 %)	Funktion vom Chargengewicht		
Nr.	Bezeichnung	Dimen- sion			Symbol		Best- heitsmaß %
1	Chargengewicht	t	151,63	76,14	T		
2	Mündungsdurchmesser	m	2,447	0,761	d_{MU}	$= 1,10 + 0,0089 T$	79
3	Baddurchmesser	m	4,845	1,182	d_B	$= 2,62 + 0,0147 T$	90
4	Gefäßdurchmesser	m	6,645	1,233	d_G	$= 4,41 + 0,0147 T$	83
5	Badhöhe	m	1,457	0,332	h_B	$= 0,922 + 0,00353 T$	66
6	Nutzhöhe	m	7,939	1,261	h_N	$= 6,00 + 0,0128 T$	59
7	Gefäßhöhe	m	8,973	1,326	h_G	$= 6,93 + 0,0135 T$	60
8	spezifisches Volumen	m ³ /t	0,891	0,141	v/T	$= 0,891$	—
9	Badbelastung	t/m ²	7,340	1,567	BB	$= 6,01 + 0,00880 T$	18
10	Gefäßhöhe/Gefäßdurchmesser		1,368	0,146	h_G/d_G	$= 1,53 - 0,00105 T$	30
11	Nutzhöhe/Baddurchmesser		1,691	0,285	h_N/d_B	$= 2,11 - 0,00279 T$	55

weiligen Ausmauerungsform ab. Nach Formel 4 wird der Anteil der Zeit für die Schrottauflösung an der Blaszeit bei schnellerem Blasen und höherer Düsenzahzahl verlängert. Ein Ausgleich kann nur durch Vergrößerung des Baddurchmessers, also Seichterwerden des Bades, erfolgen. Die Auflösung des Schrotts wird beschleunigt, wenn, wie bekannt, die Stückgröße des Schrotts möglichst klein und das Verhältnis Oberfläche zu Volumen möglichst groß ist. Unter der Voraussetzung, daß die Tiegel unabhängig von der Schrottsorte ausgelegt werden müssen und die Auflösungszeit die Blasezeit nicht überschreiten darf, gelangt man zur Formel 5 für den erforderlichen Baddurchmesser. Die Proportionalitätskonstante wird durch Einsetzen der Daten eines optimal arbeitenden Tiegels erhalten. Im vorliegenden Bericht wurde der 270-t-Tiegel der August-Thyssen-Hütte mit dem Baddurchmesser von ca. 6 m, bei dem aus einer 7-Loch-Düse ca. 1000 Nm³ Sauerstoff/min geblasen werden, gewählt (122).

3. Diskussion der Tiegeldimensionierung an Hand von Beispielen

Die Anwendung der erwähnten Formeln sei an einigen Beispielen diskutiert (Tabelle 4). Beispiel 1 ist ein typischer 30-t-Tiegel der früher üblichen Bauart mit einem Baddurchmesser von ca. 2,8 m. Es werden mit einer Einlochdüse

100 Nm³/min geblasen. Die Rechnung nach Gleichung 5 zeigt, daß der Baddurchmesser ausreicht, und es ist somit auch verständlich, daß beim üblichen 30-t-Tiegel keine Berichte über Schrottauflösungsprobleme vorliegen.

Das errechnete Mindestvolumen für sprühende Blasweise von 0,84 m³/t wird im allgemeinen bei den Tiegeln dieser Größenordnung überschritten. Dagegen würde die schäumige Blasweise ein indiskutabel hohes, nicht realisierbares spezifisches Volumen von 1,8 m³/t erfordern, welches auch beim Übergang auf eine 3-Loch-Düse und bei gleichzeitiger Vergrößerung des Baddurchmessers auf ca. 3,4 m noch immer 1,3 m³/t betragen müßte.

Beim zweiten Beispiel, dem 110-t-Tiegel der ersten Ausbaustufe des Werkes Rheinhausen der Fried. Krupp Hüttenwerke mit 3,7 m Innendurchmesser, zeigt die Rechnung für 280 Nm³ Sauerstoff/min, daß der Baddurchmesser etwas knapp bemessen und das Volumen für sprühende Blasweise gut ist und für schäumige Blasweise gerade noch ausreicht, was mit der praktischen Erfahrung übereinstimmt. Für eine rasche Orientierung kann ein entsprechendes Nomogramm dienlich sein (Abb. 5). (Man verbinde die entsprechenden Punkte auf den Leitern 1, 3 zu 5, dann 5, 6 zu 7 und 7 mit 9, so daß auf Leiter 8 für $v_{A, SPR} = 35$ m³ bzw. für $v_{A, SCH} = 65$ m³ abgelesen werden können. Dieser Punkt auf Leiter 8 z. B. mit dem Punkt „110 t“ auf Leiter 11

verbunden, liefert auf Leiter 12 das spezifische Volumen für schäumige Blasweise von $0,73 \text{ m}^3/\text{t}$ bzw. 8 mit 10 verbunden – im Nomogramm zur Wahrung der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet – ergibt auf 12 die Zahl $0,46 \text{ m}^3/\text{t}$ für sprühende Blasweise. Man gelangt für die Ermittlung von h/d durch Verbinden der Punkte auf den Leitern 6, 9 zu 14 und 12 mit diesem Punkt auf 14 und liest dann am Schnittpunkt dieser letzten Geraden mit 13 ab. Im Nomogramm ist dies für schäumige Blasweise eingezeichnet. Zur Überprüfung des erforderlichen Baddurchmessers dienen die strichpunktierten Skalen: Leiter 1 mit 3 ergibt Schnittpunkt auf 2, diesen verbunden mit 6 ergibt Ablesung auf 4.)

Bei der Durchrechnung des dritten Beispiels, nämlich des Tiegels gleichen Fassungsinhaltes der zweiten Ausbaustufe des Jahres 1967 in Rheinhausen mit $4,3 \text{ m}$ Baddurchmesser, läßt der theoretisch ermittelte Baddurchmesser vermuten, daß sowohl bei normaler als auch bei

über $400 \text{ Nm}^3/\text{min}$ gesteigerter Sauerstoffdurchflußmenge die Anwendung einer normalen 6-Loch-Lanze Schrottlösungsschwierigkeiten zur Folge haben könnte. Diesen Nachteil behebt die seit 1967 eingesetzte Zweikreiseinrichtung (97), welche die Ausbildung eines härteren Strahls während der Schäumperiode ermöglicht. Diese Lanze wurde versuchsweise in dem im Beispiel 2 genannten Tiegel bei einem Tiegelalter von 200 Chargen eingesetzt. Es stellte sich heraus, daß mit einer über $400 \text{ Nm}^3/\text{min}$ erhöhten Sauerstoffmenge bei Schrottkühlung geringe Restmengen an unaufgelöstem Blockschrott nach Blasende fallweise vorgefunden werden. Der Baddurchmesser war also mit etwa $4,1 \text{ m}$ viel zu klein. Im Gegensatz zum Tiegel nach Beispiel 3 ist bei dem mit $3,7 \text{ m}$ Innendurchmesser nach Beispiel 2 eine Blaszeitverkürzung nur über eine Vergrößerung des Innendurchmessers, das heißt eine Schwächung des Verschleißmauerwerks, möglich. (Man kann diese

Tabelle 3

Formeln zur Berechnung der Hauptdimensionen des Tiegels

Arbeitsvolumen bei Sprühen	$V_{A, \text{SPR}} = 0,0265 \times d^2 \times \frac{O}{n}$	(1)
Arbeitsvolumen bei Schäumen	$V_{A, \text{SCH}} = 1,8 \times d \sqrt{\frac{O}{n}}$	(2)
Freies Volumen	$v = \eta \times d^2 \frac{\pi}{4} \times h$ $\eta \approx 0,21 (2 + h/d)$ $h/d \approx \sqrt{1 + 6 \times v/d^3} - 1$	(3)
Zeit für Schrottauflösung in % der Blaszeit	$\sim \frac{0^{0,6} \times n^{0,4} \times \text{SCHR}^{0,333}}{k_F \times d_B^{2,2} \times T^{0,2}}$	(4)
Erforderlicher Baddurchmesser	$d_B = 1,07 [(O/T)^{3/2} \times n \times T]^{0,182}$	(5)
Haltbarkeit des Düsenkopfes	$= f \left(\frac{O}{n} \times \frac{d^6}{T^2} \right)$	(6)
d	Innendurchmesser innerhalb Ausmauerung	m
d_B	Baddurchmesser	m
$h = h_N$	freie Höhe innerhalb der Ausmauerung	m
k_F	Oberfläche/(Volumen) ^{2/3} eines Schrottstückes	
n	Zahl der Düsen im Düsenkopf	
O	Sauerstoffdurchflußmenge	Nm^3/min
SCHR	Schrottstückgewicht	t
T	Chargen-(Abstich-)Gewicht	t
v	freies Volumen innerhalb Ausmauerung	m^3
$V_A = v \cdot T/7$	Arbeitsvolumen	m^3

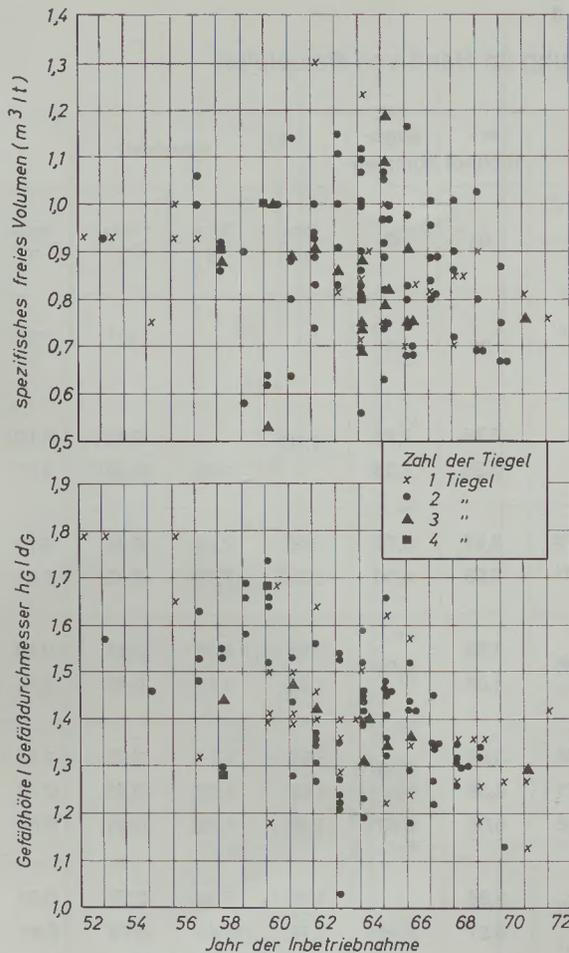


Abb. 3

Entwicklung des spezifischen Volumens und des Verhältnisses der Gefäßabmessungen h_G/d_G

Aussagen sehr leicht mit Hilfe des Nomoogramms, Abb. 5, nachprüfen, die entsprechenden Linienzüge sind strichpunktiert eingezeichnet.)

Beispiel 4 betrifft den bereits erwähnten 270-t-Tiegel in Beeckerwerth, dessen Daten zur Berechnung der Proportionalitätskonstante in Gleichung 5 verwendet wurden, weshalb der vorhandene Baddurchmesser mit dem berechneten übereinstimmt. Es entsprechen aber auch das spezifische Volumen und das Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis dem Optimum sowohl für sprühende als auch für schäumende Blasweise. Wenn man die Entwicklungsschritte dieses Tiegels betrachtet, so errechnet man, daß das freie Tiegelvolumen erst nach Einführung der 3-Loch-Düse ausreichte, was auch in dem um ca. 3% höheren Ausbringen zum Ausdruck kam. Beim Baddurchmesser von 5,5 m sind in diesen Stadien vermutlich nie ernstlich Schrottauflösungsprobleme aufgetreten (119), (122), (177).

Beim neuen 350-t-Tiegel der August-Thyssen-Hütte nach Beispiel 5 dürfte sowohl unter den vorhandenen Blasbedingungen als auch bei

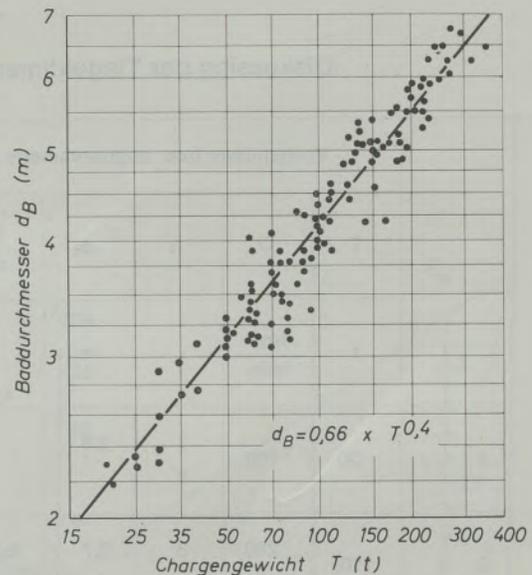


Abb. 4

Baddurchmesser in Abhängigkeit vom Chargengewicht (Abstichgewicht)

einer möglichen Erhöhung des Sauerstoffdurchflusses und des Chargengewichtes die Belastungsgrenze nicht überschritten werden (171).

4. Vorteile bei der Anwendung der Zweikreislanze

Die genannten Beispiele zeigen deutlich den erheblichen Einfluß des Düsentyps, der sehr vereinfacht durch die Düsenzahl „n“ definiert werden kann, wenn der Düsenkopf so konstruiert ist, daß sich die Strahlen nicht gegenseitig beeinflussen, so daß getrennte Brennflecke entstehen. Nach an Freistrahlen in Luft gewonnenen Versuchsunterlagen (178) soll dies der Fall sein, wenn der von zwei benachbarten Düsenstrahlen eingeschlossene Winkel nicht wesentlich kleiner als 18° ist. Bei kleineren Winkeln müßte für „n“ eine entsprechend kleinere „äquivalente“ Düsenzahl in den Formeln eingesetzt werden. Die genaue Ermittlung dieser äquivalenten Düsenzahl aus tatsächlicher Düsenzahl und Winkel zweier benachbarter Düsenöffnungen ist noch nicht systematisch untersucht worden und kann in diesem Zusammenhang nicht mitgeteilt werden.

Der Anwendungsbereich der Düsenformen und ihre systematische Einordnung läßt sich vielleicht wie in Abb. 6 darstellen. Die Sauerstoffdurchflusssmengen und damit die Blaszeiten hängen zunächst vom erforderlichen Grad der Entphosphorung ab. Somit muß bei der Herstellung von Abfangchargen und LDAC-Stahl mit extrem niedrigen P-Werten langsamer geblasen werden als bei LDAC-Stahl in Handelsgüte. Die kürzesten Blaszeiten sind bei niedrig gekohlten LD-Gütern möglich, wobei die Grenze durch die Auflösungsgeschwindigkeit des Schrotts und des Kalks gesetzt wird. Weichgebrannter Stück-

Tabelle 4

Diskussion der Tiegeldimensionierung an Hand von Beispielen

	Vorhandene bzw. angenommene Daten						er-	ange-	errechnet			
	T	O	n	d _B	$\frac{h}{d_B}$	$\frac{v}{T}$	d _B	d	$\frac{h_{SPR}}{d}$	$\frac{h_{SCH}}{d}$	$\frac{v_{SPR}}{T}$	$\frac{v_{SCH}}{T}$
	t	$\frac{Nm^3}{min}$		m		$\frac{m^3}{t}$	m	m			$\frac{m^3}{t}$	$\frac{m^3}{t}$
1	30	100	1	2,8			2,76	2,80	1,70		0,84	(1,82)
			3				3,38					
2	110	280	3	3,7	2,26	0,74	3,97	3,70	1,62	2,22	0,46	0,73
		425	6*	4,1	2,05	1,21	5,05	4,10	1,26	1,78	0,43	0,71
3	110	280	6*	4,3	2,03	0,96	4,50	4,50	0,95	1,38	0,37	0,64
		425					5,05		1,23	1,55	0,49	0,76
4	175	250	1	5,5	1,53	0,86	3,02	5,50	2,00	1,74	1,29	1,04
	210	500	3				4,38		1,62	1,59	0,78	0,75
	270	1000	7				6,05		1,40	1,36	0,66	0,63
5	366	1000	7	6,45	1,49	0,66	5,86	6,45	1,38	1,29	0,57	0,52
		1500					6,57		1,72	1,44	0,79	0,61
		400					6,51		1,74	1,46	0,73	0,57
6	300	900	7				5,81	6,58	1,24	1,18	0,63	0,59
		1200	9*				6,58		1,26	1,19	0,65	0,60
	400	1200	7				6,24	1,44	1,23	0,69	0,55	
		1600	9*				6,92	6,92	1,47	1,24	0,71	0,56

* Zweikreisdüse

kalk oder pulverförmiger Kalk, wie er beim LDAC-Verfahren angewendet wird, sind selbstverständliche Voraussetzungen. Hinzu kommt, daß das Schmelzen des Schrotts durch einen möglichst harten Strahl begünstigt wird, während zur beschleunigten Auflösung des Kalks ein weicher Strahl beiträgt. Beide Möglichkeiten sind im Zweikreisprinzip verwirklicht, das bedeutet, daß, wie im Schema angedeutet, mit der Zweikreislanze grundsätzlich schneller geblasen werden kann. Am bekanntesten ist die von P. Metz eingeführte „ATR“-Zweikreisdüse, die zum Verblasen von hochphosphorhaltigem Roheisen vorwiegend eingesetzt wird (179). In dem durch seine Tulpenform dem Schlackenschäumverfahren besonders angepaßten 80-t-Tiegel in Düdelingen wurde eine optimale Blasmethode ausgearbeitet (31). Bei einem freien Volumen von 68 m³ und einem Innendurchmes-

ser von 3,6 m (im Mittel) können während der anfänglichen Blasperiode zum Aufbau der Schlacke 225 Nm³/min mit hohem „Sekundärsauerstoff“-Anteil geblasen werden. Mit Hilfe von Gleichung 1 läßt sich die äquivalente Düsenzahl „n“ wie folgt berechnen (Sprühperiode der ersten Blasphe):

$$n_{SEK} = 0,0265 \cdot 3,6^2 \cdot 225 / (68 - 80/7) = 1,37$$

In der anschließenden Schlackenschäumperiode der ersten Blasphe wird der Sauerstoffdurchfluß bei erhöhtem „Primärsauerstoff“-Anteil bis auf 100 Nm³/min gedrosselt. Für die Schäumperiode gilt Gleichung 2:

$$n_{PRIM} = 1,8^2 \cdot 3,6^2 \cdot 100 / (68 - 80/7)^2 = 1,31$$

Mit $n \approx 1,3$ und der über die erste Blasphe mittleren Sauerstoffdurchflußmenge von etwa 200 Nm³/min liefert Gleichung 5 den erforderlichen Baddurchmesser von $d_B = 3,2$ m. Der tat-

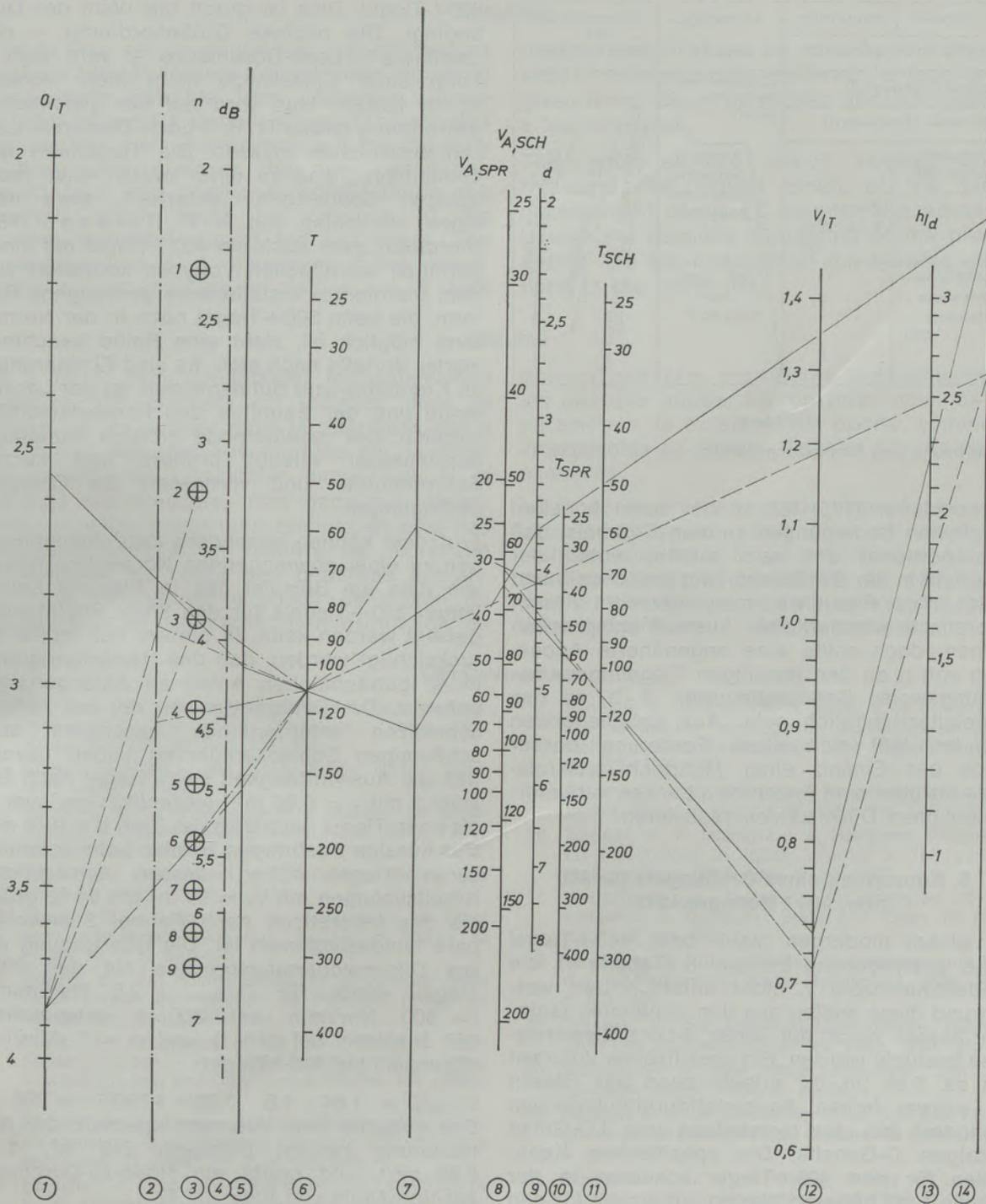


Abb. 5

Nomogramm zur Bestimmung der Hauptdimensionen eines LD-Konverters
(Beispiel eines 110-t-Konverters)

sächliche Baddurchmesser von ca. 3,4 m entspricht dieser Forderung weitgehend. Die etwaige Anwendung einer konventionellen Mehrlochdüse könnte bei gleicher Blasgeschwindigkeit bei den dort verwendeten hohen Schrottsätzen zu unzureichender Schrottauflösung führen und Blaszeitverlängerungen zur Folge haben.

Grundsätzlich sollte die Düsenzahl mit zunehmendem Baddurchmesser erhöht werden, wobei das Zweikreisprinzip den Forderungen nach schneller Schlackenbildung, hoher Düsenkopfhaltbarkeit, guter Schrottauflösung und Anpassung der Düsenzahl an das Tiegelalter am besten entsprechen kann. Gleichungen 4, 5 und 6 und Überlegungen hinsichtlich der

Summary

A table was set up containing the dimensions of about 100 LD vessels from all over the world which were seizable from literature. Investigations showed a statistically secured relation between the main dimensions and the capacity of the vessel however the new conception should take into additional consideration the progress which could be obtained in the blowing technique during the last years. The three measures, e. g. dimension of the vessel, kind of nozzle and blowing method are in close

relation and must not be considered independently. If two measures are fixed the third one is given which could be proved and discussed on a few examples.

The "multi-jet two circuit nozzle" should represent the logical result of the further development of the LD nozzle. The advantage is with the possible shortening of the blowing period and the adaption of the blowing conditions to the lining life.

Résumé

On a réuni dans un tableau les dimensions d'environ 100 creusets LD installés dans le monde, en les puisant dans la littérature. On a pu trouver des relations fondées sur la statistique, entre les principales dimensions et la capacité des creusets, mais dans les réalisations nouvelles il faut tenir compte en plus des progrès accomplis en matière de technique d'insufflation au cours des dernières années. Les trois paramètres, à savoir dimension du creuset, type de lance et mode d'insufflation, ne

doivent pas être considérés indépendamment les uns des autres. Si l'on pose deux de ces paramètres, le troisième est donné, comme on l'a discuté et établi d'après de nombreux exemples.

La lance «à plusieurs trous disposés sur deux circuits d'oxygène» doit être un développement logique de la lance pour creuset LD. Ses avantages sont la possibilité de réduire les durées d'insufflation et l'adaptation des conditions d'insufflation à l'âge du creuset.

Literaturverzeichnis

- Borowski, K.; Versuchsanlage für das Sauerstoffaufblasverfahren mit einem 3-t-Tiegel; *Techn. Mitt. Krupp* **18** (1960), Nr. 3, S. 109–114.
- Eigene Unterlagen der Fried. Krupp GmbH, Industrie- und Stahlbau.
- Namy, G., J. C. Champeaux u. J. Daveze; LD Steelmaking and Continuous Casting Plant; *Steel Times* **192** (1966), Nr. 5108, S. 764–770.
- Das erste Hüttenwerk in Tunesien; *Stahl und Eisen* **38** (1968), Nr. 20, S. 1111.
- Messin, G., L. Lambert u. G. Helfenstein; LD Steel from High-Phosphorous Iron; *Journal of Metals* **12** (1960), Nr. 7, S. 542–544.
- Messin, G.; Aux fontes riches en phosphore technique utilisée aux aciéries de Pompey; *Revue de Métallurgie*, **1960**, S. 947–954.
- Bruno, A.; Application of the LD Process to high-phosphorus iron — Technique Adopted by the Pompey Steelworks; *Iron and Coal Trades Review* **181** (1960), Nr. 4820, S. 1219–1223.
- Messin, G.; La tenue des garnissages réfractaires du creuset L. D. de Pompey; *circulaire d'informations techniques* **21** (1964), Nr. 2, S. 505–509.
- Kerschen, A.; Description de la cornue LD-AC de la S. A. Minière et Métallurgie de Rodange 1970; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. **1970**.
- Bauer, K. H.; Résultats d'exploitation du procédé OLP pour l'affinage des fontes Thomas; *circulaire d'informations techniques* **19** (1962), Nr. 2, S. 413–429.
- Hartemann, J.; Description et premiers résultats du creuset OLP de Rehon; *circulaire d'informations techniques* **22** (1965), Nr. 5, S. 1243–1252.
- Roederer, C.; Forme des creusets d'affinage à l'oxygène pur par lance verticale; *circulaire d'informations techniques* **22** (1965), Nr. 5, S. 1253–1265.
- Richter, A., G. Cohnen u. P. Jacobi; Der basische Heißwind-Kupolofen, das Siemens-Martin-Stahlwerk und der LD-Tiegel als Verbundeinrichtung; *Stahl und Eisen* **78** (1958), Nr. 5, S. 273–284.
- Schmidt, M., O. Etterich, H. Bauer u. H. J. Fleischer; Die Herstellung hochlegierter Edelstähle im Sauerstoffaufblas-Konverter; *Stahl und Eisen* **88** (1968), Nr. 4, S. 153–168.
- Aoyama, Y., und Mitarbeiter; Results of Tar-Dolomite Bricks; *Tetsu to Hagané* **49** (1963), Nr. 3, S. 390–392.
- Ikegami, H., H. Ishikawa u. A. Horigome; Progress of LD Steelmaking in Japan; *Journal of The Iron and Steel Institute*, **1968**, April, S. 345–352.
- Wegscheider, A.; Zustellung der Konverter im Blasstahlwerk in Donawitz; *Stahl und Eisen* **76** (1956), Nr. 10, S. 595–599.
- Cuscoleca, O., u. K. Rösner; Entwicklung und Stand des LD-Verfahrens; *Radex-Rundschau*, **1959**, Nr. 5, S. 621–628.
- Trenkler, H.; Ein Jahrzehnt LD-Verfahren; *Schriftenreihe des Bundeskanzleramtes*, Wien, **1960**, Nr. 2.
- Rinesch, R. F.; Drei Jahre LD-Betrieb; *Drei Jahre LD-Stahl*; *VÖEST*, **1956**, S. 17–22.
- Rinesch, R. F., H. Neudecker u. J. Eibl; Das LD-Verfahren in der Stahlgießerei; *Gießerei* **48** (1961), Nr. 19, S. 533–540.
- Stone, J. K., u. E. J. Prince; Survey of Large LD Furnace Configurations; *Iron and Steel Engineer* **44** (1967), Nr. 2, S. 65–75.
- Ledune, J.; L'aciérie LD-KALDO des Forges de la Providence à Marchienne Décembre 1965; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. **1970**.
- Ledune, J., u. P. Nilles; The LD-KALDO Process; *Open Hearth Proceedings Chicago* **49** (1966), S. 88–93.
- Ledune, J., u. P. Nilles; Three Years Experience with the LD-KALDO Process December 1968; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. **1970**.
- Schleicher, W., H. Lutz u. H. Graf; Untersuchungen zur Verarbeitung schwefelarmen, feinstückigen Kalks im LD-Stahlwerk des Bochumer Vereins; *Techn. Mitt. Krupp Forschungsberichte* **21** (1963), Nr. 4, S. 139–146.

27. With the I.S.I. in India, Rourkela Steelworks; Iron and Steel **36** (1963), Nr. 4, S. 140–141.
28. Carr, K., J. L. Evans, L. A. Leonard u. H. M. Richardson; Lining Performances and Steelmaking Processes; Transactions of the British Ceramic Society **64** (1965), Nr. 10, S. 473–491.
29. Deneen, C., L. A. Leonard u. H. F. Padbury; Converter Lining Lives at Spencer Works and Ebbw Vale; Journal of The Iron and Steel Institute, **1969**, July, S. 963–971.
30. Glaesener, E.; Etat actuel d'exploitation du procédé LD-AC à ARBED Dudelange; Congrès International sur les Aciéries à l'Oxygène, Le Touquet/Dunkerque, **1963**.
31. Glaesener, E., F. Schleimer u. F. Wagner; Evolution in the Productivity and Technical Results of the ARBED – Dudelange LD-AC Steelworks December 1969; The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM, **12. 3. 1970**.
32. Acme Steel Company; Iron and Steel Engineer **37** (1960), Nr. 3, S. A1–A14.
33. „Cupola Converter“ Steel Process; Iron and Coal Trades Review **181** (1960), Nr. 4807, S. 735–736.
34. Besichtigung des Stahlwerkes am 19./20. 1. **1961**.
35. Bauer, R. A.; Discussion to CF & I's Basic Oxygen Steel Plant; Iron and Steel Engineer **40** (1963), Nr. 2, S. 85–86.
36. Simmers, C. F.; New developments in Basic Oxygen Furnaces in America; Iron and Steel Engineer **41** (1964), Nr. 5, S. 65–80.
37. LD-Converter Process at Yawata Iron and Steel Co., Ltd., **1960**, März, S. 1–16.
38. Français, J.; Installation OLP de Denain (USINOR); circulaire d'informations techniques **19** (1962), Nr. 2, S. 405–411.
39. Français, J.; Expérience acquise sur l'emploi des réfractaires dans les convertisseurs OLP d'USINOR-Denain; circulaire d'informations techniques **21** (1964), Nr. 2, S. 501–503.
40. Afanas'ev, S. G., u. G. N. Kozin; Soviet LD Steel Installation Journal of Metals **12** (1960), Nr. 7, S. 552–553.
41. Lure, J. N.; Development of steelmaking units and shops in the USSR; STAL in English, **1962**, Nr. 11, S. 846–855.
42. Resch, W.; Die Entwicklung des Sauerstoffaufblasverfahrens in der Sowjetunion; Stahl und Eisen **85** (1965), Nr. 12, S. 745–749.
43. Bowers, W. F.; Oxygen Furnace Operation at Fontana; Kaiser Steel Corporation, **1960**, und Besichtigung des Stahlwerkes im Jänner **1961**.
44. Ess, T. J.; Kaiser Steel... Fontana Plant; Iron and Steel Engineer **38** (1961), Nr. 2, S. K1–K24.
45. Lysaght's Scunthorpe Works, LD/AC Steelmaking Plant; Steel Times **190** (1965), Nr. 5042, S. 319–350.
46. Jessop, A. F.; Operation of the LD/AC Plant at Lysaght's Scunthorpe Works; Steel Times **192** (1966), Nr. 5096, S. 345–349.
47. Loughrey, D. R.; LD Operations at Aliquippa; Journal of Metals **11** (1959), Nr. 4, S. 256–260.
48. Smith, D. W.; Symposium On Basic Oxygen Furnaces, Operations; Iron and Steel Engineer **37** (1960), Nr. 10, S. 85–89.
49. Ess, T. J.; Jones & Laughlin... Aliquippa Works; Iron and Steel Engineer **37** (1960), Nr. 11, S. JL1–JL34.
50. Besichtigung des Stahlwerkes am 24. 1. **1961**.
51. Albaugh, J. N.; Basic Oxygen Furnace Linings at Aliquippa; Journal of Metals **13** (1961), Nr. 9, S. 631.
52. Lanzing, P. W. A., u. R. Smit; Basic Oxygen Steel at Hoogovens Journal of Metals **14** (1962), Nr. 7, S. 510–513.
53. de Graaf, J. E.; Sur le comportement de l'oxygène dans le convertisseur LD; Congrès International sur les Aciéries à l'Oxygène, Le Touquet/Dunkerque, **1963**.
54. Améen, Einar; Japans stålindustri; Jernkontorets Annaler **151** (1967), Nr. 6/7, S. 349–431.
55. Iron and Steel News; Tetsu to Hagané Overseas **3** (1963), Nr. 4, S. 375.
56. Matsushiro, A., H. Nemoto u. T. Shimizu; BOF Lining Development at NKK Tsurumi Plant; Iron and Steel Engineer **45** (1968), Nr. 10, S. 69–76.
57. Hirase, M.; Hirohata Works of the Fuji Iron & Steel Co., Ltd.; Iron and Steel Engineer **42** (1965), Nr. 2, S. 69–86.
58. Muttitt, F. C.; Notes on Algoma's LD Steel Plant, Experience with Furnace Linings; Journal of Metals **12** (1960), Nr. 7, S. 550–551.
59. Marsden, B. W., u. C. B. Lawrence; Development of LD Steelmaking at Algoma Steel Corp., Ltd.; Iron and Steel Engineer **39** (1962), Nr. 1, S. 61–66.
60. Ess, T. J.; Steel at the sault; The story of The ALGOMA STEEL Corporation Limited; Iron and Steel Engineer **41** (1964), Nr. 8, S. A1–A31.
61. Leclercq, J.; L'aciérie à l'oxygène des Forges de Clabecq December 1967 und Janvier 1970; The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM, **12. 3. 1970**.
62. Morita, Sh., u. I. Tanaka; On the Operation of Oxygen Converters at Tobata Nr. 1 Converter Plant, Yawata Works; Yawata techn. Rep., **1962**, Nr. 239, S. 3802–3809.
63. Shaw, R. B.; Basic Hot Blast Cupola – BOF Steelmaking; Iron and Steel Engineer **45** (1968), Nr. 1, S. 75–86.
64. de Araújo, L. A.; Cosipa's LD Plant; Iron and Steel Engineer **39** (1962), Nr. 11, S. 103–106.
65. de Araújo, L. A.; Cosipa's LD Plant; Congrès International sur les Aciéries à l'Oxygène, Le Touquet/Dunkerque **1963**.
66. Jeitz, J., u. R. Sevenig; L'Acierie LD-AC d'ARBED Esch – Schiffflange Février 1970; The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM, **12. 3. 1970**.
67. Oxygen Steelmaking Plant at Whyalla; Iron and Steel **39** (1966), September, S. 440–446.
68. Lassen, E.; Eregli Iron and Steel Works; Blast Furnace and Steel Plant **53** (1965), Nr. 7, S. 594–606.
69. Schoop, J., H. G. Fleige, D. Radke u. E. Friedl; Betriebsergebnisse beim Einfahren des neuen Blasstahlwerkes der Ilseder Hütte; Gemeinschaftssitzung VDEh/CNRM, Lüttich, 3./4. 9. **1964**.
70. Köhler, W., J. Schoop, K. K. Aschendorff, H. G. Fleige u. D. Radke; Betriebsergebnisse des neuen Blasstahlwerkes der Ilseder Hütte, Studienfahrt des Stahlwerksausschusses nach Frankreich, **1965**.
71. Manderlier, E.; La nouvelle aciérie à l'oxygène des usines G. BOËL à La Louvière March 1969; The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM, **12. 3. 1970**.
72. Haastert, H. P., E. Köhler, F. Regneri u. E. Schürmann; Beitrag zur Frage der Einflußgrößen auf die Stickstoffbewegung bei der Stahlerzeugung im Sauerstoffaufblas-Konverter; Stahl und Eisen **89** (1969), Nr. 1, S. 24–30.
73. Grosvenor, G.; Colorado Fuel and Iron's Basic Oxygen Shop; Iron and Steel Engineer **38** (1961), Nr. 7, S. 91.
74. Grosvenor, G.; Basic Oxygen Steelmaking in Colorado; Journal of Metals **13** (1961), Nr. 9, S. 621–624.
75. Crawford, C. C.; CF & I STEEL at Pueblo; Iron and Steel Engineer **39** (1962), Nr. 5, S. P1–P27.
76. Simmers, C. F.; Discussion to CF & I's Basic Oxygen Steel Plant; Iron and Steel Engineer **40** (1963), Nr. 2, S. 85–86.
77. Friedl, E.; Einflußgrößen für die Verschleißgeschwindigkeit des feuerfesten Futters der LD-Tiegel; Radex-Rundschau, **1967**, Nr. 1, S. 377–400.

78. Falk, M. C.; Replacement of Dofasco's „C“, Basic Oxygen Furnace; *Iron and Steel Engineer* **45** (1968), Nr. 11, S. 103–109.
79. Amos, E.; Steelmaking Expansion at Consett; Congrès International sur les Acieries à l'Oxygène, Le Touquet/Dunkerque, 1963.
80. Lambert, J.; Consett Developments, The LD and KALDO Converters; *Iron and Steel* **38** (1965), Nr. 2, S. 53–74.
81. Potter, D. M.; Consett Developments, Introductory Survey of Plant and Layout; *Iron and Steel* **38** (1965), Nr. 2, S. 46–52.
82. CONSETT, Survey of Kaldo and LD Oxygen Steel-making Plant; *Steel Times* **190** (1965), Nr. 5036, S. 115–125.
83. Wight, R. D., u. W. L. Hicklen; At Kaiser Steel, Oxygen Furnace Replacement; *Iron and Steel Engineer* **46** (1969), Nr. 11, S. 55–61.
84. Drijver, A.; Royal Netherlands Blast Furnaces and Steelworks; *Iron and Steel Engineer* **40** (1963), Nr. 12, S. 53–84.
85. van Langen, J.; L'aciérie à Oxygène Nr. 1 de Hoogovens à Ijmuiden mars 1970; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. 1970.
86. Rashev, T. S. V., und Mitarbeiter; Processing of high-manganese iron in 100 t oxygen converters; *STAL in English*, 1969, Nr. 10, S. 876–880.
87. Besichtigung im Rahmen des Ingenieur-Austausches, 1964.
88. Carr, K., u. J. L. Evans; Experiences with Oxygen Steelmaking Linings; *Steel Times* **192** (1966), Nr. 5100, S. 482–489.
89. Pavlov, A. J., u. A. A. Perimov; 100 t Oxygen – blown Converter; *Iron and Coal Trades Review* **180** (1959), November, S. 947–950.
90. Dobroskok, I. I.; Converter bay equipped with 100–130 ton oxygen – blown converters; *STAL in English*, 1962, Nr. 10, S. 777–779.
91. Ellis, J. H.; Progress Report on Basic Oxygen Steelmaking at Stewarts and Lloyds, Limited, Corby; *Steel Times* **192** (1966), Nr. 5095, S. 315–317.
92. The LD/AC Steelmaking Plant at Corby; *Iron and Steel* **39** (1966), May, S. 239–250.
93. Roebuck, D., E. Running u. K. Madill; Shell Replacement and/or Major Repairs to Basic Oxygen Furnaces, At Algoma Steel Corp., Ltd.; *Journal of Metals* **17** (1965), Nr. 8, S. 902–904.
94. Nickel, M. E.; At Wisconsin Steel Works, International Harvester Co.; *Journal of Metals* **17** (1965), Nr. 7, S. 796–800.
95. Oberg, R. K.; Production of High Carbon and Alloy Steels at Wisconsin Steel; *Journal of Metals* **18** (1966), Nr. 7, S. 870–875.
96. Höfges, H., E. Köhler, K. Nürnberg u. R. A. Weber; Erzeugungsablauf und Betriebsergebnisse eines Sauerstoffaufblas-Stahlwerkes mit Stahlentgasungs- und Stranggießanlage unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Qualitätsstählen; *Stahl und Eisen* **91** (1971), Nr. 2, S. 53–62.
97. Hammerschmid, P., E. Friedl u. R. Euler; Eigenschaften und Haltbarkeit von getemperten Teerdolomitsteinen in LD-Tiegeln; *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **47** (1970), Nr. 7, S. 399–401.
98. Facilities and Operations of the Oxygen Converter plant in Wakayama Steel Works; Sumitomo Metal Industries, Ltd., Wakayama Steel Works, 1964.
99. Marinin, A. V., und Mitarbeiter; Production of steel in the basic oxygen furnace shop of Enakievo iron-and steelworks; *STAL in English*, 1970, Nr. 3, S. 195–198.
100. Pescatore, C., u. J. Jung; L'aciérie LD-AC d'ARBED Esch-Belval; *Revue Technique Luxembourgeoise*, 1966, Nr. 4.
101. Pescatore, C., u. J. Jung; L'aciérie LD-AC d'ARBED Esch-Belval, Décembre 1966; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. 1970.
102. Alan Wood dedicates BOF Shop; *Iron and Steel Engineer* **45** (1968), Nr. 7, S. 113.
103. Traub, J. W., u. R. M. Hilmer; Alan Wood's BOF Shop; *Iron and Steel Engineer* **46** (1969), Nr. 3, S. 53–71.
104. Armco's Ashland Works Practically Rebuilt in Last 10 Years; *Iron and Steel Engineer* **40** (1963), Nr. 12, S. 133–140.
105. Murray, T. J., F. E. Williams u. E. C. Vice; At Ashland... Latest Development Oxygen Steelmaking; *Journal of Metals* **16** (1964), Nr. 8, S. 644–650.
106. Iron and Steel News; *Tetsu to Hagané Overseas* **2** (1962), Nr. 2, S. 95.
107. Wright, L. B., u. J. R. Stewart; Design and Operation of Republic's BOF Shop at Gadsden; *Iron and Steel Engineer* **43** (1966), Nr. 10, S. 113–117.
108. Morrill, J. F.; Republic Steel Warren, Ohio; *Journal of Metals* **16** (1964), Nr. 6, S. 498–500.
109. Limes, R. W.; Refractory Practice in Basic Oxygen Furnaces; *Journal of The Iron and Steel Institute*, 1968, May, S. 478–479.
110. Fox, R. J.; U.S. Steel Corp., Duquesne, Pa.; 47. LD-Konverter-Tagung des AIME in Pittsburgh, 1964.
111. Fox, R. J.; U.S. Steel Corp., Duquesne, Pa.; *Journal of Metals* **16** (1964), Nr. 6, S. 494–495.
112. Tucker, J. F., u. J. P. Sullivan; No. 1 BOP Shop, Gary Steel Works, U.S. Steel Corp.; *Journal of Metals* **19** (1967), Nr. 7, S. 49–50.
113. Bailey, D. R.; Pittsburgh Steel Co., Monessen, Pa.; *Journal of Metals* **16** (1964), Nr. 6, S. 491–493.
114. Bailey, D. R., u. J. W. Onuscheck; Pittsburgh Steel's Basic Oxygen Furnace; *Iron and Steel Engineer* **42** (1965), Nr. 5, S. 95–100.
115. Maubon, A., u. R. Montastier; Aciérie visite de l'usine USINOR de Dunkerque, 26. 9. 1963.
116. USINOR integrated Plant at Dunkirk, Steelmaking Shop; *Iron and Steel* **63** (1963), Nr. 12, S. 627–637.
117. Resch, W.; Hüttenwerk Dünkirchen der USINOR; *Stahl und Eisen* **85** (1965), Nr. 22, S. 1476–1478.
118. Behrens, K., u. R. von Moos; Das neue Oxygenstahlwerk (Sauerstoff-Blasstahlwerk) der August-Thyssen-Hütte; *Stahl und Eisen* **83** (1963), S. 1025–1034.
119. Behrens, K.; Stahlerzeugung nach dem Sauerstoffaufblas-Verfahren in großen Konvertern; *Stahl und Eisen* **85** (1965), Nr. 4, S. 173–180.
120. Gibbs-Smith, A. J.; Large Converter Operation; *Iron and Steel* **39** (1966), July, S. 344–345.
121. Koenitzer, J., u. K. A. Zimmermann; Feuerfeste Zustellung von Großkonvertern mit Teerdolomit; *Stahl und Eisen* **87** (1967), Heft 10, S. 632–635.
122. Bauer, G., J. Koenitzer u. K. A. Zimmermann; Betriebserfahrungen bei der Herstellung von niedriggekohlten Stählen für die Flachstahlerzeugung nach dem Sauerstoffaufblas-Verfahren; *Stahl und Eisen* **89** (1969), Nr. 16, S. 853–859.
123. Hüser, K. H.; Planung und Aufbau eines Sauerstoffaufblas-Stahlwerkes; *Stahl und Eisen* **84** (1964), Nr. 22, S. 1392–1398.
124. Automation in Steelmaking, Visit No. 5 Dortmund-Hörder-Hüttenunion A.G.; *Steel Times* **190** (1965), Nr. 5044, S. 414–417.
125. Hater, M., R. Klages, M. Koltermann u. R. Schrott; Erfahrungen mit verschiedenen Steinmaterialien bei der Ausmauerung von „LD-AC“-Konvertern; *Stahl und Eisen* **90** (1970), Nr. 26, S. 1510–1515.
126. Besichtigung des LD-Stahlwerkes Bagnoli durch deutsche Stahlwerker am 21. 11. 1966.
127. de Wasseige, Y., G. Deconinck u. A. Marlot; Société Métallurgique Hainaut-Sambre, The LD-AC Steelplant 1970; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. 1970.

128. Wiegand, E., W. Resch, D. Nolle u. H. Bansen; Das neue Sauerstoffaufblas-Stahlwerk im Werk Salzgitter der Stahlwerke Peine-Salzgitter AG; *Stahl und Eisen* **90** (1970), Nr. 26, S. 1496–1503.
129. Rome, C., G. Hallet u. G. Snackers; L'aciérie de Chertal d'Espérance-Longdoz, June 1967; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. **1970**.
130. Das Hüttenwerk Fukuyama der Nippon Kokan K. K. Tokio; *Stahl und Eisen* **87** (1967), Nr. 18, S. 1092–1093.
131. Mizui, K.; Nippon Kokan's New BOF Facility and Operation; *Journal of Metals* **20** (1968), Nr. 7, S. 28–34.
132. Kreutzer, H. W.; Das Sauerstoffaufblas-Stahlwerk im Hüttenwerk Fukuyama der Nippon Kokan K. K.; *Stahl und Eisen* **89** (1969), Nr. 9, S. 498–500.
133. Bauer, K. H., A. Hubert, M. Bock, R. Quinten u. M. Weiler; Das neue Sauerstoffaufblas-Stahlwerk der AG der Dillinger Hüttenwerke; *Stahl und Eisen* **90** (1970), Nr. 8, S. 389–397.
134. Aciérie LD; *Journal d'Information Simestriel de Cockerill-Ougrée* **16** (1965), Nr. 147.
135. Janvier, J.; La nouvelle aciérie LD de la S. A. Cockerill-Ougrée, Mars 1966; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. **1970**.
136. Bethlehem Installs Two 200 Ton Basic Oxygen Furnaces at Sparrows Point; *Iron and Steel Engineer* **43** (1966), Nr. 5, S. 153–159.
137. Clisham, W. F.; Bethlehem's Sparrows Point BOF Facility, Engineering and Design; *Iron and Steel Engineer* **43** (1966), Nr. 9, S. 174–182.
138. Urban, R. F.; 2 Sparrows Point BOF Shop, Bethlehem Steel Corp.; *Journal of Metals* **19** (1967), Nr. 7, S. 51–55.
139. Sparrows Point: No. 2 BOF Shop 33; *The Magazine of Metals Producing* **7** (1969), Nr. 3, S. 65–69.
140. Glasgow, J. A.; Cleveland Receives Basic Oxygen Steelmaking; *Journal of Metals* **13** (1961), Nr. 9, S. 625–627.
141. Recently Completed Basic Oxygen Shop to Furnish Steel for J. and L. Hot Strip Mill; *Iron and Steel Engineer* **38** (1961), Nr. 12, S. 171–173.
142. Glasgow, J. A.; Basic Oxygen Operation at Cleveland; *Journal of Metals* **14** (1962), Nr. 7, S. 514–515.
143. Glasgow, J. A.; Operating results of Jones & Laughlin Steel Corp., New 230 ton BOF Shop at the Cleveland Works; *Iron and Steel Engineer* **40** (1963), Nr. 12, S. 117–121.
144. Ess, T. J.; The story of Granite City Steel Company, Steelmaking; *Iron and Steel Engineer* **45** (1968), Nr. 10, S. GC 8–GC 10.
145. Davy – United Equipment for BHP; *Iron and Coal Trades Review* **183** (1961), Nr. 4859, S. 473–474.
146. Anderton, J.; Problems in Operation of Large LD Furnaces; *Congrès International sur les Aciéries à l'Oxygène Le Touquet/Dunkerque*, **1963**.
147. Hall, C. R.; Four Years of Steelmaking in 200 ton LD Furnaces; *Journal of The Iron and Steel Institute* **206** (1968), February, S. 113–120.
148. Holloway, W. P.; At Wheeling Steel Corp.; *Journal of Metals* **17** (1965), Nr. 7, S. 788–792.
149. Nelson, F. D.; At Inland Steel Co.; *Journal of Metals* **17** (1965), Nr. 7, S. 785–787.
150. Moore, T. D.; No. 4 BOF Shop, Inland Steel Co.; *Journal of Metals* **19** (1967), Nr. 7, S. 56–57.
151. Kiesel, W. R.; Ford Motor Co., Dearborn, Mich.; *Journal of Metals* **16** (1964), Nr. 6, S. 488–490.
152. Saylor, D. E., u. G. P. Schneider; Refractory Gunning of Basic Oxygen Furnaces; *Journal of Metals* **18** (1966), Nr. 8, S. 982–985.
153. Kobusch, H., L. Junkers u. H. Krämer; Das neue Sauerstoffaufblas-Stahlwerk der Mannesmann AG Hüttenwerke; *Stahl und Eisen* **87** (1967), Nr. 8, S. 417–423.
154. Hamilius, A.; The Sidmar LD Steelplant March 1968 and January 1970; *The Oxygen Steelplants of Benelux*, 12. 3. **1970**.
155. BOF's and Structural Mill near completion at Bethlehem Plant; *Iron and Steel Engineer* **45** (1968), Nr. 11, S. 152–157.
156. Bethlehem Steel; *33 The Magazine of Metals Producing* **7** (1969), Nr. 3, S. 81–82.
157. BOF Facility and Combination Mill in full Operation at Bethlehem; *Iron and Steel Engineer* **46** (1969), Nr. 8, S. 88–94.
158. Broglie, F. J.; Bethlehem Steel Co., Lackawanna, N.Y.; *Journal of Metals* **16** (1964), Nr. 6, S. 496–497.
159. Madsen, I. E.; Developments in the Iron and Steel Industry during 1964; *Iron and Steel Engineer* **42** (1965), Nr. 1, S. D 1–D 78.
160. Thebo, C. F.; At Bethlehem Steel Corp.; *Journal of Metals* **17** (1965), Nr. 7, S. 793–795.
161. Lackawanna: Most Productive BOF Shop in North America; *33 The Magazine of Metals Producing* **7** (1969), Nr. 3, S. 71.
162. Wijdeveld, H. W. J.; Basic Oxygen Steelplant No. 2 at Hoogovens September 1969; *The Oxygen Steelplants of Benelux CNRM*, 12. 3. **1970**.
163. Morgan, R. B.; Great Lakes' Basic Oxygen Furnaces-World's Largest!; *Journal of Metals* **13** (1961), Nr. 9, S. 628–630.
164. Jones, M. A.; Engineering Aspects of the Basic Oxygen Furnace Plant at Great Lakes Steel; *Iron and Steel Engineer* **41** (1964), Nr. 3, S. 123–128.
165. LD-Stahlwerk der Great Lakes Steel Corp.; *Kleipzig Fachberichte*, **1965**, Februar, S. 69.
166. Massobrio, G., u. F. Santini; Some Starting and Operating Experiences With The 300 Ton Oxygen Furnaces at The Taranto Works; *Journal of Metals* **17** (1965), Nr. 7, S. 801–805.
167. Pennacchi, A., u. F. Santini; LD Steelmaking at Taranto; *Journal of Metals* **17** (1965), Nr. 10, S. 1102–1105.
168. The Taranto Works of Italsider, Steelmaking; *Journal of The Iron and Steel Institute* **205** (1967), February, S. 131–135.
169. von Branconi, V., u. B. Frasca; Entwicklungslinien im Hüttenwerksbau, dargestellt am Beispiel des Werkes Tarent; *Stahl und Eisen* **87** (1967), Nr. 22, S. 1375–1379.
170. Labee, C. J.; Steelmaking at Weirton; *Iron and Steel Engineer* **46** (1969), Nr. 10, S. W 1–W 26.
171. Behrens, K., H. Th. Brandt, E. Höffken u. W. Kleine-Kleffmann; Das neue Oxygenstahlwerk (Sauerstoffaufblas-Stahlwerk) der August-Thyssen-Hütte AG; *Stahl und Eisen* **90** (1970), Nr. 2, S. 53–63.
172. Stone, J. K.; Basic Oxygen Steel Plants Worldwide; *Iron and Steel Engineer* **47** (1970), Nr. 12, S. 108–113.
173. Weiterer Anstieg der möglichen Jahreserzeugung der Sauerstoffaufblas-Stahlwerke der Welt; *Stahl und Eisen* **90** (1970), Nr. 26, S. 1525–1528.
174. Horak, J., u. G. Schmidt; unveröff. Bericht, Friedl. Krupp GmbH, Krupp Industrie- und Stahlbau.
175. Friedl, E.; Ableitung neuer Kennzahlen für die Dimensionierung von LD-Tiegeln; *Radex-Rundschau*, **1971**, Nr. 1, S. 351–367.
176. Behrens, K., J. Koenitzer u. T. Kootz; Das Frischen von phosphorreicherem Roheisen im Sauerstoffaufblas-Konverter; *Stahl und Eisen* **85** (1965), Nr. 15, S. 908–917.
177. Behrens, K. F., u. J. Koenitzer; Basic Oxygen Operations at August-Thyssen-Hütte; *Journal of Metals*, **1964**, Nr. 10, S. 821–826.
178. Maatsch, J.; Der freie Gasstrahl in Luft; *Techn. Mitt. Krupp* **19** (1961), Nr. 1, S. 17–31.

179. Metz, P., E. Glaesener u. J. Nepper; Düsenversuche zur Steuerung der Badbewegung beim Verblasen von phosphorreicherem Roheisen in einem 50-t-Konverter; Stahl und Eisen **85** (1965), Nr. 15, S. 902–907.
180. Rinesch, R. F.; New Ways of Designing Large Refining Vessels And Steelmaking Plants For The LD Process; Journal of Metals, **1966**, Nr. 7, S. 876–880.
181. Wurzbach, R.; Ausbildung des Strahles von Aufblasdüsen; Stahl und Eisen **87** (1967), Nr. 10, S. 574–588.

Berichtigung

Bei der im Heft 1/1971 erschienenen Arbeit „Ableitung neuer Kennzahlen für die Dimensionierung von LD-Tiegeln“ muß es auf Seite 364, Tabelle 9, an Stelle

$$\begin{aligned} \% \text{MgO}_{\text{SATT. (45)}} = & 3,41 - \frac{2360}{\text{Temp.} + 273} \\ & - 0,2 [\% \text{Fe} + \% \text{CaO} + 3/4 (\% \text{P}_2\text{O}_5 + \\ & \quad + \% \text{MnO})] \end{aligned}$$

richtig heißen:

$$\begin{aligned} \log. \% \text{MgO}_{\text{SATT. (45)}} = & 3,41 - \frac{2360}{\text{Temp.} + 273} \\ & - 0,02 [\% \text{Fe} + \% \text{CaO} + 3/4 (\% \text{P}_2\text{O}_5 + \\ & \quad + \% \text{MnO})] \end{aligned}$$

DK 666.767.044.28 : 666.763.42 : 669.183.211.323 : 669.183.2.013.5
DEC K 222

Über die Zustellung der Rückwände im SM-Stahlwerk der Neunkircher Eisenwerk A. G. *)

Von W. Deilmann, Neunkirchen/Saar

(Praktische Möglichkeiten zur Steigerung der Rückwandhaltbarkeit; Einsatz von Magnesitstampfmassen sowie mikroskopische Studien als Beweis für die Eignung dieser Massen bei Rückwand- und Roheiseneingußreparaturen.)

(Possibilities to improve open hearth backwall life; application of magnesite ramming mixes, proof of their suitability for repairs by microscopical studies in the backwall area and the hot metal charging spout.)

(Possibilités pratiques en vue de l'amélioration de la tenue du mur arrière; emploi de pisés de magnésie et études microscopiques démontrant que ces pisés peuvent être utilisés pour la réparation du mur arrière et de l'ouverture de chargement de fonte.)

1. Einleitung

Um die Zustellung der Rückwände dem Reparaturrhythmus des SM-Ofens anzupassen, sind nach dem Abstich ständige Wartungsarbeiten von Hand aus oder maschinell durch Anwerfen mit Dolomit- oder Magnesitsinter notwendig.

Die Entwicklungstendenzen des SM-Ofens zu höheren Wärmebeaufschlagungen und größeren Ofenbreiten haben eine Erhöhung der Beanspruchung verursacht und heute ist daher mit den Flickarbeiten allein die angestrebte Rückwandhaltbarkeit ohne hohen Zeitaufwand nicht mehr zu erreichen. Um den Zustellungsplan des SM-Ofens durch den Rückwandverschleiß nicht zu gefährden, gewinnen andere Maßnahmen, die Rückwandhaltbarkeit zu steigern – Verbesserung der Zustellungstechnik –, an Bedeutung.

Heute ist die Situation gekennzeichnet durch den Mangel an fachkundigem Maurerpersonal, der nicht allein die Qualität der Reparaturausführung und damit die Haltbarkeit, sondern auch die Zustellungsdauer und somit die Ofenausnutzung in zweifacher Weise betrifft und dem durch Änderung der Zustellungsausführung Rechnung getragen werden muß. Unter diesen Gesichtspunkten soll die Entwicklung der Rückwandzustellung im SM-Stahlwerk der Neunkircher Eisenwerke A.G. im nachfolgenden Bericht behandelt werden.

2. Materialien

Unbestritten ist die Haltbarkeit der Rückwand in erster Linie eine Frage der Qualität des basischen Zustellungsmaterials, das heute einen derartig hohen Standard erreicht, daß qualitative Verbesserungen kaum noch zu erwarten sind.

Am häufigsten werden zur Zustellung oberhalb der Schlackenzone chemisch gebundene oder gebrannte Magnesit-Chromqualitäten verwendet. Bei uns haben sich gebrannte „Simultansteine“ (Radex-CM) sehr gut bewährt. Trotz der dominierenden Bedeutung kann die Qualitätsfrage aber nicht ohne die Vermauerungstechnik betrachtet werden, deren Entwicklung in Abb. 1 schematisch wiedergegeben wird.

3. Haltbarkeitsverbesserungen

Der Hauptverschleiß geht von der Schlackenzone aus, in der das Feuerfest-Material durch aggressive Schlacken aufgelöst wird. Diese Auslöschung lockert die darüberliegenden Steinlagen und führt zum Abbrechen von einzelnen Steinpartien. Durch das anschließende Anwerfen von Flickmassen kann dieser Verschleiß nur unvollkommen ausgeglichen werden, obwohl durch die üblicherweise vorhandenen Neigungen der Rückwand von 8 bis 10° das Anhaften der Flickmassen verbessert wird.

Eine Verringerung dieser Verschleißart konnte durch abwechselnde Vermauerung von durchgehenden Steinlängen in Flach- und Rollschichten, wie es die rechte Skizze der Abb. 1 darstellt, erreicht werden. Bei dieser Vermauerungsart bewirken die durchgehenden Steine einen stabileren Verband, der noch durch Zwischenlagen von ca. 3 mm starken Blechen in jeder 4. bis 5. Lage unterstützt werden kann. Die Rollschichten bieten außerdem einen größeren Widerstand gegen das Abbrechen. Selbst nach Übergang auf die O₂-Zusatzbeheizung hielten die Rückstände die gesamte Ofenreise (ca. 1000 Chargen) und ihre Stärke konnte um 100 mm auf 400 mm verringert werden. Die Reststärken betragen an der dünnsten Stelle immer noch ca. 100 mm.

Die Vergrößerung des Ofens brachte eine gerade Rückwand, deren Zustellung nach Vor-

*) Kurzfassung eines Vortrages vor dem Stahlwerksausschuß der Eisenhütte Südwest am 30. November 1971 in Saarbrücken-Burbach.

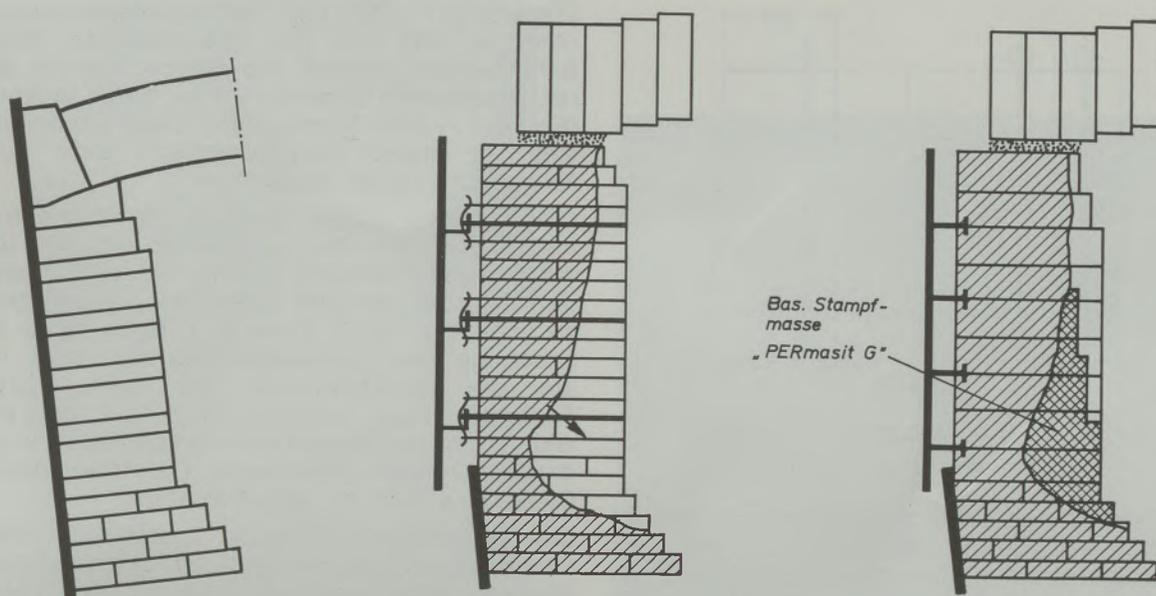


Abb. 1

Entwicklung der Rückwandzustellung

schlägen der Fa. Maerz-Ofenbau die mittlere Skizze der Abb. 1 zeigt. Trotz eingelagerter 4 mm starker Blecharmierung in jeder 4. bis 5. Lage und einer Steinstärke von 500 mm konnte die gleiche Haltbarkeit wie beim Siemensofen nicht erreicht werden. Die Ursache hierzu muß neben dem schlechteren Haften der angeworfenen Flickmassen im heißeren Ofengang gesucht werden. Das Verschleißbild zeigte hierbei oberhalb der Schlackenzone Ausbrüche. Da der Stein durch das Gewicht der darüberliegenden Steinlagen beansprucht wird, ist zu vermuten, daß diese Belastung die Abplatzungen begünstigt.

Wie die rechte Skizze der Abb. 1 zeigt, wird durch die Einspannung der einzelnen Steine die darunterliegende Steinlage entlastet. Durch größere Steinquerschnitte wurde bei dieser Zustellungsart gleichzeitig die Fugenzahl ver-

ringert. Daher konnten die anfangs vorgesehenen Schweiß- (Abb. 2) und Armierungsbleche ohne Beeinträchtigung der Haltbarkeit weggelassen werden. Der Verschleiß durch Abplatzungen ist bei dieser Zustellungsform merklich zurückgegangen. Hiermit ist es bei Zwischenreparaturen möglich, die Rückwand im Bereich der Schlackenzone zu erneuern, ohne eine Auflockerung der übrigen Rückwand zu verursachen. Parallel dazu wurden versuchsweise die Auswaschungen im Bereich der Schlackenzone mit hochwertigen Magnesitmassen (PERmasit G) ausgestampft.

4. Zustellungsvereinfachungen

Die Zustellungszeit des SM-Ofens beansprucht etwa 8 bis 10 % der möglichen Betriebszeit und macht damit den Hauptanteil der Verlustzeiten aus. Eine Milderung der dadurch entstehenden Stillstandzeiten bringt der Einsatz vorgefertigter Zustellungssteile.

Auf Grund der guten Erfahrungen, die wir mit Dolomitblöcken machten, deren Haltbarkeit in den Ecken der Rückwände unserer Siemensöfen völlig ausreichend war und die nur durch Beschädigung mit dem Chargierkran im Bereich der Ofentüren ungenügende Haltbarkeiten brachten, wurden Versuche mit ca. 1 t schweren Teermagnesitblöcken gemacht, um den höheren Beanspruchungen gerecht werden zu können. Die Blöcke, deren Abmessungen Abb. 3 zeigt, waren aus einer mit 5 bis 7 % Teer versetzten HL7-Mischung gestampft und mit einigen Beton-eisen armiert. Der Vorteil dieser Blöcke lag neben dem geringeren Preis und der schnelleren Zustellungsmöglichkeit auch darin, daß der

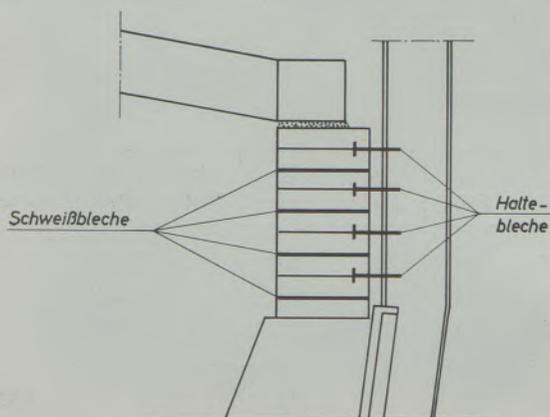


Abb. 2

Rückwandzustellung Maerz-Ofen

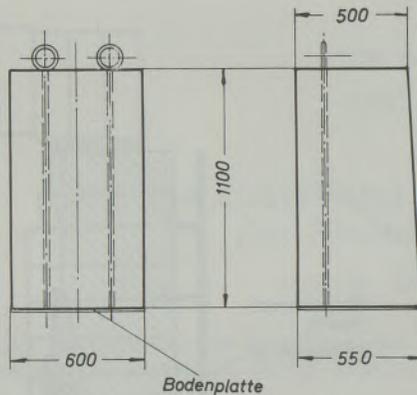


Abb. 3

Teermagnesitblock, ca. 1 t

Verschleiß durch Abplatzungen geringer war. Im Durchschnitt waren die Blöcke bei der Zwischenreparatur des Ofens noch ca. 30 bis 40 mm stärker als die daneben vermaurten Steine. Es muß allerdings beim Anheizen darauf geachtet werden, daß die freie Seite der Blöcke mit Blechen abgedeckt und verspannt wird, da eine keramische Bindung nach dem Verbrennen des Teers noch nicht vorhanden ist und erst bei höheren Temperaturen des Ofens eintritt.

Der voreilende Verschleiß in der Schlackenzone und die dadurch bedingte ungleichmäßige Ausnutzung des Rückwandmaterials wurde durch Torkretieren während des Betriebes ausgeglichen. Am besten haben sich bei uns chromerhaltige Massen, die einen geringfügigen Tonzusatz enthalten, bewährt (Tabelle 1). Über sie wird auch in der russischen Literatur berichtet (1). Die damit aufgespritzte Schicht ist, entsprechend der Verarbeitung mit ca. 20 % Wasser, ziemlich porös, sie haftet gut auf der Steinoberfläche und Abplatzungen während des Betriebes wurden nicht beobachtet. Lediglich einige Zentimeter unterhalb der aufgespritzten Oberfläche konnten bei der Zwischenreparatur im Steinmaterial Risse festgestellt werden, wahrscheinlich durch Temperaturschockwirkung verursacht. Auf Grund der Analysen

(Tabelle 1) und der Gefügeuntersuchungen (Abb. 4) läßt sich die Wirkungsweise dieser Schutzschicht deuten. Die Schicht besteht aus rekristallisierten Chromspinellen, die in Silikaten (Forsterit – M_2S , Monticellit – CMS) eingebettet sind. In dieser Zwischenschicht sind auch Kalziumphosphate feststellbar.

Die Analysen zeigen deutlich die starke Aufnahme von FeO , das ja in Fe_2O_3 übergeht und mit Chromit eine feste Lösung bildet (2). Außerdem ist aber auf eine Abwanderung von Cr_2O_3 zu schließen. B. A. Velekin führt daher die Erhöhung der Rückwandhaltbarkeit nicht nur auf die Schutzwirkung der aufgespritzten Schicht zurück, sondern auch auf die Einwanderung von feuerfesten Komponenten in die darunterliegende Rückwand (1). Über diesen Punkt wird noch zu sprechen sein.

Das Torkretieren im kalten Zustand mit einer Chrommagnesitmasse mit erhöhten Silikatphasenanteilen ergab nur unbefriedigende Haltbarkeiten. Bereits nach wenigen Chargen war die aufgespritzte Schicht wieder abgetragen.

Der nächste Entwicklungsschritt war das bereits erwähnte Vorstampfen hochwertiger Magnesitmassen (PERmasit G), die durch einen Chromatbinder schon im kalten Zustand verfestigen. Das Aufbringen dieser Massen ist relativ einfach und schnell durch ungelernete Kräfte durchzuführen. Die Haltbarkeit dieser vorgestampften Schicht reicht bis zur nächsten Zwischenreparatur. Die Reststärken betragen dann noch mehrere Zentimeter, auf die wieder eine neue Schicht aufgestampft werden kann. Die Haltbarkeit dieser vorgestampften Schicht ist sehr stark von einer guten Stampfausführung abhängig. Um mögliche Chargenschäden aufnehmen zu können, sollte die verbliebene Restmauerstärke nicht unter der halben Ausgangstärke liegen. Abplatzungen konnten an der vorgestampften Schicht bisher nicht festgestellt werden (Abb. 5).

In den Gefügaufnahmen des Inneren der Reststücke (Abb. 6) sind Periklase zu erkennen, die noch keine Magnesiaferritausscheidungen auf-

Tabelle 1

Rückwandreparaturmassen

	% Fe_2O_3	% Cr_2O_3	% MgO	% SiO_2	% CaO	% Al_2O_3	% MnO	% P_2O_5	Glüh- verlust
Spritzmasse	25,3	39,6	9,8	8,6	0,3	12,7			
aufgetragene Schicht	32,5	27,8	15,9	5,8	0,3	9,3		1,14	
Übergang Rückwand	34,2	6,05	34,0	2,6	3,8	3,0	3,0	0,99	
MgO-Stampfmasse	0,31	1,32	90,9	3,5	1,6	0,2			1,53
gestampfte Schicht (innen)	0,58	1,08	83,8	9,1	5,3	0,3		0,21	
Kontakt mit Ofenatmosphäre	3,5	2,33	74,6	6,7	8,3	0,8		1,44	



Abb. 4
Aufgespritzte Magnesitchrommasse
200×

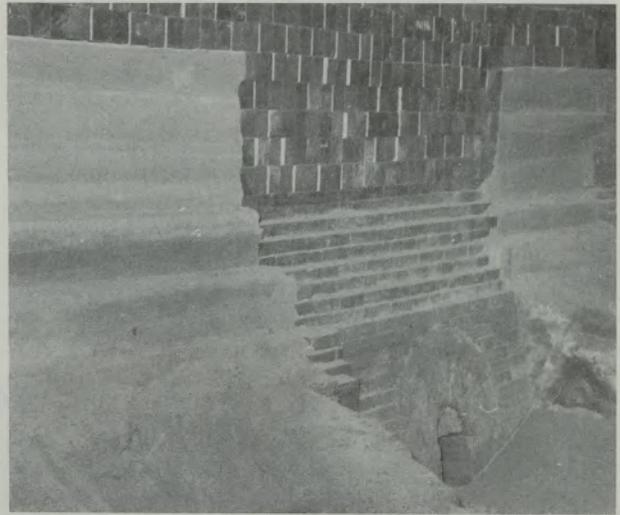


Abb. 5
Rückwandreparatur durch Permasitvorstempfung

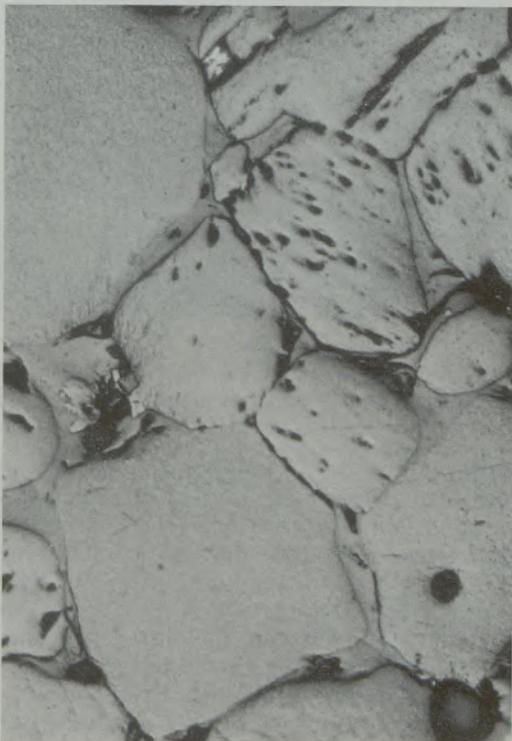


Abb. 6
Permasitschicht, bei Luftabschluß gesintert
200×

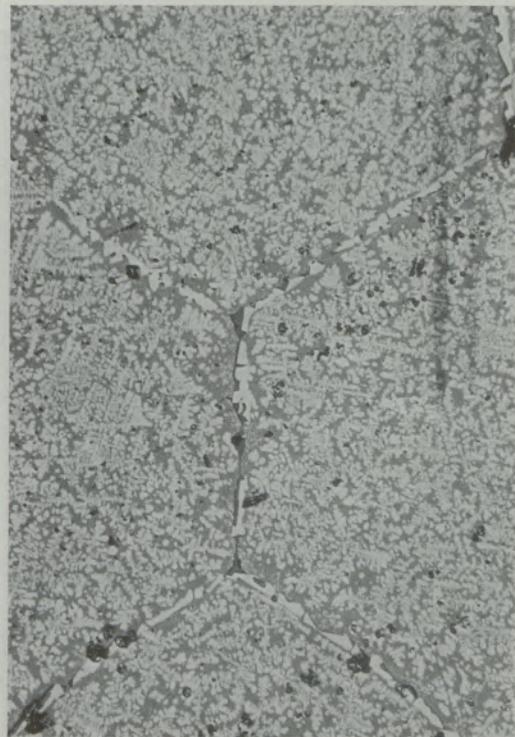


Abb. 7
Permasitschicht, in Berührung mit Ofenatmosphäre
200×

weisen. Die Zwischenphasen bestehen in erster Linie aus Monticelliten (CMS), die sich durch eine CaO-Aufnahme gebildet haben müssen. Die Sammelkristallisation der Außenschicht (Abb. 7), die durch eine FeO-Aufnahme begünstigt wurde, verhindert die weitere Einwanderung von Fremdbestandteilen. Das läßt sich aus den P_2O_5 -Gehalten schließen. Die Gefügaufnahme zeigt überhaupt keine zwickelfüllende Phase mehr. Diese Schicht hat außerdem starke Thermotaxien — einen Umbau der Kristalle und Längung senkrecht zum Temperaturgefälle —, die auf hohe Temperatur ohne wesentlichen Verschleiß schließen lassen. Daß die Permasitschicht mit der aufgespritzten Schicht reagiert und Chromite eingewandert sind, zeigen die Analysen (Tabelle 1) und Abb. 8, in der die Vergrößerung des Magnesiaferrit und Chromitausscheidungen sichtbar sind. Es sind aber noch genauere Untersuchungen dieser Vorgänge notwendig. An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. W. Z e d n i c e k für seine freundliche Unterstützung bei der Beurteilung der Gefügaufnahmen danken.

5. Abstich- und Eingußrinnenzustellung

Innerhalb der Rückwand sind der Abstich und der Roheisen-Einguß Schwächestellen.

Um durch den Abstichverschleiß das darüberliegende Mauerwerk nicht aufzulockern, erfolgt

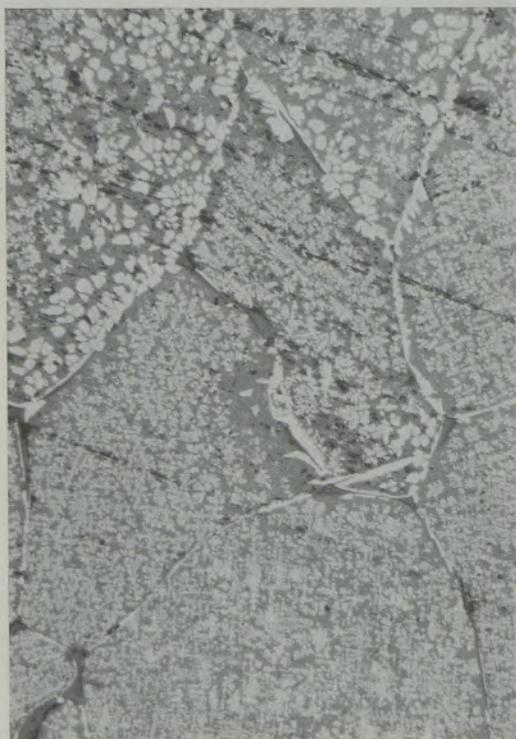


Abb. 8

Permasitschicht, Übergangszone Magnesitchromschicht
200×

die Zustellung bei uns durch Mauern eines Gewölbes und Einstampfen einer Teerdolomitmischung. Zur Erneuerung des im Laufe der Ofenreise zerstörten Abstichgewölbes bei der nächsten Zustellung ist es unumgänglich, daß der darüberliegende Rückwandteil mit ausgebrochen wird, obwohl er zumindest im oberen Teil nicht einmal zur Hälfte verschlissen ist (Abb. 5). Um die dabei notwendigen Maurerarbeiten einzusparen, wurde an einem Ofen der Abstich versuchsweise durch Ausstampfen wieder mit einer hochwertigen Magnesitmasse repariert. Die Masse wird ebenfalls mit ca. 5 % Wasser angemacht. Da diese Zustellungsänderung bisher zu keinerlei betrieblichen Schwierigkeiten führte, wurde sie für alle Öfen übernommen.

Die weitere Schwächezone der Rückwand ist der Roheisen-Einguß. Auch hier wurde zunächst ein Gewölbe gemauert. Durch den Horizontal Schub der Rückwand kam es aber schon bald zu Zerstörung der Widerlager, Einbrechen des Gewölbes und der darüberliegenden Steinlagen. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten und zur

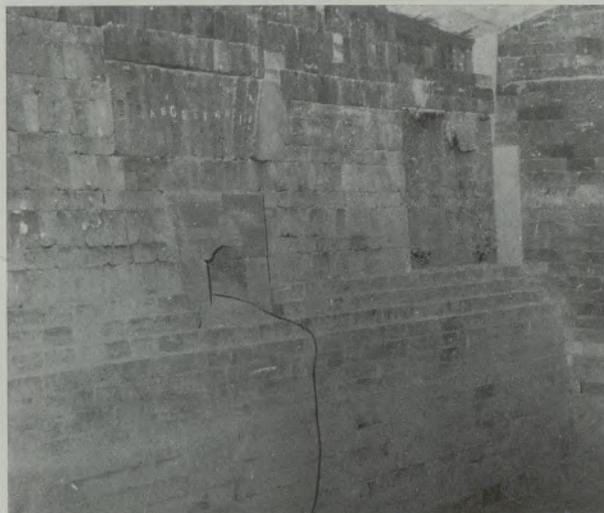


Abb. 9

Roheisen-Eingußrinne (Formstein und scheidrechter Bogen)

Vereinfachung der Zustellung werden heute Formsteine verwendet. Zur Sicherheit gegen vorzeitiges Einbrechen des darüberliegenden Mauerwerkes wird über diesen Formsteinen ein scheidrechter Bogen gemauert (Abb. 9), der uns in dieser Form angeliefert wird. Diese Zustellungsweise hat sich gut bewährt und gewährleistet Haltbarkeiten bis zur folgenden Zwischenreparatur. Wegen der guten Erfahrungen, die wir mit den hochwertigen Magnesitstampfmassen in Abstich und Rückwand machten, wird aber auch die Zustellung des Eingusses durch Ergänzen des verschlissenen Mauerwerkes mit PERmasit G durchgeführt.

Zusammenfassung

Um die Rückwandhaltbarkeit dem Zustellungsrythmus des SM-Ofens anpassen zu können, sind bei den heutigen Beanspruchungen die während des Betriebes angewandten Ausfließverfahren nicht mehr ausreichend.

Da die Materialqualität eine kaum verbesserungsfähige Höhe erreicht hat, müssen Änderungen in der Zustellungsweise zur Haltbarkeitsverbesserung durchgeführt werden. Dabei muß der heutige Mangel an ausgebildetem Maurerpersonal berücksichtigt und durch Zustellungsvereinfachung der Einsatz ungelernter Kräfte ermöglicht werden.

Die Entwicklung der Rückwandzustellung im

SM-Stahlwerk der Neunkircher Eisenwerk A. G. wird unter diesen Gesichtspunkten beschrieben. Heute werden die Rückwände durch Vorstampfen von hochwertigen Magnesitstampfmassen (PERmasit G) bis auf die Ausgangsstärke ergänzt. Durch Vergleich von Analysen und Gefügebildungen des Ausgangsmaterials mit denen der Reststärken wird diese Zustellungsweise untersucht. Die Haltbarkeit der auf diese Weise ergänzten Rückwandmauerung reicht bis zur folgenden Zwischenreparatur. Wegen der guten Erfahrungen werden in der gleichen Weise Abstich und Roheisen-Einguß bei der Zustellung repariert.

Summary

In order to be able to adapt the backwall life to the lining schedule of the open hearth the patch work as it usually was done during operation is no more sufficient in view of the actual requirements.

Since the material quality is already optimal the lining system has to be altered to improve life time. In this connection the fact has to be taken in consideration that there is little experienced mason staff available and therefore by simplified lining method non experienced personal could be engaged as well. The development of the lining of back walls in the open hearth steel

plant of Neunkircher Eisenwerk A. G. is described under this assumption. Today the back walls are completed by high quality ramming mixes like "Permasit"-G to reach the original thickness. Analysis and tests on the structure of the original material compared with the remaining lining help to make investigations on this special lining method. The durability of the back wall lining which has been completed by such method has a life time as long as to the next intermediate repair. Due to the good experience gained, taping hole and pig iron pouring spout are repaired in the same way at the occasion of the lining.

Résumé

Pour pouvoir adapter la tenue du mur arrière au rythme de réfection du revêtement des fours Martin, les méthodes de réparations locales utilisées actuellement en cours d'exploitation sont insuffisantes, en raison des fortes sollicitations supportées par le four.

Etant donné que la qualité des matériaux a atteint un niveau qu'il n'est pratiquement plus possible d'améliorer, il faut réaliser des modifications dans le mode de revêtement afin d'améliorer la durée de vie. Il faut tenir compte, dans cet ordre d'idées, du manque que l'on ressent actuellement d'un personnel spécialisé pour la mise en oeuvre et rendre possible, grâce à une simplification du revêtement, l'emploi de personnel non spécialisé.

En se plaçant à ce point de vue, on décrit la mise au point du revêtement du mur arrière à l'aciérie Martin de la Neunkircher Eisenwerk A. G. A l'heure actuelle les murs arrière sont complétés jusqu'à leur épaisseur initiale par damage avec des pisés de magnésie de haute qualité «PermasitG». On étudie, par comparaison des résultats d'analyse et des photographies de la texture du matériau initial avec les épaisseurs résiduelles, ce mode de revêtement. La tenue du mur arrière ainsi rechargé suffit pour le conserver jusqu'à la réparation intermédiaire suivante. En raison des bons résultats obtenus, on répare de la même manière l'orifice de coulée en poche et celui de chargement de fonte liquide.

Literaturverzeichnis

1. Velikin, B. A.; Torkretieren der Rückwände von SM-Öfen im Werk Zaporozstal; Stal, in Deutsch (1967), S. 236-242.
2. Harders, F., u. S. Kienow; Feuerfestkunde, Berlin (1960).

DK 537.311 : 546.41-31 : 546.185-31

DEC B 21/A 5259 - A 5964

Das elektrische Leitungsverhalten von Kalk und hochschmelzenden Kalziumphosphaten bei 1400 bis 1650 °C*)

Von W. A. Fischer, D. Janke und K. Zielinski, Düsseldorf**)

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf

(Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit variierendem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase und EMK-Messungen an Festkörperketten ergeben Bereiche einer n-Leitung, Ionenleitung und p-Leitung für CaO und $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ sowie eine ausschließliche Ionenleitung für $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; das Auftreten der p-Leitung wird durch Thermokraftmessungen bestätigt.)

(Measurements of electrical conductivity in gas atmospheres of varying oxygen partial pressure and EMF measurement in solid state galvanic cells yield n-type, ionic, and p-type conduction in CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and exclusively ionic conduction in $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; the occurrence of p-type conduction is proved by the measurement of thermoelectric power.)

(Des mesures de conductibilité électrique sous pression partielle variable dans la phase gazeuse et des mesures de force électromotrice dans des cellules galvaniques à l'état solide, mettent en évidence une conduction du type n, une conduction ionique et une conduction du type p pour CaO et $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ et une conduction ionique exclusivement pour $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; l'existence de la conduction du type p est confirmée par des mesures de puissance thermo-électrique.)

1. Einleitung

Die gebräuchlichen hochfeuerfesten Oxide und Oxidverbindungen sind bei Raumtemperatur Isolatoren. Mit steigender Temperatur nimmt ihre Leitfähigkeit zu: Sie werden halbleitend. Gleichzeitig entsteht eine Wechselwirkung mit sauerstoffhaltigen Gasphasen, welche den Mechanismus und das Ausmaß der elektrischen Leitung in den oxidischen Stoffen entscheidend bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Leitungsvorgänge in reinem Kalziumoxid sowie in hochfeuerfesten Verbindungen des Kalziumoxids mit der Phosphorsäure erstmals in dem für metallurgische Reaktionen entscheidenden Bereich hoher Temperaturen untersucht. An den genannten Stoffen wurde die elektrische Leitfähigkeit bei 1400 bis 1650 °C und Sauerstoffpartialdrücken der Gasphase zwischen 10^{-14} und 0,2 atm sowie die Thermokraft bei 1100 bis 1650 °C in Luft ermittelt. Um die aus diesen Messungen gewonnenen Vorstellungen über die Art der Halbleitung zu ergänzen, wurden an einigen Proben zusätzlich galvanische Spannungen in geeigneten Gas- und Festkörper-Konzentrationsketten gemessen.

2. Grundlagen

2.1 Kennzeichnung der untersuchten Stoffe

Reines Kalziumoxid kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten NaCl-Typ mit Spaltflächen in der (100)-Orientierung, einer Gitterkonstanten von 4,8075 Å (1) und einer Dichte von 3,340 g/cm³ (1).

Die Verbindung Kalziumtetraphosphat

$4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ hat eine monokline Kristallstruktur (2) und zeigt keine Umwandlungen bei höheren Temperaturen. Die Verbindung Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ weist drei verschiedene Modifikationen auf: Bei Temperaturen unter 1125 °C ist hexagonales β - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 10,25$ Å, $c_0 = 36,9$ Å und einer Dichte von 3,12 g/cm³ beständig (2). Im Temperaturbereich zwischen 1125 und 1430/1470 °C besteht das monokline α - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 12,86$ Å, $b_0 = 9,11$ Å, $c_0 = 15,23$ Å und einer Dichte zwischen 2,814 und 3,14 g/cm³ (2). Für die Hochtemperatur-Modifikation $\bar{\alpha}$ - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ zwischen 1430/1470 °C und dem Schmelzpunkt sind der Gittertyp sowie die Gitterkonstanten und die Dichte nicht bekannt.

Im Zustandsschaubild CaO-P₂O₅ (Abb. 1 a und b) (3), (4) stellt sich das Kalziumtetraphosphat $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ als eine bei 1710 bis 1720 °C inkongruent schmelzende Verbindung dar, deren Zusammensetzung mit 61,2 % CaO sehr nahe der peritektischen Schmelze bei 60,5 % CaO und der eutektischen Schmelze bei 56,5 % CaO liegt. Über die kongruent schmelzende Verbindung Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bestehen zwei unterschiedliche Auffassungen im Schrifttum. G. Trömel und W. Fix (3) (Abb. 1 a) ermittelten für das stöchiometrisch zusammengesetzte $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (54,2 % CaO) einen Schmelzpunkt von 1810 °C und eine $\bar{\alpha} \rightarrow \alpha$ -Umwandlungstemperatur von 1470 °C. Nach den Untersuchungen von

*) Teilauszug aus der von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Technischen Hochschule Aachen genehmigten Dr.-Ing.-Dissertation von K. Zielinski, Aachen 1971.

**) Prof. Dr.-Ing. habil. W. A. Fischer, Dr.-Ing. Dieter Janke, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf; Dr.-Ing. Klaus Zielinski, jetzt BBC, Abt. Industrieofenbau, Dortmund.

J. H. Welch und W. Gutt (4) (Abb. 1 b) bildet das Kalziumtriphosphat eine Mischphase mit P_2O_5 -Überschuß. Sie erreicht bei einem CaO-Gehalt von 53 % ihr Schmelzmaximum von 1777 °C. Die $\bar{\alpha} \rightarrow \alpha$ -Umwandlung vollzieht sich in einem schmalen heterogenen Bereich zwischen 1430 und 1472 °C. Zur Verbindung $2 CaO \cdot P_2O_5$ hin dehnt sich die $\bar{\alpha}$ -Mischphase von der stöchiometrischen Zusammensetzung ausgehend bis zu einem CaO-Gehalt von 52 % und die α -Mischphase bis zu einem CaO-Gehalt von 50 % aus.

Die Auffassungen des Zustandsschaubildes stimmen darin überein, daß im Bereich zwischen

$4 CaO \cdot P_2O_5$ und $3 CaO \cdot P_2O_5$ sind als homogene oder heterogene oxidische Halbleiter zu betrachten, die bei höheren Temperaturen stets einer Wechselwirkung mit der sie umgebenden sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre ausgesetzt sind.

Reines Kalziumoxid ist nach K. H a u f f e (6) als amphoter leitendes Oxid zu bezeichnen, das bei erhöhten Temperaturen je nach dem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase drei verschiedene Fehlordnungstypen bilden kann. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken, z. B. in Luft, wird durch den Einbau von gasförmigem Sauerstoff

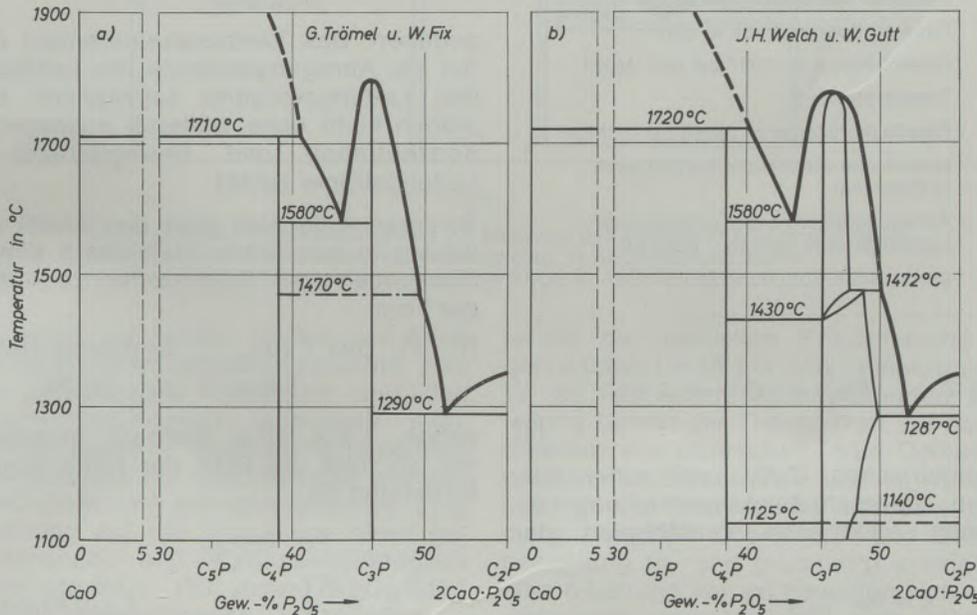


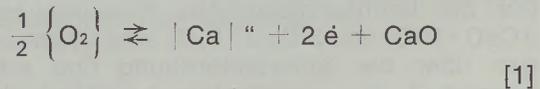
Abb. 1

Das Zustandsschaubild $CaO - 2 CaO \cdot P_2O_5$

dem $3 CaO \cdot P_2O_5$ und $4 CaO \cdot P_2O_5$ beide Verbindungen heterogen nebeneinander vorliegen. Auch im ausgedehnten Konzentrationsbereich zwischen dem Kalziumtetraphosphat und dem reinen CaO konnten Mischphasen oder weitere Verbindungen bisher nicht nachgewiesen werden. Anzeichen für eine weitere möglicherweise auftretende Mischphase in diesem Bereich ergaben sich aus dem Verlauf der von W. A. Fischer und D. Janke (5) aufgenommenen Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit, die bei der Zusammensetzung $7 CaO \cdot P_2O_5$ ein deutlich ausgeprägtes Maximum aufwiesen. Die Bildung einer neuen Kristallstruktur konnte durch röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen bis zu einer Temperatur von 1200 °C jedoch nicht bestätigt werden.

2.2 Leitungsmechanismus und Fehlordnung

Die hier untersuchten Stoffe, reines Kalziumoxid, $4 CaO \cdot P_2O_5$, Gemenge aus CaO und $4 CaO \cdot P_2O_5$, $3 CaO \cdot P_2O_5$ und Gemenge aus

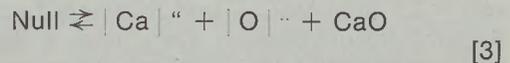


ein überstöchiometrisches CaO_{1+x} mit einer überwiegenden Defektelektronenleitung erzeugt. (Die in dieser Arbeit verwendeten Formelzeichen sind in Tabelle 1 zusammengestellt und erläutert.)

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck sollte der Beziehung

$$\kappa = k_1 \cdot p_{O_2}^{1/6} \quad [2]$$

folgen. In einem mittleren Sauerstoffdruckbereich bildet sich annähernd stöchiometrisches Kalziumoxid

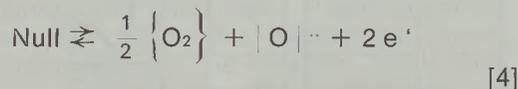


mit einer überwiegenden Ionenfehlordnung, dessen Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken der Gasphase wird durch Ausbau von Sauerstoff aus dem Oxidgitter

Tabelle 1

Erläuterung der verwendeten Formelzeichen

Ca "	Leerstelle eines zweiwertigen Kalziumions
O "	Sauerstoffionenleerstelle
Me "	zweiwertiges Metallion auf einem Zwischengitterplatz
P ⁵⁺	fünfwertiges Phosphorion auf einem Zwischengitterplatz
P Ca ³⁺	Phosphorion auf einem Kalziumgitterplatz
O O	besetzter Sauerstoffgitterplatz
P _{O₂}	Sauerstoffpartialdruck in atm
R	Gaskonstante = 1,987 cal grad ⁻¹ Mol ⁻¹
T	Temperatur in K
F	Faradaykonstante = 23066 cal V ⁻¹ Mol ⁻¹
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit in Ohm ⁻¹ cm ⁻¹
A	Anregungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit in cal Mol ⁻¹ oder eV
E	galvanische Spannung in V



unterstöchiometrisches CaO_{1-x} mit einer vorherrschenden Überschubelektronenleitung erzeugt, dessen elektrische Leitfähigkeit der Gleichung

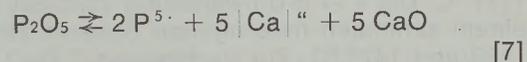
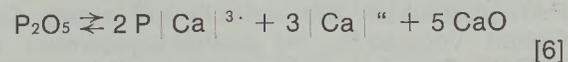
$$\kappa = k_2 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad [5]$$

genügen sollte.

Für die hochschmelzenden Kalziumphosphate 4CaO · P₂O₅ und 3CaO · P₂O₅ sind Untersuchungen über die Gitterfehlordnung und die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase bisher nicht bekannt.

Im 4CaO · P₂O₅ ist ein ähnlicher Leitungsmechanismus wie im reinen CaO zu vermuten, wenn man davon ausgeht, daß CaO-reichere Verbindungen als das hochschmelzende Orthophosphat 3CaO · P₂O₅ ihr überschüssiges CaO nur in lockerem Kristallverband halten – für die Abbildung des CaO im 4CaO · P₂O₅ nach der Reaktion 3CaO · P₂O₅ + CaO \rightleftharpoons 4CaO · P₂O₅ ermittelten K. Schwerdtfeger und H.-J. Engell (7) nur eine geringe Änderung der Freien Enthalpie von -2,1 kcal/Mol. – und in einem bestimmten Sauerstoffdruckbereich Ca²⁺- und O²⁻-Ionen als vorherrschende Ladungsträger auftreten können. In der 3CaO · P₂O₅-Mischphase mit P₂O₅-Überschuß könnte ein Transport von Kalziumionen über Kalziumionenleerstellen im Gitter stattfinden. Zur Erzeugung einer entsprechenden Fremdfehlordnung der Ionen durch den Einbau

von P₂O₅ in das 3CaO · P₂O₅-Gitter bieten sich zwei Möglichkeiten an:

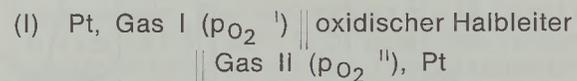


Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit oxidischer Halbleiter ist bei konstantem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase durch die Beziehung

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \quad [8]$$

gegeben. Das Temperaturinkrement A bezeichnet die Anregungsenergie der Leitfähigkeit, die den Leitungsvorgang summarisch beschreibt, jedoch nicht ohne weiteres Aussagen über die Konzentration und Beweglichkeit einzelner Ladungsträger zuläßt.

Weiteren Aufschluß über den Anteil der Ionenleitung in oxidischen Halbleitern können EMK-Messungen an Sauerstoffkonzentrationsketten der Form



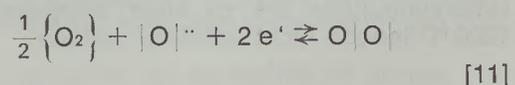
geben. Liegt eine meßbare Ionenleitfähigkeit vor, so folgt die EMK der Kette allgemein der Beziehung (8)

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}^{\ln p_{\text{O}_2}^{\text{I}}} t_{\text{IOn}} d \ln p_{\text{O}_2} \quad [9]$$

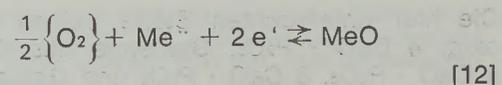
Die Überföhrungszahl der Ionen t_{IOn} läßt sich danach aus der gemessenen Zellspannung E und den bekannten Sauerstoffpartialdrücken $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ und $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ berechnen:

$$t_{\text{IOn}} = \frac{4F}{RT} \frac{dE}{d \ln p_{\text{O}_2}} \quad [10]$$

Der Ladungstransport im Festleiter kann im Fall einer überwiegenden Ionenleitung durch Sauerstoffionen über Sauerstoffionenleerstellen nach der Gleichung



aber auch durch Metallionen auf Zwischengitterplätzen nach der Gleichung



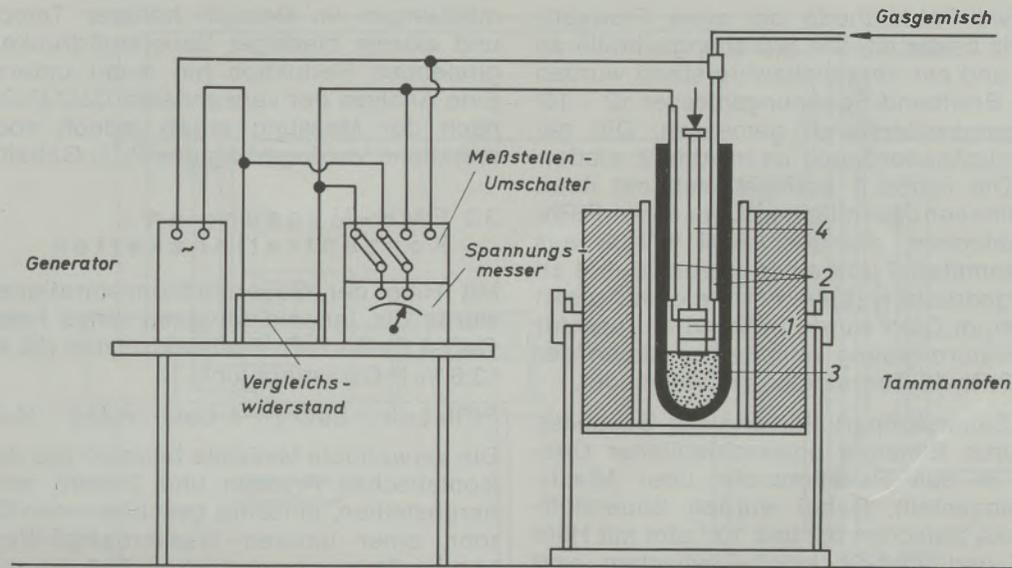


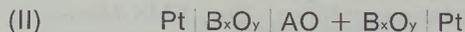
Abb. 2

Schematische Versuchsanordnung zur Messung des elektrischen Widerstandes

- 1) Probe mit Edelmetall-Meßkontakten, 2) Al_2O_3 -Führungsrohr,
- 3) Rohr aus rekristallisiertem Al_2O_3 , 4) Al_2O_3 -Druckstab

stattfinden, wenn auf beiden Seiten des Festleiters definierte Reaktionsgleichgewichte zwischen dem gasförmigen Sauerstoff und den fehlgeordneten Metallionen eingestellt sind. Eine überwiegende Sauerstoffionenleitung wurde für Mischoxide mit CaF_2 -Struktur wie das ZrO_2 mit CaO -Dotierung nachgewiesen (9). Eine Ionenfehlordnung auf der Grundlage einer gemischten Anionen- und Kationenleitfähigkeit erscheint für Mg_2SiO_4 - (10) sowie Al_2O_3 - SiO_2 - (11) und MgAl_2O_4 -Mischphasen (12) möglich.

Festkörper-Konzentrationsketten wie z. B.



(mit A = zweiwertiges Kation, B = drei- oder vierwertiges Kation, O = Sauerstoffion) können zur Klärung des Leitungsmechanismus in oxidischen Halbleitern beitragen. Aus dem Vorzeichen der gemessenen Zellspannung kann auf die relative Beweglichkeit der unterschiedlichen Kationen A und B in der gebildeten Zwischenphase $\text{AB}_x\text{O}_{y+1}$ (2) geschlossen werden, wenn eine weitgehende Unbeweglichkeit der Sauerstoffionen vorausgesetzt wird (10), (13) bis (15). Eine Berechnung der theoretischen Zellspannung der Ketten ist jedoch nur dann möglich, wenn die Überführungszahlen der beiden Kationen und das chemische Potential des Oxids B_xO_y bekannt sind.

2.3 Thermokraft

In einer Thermokette Metall/oxidischer Halbleiter/Metall läßt sich eine Thermospannung messen, wenn die beiden Kontaktstellen von Metall und Halbleiter unterschiedliche Temperaturen T_1 und T_2 aufweisen. Die an dem Oxid meßbare homogene Thermokraft $\alpha = dE/dT$ beruht im Fall einer Ionenleitung auf der Dif-

ferenz der partiellen Entropiewerte der fehlgeordneten Ionen bei den Temperaturen T_1 und T_2 . Im Fall einer vorherrschenden Elektronenleitung beruht die Thermokraft auf der Entropiedifferenz von Überschuß- oder Defektelektronen bei den Temperaturen T_1 und T_2 , wobei das Vorzeichen der Thermokraft hier eine Unterscheidung zwischen Überschuß- und Defektelektronenleitung (n- und p-Leitung) ermöglicht. Liegt eine n-Leitung vor, so bewegen sich Überschußelektronen vom heißeren zum kälteren Halbleiterteil, wodurch die heiße Kontaktstelle positiver Pol wird. Im Fall einer p-Leitung wird die heißere Kontaktstelle durch das Abwandern von Defektelektronen zum negativen Pol.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Herstellung der Proben

Reines Kalziumoxid wurde durch längeres Glühen von p. a. Kalziumkarbonat (zur Silikatanalyse nach Smith) bei 1000°C hergestellt. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung der verschiedenen $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -Proben wurde durch mehrfaches Mischen und Sintern von p. a. CaCO_3 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bzw. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewonnen (16), (17). Die auf diese Weise vorbehandelten Substanzen wurden zu zylinderförmigen Probekörpern verpreßt und hatten nach der Sinterung bei 1750°C einen Durchmesser von 7 mm und eine Länge von 8,5 mm.

3.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand der Proben wurde durch Wechselspannungsvergleichsmessungen

mit der Zwei-Pol-Methode bei einer Frequenz von 100 kHz bestimmt. Die Spannungsabfälle an der Probe und am Vergleichswiderstand wurden mit einem Breitband-Spannungsmesser ($2 \cdot 10^6$ Ohm Eingangswiderstand) gemessen. Die gewählte Versuchsanordnung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Probe 1 befindet sich mit ihren plangeschliffenen Stirnflächen zwischen PtRh-Elektrodenblechen, die über zwei Körper aus dem Probenmaterial und einen Korundstab 4 an die Probe gedrückt werden. Für die elektrischen Zuleitungen im Ofen wurde Iridiumdraht und für die Temperaturmessung unmittelbar neben der Probe ein PtRh-18-Thermoelement verwendet.

Definierte Sauerstoffpartialdrücke der Gasphase wurden durch Einleiten unterschiedlicher Gasgemische in das Reaktionsrohr über Mischpumpen eingestellt. Dabei wurden Sauerstoffpartialdrücke zwischen 0,2 und 10^{-5} atm mit Hilfe von Luft- und Luft-Stickstoff-Gemischen und Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10^{-5} und 10^{-14} atm mit H_2 - CO_2 -Gemischen unter Ausnutzung des Wassergasgleichgewichts (18) vorgegeben. Bei der Anwendung von H_2 - CO_2 -Gasgemischen muß deren reduzierende Wirkung auf die untersuchten Stoffe CaO , $4 CaO \cdot P_2O_5$ und $3 CaO \cdot P_2O_5$ berücksichtigt werden. Kalziumoxid wird bei $1700^\circ C$ erst unterhalb eines Sauerstoffpartialdruckes von 10^{-22} atm reduziert (19). Unter-

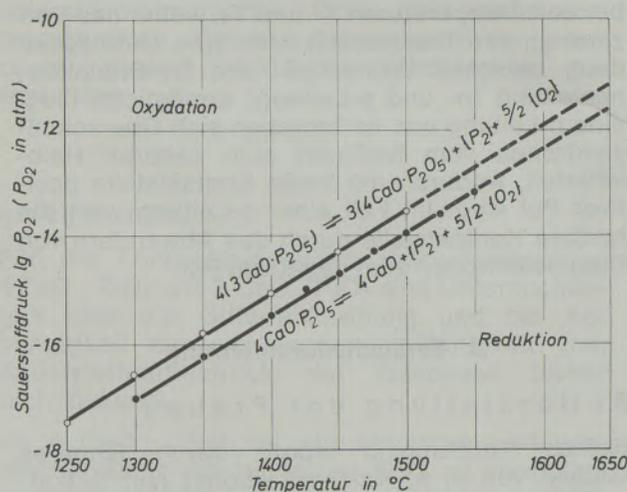


Abb. 3

Die Sauerstoffgleichgewichtsdrücke der Bildung von $3 CaO \cdot P_2O_5$ und $4 CaO \cdot P_2O_5$ bei 1250 bis $1550^\circ C$ nach J. B. Bookey

suchungen der Sauerstoffgleichgewichtsdrücke von $4 CaO \cdot P_2O_5$ und $3 CaO \cdot P_2O_5$ sind von J. B. Bookey (20) bei 1250 bis $1550^\circ C$ über die Reduktion der Kalziumphosphate im Wasserstoffstrom und die Bestimmung des Wassergehaltes im Reaktionsgas durchgeführt worden. Die aus den Ergebnissen berechneten Sauerstoffpartialdrücke sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Diese Gleichgewichtsgesamten wurden bei den Leitfähigkeits-

messungen im Bereich höherer Temperaturen und extrem niedriger Sauerstoffdrücke zur beginnenden Reduktion hin leicht unterschritten. Eine Analyse der verwendeten $CaO \cdot P_2O_5$ -Proben nach der Messung ergab jedoch noch keine merkliche Verringerung des P_2O_5 -Gehalts.

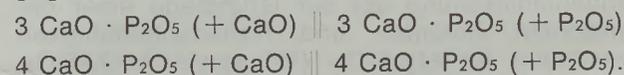
3.3 EMK-Messung an Konzentrationsketten

Mit Hilfe der Sauerstoffkonzentrationskette (I) wurde die Ionenleitfähigkeit eines heterogenen $CaO \cdot 4 CaO \cdot P_2O_5$ -Festelektrolyten (86,4 % CaO , 13,6 % P_2O_5) untersucht:

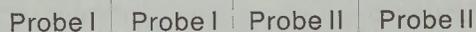


Die verwendete Meßzelle bestand aus dem durch isostatisches Pressen und Sintern bei $1750^\circ C$ hergestellten, einseitig geschlossenen Elektrolytrohr, einer inneren Wasserdampf-Wasserstoff-Iridium-Elektrode und einer äußeren Luft-PtRh-Bezugselektrode. Der Sauerstoffpartialdruck im Innern des Rohres wurde durch die Einstellung verschiedener H_2O - H_2 -Gaszusammensetzungen verändert. Die in einer früheren Arbeit experimentell mit Hilfe von Zirkonoxidzellen ermittelten Sauerstoffpartialdrücke wurden übernommen (21). Das Elektrolytrohr hatte einen Außendurchmesser von 20 mm, einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Länge von 120 mm.

In der Anordnung der Festkörperkonzentrationskette (II) wurden folgende Oxidproben an Luft gegeneinander gemessen:



Von je zwei Mischungen wurden zylindrische Probekörper gepreßt, gesintert und an ihren Stirnseiten plangeschliffen. Zur EMK-Messung wurden jeweils folgende Probenkombinationen in senkrechter Anordnung zusammengestellt:



wobei die ausgezogenen Trennstriche PtRh-Kontaktbleche andeuten. Ein leichter Druck mit einem Korundstab ergab einen ausreichenden Meßkontakt. Die Zellspannungen wurden mit einem hochohmigen Digitalvoltmeter registriert. Sämtliche Leitfähigkeits- und EMK-Messungen wurden im Tammannofen in einem Korundschutzrohr und einem einseitig verschlossenen Arbeitsrohr aus Korund oder Zirkonoxid durchgeführt.

3.4 Thermokraftmessungen

Die Thermokräfte der oxidischen Halbleiter wurden in einem elektrischen Widerstandsofen mit thyristorgesteuerter Temperaturregelung gemessen. Die Probe befand sich in senkrechter Anordnung unter leichtem Druck zwischen zwei Rhodiumscheiben mit fest angeschweißten PtRh-18-Thermoelementen (Abb. 4). Die Lötstelle des

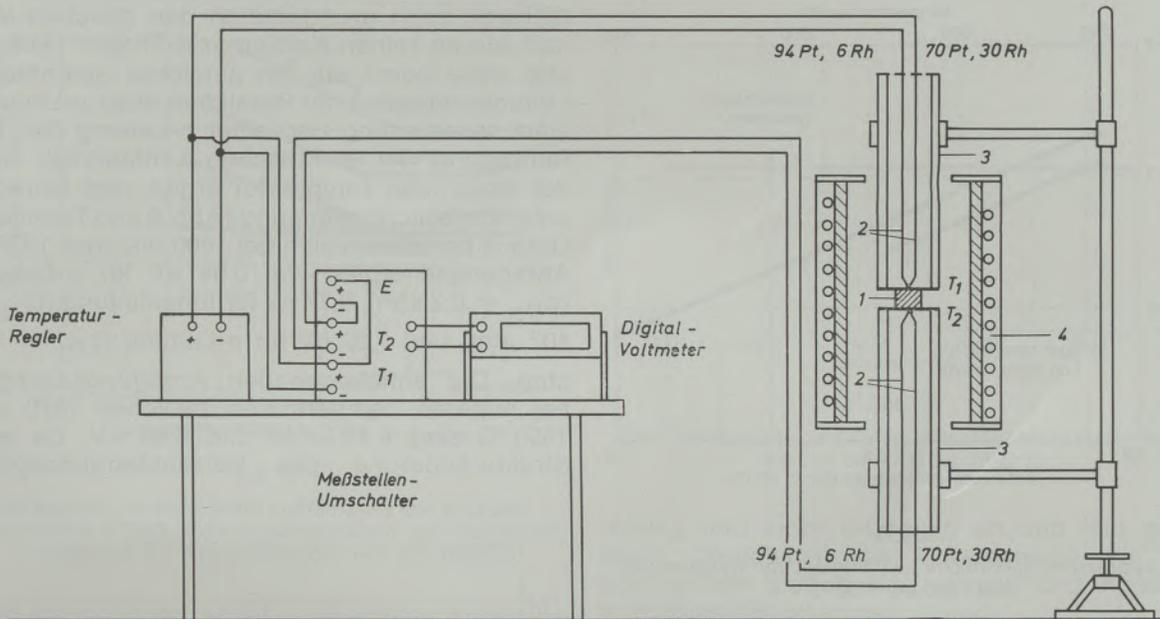


Abb. 4

Schematische Versuchsanordnung zur Messung der Thermospannung
 1) Probe mit Edelmetall-Kontakten, 2) PtRh-Thermoelemente,
 3) Al₂O₃-Rohre, 4) Molybdän-Heizwicklung

oberen Thermoelementes wurde mit Hilfe der Regelung bei konstanter Temperatur gehalten, während die Temperatur der unteren Kontaktstelle durch Verschieben der Probe im Ofen erhöht oder erniedrigt wurde. Die Differenz zwischen oberer und unterer Probertemperatur betrug 20 bis 35 °C. Die Meßwerte wurden bei kurzzeitig abgeschaltetem Heizstrom mit einem Digitalvoltmeter aufgenommen.

4. Meßergebnisse

4.1 Reines Kalziumoxid

In Abb. 5 ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kalziumoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase bei Temperaturen zwischen 1400 und 1700 °C doppellogarithmisch dargestellt. Die Meßergebnisse lassen drei Bereiche unterschiedlichen Leitungsverhaltens erkennen: a) bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{O_2} > 10^{-3}$ atm wird die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Sauerstoffdruck durch einen positiven Exponenten $1/n$ beschrieben; b) im Bereich mittlerer Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10^{-7} und 10^{-3} atm ist die Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck; c) bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{O_2} < 10^{-7}$ atm ergibt sich für die Abhängigkeit ein negativer Exponent $-1/n$. Das reine Kalziumoxid wird somit durch die vorliegenden Ergebnisse grundsätzlich als amphoter leitendes Oxid mit Bereichen einer Defekt-elektronenleitung, einer überwiegenden Ionenleitung und einer Überschusselektronenleitung ausgewiesen. Statt der nach Gleichung [2] und

[5] geforderten Exponenten von $\pm 1/6$ werden jedoch experimentell Werte von $\pm 1/7$ bis $\pm 1/15$ erreicht.

Abb. 6 zeigt für reines Kalziumoxid in logarithmischer Darstellung den linearen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und reziproker Temperatur in Luft. Die bei Frequenzen von 5 und 100 kHz ermittelten Meßwerte weichen nicht wesentlich voneinander ab und ergeben im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1700 °C eine übereinstimmende Anregungsenergie des Leitungsvorganges von 3,3 eV (Tabelle 2).

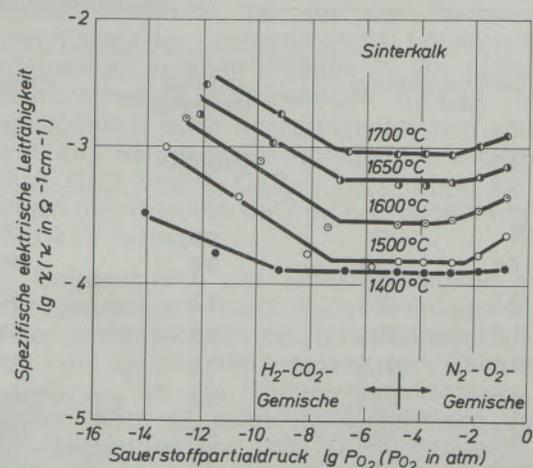


Abb. 5

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von gesintertem Kalziumoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre bei 1400 bis 1700 °C

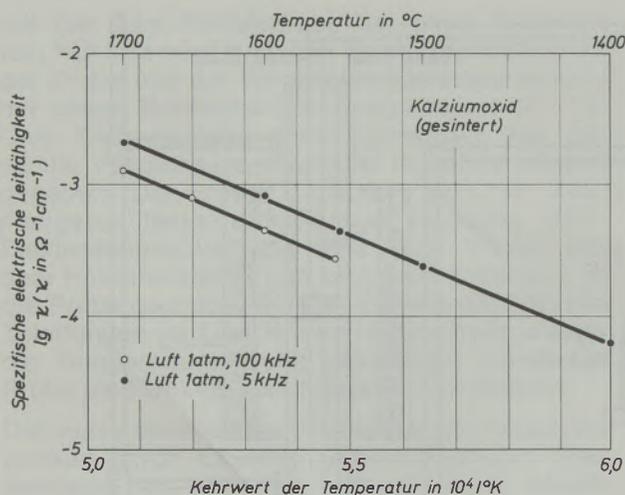


Abb. 6

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kalziumoxid bei 1400 bis 1700 °C

Aufgrund der an Kalziumoxid gemessenen Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit sollte in Luftatmosphäre eine p-Leitung vorliegen. Durch Spannungsmessungen an Kalziumoxid in einer Thermokette, deren heißere Kontaktstelle den negativen Pol bildete, wurde diese Erwartung bestätigt. Abb. 7 zeigt den Temperaturverlauf der Thermokraft an Kalziumoxid in Luft, der durch ein Maximum von 0,9 mV/Grad bei 1400 °C gekennzeichnet ist.

4.2 Kalziumtetrphosphat 4 CaO · P₂O₅

Die an Kalziumtetrphosphat-Proben gemessene Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leit-

fähigkeit zeigt grundsätzlich den gleichen Verlauf wie an reinen Kalziumoxid-Proben (Abb. 8) und weist somit auf ein ähnliches amphoterer Leitungsverhalten mit Bereichen einer p-Leitung, einer Ionenleitung und einer n-Leitung hin. Die Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur ergibt zwei Geraden unterschiedlicher Steigung (Abb. 9 und Tabelle 2). Daraus berechnen sich bei 1400 bis etwa 1570 °C Anregungsenergien von 0,94 eV für p-Leitung ($p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$), 0,77 eV für Ionenleitung ($p_{O_2} = 10^{-5} \text{ atm}$) und 1,32 eV für n-Leitung ($p_{O_2} = 10^{-9} \text{ atm}$). Die entsprechenden Anregungsenergien bei höheren Temperaturen zwischen 1570 und 1650 °C sind 4,11, 4,14 und 6,94 eV. Da eine Strukturänderung des Kalziumtetrphosphats

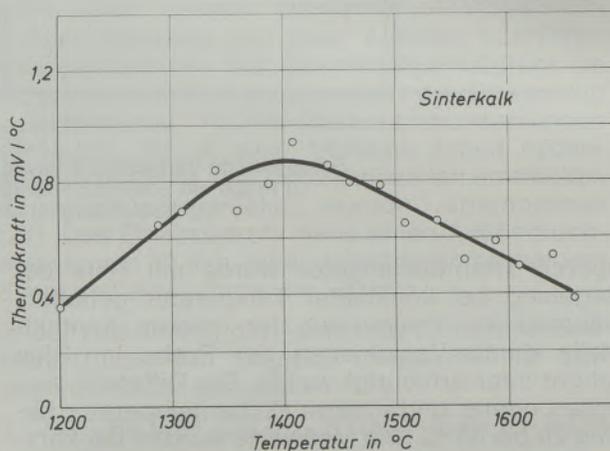


Abb. 7

Die Thermokraft von Sinterkalk an Luft bei 1200 bis 1650 °C

Tabelle 2

Anregungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit von CaO-P₂O₅-Proben verschiedener Zusammensetzung

Zusammensetzung Gew.-%		molares Verhältnis CaO/P ₂ O ₅	Temperaturbereich °C	Anregungsenergie in eV für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke der Gasphase		
CaO	P ₂ O ₅			0,21 atm	10 ⁻⁵ atm	10 ⁻⁹ atm
100	—	—	1600 bis 1700	3,30	3,96	3,30
77,8	22,2	9,0	1550 bis 1650	2,98	3,83	3,12
73,7	26,3	7,1	1570 bis 1650	6,60	6,40	5,02
71,7	28,3	6,5	1550 bis 1650	3,13	3,05	3,13
68,5	31,5	5,5	1570 bis 1650	7,10	—	—
66,2	33,8	5,0	1550 bis 1650	1,98	—	—
64,8	35,2	4,7	1550 bis 1650	6,53	5,83	6,77
61,2	38,8	4,0	1570 bis 1650	4,11	4,14	6,94
—	—	—	1400 bis 1570	0,94	0,77	1,32
53,5	46,7	2,9	1450 bis 1650	1,20	1,20	1,20
—	—	—	1150 bis 1430	3,60	3,60	3,60

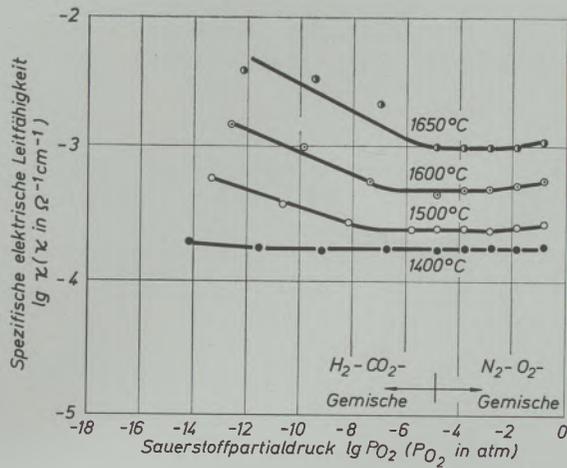


Abb. 8

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kalziumtetrphosphat $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre bei 1400 bis 1650 °C

nicht bekannt ist, könnte die starke Änderung der Anregungsenergie bei einer Temperatur um 1570 °C als ein Übergang von einer Fremdfehlordnung in eine Eigenfehlordnung gedeutet werden.

Die Thermokraft des Kalziumtetrphosphats an Luft besitzt ein positives Vorzeichen, welches den Befund einer Defektelektronenleitung bestätigt. Sie ist zwischen 1200 und 1650 °C temperaturunabhängig und beträgt 0,6 mV/Grad (Abb. 10).

4.3 Heterogene $\text{CaO} - 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gemenge

Die Zusammensetzung der untersuchten heterogenen $\text{CaO} - 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben ist Tabelle 3 zu entnehmen. Der Verlauf der Leitfähigkeit-Sauerstoffdruck-Isothermen dieser Proben zeigt ebenfalls Bereiche einer p-Leitung, einer Ionen-

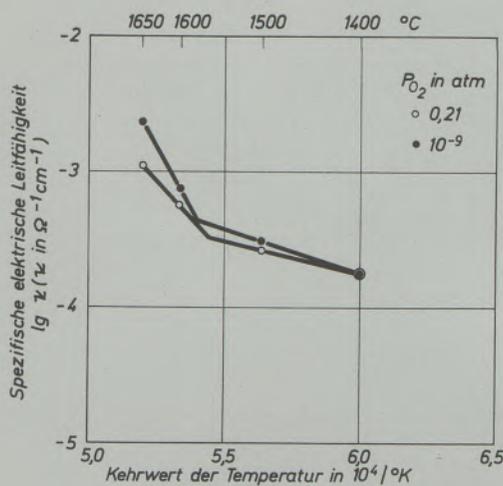


Abb. 9

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Kalziumtetrphosphat $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken der Atmosphäre

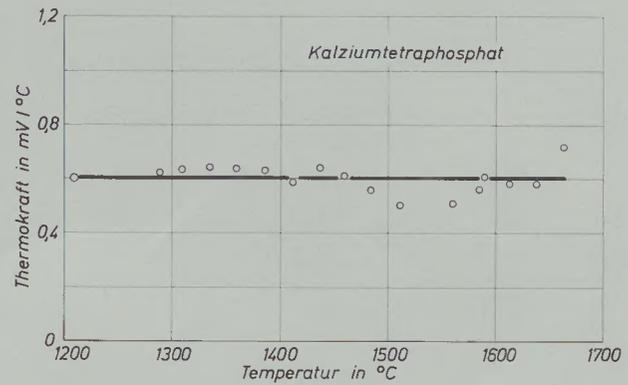


Abb. 10

Die Thermokraft von Kalziumtetrphosphat $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ an Luft bei 1200 bis 1650 °C

leitung und einer n-Leitung an und läßt somit keine grundsätzlichen Unterschiede zu den homogenen Stoffen Kalziumoxid und Kalziumtetrphosphat erkennen.

Die elektrische Leitfähigkeit von reinem CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ist annähernd gleich groß, z. B. etwa $10^{-3} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 1650 °C an Luft, und läßt folglich keine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit für Proben im heterogenen Konzentrationsbereich zwischen CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ erwarten. Tatsächlich durchlaufen die Leitfähigkeitsisothermen in diesem Bereich jedoch eine Reihe deutlich ausgeprägter Maxima und Minima (Abb. 11). Die das Leitfähigkeitsniveau von CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bis zu $1^{1/2}$ Zehnerpotenzen übersteigenden Maximalwerte sind etwa den molaren Zusammensetzungen $7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $5,5 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $4,7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ zuzuordnen. Auf das in einer früheren Arbeit (5) ermittelte Leitfähigkeitsmaximum der Zusammensetzung $7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ wurde bereits hingewiesen. Daß bei den angegebenen Probenzusammensetzungen eine Änderung des Leitungsverhaltens und damit möglicherweise auch der Kalziumphosphatstruktur stattfindet, ist aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen zu ersehen (Tabelle 2). Die Leitfähigkeitshöchstwerte aufweisenden Proben haben ungewöhnlich hohe Anregungsenergien von 6,5 bis 7 eV, während die Anregungsenergien für reines CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ sowie für die übrigen heterogenen $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben zwischen 2 und 4 eV betragen.

Zur Untersuchung der Ionenleitfähigkeit eines heterogenen $\text{CaO} - 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gemenges wurde an der beschriebenen Sauerstoffkonzentrationskette I die EMK in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ -Gasmischung gemessen. Abb. 12 zeigt die Ergebnisse dieser EMK-Messungen bei 1400 °C im Vergleich mit den Ergebnissen für das sauerstoffionenleitende $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ -Mischoxid. Die EMK folgt bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{O_2}^{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2}$ zwischen 10^{-13} und 10^{-9} atm einer linearen Beziehung, aus deren

Tabelle 3
Zusammensetzung der untersuchten CaO-P₂O₅-Mischungen

Probe Nr.	Zusammensetzung		nach dem Zustandsschaubild existierende Phasen *)
	% CaO	% P ₂ O ₅	
1	Kalziumoxid p. a.		CaO
2	90,4	9,6	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
3	81,0	19,0	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
4	77,8	22,2	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
5	75,7	24,3	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
6	73,7	26,3	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
7	73,0	27,0	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
8	71,7	28,3	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
9	70,4	29,6	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
9a	68,5	31,5	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
9b	66,2	33,8	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
10	64,8	35,2	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
11	63,1	36,9	CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅
12	61,2	38,8	4 CaO · P ₂ O ₅
13	57,5	42,5	4 CaO · P ₂ O ₅ + 3 CaO · P ₂ O ₅
14	54,2	3 CaO · P ₂ O ₅ mit P ₂ O ₅ -Überschuß	

*) Zustandsschaubild nach G. Trömel, W. Fix (3) und J. H. Welch, W. Gutt (4)

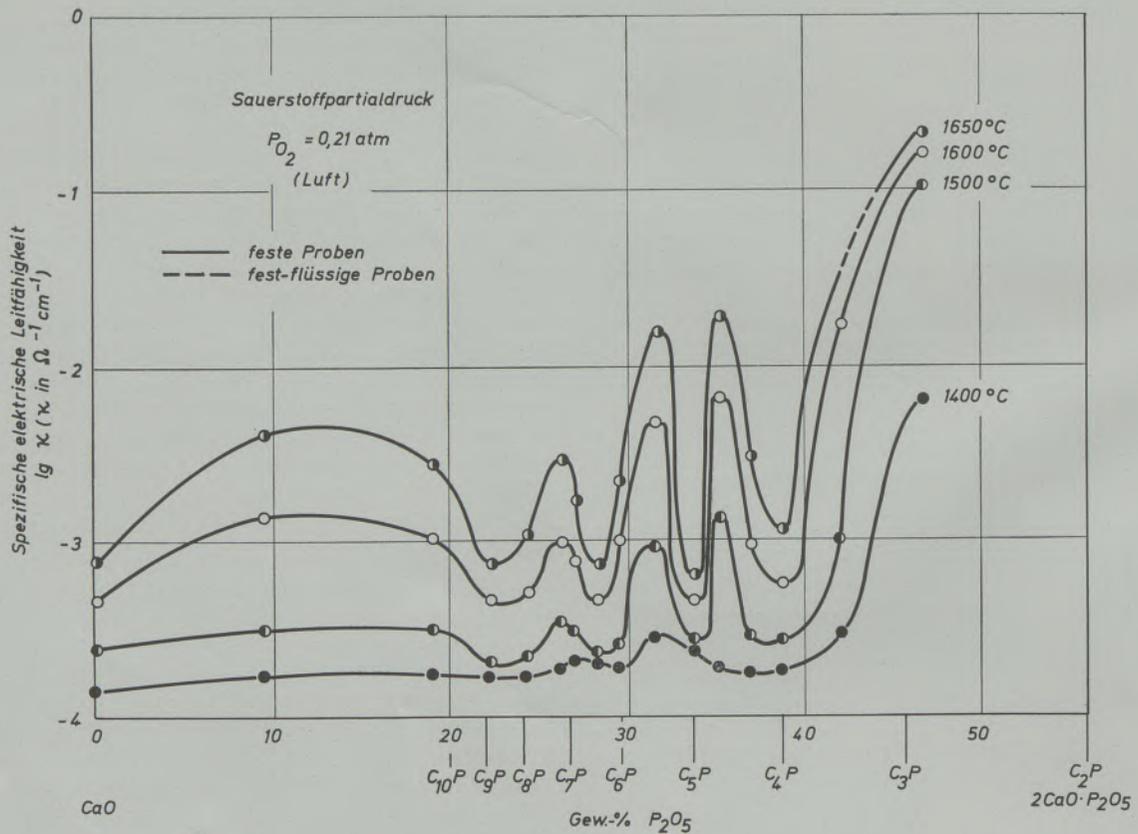


Abb. 11

Isothermen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im System CaO — 3 CaO · P₂O₅

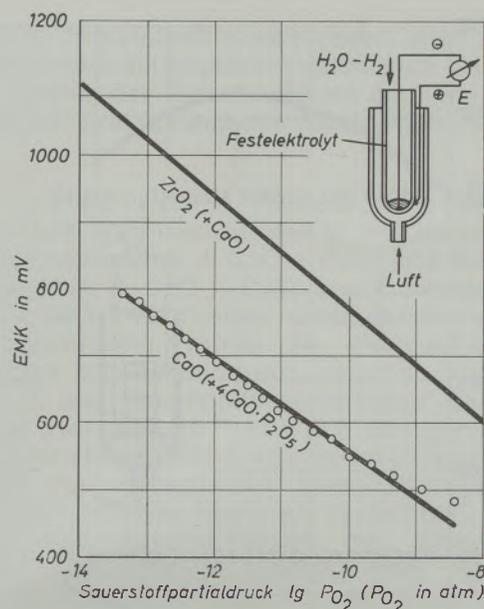


Abb. 12

Die EMK der Sauerstoffkonzentrationskette PtRh-Luft // CaO + 4 CaO · P₂O₅ // H₂O, H₂ — Ir in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im H₂O — H₂ — Gas bei 1400 °C (Festelektrolyt: 86,4 % CaO, 13,6 % P₂O₅)

Steigungsmaß sich eine Ladungszahl $n = 5,5$ berechnen läßt. Die eindeutige Zuordnung der gemessenen Zellspannungen und der eingestellten Sauerstoffpartialdrücke läßt auf eine überwiegende Ionenleitfähigkeit des heterogenen Oxidgemenges, vermutlich der Phase CaO, bei 1400 °C schließen, auch wenn die für eine vollständige Ionenleitung geforderte Ladungszahl $n = 4$ sowie die nach Gleichung [9] für $t_{\text{Ion}} = 1$

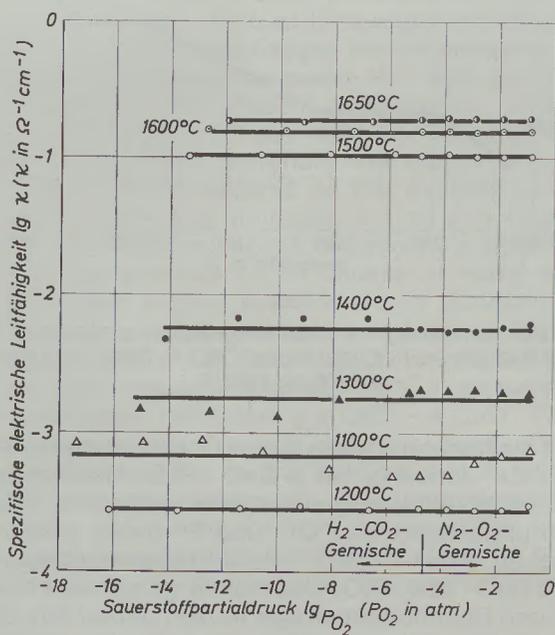


Abb. 13

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von 3 CaO · P₂O₅ mit P₂O₅-Überschuß in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre bei 1100 bis 1650 °C

berechenbaren Zellspannungen in der verwendeten Meßanordnung nicht erreicht wurden. Frühere Messungen an einer Phosphor-Sauerstoff-Konzentrationskette mit Hilfe eines CaO · 4 CaO · P₂O₅-Festelektrolyten der gleichen Zusammensetzung ergaben die für eine überwiegende Ionenleitung zu erwartenden EMK-Werte (17).

4.4 Kalziumtriphosphat 3 CaO · P₂O₅

Eine Sonderstellung im Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus nimmt die 3 CaO · P₂O₅-Mischphase mit P₂O₅-Überschuß ein. Ihre elektrische Leitfähigkeit von 0,2 Ohm⁻¹cm⁻¹ bei 1650 °C übersteigt die des

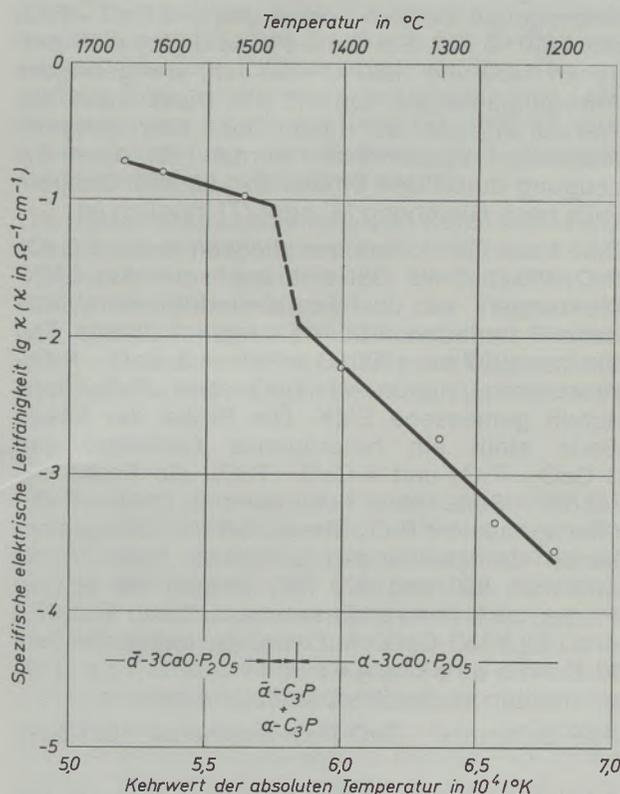


Abb. 14

Temperaturverlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Kalziumtriphosphat 3 CaO · P₂O₅ mit P₂O₅-Überschuß (53,3 % CaO / 46,7 % P₂O₅) bei Sauerstoffpartialdrücken der Atmosphäre von 0,21 bis 10⁻¹² atm und Temperaturen von 1200 bis 1650 °C

Kalziumtetraphosphats und auch des Kalziumoxids um etwa 2 Zehnerpotenzen (Abb. 11) und erreicht die des stabilisierten Zirkonoxides. Abb. 13 gibt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen zwischen 1100 und 1650 °C wieder. Die Unabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase zeigt eine vorherrschende Ionenleitfähigkeit in weiten Grenzen des Sauerstoffdrucks an.

Für eine Temperatur von 1650 °C wird bei $p_{O_2} = 10^{-12}$ atm noch keine n-Leitung, bei $p_{O_2} =$

0,21 atm noch keine p-Leitung festgestellt. Die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des Kalziumtriphosphats beim Überschreiten einer Temperatur von etwa 1150 °C ist durch eine sprunghafte Leitfähigkeitserniedrigung gekennzeichnet, die jedoch wegen ihres langsamen Ablaufs nur bei ausreichenden Haltezeiten zu erfassen ist.

In Abb. 14 ist die elektrische Leitfähigkeit der $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase über der reziproken Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind über der Temperaturkoordinate die Zustandsbereiche der einzelnen Phasen angegeben. Für die α -Phase errechnet sich zwischen 1150 und 1430 °C eine Anregungsenergie von 3,6 eV. Eine sprunghafte Leitfähigkeitserhöhung tritt in dem schmalen heterogenen Bereich von α - und α' - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ um 1450 °C auf. Für die α -Phase ergibt sich zwischen 1450 und 1650 °C eine sehr viel geringere Anregungsenergie von 1,2 eV. Diese kann der Wanderung von Ca^{2+} -Ionen über Kalziumionenleerstellen zugeschrieben werden (22), deren Erzeugung durch den Einbau von überschüssigem P_2O_5 nach Gleichung [6] oder [7] möglich ist.

Eine hohe Ca^{2+} -Ionenbeweglichkeit in der $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase läßt sich auch aus den EMK-Messungen an der Festkörperkonzentrationskette II herleiten. Abb. 15 zeigt im oberen Teil die bei 1000 bis 1500 °C an einer $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Probenkombination mit CaO - bzw. P_2O_5 -Überschuß gemessene EMK. Die Probe der linken Seite stellt ein heterogenes Gemenge von $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, die Probe der rechten Seite eine homogene $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase mit P_2O_5 -Überschuß dar. Die gemessenen Zellspannungen erreichen hohe Werte zwischen 500 und 620 mV, obwohl die beiden Proben sich in ihrer Zusammensetzung von 57,9 und 53,3 % CaO nur wenig unterscheiden. K. S c h w e r d t f e g e r und H. - J. E n g e l l (7) ermittelten an der Sauerstoffbildungskette

$\text{Pt-P-Schmelze} \parallel \text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Schmelze} \parallel \text{O}_2(\text{Gas}), \text{Pt}$

ähnlich hohe Potentialänderungen, wenn in der Kette die an $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ gesättigte Phosphatschmelze mit CaO -Überschuß bei gleichem Sättigungszustand gegen eine Phosphatschmelze mit P_2O_5 -Überschuß ausgetauscht wurde. Der Minuspol der hier untersuchten Festkörperkette befand sich auf der Seite des CaO -Überschusses. Daraus können für die Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten folgende Überlegungen abgeleitet werden: Eine vorherrschende Beweglichkeit von P^{5+} -Ionen in Richtung zur CaO -reichen Probe und von O^{2-} -Ionen in Richtung zur P_2O_5 -reichen Probe ist aufgrund der beobachteten Polung auszuschließen. Im Sinne der ermittelten Polung würde dagegen eine Wanderung von Ca^{2+} -Ionen verlaufen (ein Transport komplexer PO_4^{3-} -Ionen zur CaO -reichen Probe hin ist unwahrscheinlich). Die Polung der Kette bestätigt so-

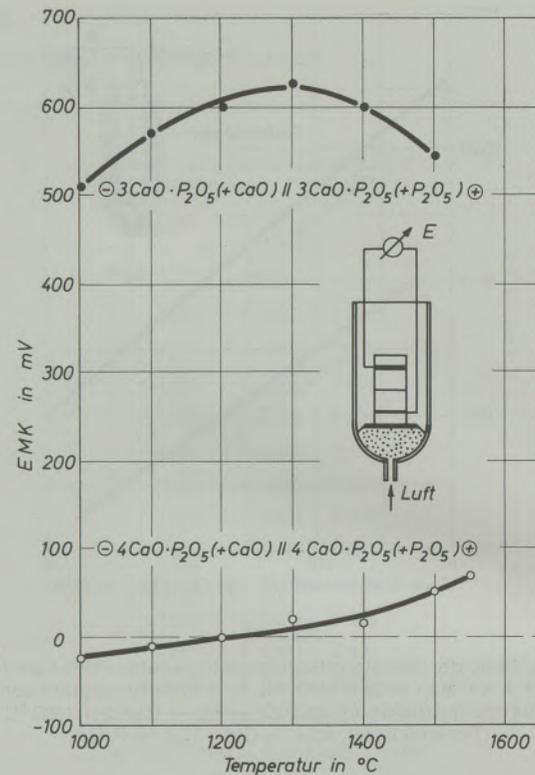


Abb. 15

Die EMK von $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ - Konzentrationsketten bei 1000 bis 1550 °C

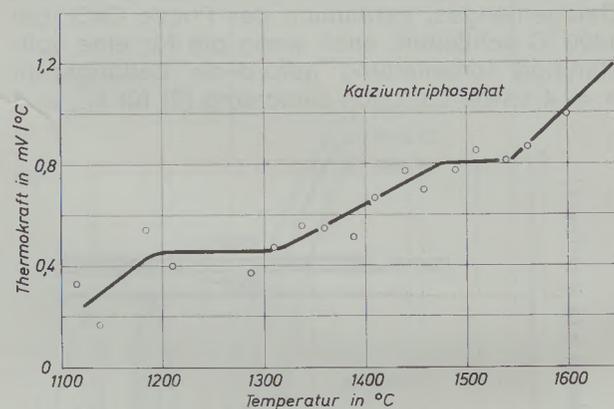


Abb. 16

Die Thermokraft von Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit P_2O_5 -Überschuß (53,3 % CaO , 46,7 % P_2O_5) an Luft bei 1100 bis 1650 °C

mit die Annahme eines hohen Überförungsanteils der Ca^{2+} -Ionen in der $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase. Daneben sind vergleichsweise geringere Überförungsanteile von O^{2-} - und P^{5+} -Ionen möglich. Die an einer $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Probenkombination mit CaO - bzw. P_2O_5 -Überschuß gemessenen geringen Spannungsbeträge weisen darauf hin, daß im Kalziumtetraphosphat an Luft der elektronische Leitungsanteil überwiegt (Abb. 15, unterer Teil).

Die $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase zeigt an Luft eine

positive Thermokraft entsprechend einer heißen Kontaktstelle mit negativem Vorzeichen (Abb. 16). Der Anstieg der Thermokraft mit der Temperatur ist durch zwei sprunghafte Änderungen gekenn-

zeichnet, die den $\beta \rightarrow \alpha$ - und $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ -Phasenumwandlungen zugeschrieben werden können und auf unterschiedliche Entropieterme des β -, α - und $\bar{\alpha}$ -Kalziumtriphosphats hinweisen.

Zusammenfassung

An reinem Kalziumoxid, den Verbindungen Kalziumtetraphosphat $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ sowie heterogenen $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, wurde die elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 1400 und 1650 °C und Sauerstoffpartialdrücken der Gasphase zwischen 10^{-14} und 0,2 atm gemessen. Kalziumoxid und Kalziumtetraphosphat sind aufgrund der vorliegenden Untersuchungen als amphoter leitende Stoffe zu bezeichnen, die je nach dem Sauerstoffdruck der Atmosphäre einen Sauerstoffüberschuß, eine stöchiometrische Zusammensetzung oder einen Metallüberschuß aufweisen und damit p-leitend, ionenleitend oder n-leitend werden können. Das gleiche Leitungsverhalten zeigen auch heterogene $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben. EMK-Messungen an einer Sauerstoffkonzentrationskette mit einem heterogenen $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Festelektrolyten bei 1400 °C lassen auf eine überwiegende Ionenleitung in diesem Oxidgemenge schließen.

Eine Ausnahmestellung gegenüber den anderen Proben im System $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ nimmt das Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ein. Es erreicht eine

ungewöhnlich hohe elektrische Leitfähigkeit ($0,2 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 1650 °C), die in weiten Grenzen unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase ist und somit auf eine überwiegende Ionenleitfähigkeit hindeutet. Daß im Kalziumtriphosphat eine Ca^{2+} -Ionenbeweglichkeit vorliegt, läßt sich aus EMK-Messungen an einer Festkörperkonzentrationskette $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{CaO}) \parallel 3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{P}_2\text{O}_5)$ herleiten, deren Minuspol auf der Seite des CaO -Überschusses lag. Ein Transport von Kalziumionen durch das $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gitter könnte über Kalziumionenleerstellen stattfinden, die durch den Einbau von überschüssigem P_2O_5 erzeugt werden. Die ermittelte Anregungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit von 1,2 eV bei 1450 bis 1650 °C kann einer Wanderung von Kalzium über Kalziumionenleerstellen zugeordnet werden.

Die Defektelektronenleitung von Kalziumoxid und Kalziumtetraphosphat an Luft wird durch das Vorzeichen der gemessenen Thermokräfte bestätigt. Im Temperaturverlauf der Thermokraft des ionenleitenden Kalziumtriphosphats werden die $\beta \rightarrow \alpha$ - und $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ -Phasenumwandlungen durch sprunghafte Änderungen des Anstiegs angezeigt.

Summary

The electrical conductivity has been measured in CaO , $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and mixtures of CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ at temperatures between 1400 and 1650 °C and oxygen partial pressures of the gas atmosphere between 10^{-14} and 0,2 atm. The result of the present investigation is that CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ may be classified as amphoteric oxide materials the electrical properties of which depend on the oxygen partial pressure of the gas atmosphere. CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ may have an excess of oxygen, a stoichiometric composition or an excess of metal and thus exhibit p-type, ionic or n-type conduction. The mechanism of conduction of heterogeneous compositions of CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ is similar. From EMF measurements at 1400 °C in an oxygen concentration cell bearing a $\text{CaO} - 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ solid electrolyte a prevailing ionic conductivity can be concluded in this heterogeneous oxide. Electrical properties of calciumtriphosphate $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ with P_2O_5 in excess differ from those of the materials mentioned before. Its high conductivity of $0,2 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ is independent on

the oxygen pressure of the gas phase in the range of 10^{-12} and 0,2 atm, indicating a predominant ionic conductivity. In calciumtriphosphate a high mobility of Ca^{2+} ions can be assumed, because EMF measurements performed on the concentration cell $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{CaO}) \parallel 3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{P}_2\text{O}_5)$ led to a minus polarity in the half cell with CaO in excess. Ca^{2+} ions should be able to migrate through calcium ion vacancies, created by the introduction of excess P_2O_5 to the lattice. The activation energy of electrical conductivity of 1,2 eV determined for temperatures between 1470 and 1650 °C may be attributed to the migration of calcium ions through calcium ion vacancies.

An electron hole conductivity of CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ can also be stated by the polarity of thermoelectric power measured in air atmosphere. A plot of the thermoelectric power of $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ against temperature exhibits two sharp changes of slope, indicating the $\beta \rightarrow \alpha$ and $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ phase transformations of this oxide compound.

Résumé

On a mesuré la conductibilité électrique de l'oxyde de calcium pur, du phosphate tétracalcique $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ et du phosphate tricalcique

$3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, ainsi que d'échantillons hétérogènes de $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ de différentes compositions, à des températures comprises

entre 1400 et 1650 °C et sous des pressions partielles d'oxygène de la phase gazeuse comprises entre 10^{-14} et 0,2 at. D'après ces essais, l'oxyde de calcium et le phosphate tétracalcique doivent être considérés comme des substances à conductibilité amphotère qui, selon la pression d'oxygène de l'atmosphère, présentent un excès d'oxygène, une composition stoechiométrique ou un excès métallique et peuvent ainsi être doués d'une conductibilité-p, d'une conductibilité ionique ou d'une conductibilité-n. Les échantillons hétérogènes de $\text{CaO} \cdot 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ont le même comportement de conductibilité. Des mesures de la f. e. m. effectués sur une chaîne de concentration d'oxygène avec un électrolyte solide hétérogène de $\text{CaO} \cdot 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, à 1400 °C, permettent de conclure à une conductibilité ionique dans ce mélange d'oxydes.

Le phosphate tricalcique $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ occupe une position spéciale par rapport aux autres échantillons du système $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Il atteint une conductibilité électrique remarquablement élevée ($0,2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 1650 °C) qui est indépendante, dans de larges limites, de la pression partielle d'oxygène de la phase gazeuse, ce qui

indique que la conductibilité ionique prédomine. On peut conclure qu'il existe, dans le phosphate tricalcique, une mobilité ionique de Ca^{2+} , d'après les mesures de la f. e. m. effectuées sur une chaîne de concentration de corps solide $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+\text{CaO}) \parallel 3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+\text{P}_2\text{O}_5)$ dont le pôle moins était situé du côté de l'excès de CaO. Un transport d'ions calcium par le réseau de $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ pouvait avoir lieu par l'intermédiaire des lacunes d'ions calcium formées par insertion d'un excès de P_2O_5 . L'énergie d'activation de la conductibilité électrique, dont la valeur est de 1,2 eV entre 1450 et 1650 °C, peut être attribuée à une migration de calcium dans les lacunes d'ions calcium.

La conductibilité électronique des défauts de l'oxyde de calcium et du phosphate tétracalcique dans l'air, est confirmée par le signe précédant des forces thermiques mesurées.

Sur la courbe de variation, en fonction de la température, de la force thermique du phosphate tricalcique à conductibilité ionique, les transformations de phases $\beta \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$, sont marquées par des variations par sauts de la pente d'accroissement de la courbe.

Literaturverzeichnis

- Fischer, W. A., u. A. Hoffmann; *Eisenhüttenwes.* **35** (1964), S. 37—38.
- Narita, K.; *Tetsu-to-Hagané* **52** (1966), S. 62—111.
- Trömel, G., u. W. Fix; *Arch. Eisenhüttenwes.* **32** (1961), S. 209—212.
- Welch, J. H., u. W. Gutt; *J. Chem. Soc.* (1961), S. 4442—4444.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **37** (1966), S. 963—970.
- Hauffe, K.; In: „Reaktionen in und an festen Stoffen“, 2. Aufl., Springer 1966.
- Schwerdtfeger, K., u. H.-J. Engell; *Arch. Eisenhüttenwes.* **34** (1963), S. 647—652.
- Wagner, C.; *Z. phys. Chem. B.* **21** (1933), S. 25—47.
- Hund, F.; *Z. phys. Chem.* **199** (1952), S. 142—151.
- Pluschkeil, W., u. H.-J. Engell; *Ber. Dt. Keram. Ges.* **45** (1968), S. 388—394.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **40** (1969), S. 707—716.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **40** (1969), S. 837—841.
- Fischer, W. A., u. G. Lorenz; *Arch. Eisenhüttenwes.* **28** (1957), S. 497—503, und *Z. phys. Chem. NF* **18** (1958), S. 265 u. 308.
- Fischer, W. A., u. A. Hoffmann; *Arch. Eisenhüttenwes.* **26** (1955), S. 63—70.
- Fischer, W. A., u. R. Schäfer; *Arch. Eisenhüttenwes.* **24** (1953), S. 105—111.
- Trömel, G., u. W. Oelsen; *Arch. Eisenhüttenwes.* **23** (1952), S. 17—20.
- Fischer, W. A., D. Janke u. H.-J. Engell; *Arch. Eisenhüttenwes.* **37** (1966), S. 853—862.
- Muan, A., u. E. F. Osborn; In: „Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking“. AISI, Addison-Wesley Publ. Comp., Inc., Reading, Mass., 1965, S. 48—49.
- Richardson, F. D., u. J. H. E. Jeffes; *J. Iron Steel Inst.* **160** (1948), S. 261—270.
- Bookey, J. B.; *J. Iron Steel Inst.* **172** (1952), S. 61—66.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **39** (1968), S. 89—99.
- Kingery, W. D.; In: „Diffusion in Oxides“, Conference on Kinetics of High-Temperature Processes, M. I. T. Press and Wiley N. Y., 1959, S. 37.

DK 621.74.047 : 621.746-412

Hochleistungs-Stranggießanlagen für kleine Knüppel*)

Von B. A. Tarmann, Kapfenberg

Bericht aus dem Böhler Engineering
der Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft

High Performance Continuous Casting Machines for the Casting of Small Billets*)

By B. A. Tarmann, Kapfenberg

Report from the Böhler Engineering
Division Böhler Bros. & Co., Ltd.

(Entwicklungsschritte für Knüppelanlagen: Kapfenberg, Breitenfeld, Barrow, Terni, Hagondange, Paderborn; die Bogenanlagen: Luzern, Kapfenberg, Sandsprings; Probleme beim Knüppelgießen: Querschnittsgrößen und Form, Leistung, Abstimmung Schmelz- und Gießzyklus, Eigenschaften und Qualität, Mannschaft, Wirtschaftlichkeit; Ziele der unmittelbaren Verformung: gesteigerte Gießleistung bei Verminderung der Strangzahl, erhöhte Geschwindigkeit, Vergrößerung des Gießquerschnittes, Umwandlung von Gußzustand in Walzzustand, homogener Querschnitt, Walzstruktur und Oberfläche; die unmittelbare Verformung in der Praxis: Verformung mit flüssigem Kern und nach der Durcherstarrung, die Kapfenberger Anlage, Gieß- und Walzbedingungen, Kalibrierung, ein- und mehrstufige Verformung; die Erzeugnisse aus der unmittelbaren Verformung: erreichte Endquerschnitte, Qualität: Homogenität, Struktur, Oberfläche, mechanische Werte, notwendige Reduktion zum Enderzeugnis; Ausblick: Verformungsmaschinen [Demag, Fives Lille-Cail, Kocks, GFM, Siemag], Anlagen für Knüppel und Blooms: Auslegung und Kapazität, das Minihüttenwerk als vollkontinuierlicher Erzeugungsbetrieb.)

(Stages of development of billet casting machines: Kapfenberg, Breitenfeld, Barrow, Terni, Hagondange, Paderborn; the bow-type machines: Luzern, Kapfenberg, Sandsprings; problems encountered in the casting of billets: size and shape of cross sections, rate of casting, correlation of melting and casting cycles, properties and quality, casting crew; economy; aims of in line reduction: increased rate of casting, reduced number of strands, greater withdrawal rate, bigger as-cast cross sections, transformation from as-cast into as-rolled condition, homogeneous cross section, as-rolled structure and surface; in line reduction in practical operations: reduction with liquid core and after complete solidification, the Kapfenberg plant, casting and rolling conditions, roll pass design, single and multiple step reduction; products obtained by in line reduction: final cross sections, quality: homogeneity, structure-surface, mechanical properties, required reduction for finished product; outlook: hot forming machines [Demag, Fives Lille-Cail, Kocks, GFM, Siemag], plants for billets and blooms: dimensioning and performance, the mini-steel mill as a fully continuous production plant.)

(Phases de développement des installations de coulée continue de billettes: Kapfenberg, Breitenfeld, Barrow, Terni, Hagondange, Paderborn; installations cintrées: Luzern, Kapfenberg, Sandsprings; problèmes de la coulée continue de billettes: dimensions et forme des sections, rendement; synchronisation du cycle d'élaboration de l'acier et du cycle de coulée continue, caractéristiques et qualité, main d'oeuvre, rentabilité; buts de la déformation directe: augmentation de production de la coulée continue par réduction du nombre de liguës, augmentation de vitesse, accroissement de la section de la barre, transformation de l'état coulé à l'état laminé, amélioration de l'homogénéité de section, structure et état de surface du laminé; la déformation directe dans la pratique: déformation avec coeur liquide ou après solidification complète; l'installation de Kapfenberg, conditions de coulée continue et de laminage, calibrage, déformation en un ou plusieurs stades; produits obtenus par déformation directe: sections finale obtenues; qualité: homogénéité, structure, état de surface, caractéristiques mécaniques, réduction nécessaire pour obtenir le produit final; prévisions: machines pour déformation [Demag, Fives Lille-Cail, Kocks, DFM, Siemag], installations pour billettes et blooms: conception et capacité, la mini-usine sidérurgique en tant qu'entreprise de production entièrement continue.)

Die Vorteile für das Stranggießen von Knüppeln wurden zu Beginn der Entwicklungsarbeiten in der Möglichkeit gesehen, aus flüssigem Stahl unmittelbar Vormaterial für die Fertigstrassen zu erzeugen. Bei gleichbleibender guter Qualität sollten die Herstellkosten für die Fertigprodukte gesenkt werden. Die wirtschaftlichen Aspekte boten Anreiz genug, daß an mehreren Stellen Entwicklungsarbeiten erfolgreich durchgeführt wurden. Immer standen dabei als komple-

At the beginning of the development work, the advantages of direct conversion of liquid steel into feed material for finishing mills by continuous casting of billets were clearly recognized. The manufacturing costs of the finished products were to be reduced, assuring adequate quality of the products. The economic aspects offered enough incentive so that successful development work was undertaken in different places. In every case, the complex problem to correlate performance with quality and economy

* Vorgetragen bei der 29. Electric Furnace Conference der AIME am 9. Dezember 1971 in Toronto, Kanada.

* Translation Ing. Karl Pichler, A.M.I.E.T.

xes Problem im Vordergrund: Leistung – Qualität – Wirtschaftlichkeit. Erhöhte Leistung sollte durch erhöhte Gießgeschwindigkeit und Übergang zu Mehrstranganlagen erreicht werden. Für die Qualität würde es notwendig sein, die Gießbedingungen konstant zu halten, und die Wirtschaftlichkeit wurde durch die Ausschaltung des Erzeugungsganges Block zu Knüppel bzw. der Blockstraße erwartet. Größenordnungsmäßig sollte dies eine Kostenverminderung von 10 bis 15 % für das Endprodukt ergeben.

1. Entwicklungsschritte für Knüppelanlagen

Als wichtigste Schritte, welche die Entwicklung von Knüppelanlagen entscheidend beeinflussen haben, seien genannt:

- 1952 Zweistranganlage bei Gebr. Böhler & Co. AG. in Kapfenberg und bald danach im Eisenwerk Breitenfeld G.m.b.H., Wartberg, Österreich. Es wurde die Möglichkeit für die betriebsmäßige Verteilung des Stahles nachgewiesen. Breitenfeld war außerdem das erste Stahlwerk, das seine Gesamtproduktion auf Strangguß umstellte.
- 1952 Stranggußanlage Barrow Steelworks Ltd. in Barrow-in-Furness. Hier gelang der Nachweis für hohe Gießgeschwindigkeiten bei kleinen Querschnitten, und einige Zeit später hat Halliday praktisch gezeigt, daß das Biegen von Strängen in die Horizontale vor dem Abschneiden durchgeführt werden kann. Daraus entsteht ein neuer Anlagentyp: die Senkrecht-Biegeanlage (1).
- 1958 ging als erste großindustrielle Anlage Terni (Società per l'industria e l'elettricità) mit Schmelzengrößen von 70 t und 8 Strängen in Produktion. Sie hat gezeigt, daß die Verteilung auf 8 Stränge bei ausreichendem Durchsatz durchführbar ist und große Schmelzen auch über lange Gießzeiten die Temperatur gut halten (2).
- 1960 tat S.A.F.E. (Société des aciers fins de l'est), Hagondange, Frankreich, den Pionierschritt und nahm eine 4-Strang-Knüppel-Anlage in Betrieb, die ausschließlich zur Herstellung von Stählen für die Fahrzeugindustrie bestimmt ist. Mit einer Erzeugung von 13.000 t/Mo in Strängen 120 mm \square und 200 mm \square wird dokumentiert, daß auch Stähle mit hohen Anforderungen an die Qualität (Kaltstauggüten) über Strang erzeugt werden können (3).
- 1963 stellte sich bei den von Moos'schen Eisenwerken in Luzern (Kreisbogenkokille) (4), gefolgt von
- 1964 Gebr. Böhler & Co. AG., Kapfenberg (gerade Kokille), mit der Bogenanlage ein neuer Anlagentyp der Stahlindustrie vor, der Überlegungen für neue Entwicklungen den Weg wies (5). Schon

was the main consideration. Higher rates of casting were to be obtained by greater casting speeds and the adoption of multi-strand machines. For the required quality of the product, it was considered necessary to maintain uniform casting conditions. The economy was expected from the elimination of the production stage converting the ingot to billets, that is, by the elimination of the blooming mill. It was expected that a reduction of the cost of the final product in the order of 10–15 % would be achieved.

1. Stages of Development of Billet Casting Machines

The most important stages of development which had a decisive influence of the development of billet casting machines were:

- In 1952 twin-strand machines were erected at Böhler Bros. & Co., Ltd., at Kapfenberg and soon afterwards at the Ironworks Breitenfeld G.m.b.H., Wartberg, Austria. The possibility of the distribution of the steel under production conditions was proven. In addition, Breitenfeld was the first steel works which committed its entire production to continuously cast steel.
- In 1952 the continuous casting machine at Barrow Steelworks Ltd., Barrow in Furness, U. K. went on stream. Here, the possibility of the application of high casting speeds for the casting of small sections was proven. Somewhat later, Halliday demonstrated by practical examples that the bending of strands into the horizontal position prior to cutting could be done. From this developed a new type; the vertical bending machine (1).
- In 1958 the first high performance plant went on stream at Terni (Società per l'industria e l'elettricità), Italy. This 8 strand plant is served by heats of 70 tons. It proved that distribution of liquid steel to 8 strands is possible with adequate through-put and that big heats maintain their temperatures well over prolonged casting periods (2).
- In 1960 S.A.F.E. (Société des aciers fins de l'est), Hagondange, France, ventured to commission a four-strand billet casting machine, which is used exclusively for the production of steels for the automotive industry. With a monthly production of 13.000 metric tons of strands 5" \times 5" and 8" \times 8", it was demonstrated that steels with high quality requirements (cold heading quality) can be manufactured from continuously cast heats (3).

1965 fand die Bogenanlage in einer 6-Strang-Anlage bei Armco Steel Corp. in Sand-springs, Texas/USA, ihre großindustrielle Realisierung (6). Ihr folgten eine große Zahl von Knüppelanlagen in allen Ländern in der westlichen und später in der östlichen Welt, jedoch vorwiegend in kleinen und mittleren Hüttenbetrieben. Der umfassende Einsatz und der Durchbruch zu einem Verfahren, das die Blockstraße aus den integrierten Hüttenwerken verdrängt, wie es Breitbrammenanlagen gelungen ist, blieb Knüppelanlagen bisher versagt.

2. Probleme des Knüppelgießens

Die Problematik, die beim Stranggießen von Knüppeln beachtet werden muß, ist: Querschnittsgröße und -form — Querschnittsgröße in Abstimmung mit der Schmelzengröße — Leistung — Abstimmung des Gießzyklus mit dem Schmelzzyklus — Eigenschaften und Qualität — Mannschaftsbedarf — Wirtschaftlichkeit.

Wenn die genannten Themen auch eng miteinander verknüpft sind, sollen sie dennoch der Reihe nach behandelt werden. So wird ihre Wichtigkeit betont und eine Beurteilung des Gesamtkomplexes Stranggießen von Knüppeln erleichtert.

2.1 Querschnittsform und -größe

Vorherrschend sind Quadrat-, selten Rund-, Achtkant- oder Sechskantknüppel. Die letzteren sind für die Verarbeitung zu Rohren und stranggepreßten Erzeugnissen bestimmt. Rundquerschnitte sind am schwierigsten zu gießen. Sie neigen zum Verzug — es ist mit Unrundheit bis zu 2 % zu rechnen —, verlangen gute Kokillengeometrie und sorgfältige Primär- und Sekundärkühlung. Die Schwierigkeiten waren der Grund, daß an ihrer Stelle für den Einsatz in Strangpressen Acht- und Sechskantstränge gewählt werden. Sie können unter den Quadratquerschnitten vergleichbaren Gießbedingungen gegossen werden.

Quadratknüppel sind der übliche Einsatz in Fertigwalzwerken zur Herstellung von Stabstahl und Draht. Die gewünschten Dimensionen sind dort zwischen 60 und 140 mm mit Schwerkraft zwischen 80 bis 100 mm. Daraus erklärt sich der Wunsch, diese Abmessungen über Strang zu erzeugen. Bei den niedrigen Metergewichten sind jedoch hohe Geschwindigkeiten erforderlich, um einen entsprechenden Durchsatz zu erreichen. Kleine Querschnitte sind schwierig und wegen der hohen Geschwindigkeiten mit einem relativ hohen Betriebsrisiko zu gießen. Die von der Gießtechnik her günstigeren Größen liegen zwischen 150 und 250 mm Kantenlänge. Kleinere kann man nur mit frei fallendem Gießstrahl und ohne Gießspiegelbedeckung

In 1963 a new type of continuous casting machine, which featured a curved mould, made its first appearance at the Von Moos'schen Ironworks at Luzern (Switzerland) (4).

In 1964 the machine was followed by a new type of bow type machine with straight mould, erected by Messrs. Böhler Bros. & Co., Ltd., at Kapfenberg, indicating a new direction of development.

In 1965 the bow type continuous casting machine found its first high production application when the 6-strand casting machine of Armco Steel Corp. at Sand-springs, Texas/USA, was put on stream. This machine was followed by a large number of billet casting machines in various Eastern and Western countries but remained restricted mainly to smaller and medium size steel mills. The elimination of slabbing mills in integrated steel mills, has been achieved by wide slab casting machines. Billet casters, however, have not yet completely eliminated blooming mills.

2. Problems Encountered in the Casting of Billets

The factors which merit attention in continuous casting of billets are: size and shape of cross section — cross section in relation to heat size — rate of casting — correlation of melting and casting cycles — properties and quality of product — personnel requirements — economy.

Although the above factors are closely related, they will be discussed separately. In this manner their importance is emphasized and the evaluation of the continuous casting facilitated.

2.1 Cross section and Shape of Cast Strands

The dominating shapes are squares. Rounds, octagons or hexagons are less common. The latter shapes are used mainly for the manufacture of tubes and extrusions. Round sections are the most difficult to cast. They tend to distort — out of roundness up to 2 % must be expected. A perfect mould design as well as carefully adjusted primary and secondary cooling water is required. These difficulties resulted in casting octagonal and hexagonal sections for extrusion rather than round billets. These sections can be cast under conditions similar to those for the casting of square strands.

Square billets are the most common feed material for rolling of bars and rod wire. The desired dimensions are between 2³/₈" and 5", the majority of the sections ranges from 3¹/₈" to 4". It is for this reason that the latter dimensions are

mit Schlacke und Pulver gießen. Selbst bei Verwendung von sehr dünnen und teuren Tauchrohren kann auch nicht unter 120 mm \varnothing gegangen werden. Querschnitte über 250 mm \varnothing verlangen wegen der langen Erstarrungszeit bei bereits hohen Metergewichten nicht nur lange, sondern auch schwergebaute und daher teure Anlagen.

2.2 Abstimmung mit Schmelzengröße

Querschnitt und Schmelzengröße sollten untereinander abgestimmt sein. Beim heutigen Stand der Technik liegt die Gießgeschwindigkeit bei kleinen Querschnitten bereits bei den maximal betrieblich gerade noch vertretbaren Geschwindigkeiten. Eine Anpassung der Gießzeit an die Schmelzengröße ist daher nur durch Vermehrung der Strangzahl möglich. Kleine Querschnitte verlangen ein genau zentrisches Auftreffen des Gießstrahles in der Kokille. Dies zu erreichen, wird mit zunehmender Strangzahl immer schwieriger, weil der Tundish der Wärmedehnung unterliegt und daher eine vor dem Gießen getroffene Einstellung nicht erhalten bleibt und eine, welche die Wärmedehnung berücksichtigt, beim Angießen Schwierigkeiten macht. Wenn auch Stranggießanlagen für Querschnitte von 75 bis 120 mm \varnothing bei Schmelzengrößen von 50 bis 70 t gebaut wurden und betrieben werden, so sind sie doch vereinzelt geblieben.

2.3 Leistung von Stranggießanlagen

Bei Beurteilung der Leistung von Stranggießanlagen sind Gießleistung und Produktionsleistung zu unterscheiden. Erstere ergibt sich aus Strangquerschnitt, Gießgeschwindigkeit und Strangzahl. Die maximale Gießleistung ist durch die für den jeweiligen Strangquerschnitt maximal mögliche Gießgeschwindigkeit bestimmt. Sie liegt heute bei 75 mm \varnothing bei etwa 5 m/min und für 100 mm \varnothing bei etwa 3 m/min. Dies gibt eine Gießleistung von nur 210 kg/min oder 12,6 t/h. Eine Steigerung ist nicht zu erwarten. Bei mittleren Stranggrößen sind heute die maximalen Geschwindigkeiten bei weitem nicht erreicht. Von der Schalenbildung her gesehen könnten sie höher sein, als sie heute üblicherweise angewendet werden, so daß durch Erhöhung der Gießgeschwindigkeit die Gießleistung noch beträchtlich vergrößert werden könnte. Sie sind derzeit jedoch aus metallurgischen Gründen begrenzt. Bei Sumpflängen von mehr als ~ 10 bis 12 m (abhängig von der Stahlzusammensetzung) besteht die Gefahr, daß die zentrale Porosität zu einem durchgehenden Lunker wird, der, wenn er einmal mit der Atmosphäre in Berührung kommt, oxydiert wird und nicht mehr verschweißt.

Die Produktionsleistung ist abhängig von der

the most important for continuous casting. However, the low weight per unit length requires high casting speeds if adequate through-put is to be attained. Small sections are difficult to cast. Due to the necessary high casting speeds, high operational risks are encountered. The most favourable sections for casting are between 6" and 10" square. Smaller as cast sections do not permit the use of submerged nozzles and slag powders. Even the use of thin and very expensive submerged nozzles does not permit to cast sections below 5" square. Cross sections of more than 10" square, require a long solidification time. The high weight of the strand per unit length, requires especially rigidly built and thus expensive machines.

2.2 Correlation of Melting and Casting Cycles

The casting cross sections and speeds must be correlated to the heat size. At the present state of development of the casting technology, the casting speed for smaller sections has reached the practical limits. Any further correlation of the casting time to the heat size is only possible by increasing the number of strands. Smaller sections, however, require a more accurate central position of the casting stream in the mould. This becomes more difficult to achieve, with a greater number of strands. The tundish is subjected to thermal expansion and thus it is difficult to maintain the original alignment of the tundish during casting. On the other hand, if thermal expansion is taken into consideration; difficulties will be encountered at the start of the casting process. Although continuous casting machines for sections of 3"-5" square and heats of 50-70 metric tons exist and are used for production, they have remained exceptions.

2.3 Performance of Continuous Casting Machines

Evaluating the performance of continuous casting machines, we must distinguish between the rate of casting and production rate. The first is given by the cross section of the strand, the number of strands and the casting speed. The maximum rate of casting is determined by the optimum casting speed at which a certain section can be cast. Today, the casting speed for sections of about 3" square is about 17 ft/min while for sections of 4" square the casting speed is about 10 ft/min. This results in casting rates of only 210 kg/min or 12.6 metric tons per hour. An increase cannot be expected. For medium sized cross sections the maximum casting speeds are not yet reached by a long way. In respect to the growth of the solid shell, the casting speed could be higher than it is today. Thus, the rate of casting could be increased considerably by the use of higher

Gießleistung der Anlage und von der möglichen Versorgung der Anlage. Da das Stranggießen kein Prozeß für sich ist, sondern immer im Zusammenhang mit der Erschmelzung von Stählen betrachtet werden muß, soll bei Planung von Stranggießanlagen von der Stahlversorgung ausgegangen werden. Die maximale Produktionsleistung ist der vollkontinuierliche Betrieb über längere Zeiten. Sie ist nur dann möglich, wenn nicht nur der Gießzyklus dem Schmelzzyklus genau angepaßt ist, sondern auch hinsichtlich der Stahlsorte ein Einheitsprogramm gefahren wird. In einigen Massenstahlwerken kann dies der Fall sein. Häufiger wird der Fall eintreten, daß das Stahlsortenprogramm wechselt, so daß die Produktionszeit um die Rüstzeiten gemindert wird. Die Rüstzeiten können umso kürzer gehalten werden, je einfacher die Anlage konzipiert und je geringer die Strangzahl ist.

Betont soll werden, daß maximale Gießgeschwindigkeiten mit maximaler Gießleistung nicht maximale Produktionsleistung bedeuten. Sie wird dann erreicht, wenn Gießzyklus und Versorgung der Anlage mit Stahl optimal erreicht werden. Bei Übereinstimmung von Schmelzen und Gießen, so daß dann, wenn Stahlsorten in Serien erschmolzen werden, auf das vollkontinuierliche Gießen über mehrere Schmelzen gegangen werden kann, wird mit optimalen, aber nicht maximalen Stranggeschwindigkeiten die beste Ausnützung erreicht.

2.4 Eigenschaften und Qualität

Die Eigenschaften von Strängen sind durch das Verfahren bestimmt, die Qualität durch die Einhaltung der Gießbedingungen.

Wegen der fast radialen Wärmeabfuhr bildet sich ein tiefer, schlanker, flüssiger Kern, der Erstarrungsbrücken nicht vermeiden läßt. Die Folge davon ist eine mehr oder minder starke Kernporosität. Sie bildet sich, abhängig von der Stahlzusammensetzung, in Form von kurzen Fädchen oder auch in mehr oder minder großen v-artigen Hohlräumen aus. Bei zunehmender Gießgeschwindigkeit steigt die Porosität bis zu länger sich durchziehenden Hohlräumen an. Sofern eine Oxydation vermieden wird, ist die Zentrumsporosität nicht schädlich und daher kein Fehler. Sie verschwindet bei ausreichenden Walztemperaturen schon bei geringer Reduktion. Die radiale Erstarrung hat weiters eine bei Ätzung in heißer Salzsäure optisch stark hervortretende Seigerung zur Folge. Sie ist meist örtlich eng begrenzt, analytisch bei Stählen bis zu mittleren Kohlenstoffgehalten meist innerhalb der zulässigen Grenzen, bei Verarbeitung zu Stabstahl in der neutralen Faser, und behindert daher die Verwendung der Strangstähle bei richtiger Beurteilung im allgemeinen nicht. Bei manchen Sondererzeugnissen mit Be-

casting speeds. For metallurgical reasons, however, the maximum casting speeds are not employed at present. With liquid cores exceeding 34–40 ft length (depending on the composition of the steel), the central porosity might develop into a continuous pipe which, if it comes into contact with the atmosphere, becomes oxydized and does not weld.

The production rate depends on the rate of casting of the machine and the possible supply of hot metal. Continuous casting is not an isolated process but must be considered in connection with the melting shop cycle. Therefore, the planning of a continuous casting machine must start with the liquid steel supply. Maximum production is attained if a fully continuous casting process can be maintained over longer periods. This is possible only if the casting cycle is matched exactly to the melting cycle and if the steels to be cast are limited to a few grades.

In some commercial steel mills this will be the case. However, more often, the steel grades will change frequently so that production time will be diminished by turn round time. The turn round time can be kept short by a simple design of the plant and a small number of strands.

It should be stressed that the maximum casting speed and maximum rate of casting do not necessarily yield maximum production. Maximum production is obtained if melting and casting cycles are matched to the best possible extent. With appropriate correlation of the cycles, sequence casting of several heats and best utilization of the plant is attained not by maximum but by optimum withdrawal rates.

2.4 Properties and Quality

The mechanical properties of the material are determined by the manufacturing process while the quality depends on the casting conditions.

Due to the almost radial extraction of heat, a deep, slender liquid core is formed in the casting whereby subdivision by solid bridges cannot be avoided. This results in more or less pronounced centre porosity. Depending on the chemical composition of the steel, this porosity occurs in the form of short filaments or takes the form of smaller and bigger v-type voids. With increasing casting speeds, the porosity begins to form continuous voids. As long as oxydation is avoided, this central porosity has no adverse effect and cannot be considered a defect. If sufficiently high rolling temperatures are employed, the porosities will disappear at small reductions.

Radial solidification results also in segregation which becomes especially apparent by the etching of the steel in hot hydrochloric acid. This segregation is mainly limited to small areas, and for steels with medium carbon

anspruchung der Mittelzone ist allerdings Vorsicht geboten. Eine positive Eigenschaft von Strangstählen ist die Analysengleichheit bzw. Seigerungsfreiheit über die gesamte Stranglänge. Dies ist ein besonderer Vorteil, zumal, wenn Strangstahl zu Erzeugnissen verarbeitet wird, die spanabhebend bearbeitet werden. Der Fall ist dies z. B. in der Fahrzeugindustrie.

Die Oberfläche ist eine Gußoberfläche und demnach wie eine solche zu beurteilen. Oszillationsmarken sind eine Eigenschaft, die nicht als Fehler anzusprechen sind. Sie verschwinden beim nachfolgenden Walzen. Selbstverständlich ist ihre Deutlichkeit von Stahlzusammensetzung, Schmiermittel bzw. Abdeckpulver, Hubzahl, Höhe und Gießgeschwindigkeit abhängig.

Die Fehler, die in Strängen auftreten, haben ihre Ursache im Nichteinhalten der erforderlichen Bedingungen. Hier seien genannt: schlecht instandgehaltene Anlagen (Ausrichten von Tundish — Kokille — Stütz- und Führungswalzen), schlechte oder verstopfte Sprühdüsen in der Sekundärkühlung, überhöhte Gießtemperaturen, keine Abstimmung zwischen Gießgeschwindigkeit und Sekundärkühlung. Manche Fehler können ihre Ursache auch schon in der Erschmelzung (besonders der Desoxydation) haben: Überhöhter Gasgehalt verursacht Randonen, kann ein Zuschmieren der Gießdüsen bringen (Stähle mit Al) und einen nicht ausreichenden Reinheitsgrad ergeben.

Beste Ergebnisse werden dann erreicht, wenn Serien zum Guß kommen. Als Grundsatz für das Stranggießen gilt überhaupt: Ein kontinuierliches Verfahren verlangt Konstanz der Bedingungen. Anlagen, die eine Vielzahl von Querschnittsformen und -größen bei stark unterschiedlichem Schmelzprogramm und Schmelzengrößen herstellen sollen, verlangen nicht nur lange Umstellzeiten, sondern auch eine besondere Aufsicht und Kontrolle bei der Instandhaltung und im Betrieb.

Abschließend zu Strangeigenschaften und Qualität soll festgestellt sein: Knüppel von konventionellen Stranggießanlagen sind in ihrer Abmessung als Knüppel anzusprechen, sie sind jedoch in ihren Eigenschaften, der Struktur und Oberflächenausbildung ein Gußerzeugnis. Sie müssen als solches beurteilt und behandelt werden.

2.5 Mannschaft

Ein wesentlicher Faktor bei den Herstellkosten eines Produktes ist der Lohnaufwand. Für das Stranggießen gilt dies in besonderem Maße. Das Stranggießen ist eine Mechanisierung des Gießvorganges mit allen Voraussetzungen zur Automatisierung. Die Mannschaften werden demnach vorwiegend zum Gießstart und zum Vorbereiten des nächsten Gusses notwendig sein. Je kürzer die Rüstzeit verlangt wird, je mehr Strang-

content, it remains within the admissible limits of the analysis. In the case of further processing of the cast strands into bars, the segregation remains in the neutral zone. If evaluated correctly it does normally not impair the usability of continuously cast steels. Some special products with stresses dominating in the centre zone, however, require caution.

A positive property of continuously cast steels is their uniform analysis and freedom from segregation over the total length of the cast strands. This offers special advantages if the continuously cast steel is used for machined products encountered frequently in the automotive industry.

The surface is that of a casting and must be considered as such. Oscillation marks do not constitute defects. They disappear with subsequent rolling. Naturally, their prominence depends on the composition of the steel, the lubricants and covering powders being used, mould oscillation, amplitude and casting speed.

Defects which occur in the strands can be traced to the following causes: bad set-up of machine (alignment of tundish — mould — supporting and guide rolls), defective or plugged spray nozzles of secondary cooling arrangement, excessive casting temperatures, wrong correlation between casting speed and secondary cooling. Many defects may be caused already by the melting practice (especially deoxydation): excessive gas content causes pinholes, plugging of pouring nozzles (AL-Killed steels) and may reduce the cleanliness of the steel.

Best results are obtained when sequence casting can be used. A continuous process required constant operating conditions. Plants which have to handle large numbers of shapes and cross sections, different steel types and sizes of heats, require long set-up times and special supervision and control during maintenance and operation.

The following should be noted: Continuously cast billets are castings regarding the surface, structure and properties. They must be considered and treated as such.

2.5 Casting Crews

A considerable portion of the manufacturing costs must be allotted to wages. This applies especially to conventional ingot casting. Continuous casting represents a mechanization of the casting process, offering all prerequisites for automation. The crews are required mainly for the starting of the casting process and the preparations for the next one.

The shorter the set-up time, the greater the number of strands and the more often the plant has to be changed over to other cross sections, the higher will be the expenditures for wages. Thus,

linien die Anlage hat und je öfter die Anlage für Querschnittsänderungen umgestellt wird, umso mehr Lohnstundenaufwand wird erforderlich. Von der Mannschaft besteht die Forderung wie von der Qualität her nach einfachen Anlagen mit gleichbleibendem Programm und geringer Zahl von Linien mit hoher Gießleistung.

2.6 Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit von Stranggießanlagen fußt auf zwei Faktoren:

- hohes Ausbringen,
- Einsparung von Wärme- und Walzkosten.

Das Ausbringen von walzbaren Knüppeln aus flüssigem Stahl ergibt sich um 98 %. Berücksichtigt sind dabei Abfall von Strangfuß und -schopf, Schneidverluste, Verteiler- und Pfannenreste und Spritzverluste. Das Ausbringen steigt mit der Länge bzw. dem Gewicht der Strangader, da Fuß- und Schopfverlust bei gegebenem Querschnitt gleich bleiben. Boden- und Schopfverlust steigen mit zunehmendem Strangquerschnitt.

Die Einsparung von Walz- und Wärmekosten ist dann gegeben, wenn die Block- und womöglich auch die Knüppelstraße ausgeschaltet werden kann. Die Stranggießanlage soll demnach einen Strang herstellen, der einhitzig auf den Fertigstraßen zu Stabstahl und Draht verarbeitet werden kann. Dem Wunsch nach so kleinen Abmessungen steht jedoch meist die Schmelzengröße entgegen. Sie würde oft eine Vielzahl von Strängen mit überhöhten Geschwindigkeiten mit allen Nachteilen hinsichtlich Betriebssicherheit und Kosten erfordern.

3. Ziele der unmittelbaren Verformung

Stranggießanlagen für breite Brammen haben sich in der Massenschweißindustrie durchgesetzt. Sie stellen Brammen kostengünstig und bei bestimmten Voraussetzungen auch qualitativ einwandfrei, zum Teil den aus Block erzeugten überlegen, als Vormaterial für die Erzeugung von Breitband her. Der Brammenquerschnitt zeichnet sich durch hohe Gießleistungen aus. Die Gießgeschwindigkeit entspricht in etwa der von Quadratabmessungen gleicher Dicke, das Metergewicht ist jedoch ein Vielfaches davon. Knüppelanlagen werden sich in großen Hüttenwerken nur dann durchsetzen können, wenn ihre Produktionsleistung bei Beschränkung der Strangzahl auf maximal vier an die von Brammenanlagen herankommt. Dies erscheint nur bei Vergrößerung der derzeit üblichen Gießquerschnitte bei gleichzeitiger Erhöhung der Gießgeschwindigkeiten möglich. Letzteres führt, verbunden mit den längeren Erstarrungszeiten großer Querschnitte, zu Sumpflängen, die schon durchgehende Fehler verursachen können. Der Weg, sie als Fehlerquelle für die Enderzeugnisse

labour costs as well as quality demand simple plants with uniform production and a small number of strands, cast at a high rate.

2.6 Economy

The economical aspects of the continuous casting are based on two factors:

- high yield,
- savings in reheating and rolling costs.

The yield of billets ready for rolling is about 98 % of the liquid steel. This figure takes into account the croppings at the bottom and tail end of the strand, cutting losses, remainders of steel in ladle and tundish, and splash losses. The yield increases with the length or the weight of the strand since foot and top croppings remain the same for a given cross section. Cropping losses are increased with increasing cross section.

Savings of reheating and rolling costs will result if the blooming mill, and if possible also the billet rolling mills can be avoided. Thus, the continuous casting machine should deliver a product which can be rolled in one heat to bars or wire rod. The request for such small sections is usually countermanded by the size of the heats. Big heats would require a large number of strands and excessive casting speeds with all the disadvantages in respect to costs and safety of operation.

3. Aims of In line Reduction

Continuous casting machines for the casting of wide slabs have gained general recognition in commercial grade steel mills. They permit the economical manufacture of slabs. Under certain conditions, these slabs are of excellent quality and, for the manufacture of wide strip may even be superior to slabs which have been manufactured from conventional ingots.

The cross sections of slabs permit high rates of casting. The speed of casting corresponds about to that of square sections of equal thickness. The weight per unit length however, is a multiple of the weight of billets.

Billet casting machines will gain widespread application in big steel mills only if they achieve the same rate of casting as slab casting machines, with a maximum of four strands. This seems to be possible only when the present cross sections and casting speeds can be increased. Increased casting speeds, however, will result in long liquid cores that may cause the formation of continuous longitudinal voids. The means to eliminate these voids in the finished products is offered by in line reduction.

The aim of in line reduction is to increase the rate of casting by higher casting speeds and

auszuschließen, ist die unmittelbare Verformung. Ihr Ziel ist die Erhöhung der Gießleistung durch höhere Stranggeschwindigkeiten und vergrößerte Gießquerschnitte bei Ausschaltung der zentralen Porosität als Fehlerquelle. Die höhere Gießleistung je Ader erlaubt bei gleicher Gesamtgießleistung der Anlage eine Verringerung der Strangzahl gegenüber Anlagen ohne Verformung. Dadurch wird die Anlage einfacher und übersichtlicher, mit allen sich daraus ergebenden Vorteilen.

Die geringen Verformungsgeschwindigkeiten bei der unmittelbaren Reduktion von Strängen lassen große Abnahmen erwarten, so daß trotz des großen Gießquerschnittes kleine Endquerschnitte aus der kombinierten Gieß- und Verformungsanlage der Verarbeitung zur Verfügung gestellt werden sollen.

Ein weiteres Ziel der unmittelbaren Verformung ist die Umwandlung des Stranges vom Gußprodukt zum Walzprodukt: Die zentrale Porosität wird geschlossen, der Querschnitt homogen, die Gußstruktur in eine Walzstruktur übergeführt und die Gußoberfläche in eine Walzoberfläche umgewandelt. Insgesamt entspricht der so hergestellte Knüppel nunmehr nicht nur in der Größe, sondern auch in seinen Eigenschaften einem Walzknüppel und kann so wie dieser für die Weiterverarbeitung vorbereitet werden.

4. Die unmittelbare Verformung

Die Gebr. Böhler & Co. AG. hat 1964 in Kapfenberg die unmittelbare Verformung in ihr Entwicklungsprogramm aufgenommen und 1966 in Philadelphia bei der Electric Furnace Conference über die ersten Ergebnisse berichtet (7). Eine 1967 errichtete Pilotanlage mit 4 Gerüsten brachte die Voraussetzungen für weitere zielführende Arbeiten, die nunmehr, zumindest im Grundsätzlichen, abgeschlossen sind. Ihre Ergebnisse seien im nachfolgenden berichtet:

4.1 Arten der unmittelbaren Verformung

Wie es die Abb. 1 in schematischer Darstellung zeigt, sind drei Arten zu unterscheiden: die Verformung vor der Durcherstarrung, während oder unmittelbar danach und nach Erreichung gewollter Temperaturgradienten über den gesamten Gießquerschnitt.

4.1.1 Verformung mit flüssigem Kern

Die in der ersten Entwicklungszeit erreichten Ergebnisse weisen auf Vorteile bei zu starken Seigerungen neigenden Stählen hin. Durch mechanisches Schließen des flüssigen Kernes vor Entstehung von Entmischungen konnte die Blockseigerung verhindert oder zumindest beschränkt werden.

bigger cross sections and the elimination of central porosity as a source of defects. The higher rate of casting per strand permits a reduction of the number of strands without any decrease of the total rate of casting as compared to casting machines without in line reduction. Thus, continuous casting machines become simpler in design and operation with all the inherent advantages.

The low speeds of reduction encountered in the in line reduction of continuously cast strands will allow considerable bites to be taken so that despite big as-cast sections, small sections for further processing can be produced by means of combined casting and reducing plants.

A further aim of in line reduction is the transformation of the as-cast strand into a rolled product. The central porosity is closed, the section becomes more homogeneous and the as-cast structure is converted into an as-rolled structure. The as-cast surface is improved to an as-rolled surface. The billet produced in this manner corresponds in regard to its size and its properties to an as-rolled billet and can be prepared as such for further processing.

4. In line Reduction

In 1964, Messrs. Böhler Bros. & Co., Ltd., Kapfenberg, started an in line reduction development programme. The first results of the development was reported in 1966 at the Electric Furnace Conference at Philadelphia (7).

A pilot plant with four strands erected in 1967, supplied the fundamental experiences for further concentrated development work, the main items of which have now been concluded.

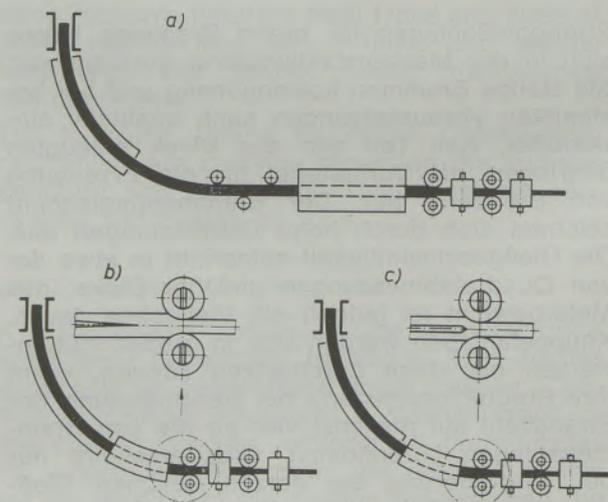


Abb. 1

Arten der unmittelbaren Verformung

Fig. 1

Variantes of the BSR-process

Nach Erstellung der Pilotanlage in Kapfenberg galten umfangreiche Arbeiten der Feststellung der Anwendungsgrenzen und der Ermittlung der Gieß- und Verformungsbedingungen. Sie sind:

- genaue Bestimmung und Einhaltung der Sumpfgroße,
- stetig verlaufende oder nur leicht gewellte Erstarrungsfront,
- ausreichende Oberflächentemperaturen und gute Verformbarkeit des Walzgutes,
- Kalibrierung für eine möglichst zugfreie Verformung.

Die günstigste Sumpfgroße liegt, abhängig vom Erstarrungsintervall, zwischen 10 und 25 mm ϕ . Sie ist bei Gießquerschnitten bis etwa 125 mm \square leicht über die Stranggeschwindigkeit vor und nach der Verformung zu errechnen. Bei größeren Abmessungen, wenn die Sumpfgroße weniger als 1 % des Strangquerschnittes ausmacht, reicht die Meßgenauigkeit der derzeit verfügbaren Geräte nicht aus. Hier sind neue Entwicklungen abzuwarten, die zur Bestimmung der Sumpfgroße im Gange sind.

Mit zunehmender Schalendicke wird die Erstarrungsfront durch ungerichtete und gekreuzt liegende Dendriten gezackt. Die in den Zwischenräumen befindliche Mutterlauge kann bei der Verformung herausgedrückt werden. Positiv oder negativ geseigerte Mittelzonen sind die Folge. Das Anlegen eines mit Netzfrequenz betriebenen Drehfeldes läßt Zacken in der Erstarrungsfront vermeiden. – Ausreichende Oberflächentemperaturen und ein guter Temperaturausgleich über den Umfang sowie die Abstimmung des Walzendurchmessers mit der Strangdicke sind selbstverständliche Forderungen. Daß die Verformung zugfrei erfolgen und der Stahl eine gute Warmverformbarkeit aufweisen soll, ist verständlich. Wie später gezeigt wird, wurden für die Verformung mit flüssigem Kern spezielle Kalibrierungen entwickelt, die einwandfreie Ergebnisse gebracht haben.

Wenn wegen der genannten Bedingungen beim heutigen Stand der Technik das Verfahren schwierig erscheint und ein umfassender Einsatz für Edelmetalle noch nicht möglich ist, so haben die Arbeiten doch schon viel Aufklärung gebracht. Sie haben sich jedenfalls positiv auf die unmittelbare Verformung im allgemeinen ausgewirkt.

4.1.2 Verformung nach Durcherstarrung

Die Verformung unmittelbar nach der Durcherstarrung dient der Schließung der durch die Schrumpfung bei der Erstarrung bedingten Kernungänzen und der Verkleinerung des Gießquerschnittes. Hier sind zwei Varianten auseinanderzuhalten.

Die Verformung setzt unmittelbar oder sehr kurz nach der Durcherstarrung ein. Die Oberflächentemperatur wird zwar in einer Ausgleichszone

The results will be reported in the following paragraphs.

4.1 Types of In line Reduction

As is shown in the diagram in Fig. 1, three types of in line reduction must be distinguished: reduction prior to complete solidification, reduction during or immediately after solidification and reduction after attainment of a desired temperature gradient over the complete cross section of the strand.

4.1.1 Liquid center rolling

The results observed in the first steps of the development in inline rolling have shown some advantage for steel grades, which normally have less or more segregation. By closing the liquid core mechanically before segregations in the liquid arise, the major segregations should be prevented or minimized.

After commissioning of the pilot installations the limitation for the use of the process and the conditions for it have been studied. They are:

- exact determination of the liquid core,
- steady or only small rippled freezing front,
- sufficiently high surface temperature,
- good hot workability of the steelgrade,
- roll pass design for tension free reduction.

The most favourable size for the liquid core has been found to be between 3/8" and 5/8" dependent from the freezing interval of the steelgrade. For billets up till 5" \square the liquid core can be calculated from the withdrawal rate before and after rolling. For bigger sections the precision of the instruments available is too less. Here it is to wait for new developments to determine shell thickness or liquid core, which are running on various places.

The bigger the strand the more pronounced become the irregularities of the solidification front, caused by irregular and crosswise dendrite growth. The highly segregated liquid which gets entrapped in the interspaces is squeezed out by the reduction process, so that pronounced negatively or positively segregated zones are formed in the strand. Sufficiently high surface temperatures and well equalized are understandable conditions. Also it is to understand that the reduction shall be done without tensile stress, that the roll diameter must be in relation to the billet size, to bring pressure in the center, and also that a good hot workability of the steelgrade is wanted. Special roll passes have been developed for liquid center rolling, as it is shown later on, which have given good results.

By the given state of the technique the process seems difficultly now and a wide application in the field of special steels is possible not yet, but the work done has cleared many problems. It had a positive reaction for inline rolling in total.

soweit als möglich egalisiert, jedoch das Zentrum ist noch nahe der Solidustemperatur, also in einem Bereich schlechter Verformbarkeit. Anwendbar ist das Verfahren nur bei weitgehender Ausschaltung von Zugspannungen bei der Verformung durch eine geeignete Kalibrierung und für Stähle mit guter Verformbarkeit oder für Stähle, aus denen Fertigerzeugnisse mit nicht allzu großen Anforderungen an die Qualität gestellt werden, wie es bei Massenstahl der Fall ist. Nicht anwendbar ist das Verfahren z. B. für aufgeschwefelte Automatenstähle. Zu empfehlen sind Anlagen, die während oder unmittelbar nach der Erstarrung verformen, dann, wenn die örtlichen Verhältnisse dazu zwingen. Die Verformung nach Durcherstarrung und einem geringeren Temperaturgradienten von der Oberfläche nach innen, so daß bei Oberflächentemperaturen um 1150 °C die Zentrums-temperaturen $< 1350^{\circ}$ liegen, hat die besten Bedingungen für die Querschnittsreduktion. Nach diesem Verfahren können fast alle Stähle behandelt werden, mit Ausnahme von einigen schwer verformbaren legierten Stählen, die allerdings auch aus anderen Gründen nicht stranggegossen werden sollen.

4.2 Die Kapfenberger Pilotanlage

Sie wurde in einer Gemeinschaftsarbeit mit den VÖEST 1967 gebaut, so daß mit den Arbeiten darauf 1968 begonnen werden konnte. Den örtlichen Verhältnissen entsprechend mußte sie auf engstem Raum erstellt werden. Der Gießquerschnitt ist 140 mm \square , nach einer Geradstrecke von 1250 mm (einschließlich Kokille) tritt der Strang in den Gießbogen mit 5,1 m Radius. Nach Durchlaufen einer isoliert zugestellten Rohrstrecke (für den Temperaturengleich) kommt er im Tiefpunkt des Gießbogens in den Verformungsblock. Er besteht aus vier Gerüsten in HV-Anordnung, wie ihn Abb. 2

4.1.2 Reduction After Complete Solidification

The reduction immediately after complete solidification is to close voids in the core which have formed because of shrinkage during solidification. It is also used to reduce the as-cast cross section. In this case 2 variations should be distinguished.

Reduction commences immediately after complete solidification. Although the surface temperature is rendered as uniformly as possible within an equalisation zone, the center is still in the vicinity of the solidus temperature, that is, within the range of inferior hot workability. This process can be adopted only if the tensile stresses occurring during reduction are minimized by a suitable roll pass design and if steels with good hot working properties are being cast. The process can be applied also for steels such as commercial steel grades, for which no special quality requirements are necessary. For instance, the process cannot be applied for resulfurized free cutting steels.

Reduction after final solidification with a slight temperature gradient from surface to center offers the best conditions for a reduction of the as-cast cross section. The surface temperature will be around 2100 °F and the temperatures in the center will be 2500 °F. Almost all the steels, with the exception of some high alloy steels which are difficult to hot work, can be in line reduced. The latter steel grades should not be cast continuously for other reasons.

4.2 The Kapfenberg Pilot Plant

This plant was built as a joint venture in cooperation with VÖEST in 1967 and went on stream in 1968.

In order to comply with the given conditions, the machine had to be designed with a view to minimum space requirements. The as-cast cross section is 5 $\frac{1}{2}$ " square. After a straight portion

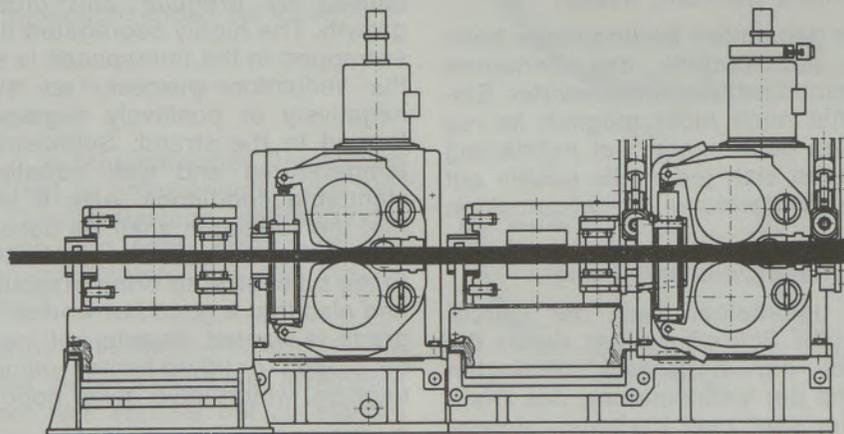


Abb. 2
Böhler-Block

Fig. 2

Schematic view of a billet reducing machine according to VÖEST

schematisch zeigt. Die Walzen sind in Schwingen montiert, die hydraulisch mit einem maximalen Druck von 100 t betätigt werden. Der Einzelantrieb erfolgt über Gleichstrommotoren mit je 50 kW. Vor dem Schließen der Walzen sorgen hydraulisch betätigte Richtstücke dafür, daß der Strang in zentrischer Position ist. Das erste Gerüst hat vor und hinter der Walze je eine hydraulisch anstellbare Meßrolle, die die Geschwindigkeit unmittelbar vom Strang abnimmt. Beim Walzen mit flüssigem Kern kann damit der flüssige Anteil errechnet werden. ($F_1V_1 = F_2V_2$ Bedingung für Durcherstarrung, $F_1V_1 > F_2V_2$ Bedingung für flüssigen Kern.) Die vier Gerüste sind identisch. Die V-Gerüste sind gegenüber den H-Gerüsten um 90° gedreht.

Die Hauptmaße des Verformungsblocks sind:

Gesamtlänge	5500 mm
größte Breite (ohne Motor)	1600 mm
Achsabstand der Walzen	700 mm
Minimalbreite von der Strangachse nach einer Seite	650 mm

Aus den Maßen ist die kompakte Konstruktion zu erkennen, die es auch gestatten würde, bei einem Strangabstand von nur 1500 mm eine

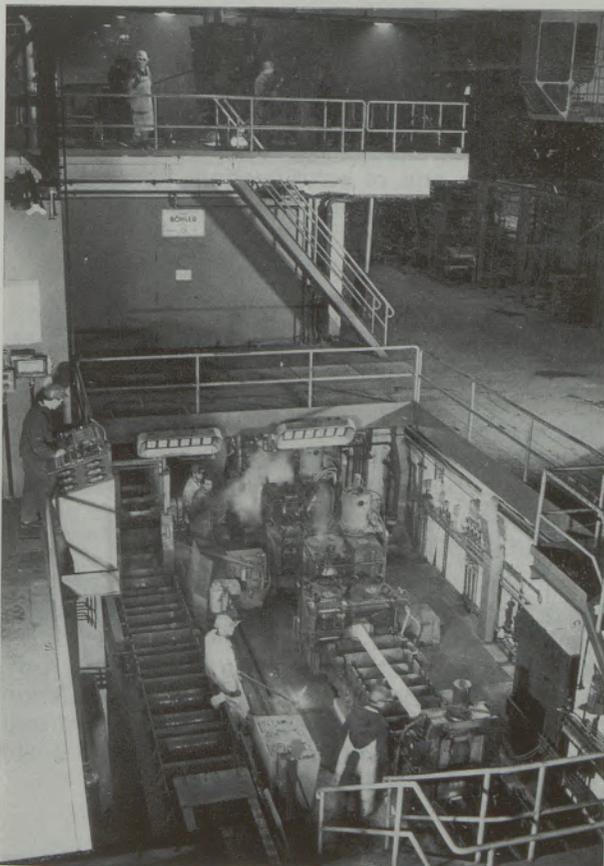


Abb. 3

Strangguß und Walzanlage für Knüppel

Fig. 3

Combined continuous casting and rolling machine for billets Böhler Bros. & Co. Ltd., Kapfenberg

of 4 ft (including mould) the strand enters into a curvature of 17 ft radius. After having passed through a refractory lined tube (Temperature equalisation) the strand enters the reduction unit at the bottommost point of the curvature. The reduction unit consists of four stands, comprising two horizontal and two vertical stands, as is shown in Fig. 2. The rolls are mounted in rocker arms which can be closed hydraulically with a maximum pressure of 100 metric tons. The individual drives are fitted with D. C. motors of 50 Kw each. Before the rolls are closed, hydraulically operated manipulating arms bring the strand into its central position. The first stand is fitted with hydraulically operated roller gauges before and after the roll. These gauges measure the speed of the strand. On rolling with liquid core, in this manner the properties of the liquid core can be calculated. ($F_1V_1 = F_2V_2$ condition for complete solidification, $F_1V_1 > F_2V_2$ condition for liquid core.) The four stands are identical. The vertical stands are turned through 90° with respect to the horizontal stands.

The main dimensions of the reducing block are:

Total Length	18 ft
Maximum Width (Without Motor)	5 ft 3 in.
Distance between roll centers	3 ft 7 in.
Minimum Distance of Strand Spacing	4 ft 4 in.

From the dimensions it is apparent that the design would permit to arrange 2 strands spaced only 5 ft apart without the necessity to resort to a staggered arrangement of the stands.

The first stand also serves for the handling of the dummy bar. The hydraulic equipment features a low pressure screw-down for withdrawal of the dummy bar and a high pressure screw-down for reduction.

Stand 1 and 2 can be controlled independently since the rolling speed depends on the conditions of the bar, that is, whether it is completely or partially solidified. In the latter case the conditions depend on the relative size of the liquid core.

The remaining 3 stands are coupled but can be controlled independently after the interconnections have been released. Fig. 3 shows the complete plant in operation and gives further information regarding the design and operational features.

4.3 Casting and Reduction Conditions

4.3.1 Casting Speed and Temperature

Casting conditions are concerned mainly with casting speed and temperature. Both are of importance regarding the cooling of the surface and edges of the strand. Withdrawal speed, roll diameter and reduction determine the time of contact of the strand with the rolls. On rolling in

zweisträngige Anlage ohne versetzte Anordnung der Gerüste zu erstellen.

Das erste Gerüst dient auch als Transportgerüst für den Anfahrstrang, die Hydraulik ist dazu mit einer Nieder- (Vorschub) und einer Hochdruckstufe (Verformung) ausgestattet.

Gerüst 1 und 2 sind unabhängig voneinander steuerbar, da die Walzgeschwindigkeit von der Bedingung nach oder vor Durcherstarrung und im letzteren Fall von der Größe des flüssigen Anteils abhängt. Die restlichen drei Gerüste sind gekoppelt, können allerdings bei Lösung der Koppelung unabhängig gesteuert werden. Abb. 3 zeigt die Gesamtanlage in Betrieb.

4.3 Gieß- und Verformungsbedingungen

4.3.1 Geschwindigkeit und Temperatur

Die Bedingungen betreffen im wesentlichen die Geschwindigkeit und Temperaturen. Beide sind maßgebend für die Abkühlung der Strangoberflächen und besonders der Kanten. Stranggeschwindigkeit, Walzendurchmesser und Stichabnahme ergeben die Kontaktzeit. Als unbedingt notwendig wurde in den Versuchsreihen bei Verformung im umfassenden Kaliber festgestellt: Die Oberflächentemperatur an den Kanten muß $\geq 1120^\circ\text{C}$ bei einer Geschwindigkeit $\geq 1,5$ m/min sein. Hinzugefügt sei, daß die Walzendurchmesser, abhängig von der Walzgutdicke, nach den allgemein gültigen Walzwerksregeln berechnet werden. Bei niedrigeren Temperaturen und/oder geringeren Geschwindigkeiten sind Kantenbrüche nicht zu vermeiden (Abb. 4). Die Sekundärkühlungsstrecke muß kürzer angesetzt werden als beim normalen Stranggießen, da die Temperaturerhöhung an der Oberfläche durch die aus dem Kern nachströmende Wärme geschehen soll. Dadurch tritt gegen Ende der Erstarrung gegenüber der üblichen eine Verlangsamung ein. Dies ist bei der Auslegung einer Anlage zu berücksichtigen, da sonst die gewünschten Gießleistungen nicht erreicht werden.

4.3.2 Temperaturlausgleichszone

Zur Erzielung der notwendigen Walztemperaturen reicht ein isoliert zugestellter Rohrkanal bei genügender Länge aus. Bei unterbrochenem Gießbetrieb empfiehlt sich eine Vorwärmung des Kanals, um nach Durchlaufen des Strangfußes durch das erste Gerüst mit der Verformung beginnen zu können. Andererseits muß die Ausgleichszone erst vom Strang aufgewärmt werden, bis ein Gleichgewicht erreicht wird.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß eine Aufwärmung der Strangschale von außen her durch Hochfrequenz oder Beheizung durch flüssige oder gasförmige Brennstoffe grundsätzlich möglich ist. Sie muß jedoch sehr sorgfältig geschehen, um Schalenbildungen zu vermeiden. Da eine Notwendigkeit nicht besteht und die In-

box passes, the investigations have shown that the following conditions must be met:

The surface temperature at the edges must be equal or higher than 2050°F if rolling is conducted at a minimum speed of 5 ft/min. It must be added that the diameter of the rolls, depending on the thickness of the section to be rolled, is determined according to the general rules employed for rolling mills. At lower temperatures, or if rolling is carried out at lower speeds, cracking of the edges cannot be avoided (Fig. 4).

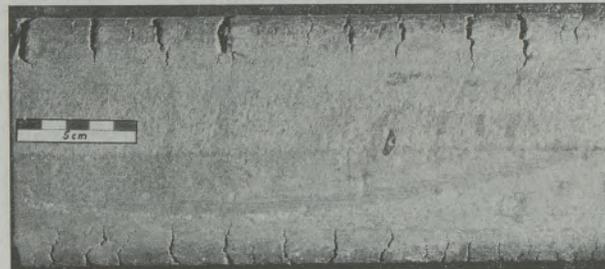


Abb. 4

Kantenbrüche

Fig. 4

Corner cracks

The secondary cooling arrangement must be kept shorter than for normal continuous casting machines since reheating of the surface should take place by means of the heat dissipated by the core. Therefore, the cooling rate is reduced towards the end of solidification. This must be taken into consideration in the design of a continuous casting machine, otherwise the desired casting rate will not be attained.

4.3.2 Temperature Equalization

To attain the rolling temperature, a tube of sufficient length, provided with an insulating lining is sufficient. For discontinuous operations, it is recommended to preheat the zone to permit reduction to commence after the head end of the strand has entered the first stand. Otherwise, the equalizing zone must be heated by the strand until equilibrium is obtained.

It should be mentioned again that external reheating of the strand by induction heating, gaseous or liquid fuels should be possible. However, the heating must be carried out very carefully to avoid the formation of scale. Since there exists no necessity of such equipment and the capital and operational costs are high, it will be employed only in exceptional cases.

4.3.3 Reduction

Reduction must proceed to the very centre of the strand. If this is not the case, it is possible that the tensile stresses in the core, in combination with the high temperatures, will result in the bursting of the strands. Roll pressure and diameter, therefore, must be selected in cor-

vestitions- und Betriebskosten hoch sind, wird Fremdheizung wohl nur in Ausnahmefällen zum Einsatz kommen.

4.3.3 Reduktionsgrad

Die Verformung muß in die Strangmitte durchkommen. Wenn dies nicht der Fall ist, besteht die Gefahr vor Zugspannungen im Kern, die bei den hohen Stranginnentemperaturen zu Zerreißungen führen. Walzendruck und Durchmesser müssen daher entsprechend dem Querschnitt gewählt sein. Als notwendig hat sich bei den Kapfenberger Bedingungen eine Mindestverformung von 20 % gezeigt, ohne Materialschädigung wurden Verformungen bis über 30 % erreicht. Als Faustzahl für die Reduktion kann angegeben werden: sie soll über 20 und am besten um 25 % liegen. Diese Zahl gilt für Kohlenstoffstähle und legierte Baustähle.

4.3.4 Kalibrierung

Kapfenberg hat sich nach Erfahrungen in den Versuchsjahren 1965/1966 entschlossen, mit umfassendem Kaliber zu arbeiten. Beim Verformen mit zylindrischen Walzen erschien es zwar möglich, mit unterschiedlichen Stichabnahmen zu arbeiten, jedoch war die Breitung nicht in den Griff zu bekommen. Es erschien auch als Nachteil, daß die Kanten scharf wurden.

Die erste Reihe hatte die Herstellung von Quadratknüppeln 100 und 80 mm zum Ziel. Die Kalibrierung folgte roh den Maßen 140 mm \square - 140 x 100 mm - 100 x 100 mm - 100 x 80 mm - 80 x 80 mm. Kaliberskizzen sind hiefür in Abb. 5 gezeigt.

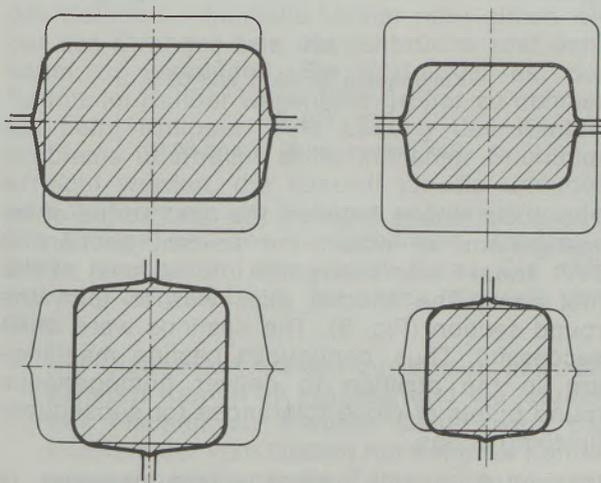


Abb. 5

Kalibrierung für 100 \square und 80 \square

Fig. 5

Box passes for 100 \square and 80 \square

Mit dem ersten Stich gab es bei der Verformung mit flüssigem Anteil Schwierigkeiten. Sie waren darauf zurückzuführen, daß der Querschnitt im Bereich der Stege durch die Verformung bereits

response with the cross section. At the conditions existing at Kapfenberg, a minimum reduction of 20 % has been found necessary. Reductions of more than 30 % have been reached without any detrimental effects on the product. As a rule of thumb, it may be stated that reduction should be greater than 20 % and, preferably be around 25 %. This figure applies to carbon and alloy structural steels.

4.3.4 Roll Pass Design

As a result of the experience gained in the years 1965/66, Kapfenberg decided to employ box passes. The use of cylindrical rolls seemed to permit different bites to be taken, but spreading could not be controlled. A further disadvantage seemed to be the fact that sharp edges were obtained.

The first series of investigations were concerned with the rolling of square billets of 4" and 3 1/8". The roll pass design followed the approximate dimensions 5 1/2" square - 5 1/2" x 4" - 4" x 4" - 4" x 3 1/8" - 3 1/8" x 3 1/8". Sketches of the grooves are given in Fig. 5.

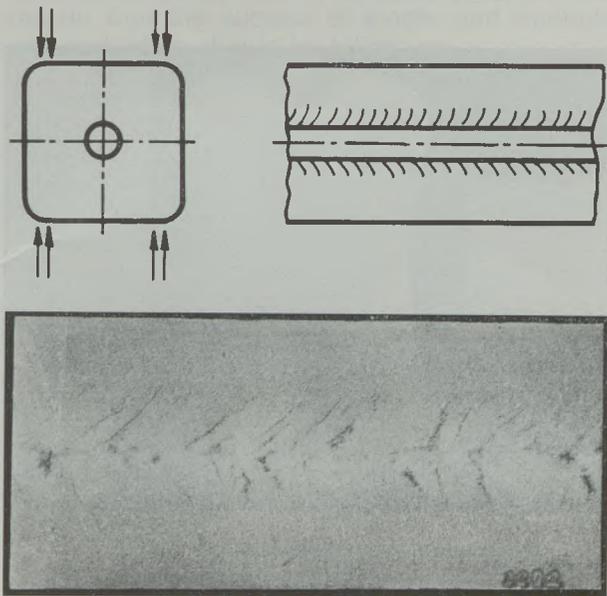


Abb. 6

Verformung mit flüssigem Sumpf

Fig. 6

Liquid center rolling

Difficulties were encountered when the first pass was carried out on strands with a liquid core. The problems were due to the fact that within the webs the cross section was already being stretched before the liquid core had been closed (Fig. 6). In this manner tensile stresses were set up which resulted in bursts. As a consequence, a highly convex roll pass was developed which met the requirements. By means of this pass, the liquid core was closed and densi-

gestreckt wurde, bevor der flüssige Kern geschlossen wurde (Abb. 6). Dadurch entstanden dort Zugspannungen. Zerreißen waren die Folge. Daraufhin wurde ein Kaliber mit stark balliger Fläche entwickelt, das den Forderungen gerecht wurde. Es wird damit zuerst der Kern geschlossen und verdichtet, erst dann wird auf die Flanken der Druck gegeben. Der folgende Stich wirkt sich, wie vom Walzen bekannt, in einer Verminderung der Breitung aus. Es konnten mit dieser Kalibrierung sehr hohe Reduktionen erreicht und in zwei Stichen aus 140 mm \square 90 mm hergestellt werden (Abb. 7).

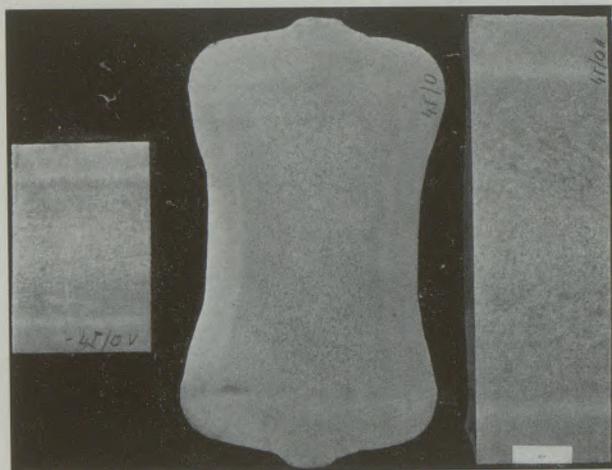
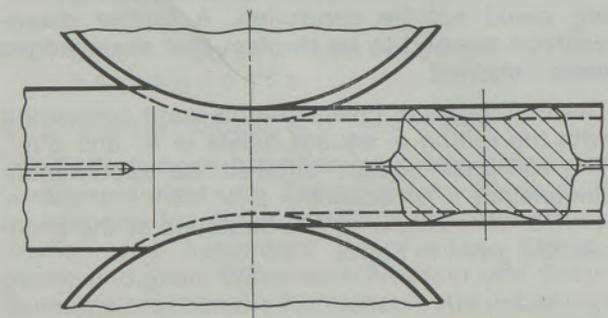


Abb. 7

Walzung mit balligem Kalibergrund

Fig. 7

Special shape for liquid center rolling

Die nächste Versuchsreihe befaßte sich mit der gleichzeitigen Umformung zu rund. Rundknüppel sind bekanntlich das Vormaterial für die Rohrerzeugung in Schrägwalzwerken und Strangpreßwerken. Rundstränge sind schwierig zu gießen, neigen zum Verzug und haben mehr oder weniger zentrale Porosität. Sie kann bei den Erzeugnissen zu schlechten Innenflächen führen. Mit der in Abb. 8 gezeigten Kalibrierung konnte mit Erfolg aus dem vorverformten 90 mm \square über ein gedrungenes Oval ein Rundknüppel mit 80 mm ϕ hergestellt werden.

Die guten Ergebnisse veranlaßten die nächste

fied before the webs applied pressure to the sides. The next pass results, as is generally known, in a diminution of the spread. With this roll pass design high reductions have been achieved and with two passes a section of 5 1/2" square could be reduced to 3 1/2" square (Fig. 7).

The next investigations were concerned with the conversion of squares into round billets. Round billets find application as feed material for the manufacture of tubes in cross rolling mills and extrusion plants. Round sections are difficult to cast. They are prone to distortion and have a more or less pronounced central porosity. This may result in inferior quality of the inner surfaces of the product. The roll pass design illustrated in Fig. 8 was successfully used for the conversion of a preformed billet 3 1/2" square into a round billet 3 1/8" diameter with a squat oval as intermediate section.

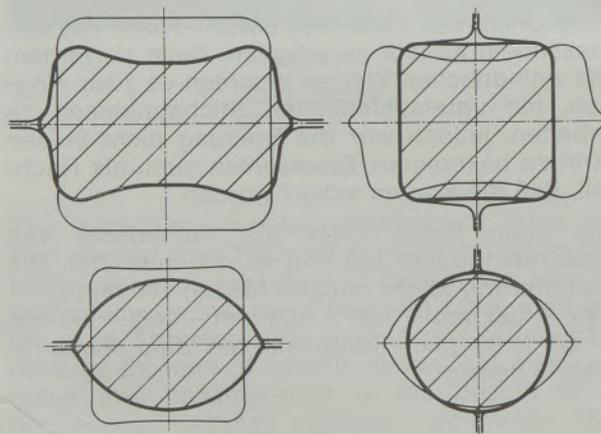


Abb. 8

Kalibrierung für 90 \square und 80 ϕ

Fig. 8

Box passes for 90 \square and 80 ϕ

The good results initiated the next series of investigations at which the as-cast section of 5 1/2" square was converted into an oval at the first pass. The second pass was to form the round section (Fig. 9). The castings were quite successful. Thus, continuous casting machines are in the position to deliver homogeneous round billets of close tolerances for subsequent finishing shops.

In regard to roll passes where pressure is applied to the sides, the radius of the grooves must not be smaller or equal to that of the strand, otherwise cracking of the edges can scarcely be avoided. It is good practice to provide the groove with a radius considerably greater than that of the billet. The solution of the problem concerning the edges should be found by means of a pass sequence, developed especially for in line reduction of the cast strands. The problem has been solved by a roll

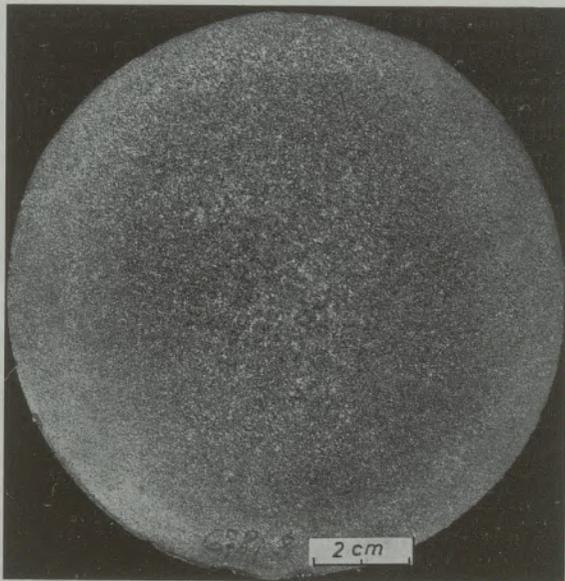


Abb. 9

Kohlenstoffstahl 115 ϕ heißgeätzt (HCl)

Fig. 9

Carbon steel 115 ϕ hot etched (HCl)

Reihe, bei der vom gegossenen 140 mm \square gleich der erste Stich ein Oval und der zweite ein Rund bringen sollte (Abb. 9). Die Güsse verliefen erfolgreich. Stranggießanlagen sind damit nunmehr in der Lage, querschnittshomogene Rundknüppel in engen Toleranzen den Verarbeitungsbetrieben zur Verfügung zu stellen.

Bei der Konstruktion der Kaliber für eine Verformung über die Flächen darf der Kantenradius des Kalibers keinesfalls kleiner oder gleich wie der des Stranges sein. Kantenbrüche sind dann kaum zu vermeiden. Ein Vorteil ist es, den Radius im Kaliber wesentlich größer zu nehmen als beim Knüppel. Eine Lösung des Kantenproblems überhaupt sollte mit einer Stichfolge erreicht werden, die speziell für die unmittelbare Verformung von Strängen entwickelt wurde. Die Erfolge bei der Versuchsreihe quadrat – oval – rund gaben den Anstoß hierzu. Die Kalibrierung zeigt Abb. 10. Sie bringt folgende Vorteile:

- Die Diagonalen werden zu Achsen bzw. die kälteren Kanten zu Flächen und die wärmeren Flächen zu Kanten. Damit wird das Problem der vom Gießen her kälteren Kanten ausgeschaltet und die Temperatur ist nach dem ersten Stich vollkommen ausgeglichen.
- Das Strecken der Kanten geht unter großem Druck vor sich, so daß damit das Aufbrechen der Kanten hintangehalten wird.
- Der Druck der Kanten schließt, wenn vorhanden, den Kern, bevor die Flanken gestreckt werden, so daß damit eine ähnliche Wirkung erzielt wird wie beim Walzen über die Flächen mit stark balligen Walzen.

pass design where rolling is carried out in the sequence: square – oval – square. It is given in Fig. 10 and offers the following advantages:

- The colder edges become surfaces while the hot surfaces become edges. In this manner the problem of the colder edges which was caused by the casting process was eliminated and the temperature attained complete uniformity after the first pass.
- Drawing out of the edges is carried out under great pressure so that cracking is eliminated.
- The pressure applied to the edges closes any liquid core before the sides of the sections are stretched out, so that a similar effect is obtained as takes place during the rolling with strongly convex groove bottoms.
- By variations of the pressure of the rolls, the final cross section can be varied within certain limits. Thus, it is possible to produce various final sections with one set of rolls.

4.3.5 Single and Multiple Step Reduction

So far it has been assumed that the reduction is carried out by means of rolls. It is for this reason that the subject of single and multiple step reduction should be taken up.

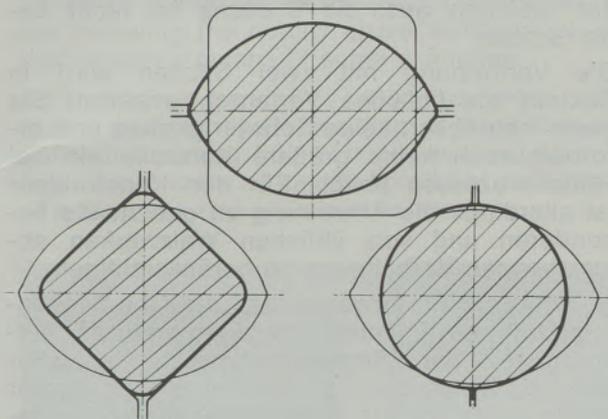


Abb. 10

Kalibrierung für 115 \square und 100 ϕ

Fig. 10

Box passes for 115 \square and 100 ϕ

If only one pass is employed for reduction, it is not only necessary but even expedient to close the central porosities by means of this one pass. In this case the required conditions regarding casting temperature, casting speed, surface temperature and reduction must be strictly observed. If an as-cast section other than a square happens to be employed, further rolling will have to be carried out on this unusual section. It is expedient for this reason to carry out two passes in horizontal and vertical directions in order to obtain the desired square section. A rectangular section would have to be

- Durch verschieden starkes Anstellen der Walzen läßt sich der Endquerschnitt in bestimmten Grenzen variieren, so daß man mit einem Walzensatz mehrere Endquerschnitte herstellen kann.

4.3.5 Ein- und mehrstufige Verformung

Bislang wurde davon ausgegangen, daß die unmittelbare Reduktion durch Walzen geschieht. Es sei deshalb auf die ein- und mehrstufige Verformung eingegangen. Wird nur in einem Stich verformt – er ist nicht nur zweckmäßig, sondern notwendig, um die zentrale Porosität zu schließen –, so sind die nötigen Bedingungen hinsichtlich Gießtemperatur, Gießgeschwindigkeit, Oberflächentemperatur und Verformungsgrad einzuhalten. Sofern nicht von einem Rechteck als Gießquerschnitt ausgegangen wurde, steht für die Weiterwalzung ein ungewohnter Querschnitt zur Verfügung. Schon aus diesem Grund ist es zweckmäßig, zwei Stiche mit HV-Anordnung durchzuführen, um von \square ausgehen zu können. Ein Rechteckquerschnitt müßte über die lange Achse geführt werden. Für den Fall, daß bei Walzbeginn der Strang aus irgendeinem Grund noch nicht durcherstarrt ist, liegt dann der flüssige Kern als schlankes Oval mit Ausdehnung in der langen Achse des Querschnittes vor. Dies kann bei nicht sehr großen Stichabnahmen zu Schwierigkeiten führen: die Flanken weichen aus, die Breitung ist nicht beherrschbar.

Die Verformung mit zwei Stichen wird in Zukunft als übliches Verfahren erwartet. Sie bietet betrieblich keine Schwierigkeiten und erfordert auch keine größere Kontrolle als bei Hüttenprozessen üblich. Für den Konstrukteur ist allerdings die Anweisung zu geben, die besonderen und von üblichen Walzwerken abweichenden Verhältnisse zu berücksichtigen.

Es wurde schon erwähnt, daß die Oberflächentemperaturen üblichen Walztemperaturen entsprechen, der Strangachs-bereich ist aber wesentlich wärmer. Er hat eine Temperatur knapp unter Solidus. Zugspannungen sollen daher zwischen 1. und 2. Stich nicht auftreten oder nur so gering, daß sie noch keine Innenfehler verursachen können. Die Abstimmung der Walzstufen hat in ihren Regeleinrichtungen hierauf Rücksicht zu nehmen.

Werden für die Fertigstraßen Knüppel in unterschiedlichen Abmessungen – z. B. 80, 100, 120 mm \square – verlangt, kann auch eine mehr als zweistufige Verformung erfolgen. Wie aus Abb. 2 zu ersehen war, hat die Kapfenberger Anlage vier Gerüste. Abb. 11 gibt aus Betriebsergebnissen ein Meßblatt für die Oberflächentemperaturen vor und zwischen den Gerüsten und die Walzendtemperatur wieder. Es ist daraus zu ersehen, daß hinsichtlich der Temperatur keine Bedenken bestehen, die Verformung auf mehrere Stiche auszudehnen. Dabei ist bei den örtlichen Verhältnissen von Kapfenberg die Stranggeschwindigkeit relativ sehr niedrig.

rolled along its major axis. Assuming that at the beginning of the rolling process, the core has not solidified for some reason or other, the latter would exist in the strand in the shape of an elongated oval parallel to the major axis of the strand. This may cause difficulties at slighter bites. The wide sides would buckle and the spreading could not be controlled.

Reduction by means of two passes will be the usual procedure in the future. This will pose no practical difficulties and requires no more stringent control than is the usual practice in steel mills. The designer of the plant must be aware that the conditions deviate somewhat from those existing in the usual rolling mills.

It has been mentioned previously that the surface temperature of the strands corresponds to the usual rolling temperatures. However, the area around the centre of the strand is at a much higher temperature. It is for this reason that tensile stresses should be avoided between the first and the second pass. If they cannot be avoided, they should be so small as to cause no internal defects. The correlation of the reduction steps must take account of this fact. If billets of diverse dimensions such as 4", 5" square are required for further processing, they may be obtained by more than two reduction steps. As can be seen from Fig. 2, the Kapfenberg plant is equipped with four reduction

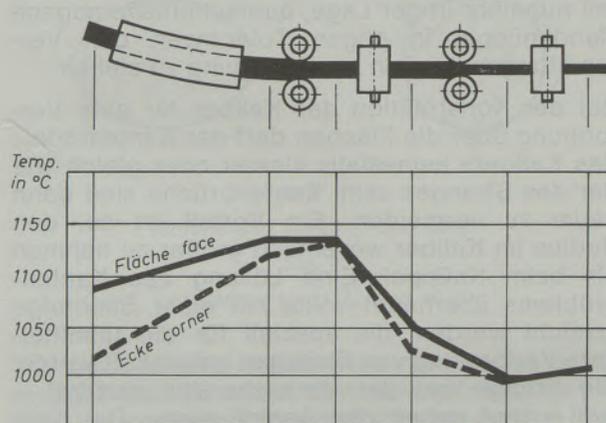


Abb. 11

Oberflächentemperatur bei unmittelbarer Verformung (4 Stiche)

Fig. 11

Surface temperature for in line rolling (4 passes)

stands. Fig. 11 shows the records of actual production runs and gives the surface temperatures before and after the rolling stands as well as the final rolling temperature. It is apparent that no objection in regard to the temperatures exist for an increase of the number of passes. In this context it must be mentioned that the low casting speed of the Kapfenberg plant results from limited space.

Reduction by six or even eight passes is con-

Das Walzen mit sechs oder auch acht Stichen wird für möglich gehalten, es ist allerdings aus betriebstechnischen Gründen nicht zu empfehlen. Die Gerüste verlangen eine außerordentlich feine Abstimmung untereinander. Dadurch wird aber die Gesamtanlage empfindlich und stör-anfällig. Der Hauptzweck der unmittelbaren Verformung wäre damit nicht erreicht: das Stranggießen durch größere Querschnitte zu erleichtern und die Anlage zu vereinfachen.

5. Erzeugnisse aus Strangguß

5.1 Endquerschnitte

Wie schon im Kapitel „Kalibrierung“ erwähnt, wurden in der Kapfenberger Pilotanlage folgende Endquerschnitte erreicht: 100, 90, 80 mm \square und 115 und 80 mm ϕ . Abb. 12 gibt

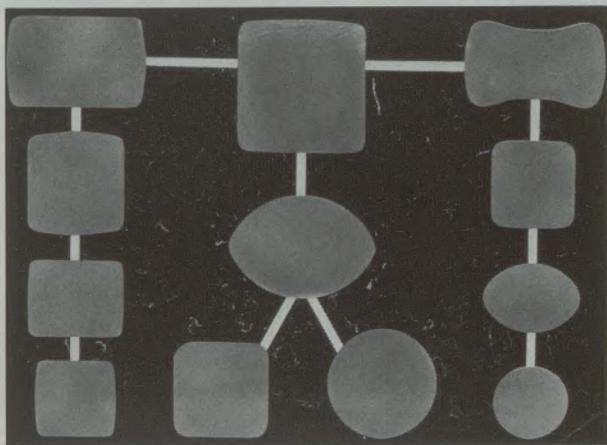


Abb. 12

Querschnitte bei unmittelbarer Verformung

Fig. 12

Shapes by in line rolling

sie an Hand von Scheiben wieder, wobei gleichzeitig auch die Zwischenquerschnitte dargestellt sind.

Aus einem einzigen Gießquerschnitt ist demnach durch unmittelbare Verformung eine große Zahl in Abmessung und Form unterschiedlicher Querschnitte herstellbar. Allein schon dadurch ist die Erleichterung in der Betriebstechnik erkennbar.

5.2 Qualität

Für den Einsatz in der Produktion ist die Qualität der nach einem Verfahren hergestellten Erzeugnisse maßgebend. Im folgenden werden daher die Qualitätsmerkmale an Hand von Beispielen näher besprochen.

5.2.1 Die Homogenität über den Querschnitt wird durch Verschweißen der Erstarrungshohlräume erzielt, wie es Abb. 13 in

sidered possible. However, it cannot be recommended for practical reasons. The speeds of the different stands must be accurately adjusted with respect to one another. Thus, the whole plant becomes very sensitive and prone to defects. The main purpose of in line reduction, i. e. facilitation of the casting of bigger sections and simplification of the plant, would not be achieved.

5. Continuously Cast Products

5.1 Final Cross Sections

As mentioned previously in the paragraph on roll pass design, the following finished sections were obtained with the Kapfenberg pilot plant: 4", 3 1/2", 3 1/8" square and 4 1/2" — 3 1/8" round. Fig. 12 shows samples of the above sections as well as intermediate sections.

It is thus possible by in line reduction to produce a large number of sections with different dimensions and shapes from a single as-cast section. It is due to this fact that advantages for the manufacturing process are obtained.

5.2 Quality

The feasibility of a production process is determined by the quality of the product obtained. In the following the quality characteristics will be discussed by means of some examples.

5.2.1 Homogeneity over the cross section is attained by the welding of the solidification voids during hot working, as illustrated in Fig. 13 by means of longitudinal hot etch discs of a stainless and plain carbon steel.

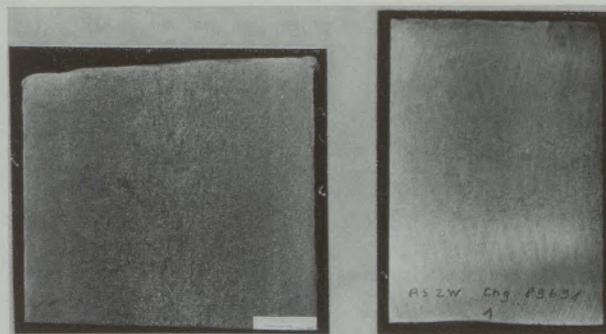
AISI C 1034 4" \square AISI 301 4" \square

Abb. 13

Längsätzscheiben von unmittelbar verformten Strängen

Fig. 13

Etched cuts of in line reduced billets

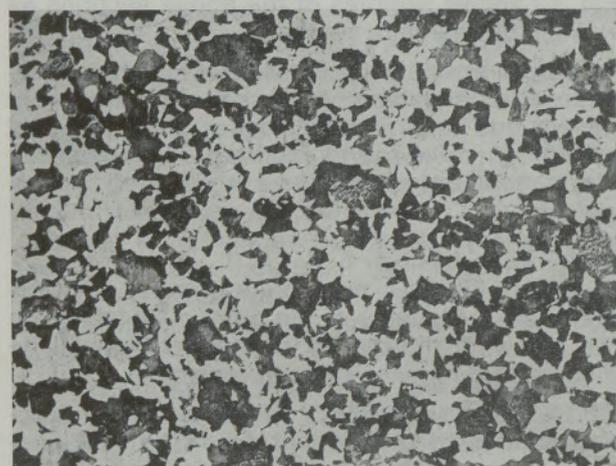
5.2.2 Regarding the structure it can be seen that the as-cast structure is transformed into an as-rolled structure. However, it must be added that in the center of the billet the rolling temperature is still very high and rapid recrystallization takes place. Thus, elongated grains



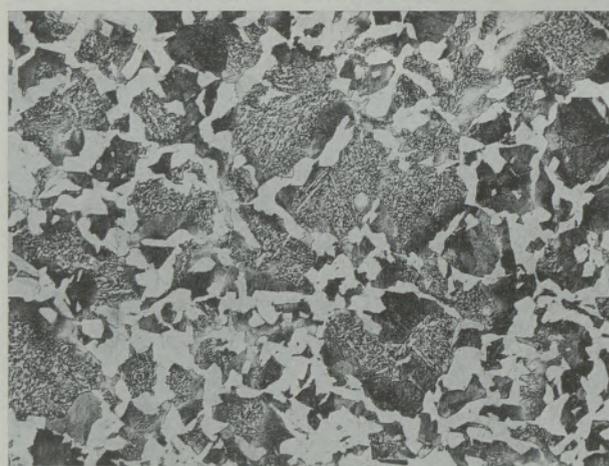
Rand — brink



Mitte — centre



Rand — brink



Mitte — centre

Abb. 14

Gefüge des Stahles 16 MnCr 5, Gußzustand 140 \varnothing , Knüppel 80 mm \varnothing

Fig. 14

Micro structure of as-cast and in line rolled steel ~ AISI 5117

Längsätzscheiben von einem rostbeständigen und einem unlegierten Stahl zeigt.

5.2.2 In der Struktur ist zu erkennen, daß nicht mehr ein Guß-, sondern ein Walzerzeugnis vorliegt. Allerdings ist hier hinzuzufügen, daß im Inneren des Knüppels die Walztemperatur noch sehr hoch ist, so daß eine sehr schnelle Rekristallisation stattfindet. Lange gestreckte Körner, wie sei bei niedriger Walztemperatur auftreten, sind demnach in einem unmittelbar verformten Strang nicht zu beobachten. In Abb. 14 ist für den Stahl 16MnCr5 das Gefüge vor und nach der Verformung zu einem 80 mm \varnothing gegenübergestellt. Deutlich ist die Kornverfeinerung festzustellen.

5.2.3 Auch die Oberfläche ist von der Guß- zur Walzoberfläche umgewandelt. Hier ist allerdings festzuhalten, daß die Kapfenberger Pilotanlage nicht mit einer Entzunderung aus-

formed at lower rolling temperatures cannot be observed in reduced strands. Fig. 14 shows the structure of steel 16MnCr5 (AISI 5117) prior and after reduction to 3 $\frac{1}{8}$ " diameter. The refinement of the grain can be clearly distinguished.

5.2.3 The surface is transformed from the as-cast to the as-rolled condition. It must be noted, however, that the Kapfenberg pilot plant is not fitted with a descaling equipment. For this reason deep oxide pits occur. In production machines, good descaling should be assured to the first pass.

At any rate, the as-rolled surface of the reduced billet permits more easy and thorough inspection for surface defects than as-cast surfaces.

5.2.4 The mechanical properties are of decisive importance for the application of the steels for structural purposes. Some examples are given in the table. To give a representative

gestattet ist. Tiefe Zundergruben treten daher vereinzelt auf.

Bei Produktionsanlagen sollte für eine gute Entzunderung vor dem ersten Stich vorgesorgt werden.

Die Walzoberfläche des verformten Knüppels gestattet jedenfalls eine genaue Kontrolle auf Oberflächenfehler, die einfacher und leichter durchzuführen ist als bei einer Gußoberfläche.

5.2.4 Für die Verwendung als Konstruktionsstahl sind die mechanischen Werte von ausschlaggebender Bedeutung. Einige Beispiele hierfür sind daher in der Zahlentafel gegeben. Als charakteristischen Querschnitt für die Stahlerzeugung sind für einen CrNi-legierten und einen unlegierten Vergütungsstahl und einen legierten Einsatzstahl aus den laufenden Betriebsuntersuchungen die Werte zusammengestellt. Die Zerreißproben wurden an Probestäben $L = 5D$ durchgeführt.

Obwohl beim Knüppel 100 mm \square nur eine Verformung von 2:1 erreicht wird, liegen die Werte schon in den für die Stähle genormten Bereichen. Beim unlegierten Vergütungs- und beim Einsatzstahl bestehen nur ganz geringe Unterschiede zwischen den Werten der Proben vom Knüppel und vom Walzstahl. Beim CrNi-Vergütungsstahl liegen die Werte vom Knüppel niedriger. Da die Proben in vergütetem Zustand (85 bis 100 kg/mm²) genommen wurden, muß jedoch hier auch der Unterschied der Dimension berücksichtigt werden.

Die für den Knüppel hohen Werte zeigen, daß die geringe Vorverformung von 2:1 bereits ein weitgehendes Dichten gebracht hat. Als Folge davon kann der Verformungsgrad vom vorverformten Knüppel auf das Endprodukt freigegeben werden. Aus direkt vorverformten Knüppeln kann somit jede beliebige Abmessung hergestellt werden. Dies bedeutet einen Vorteil gegenüber der Verwendung von Strängen im Gußzustand, für die eine Mindestverformung von 6:1 bzw. 10:1 vorgeschrieben werden muß.

5.2.5 Makro- und Mikroreinheit, geprüft mit Stufendrehproben, Blaubruchproben und Schlackenausählung nach Jernkontoret, sind schmelzenabhängig. Die Ergebnisse sind denen, die aus der Prüfung von Erzeugnissen aus Block stammen, gleichwertig.

5.2.6 Bei der unmittelbaren Verformung können alle vom Walzen bekannten Fehler auftreten und dazu kommen noch die, die durch eine mangelhafte Durchführung der unmittelbaren Verformung verursacht wurden. In den folgenden Bildern sind hierfür Beispiele gegeben.

Abb. 4 zeigte bereits Kantenbrüchigkeit. Die Ursache hierfür sind zu niedrige Temperatur, zu geringe Geschwindigkeit, zu wenig Druck auf die Kanten. Eine Ursache allein kann bereits für diesen Fehler ausreichen.

selection of steels, the values have been collected from current operating results. They are given for plain carbon and chrome-nickel alloyed heat treatable steels and an alloyed case hardening steel. The tensile tests were carried out on samples $L = 5D$.

Although a reduction of only 2:1 was applied to the billet 4" square, the mechanical values are already within the standard range established for these steels. For the plain carbon heat treatable steel and the case hardening steel only very slight differences exist between the values obtained from the billet and the rolled bar. For the chrome-nickel and heat treatable steel the values obtained from the billet are somewhat lower. Since the samples were taken from the heat treated billet (82.496–142.233 psi) the differences in dimensions must be taken into consideration.

The high values obtained from the billets show that the in line reduction of 2:1 has brought about a far reaching densification. As a consequence, the in line reduced billet permits a wide choice of further reductions until the finished product is obtained. Thus, the in line reduced billets can be used for the manufacture of bars of any cross section. This is an advantage as compared to the use of strands in the as-cast condition for which minimum reductions of 6:1 up to 10:1 are required.

5.2.5 The macro- and micro structure, investigated by stepdown and blue-shortness-tests as well as the Jernkontoret microslag inclusions method, depend on the heat. The results are equivalent to those obtained from steels, manufactured by the normal methods from ingots.



Abb. 15

Hoher Zug in den Gerüsten

Fig. 15

Result of high stress between roll passes

Gratbildung tritt auf, wenn der Strang schlecht oder gar nicht in die Kaliber geführt wird oder auch, wenn die Temperatur ungleich und unsymmetrisch ist, so daß die Breitung nicht beherrscht wird.

An Innenfehlern können zwei Arten von Verformungsrissen bevorzugt auftreten: Quetschrisse, wenn vor Durcherstarrung gewalzt wird und die Bedingungen nicht auf den flüssigen Kern eingestellt sind (Abb. 6), und Dehnungsrisse, wenn der Zug zwischen den Gerüsten das zulässige Maß überschreitet (Abb. 15).

6. Ausblick

Es wurde versucht, einen Überblick zu geben, was den Anlaß zu Entwicklungsarbeiten für die unmittelbare Verformung gegeben hat und welche Ergebnisse sie gebracht haben. Es sollen abschließend die Schlüsse für die Produktion gezogen werden, wie die Anlagen der Zukunft ausschauen werden und ob es möglich sein kann, das vollkontinuierliche Hüttenwerk einzurichten.

6.1 Die Entwicklungen für Knüppelanlagen

In der Einleitung wurde festgestellt, daß von der Gießtechnik her die günstigsten Größen zwischen 150 und 250 mm \square liegen. In Zukunft werden kleinere Quadratknüppel Ausnahmen bleiben. In Walzwerken werden immer mehr Stimmen laut, die für die Herstellung von Draht und kleinem Stabstahl nicht mehr von Knüppelgrößen 60 bis 100 mm ausgehen wollen. Die Forderung nach höherer Produktivität nicht nur im Walzwerk, sondern auch beim Drahtziehen verlangt immer größere Bundgewichte. Den größer gewordenen Knüppellängen von 10 bis 12 m haben sich zwar bisher die Wärmöfen angepaßt, jedoch wird dies immer schwieriger. Hinzu kommt, daß mit der Knüppellänge das Knüppelgewicht linear, mit Vergrößerung des Querschnittes aber quadratisch steigt. In Zukunft wird man daher die zweite Lösung vorziehen.

Das Vorschalten von üblichen Walzgerüsten hat den Nachteil, daß — da die Walzendgeschwindigkeiten irgendwo begrenzt sind — die Knüppel an Temperatur verlieren und so eine Wiederaufwärmung im Durchlauf verlangen. Hochverformungsmaschinen, für die vielerorts Spezialentwicklungen gemacht werden, bringen durch die starke Verformung selbst eine Temperaturerhöhung. Ihre Auslaufgeschwindigkeiten können Kontistraßen angepaßt werden. Ohne vollständig sein zu können, seien die in Europa bekannt gewordenen Entwicklungen genannt:

Schmiedemaschinen, wie sie in Deutschland und in Österreich gebaut werden, sind bereits erprobte Betriebseinrichtungen. Als Beispiel

5.2.6 With in line reduction, any defects encountered in normal rolling practice may occur. These defects may be augmented by inefficient execution of the in line reducing process. The following illustrations will serve as an example.

Fig. 4 shows corner cracking. It may be caused by too low a temperature, insufficient speed and insufficient pressure on the edges. One of these deficiencies may be the reason for this defect. Flashes occur if the strand receives insufficient or no guidance at all in the passes or if the temperature is not uniform over the cross section so that spreading cannot be controlled. Defects in the center may be of two types. These comprise compressive crushing of rolling is carried out before complete solidification or if rolling conditions are not adapted to the requirements of the liquid core (Fig. 6). Further defects are tension cracks if the tension between the stands exceeds the permissible limits (Fig. 15).

6. Outlook

It has been attempted to explain the reasons for the development work carried out in respect to in line reduction and to give the results which have been obtained. Finally, it is intended to present the conclusions regarding production. A forecast shall be given as to the design of future continuous casting plants and as to the possibilities for the erection of fully continuous steel mills.

6.1 Further Development of Billet Casting Machines

In the introduction it has been stated that with regard to casting technology, the most favourable as cast cross sections will be between 6" and 10" square. In the future, smaller square billets will remain an exception. Rolling mills become more and more reluctant to accept billets of 2³/₈—4" square for the manufacture of wire rod and small sections. Greater productivity not only in rolling mills but also in wire drawing mills requires greater weights of the strands. Billets lengths of 30—40 ft have been considered in the design of the reheating furnaces, but further increase will cause difficulties. In addition, greater lengths of the billets bring about a linear increase of their weights but any increase of their cross sections follows a square relation. In the future, the second solution will be preferred.

The use of the usual rolling mill stands has the disadvantage that the rolling speed imposes some limitations so that the temperature of the billets diminishes and requires reheating. High reduction units which are being developed bring about an increase of the temperature due to severe reduction. Their delivery speed could

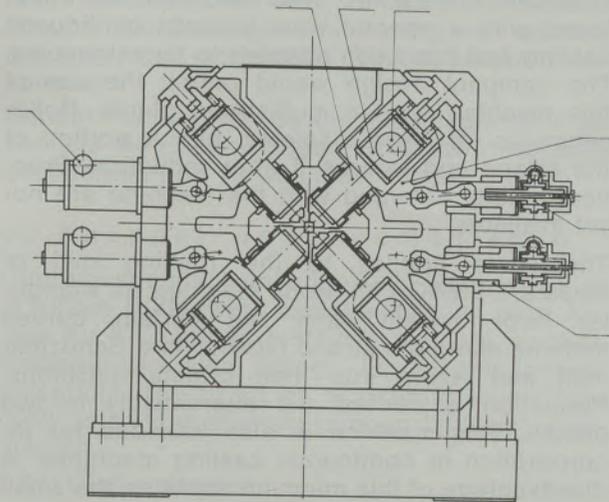


Abb. 16

Schema der Schmiedemaschine DS GFM

Fig. 16

Scheme of the forging machine DS GFM

hiefür sind in den Abb. 16 und 17 Schema und Foto der Durchlaufschmiedemaschine DS der Gesellschaft für Fertigungstechnik und Maschi-

be adapted to the rolling speeds of continuous rolling mills. Without any claims being made to the completeness of the list, the following development in Europe should be mentioned. Forging machines as they are manufactured in Germany and Austria have already become proven manufacturing equipment. Figs. 16 and 17 represent photographs of the continuous forging machine DS of the Gesellschaft für Fertigungstechnik und Maschinenbau AG. at Steyr, Austria (8). During the development of this machine, considerations were given to its use for the reduction of strands. The machine is provided with four tools. 6 tools will be available for steels which are difficult to forge. The machine permits reductions up to 4:1 in one pass. By the installation of another forging block adjacent to the first, reduction of 12:1 or 8:1 can be attained for difficult steels such as free machining steels. Since an increase of the temperature towards the centre takes place on account of the penetrating and quick forging process and since these machines are very powerful, forging machines are suitable to be used in front of finishing mills.

Patents have disclosed the fact that a high rate reduction machine has been developed by Fives

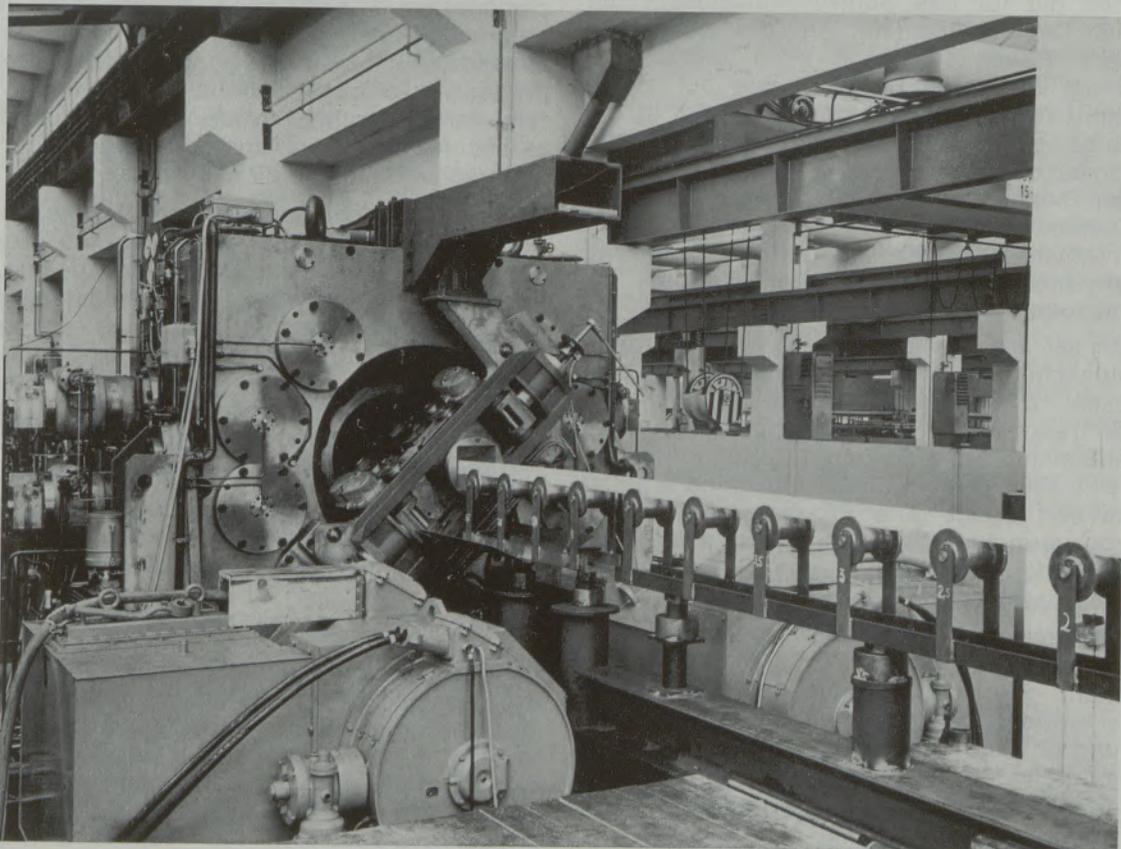


Abb. 17

Schmiedemaschine DS GFM

Fig. 17

Forging machine DS GFM

nenbau AG. in Steyr (8) gezeigt, bei deren Entwicklung der geplante Einsatz für die Verformung von Strängen maßgebenden Einfluß hatte. Sie ist mit vier und für schwer verformbare Stähle mit sechs Werkzeugen ausgerüstet und bringt in einem Durchgang Verformungen bis 4:1. Durch Hintereinanderschalten eines weiteren Schmiedekastens kann der Reduktionsgrad auf 12:1 bzw. 8:1 bei schwerer verformbaren Stählen, wie z. B. Automatenstahl, gebracht werden. Da durch die tiefgehende und schnelle Verformung während der Schmiedung eine Temperaturerhöhung zunehmend nach innen im Schmiedegut eintritt und die Leistung hoch liegt, können Schmiedemaschinen gut Fertigstraßen vorgeschaltet werden.

In der Patentliteratur ist eine von Fives Lille-Cail in Frankreich entwickelte Hochverformungsmaschine offengelegt worden (9). Sie wurde im Hinblick auf das Stranggießen entwickelt und auf seine Bedingungen abgestellt: kompakte Bauweise, um den Einbau auch bei Mehrstranganlagen zu gestatten. Walzen-segmente (großer Durchmesser) ziehen ein Stück Strang ein, verformen dabei und gehen anschließend in die Ausgangsposition zurück. Praktische Ergebnisse sind von dieser Maschine bislang nicht bekannt geworden.

Gleiches gilt für das Schwingwalzenwerk der DEMAG, Deutschland (10). An Dreieckslenkern montierte Rollen laufen in einer bestimmten Kurve am Strang ab (ähnlich wie bei einem Sendzimir-Walzwerk) und gehen wieder in die Ausgangslage zurück. In beiden Ebenen wird abwechselnd verformt. Auch diese Maschine ist für den Einbau in Stranggießanlagen gedacht. Ein Nachteil dürfte es sein, daß der kleine Rollendurchmesser nicht tiefgreifend verformt, sondern mehr oder weniger dem Knüppel die Haut abzieht.

Endlich sei auf das jüngst bekannt gewordene Planetenschrägwälzwerk der SIEMAG (11) hingewiesen. Drei schräg angestellte konische Walzen verformen den Knüppel in einer Schraubenlinie bei erzielbaren Reduktionen von etwa 6:1. Ein Prototyp dieser Maschine arbeitet bereits und bringt gute Ergebnisse. Die Verformung vermeidet Zugspannungen und bringt damit für die Verarbeitung von Gußprodukten gute Voraussetzungen.

Beste Ergebnisse werden mit Rundquerschnitten als Vormaterial oder als Ersatz mit achtkant, sechskant oder quadrat mit großem Kantenradius erreicht. Beim heutigen Stand der Entwicklung ist auch quadrat mit üblichem Kantenradius bereits für die Verformung geeignet.

Für alle Maschinen sind vorverformte Stränge vorteilhafter als Rohstränge. Bei der Schwingwalzeneinrichtung dürfte eine Umwandlung der Gußstruktur eine unbedingte Voraussetzung sein, da bei den starken Zugbeanspruchungen im Zentrum Zerstörungen dort sonst nicht zu vermeiden sind. Das Planetenschrägwälzwerk

Lille-Cail, France (9). This machine was developed with a special view towards continuous casting and has been adapted to its exigencies. The compact design would permit the use of this machine also in multistrand plants. Roller segments (of large diameter) bite a portion of the strand and release it after reduction. Practical results obtained with the machine are not yet available.

The same applies to the rocking mill of Messrs. DEMAG (10). Rolls mounted on triangular lever system carry out certain curved motions along the strand (similar to a Sendzimir mill) and return into their original positions. Reduction is carried out alternatively in two planes. This machine is also intended for incorporation in continuous casting machines. A disadvantage of this machine might be the small diameter of the rolls which may not be suitable for through working in the central zone, but might carry out a more superficial reduction of the billet.

Finally, the planetary rolling mill of Messrs. SIEMAG which has become known only recently should be mentioned. Three conical rolls, set in angular positions, reduce the billet along a helical line and achieve reductions of about 6:1. A pilot machine has already been commissioned and good results have been obtained. The reducing process avoids tensile stresses and thus offers good conditions for the processing of cast sections. This machine prefers starting material in the shape of rounds, or as second choice, octagons, hexagons but also squares with large radii can be used.

For all the machines mentioned before, in line reduced strands offer more favourable conditions than as-cast strands. For the rocking mill, a previous conversion of the as-cast structure may be a definite prerequisite since high tensile stresses in the centre may render bursts unavoidable. The planetary mill may be supplied with the required round sections from an in line reduction unit where conversion from the square into the round section can be carried out.

In the planning of continuous casting machines, the development of rolling mills should definitely find consideration.

6.2 Bloom and Billet Plants

Deliberations are necessary with regard to the expediency of the erection of a billet casting machine, or whether it would be more practical to erect a continuous casting machine for the casting of blooms. In order to arrive at the right decision it is necessary, first to carry out a critical evaluation of the respective rates of casting and production.

6.2.1 Rates of Casting

Fig. 18 gives the maximum rates of casting and production according to the present position.

kann, gekoppelt mit einer unmittelbaren Reduktion bei gleichzeitiger Umformung von Quadrat auf rund, den verlangten Rundquerschnitt bekommen.

Bei der Planung von Stranggießanlagen sind jedenfalls die Entwicklungen im Walzwerksbau zu beobachten und zu berücksichtigen.

6.2 Knüppel- und Bloomanlagen

Überlegungen sollten angestellt sein, wann es in einem Hüttenwerk zweckmäßig ist, eine Anlage für Knüppel zu erstellen, und bei welchen Bedingungen eine Anlage für Blooms besser entspricht. Hierzu ist es notwendig, zuerst die Gieß- und Produktionsleistungen kritisch zu beurteilen.

6.2.1 Gießleistungen

Abb. 18 gibt für Quadratstränge die Geschwindigkeit und Leistungskurve als Maximalgeschwindigkeit nach dem heutigen Stand. In Punkten ist die von Anlagen bekanntgegebene Produktionsgeschwindigkeit eingetragen. Die Kurve wurde nach dem Querschnitt-Umfangverhältnis errechnet, ausgehend von den Maximalgeschwindigkeiten bei kleinen Querschnitten. Letzten Endes liegen den Kurven aber doch Annahmen zugrunde, so daß sie nicht Anspruch auf absolute Richtigkeit und Geltung erheben. Sie lassen jedoch Überlegungen über mögliche Leistungen zu. Die Geschwindigkeitskurve gabelt sich bei 150 mm \square und gibt dann einmal die Geschwindigkeit für eine konstante Sumpftiefe (in diesem Fall bleibt die Gießleistung, abhängig von der Querschnittsgröße, konstant), während der obere Ast die Fortsetzung nach dem Umfang-Querschnitts-Verhältnis bringt. Der untere Teil hat Gültigkeit für konventionelle Stranggießanlagen, während der obere für kombinierte Gieß-Walz-Anlagen gilt. Sie bringen bei den gezeigten Geschwindigkeiten bereits erhebliche Leistungen je Ader.

Nach den letzten Versuchsergebnissen und Überlegungen können die Geschwindigkeiten noch erhöht werden, ohne die Sicherheit des Verfahrens zu beeinträchtigen. Die erwarteten Geschwindigkeiten liegen etwa bei der punktiert gezeigten Linie. Um ein Beispiel zu geben, können bei einem Gießquerschnitt von 200 mm \square heute bereits 30 bis 45 t/h und Ader erwartet werden. Gießzeiten, von 30 bis 60' angesetzt, können so Schmelzen von 30 bis 120 t auf zwei- bis vieradrigen Anlagen durchgesetzt werden, während beim Gießen ohne Verformung 4- bis 8-Strang-Anlagen erfordert würden, wenn Knüppel mit Gießquerschnitt 100 mm \square gegossen werden sollten, würden Schmelzengrößen von über 50 t nicht verkraftet werden können.

6.2.2 Knüppel oder Blooms

Bei der Überlegung, ob Knüppel oder Blooms gegossen werden sollen, sind Schmelzengröße, Gießleistung und verlangte Knüppelabmessungen zu berücksichtigen. Der kostengünstigste

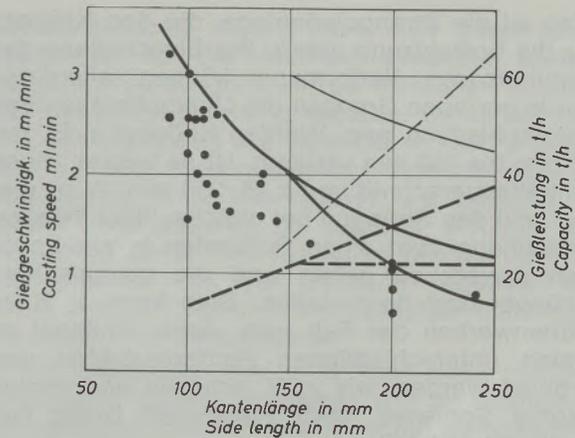


Abb. 18

Gießgeschwindigkeit und Gießleistung für Knüppel

Fig. 18

Casting speed and capacity of billet caster

Gießgeschwindigkeit Casting speed ———
Gießleistung Capacity - - - - -

The production rates available for different machines are entered into the diagram as dots. The curves have been computed by means of the cross section — circumference ratio, starting from the maximum casting speed for small sections. However, the curves have been plotted under various assumptions so that they cannot claim absolute validity and accuracy. They permit, however, various deliberations to be made regarding the possible rate of production. The curve representing casting speeds forks at 6" square, one branch indicating the speed for constant length of the liquid core (in this case the rate of casting remains constant in accordance with the cross section). The upper branch represents a continuation of the curve according to the circumference — cross section ratio. The lower part applies to conventional continuous casting machines, while the upper part is valid for a combined casting and rolling plant. At the indicated casting speeds, considerable rates of casting per strand can be achieved.

According to the latest test results, the speeds could be further increased without impairing the safety of the process. The speeds which may be expected will be in the range of the dotted line.

As an example, with a cross section of 8" square a rate of casting of 30–45 metric tons per hour can be expected today. Assuming casting times of 30–60 minutes, this would permit the casting of heats of 30–120 metric tons on twin and quadruple strand machines. For the casting without subsequent reduction, the continuous casting machines would require 4 to 8 strands. If billets of 4" square were to be cast, such machines could not handle heats of more than 50 metric tons.

Weg ist die Stranggießanlage, die den Knüppel für die Endwalzung liefert. Bei Einschaltung der unmittelbaren Verformung können allerdings nur in geringen Grenzen die Querschnittsgrößen unterschiedlich sein. Werden Knüppel z. B. von 60 mm bis 150 mm verlangt, ist es besser, einen Einheitsquerschnitt von z. B. 250 mm \square zu gießen, mit den Strängen bei gleichzeitiger Wiedererwärmung über einen Pufferofen in ein Knüppelwalzwerk zu gehen und die gewünschten Knüppel dort herzustellen. Dies kann z. B. in Hüttenwerken der Fall sein, deren Knüppel zu vielen unterschiedlichen Fertigprodukten verarbeitet werden, wie z. B. schwere und leichte Profile, Schienen, Stab, Flachstahl, Draht, Genskschmiedeteile.

Schmelzen von mehr als 150 t, deren Gießzeit nicht über 80' hinausgehen sollte und die daher mehr als vier Linien erfordern, sollten eher in Blooms abgegossen werden. Ein Knüppelwalzwerk sollte dann die verlangten Knüppelabmessungen herstellen.

6.2.3 Stranggießanlagen und Schmelzverfahren

Stranggießanlagen verlangen in der Produktion die Stahlversorgung in möglichst gleichbleibenden Abständen. Gute Voraussetzungen bringen daher Sauerstoff-Konverter und UHP-Elektroöfen. Bei ersteren ist ein vollkontinuierliches Gießen möglich, sofern die Gießleistung auf den Schmelzzyklus oder ein Vielfaches davon abgestimmt ist. Bei Elektroöfen ist ein Folgegießen auch durchführbar, sofern der Schmelzzyklus von mehreren Öfen auf den Gießzyklus abgestimmt werden kann. Dies bedeutet selbstverständlich eine Erschwernis.

Andere Schmelzverfahren, wie kernlose Induktionsöfen und Siemens-Martin-Öfen, werden im Zusammenhang mit dem Stranggießen Ausnahmen bleiben. Letztere können Schwierigkeiten in der Temperaturführung bringen. Induktionsöfen können unter bestimmten Umständen (Lärm, Umweltverschmutzung etc.) vorteilhaft und zweckmäßig sein. Allerdings wird es sich dabei um kleinere Einheiten handeln.

6.2.4 Große Hüttenwerke und Ministahlwerke

Die Knüppelanlagen werden sich im Hüttenbetrieb genauso durchsetzen, wie es heute die Brammenanlagen bereits tun. Ihr Aussehen werden sie allerdings verändern. Anlagen, die Kleinstquerschnitte gießen, werden auf Kleinstbetriebe beschränkt bleiben. Das sind Betriebe mit einer Rohstahlerzeugung von 30.000 bis 50.000 t/Jahr und Ofengrößen bis etwa 30 t. Die sogenannten Ministahlwerke mit Ofengrößen bis etwa 50 t und Leistungen von 150.000 bis 250.000 t/Jahr bei einer meist Einheitserzeugung von kleinem Rundstahl und Draht (Betoneisen) werden sich der unmittelbaren Verformung bedienen, weil damit die Stranganzahl halbiert werden kann. Hier erscheint sogar die vollkontinuierliche Erzeugung bis zum Endprodukt realisierbar. Der Tundish wird sich dabei auf einen Warmhalteofen vergrößern, der Querschnitt und

6.2.2 Blooms or Billets

For the decision of whether billets or blooms should be cast, the size of the heats, the rate of casting and the desired size of the billets must be taken into consideration. The most economical proposition is the continuous casting machine which will deliver the billet for finish rolling. In the case of in line reduction, however, the cross sections can vary only within small limits. For example, if billets between 2³/₈" and 6" are required, it is better to cast a uniform cross section of e. g. 10" square and to transfer the strands into a reheating furnace for rolling into billets. Such a procedure will be adopted in steel mills where the billets are processed into a great variety of products and cross sections for rails, bars, flats, rod wire and drop forgings. Heats of more than 150 metric tons for which the casting times should not exceed 80 minutes and thus would require more than 4 strands, should rather be cast into blooms. A rolling mill should then roll the bloom to the dimensions desired.

6.2.3 Continuous Casting Machines and Melting Processes

In production, continuous casting machines require regular supply of liquid steel. Good supply conditions are offered by basic oxygen converters and high powered electric arc furnaces. With the first type of melting units sequence casting is possible as long as the rate of casting corresponds to the melting cycle or some multiple. Electric arc furnaces can also be used in sequence casting operations if the melting cycle of several furnaces can be adjusted to the casting cycles. This, however, is difficult to attain.

Other melting units such as the coreless induction furnace, and the open hearth furnace will remain exceptions in connection with continuous casting machines. The latter type of furnace may not permit proper temperature control. Under certain conditions (noise, contaminations etc.) induction furnaces may be advantageous. However, they will remain restricted to smaller units.

6.2.4 Big Steel Mills and Mini-steel Mills

Billet casting machines will become just as common as slab casting machines. Their features however will change. Machines which cast smallest sections will remain restricted to smallest steel mills. Such small steel mills will have a crude steel production of 30.000–60.000 metric tons per year and a furnace size of up to 25 metric tons. The mini-steel works with furnaces up to about 50 metric tons and a production of 150.000–250.000 metric tons p. a., with a large series production of small rounds and rod wire (reinforcing bars), will incorporate in line reduction since the number of strands

die Geschwindigkeit werden so geplant, daß Stundenschmelz- gleich Stundengießleistung ist. Der vorverformte Strang wird im Durchlauf auf Walztemperatur gebracht, eine Hochverformungsmaschine bringt die erforderliche Abmessung für die Fertigstraße, welche die Endabmessung herstellt. Die Steuerung der Gesamtanlage kann durch Rechner geschehen.

Im großen integrierten Hüttenwerk werden, nach der Fertigerzeugung geordnet, sowohl Knüppelanlagen wie solche für Blooms stehen. Dabei ist es durchaus denkbar, daß für schwere Träger bereits Vorprofile von der Stranggieß- und Walzanlage kommen. Kokillen, Sekundärkühlung, Strangführung und Betriebstechnik werden einfacher, wenn vom rechteckigen oder quadratischen Gießquerschnitt das Vorprofil durch entsprechende Kaliber in den Walzen hergestellt wird.

Abschließend soll aber besonders eindringlich darauf hingewiesen werden, daß bei Planung einer Stranggießanlage deren Auslegung nicht zu beschränkt vorgenommen werden sollte. Es gibt heute bereits umfangreiche Angaben zur Berechnung von Erstarrungszeiten, so daß jeder Techniker, der sich mit dem Stranggießen befassen soll, jederzeit eine angebotene Anlage in ihrem Hauptmaß, der metallurgischen Länge, überprüfen kann. Ist sie zu kurz bemessen, sind die erhöhten Betriebskosten ein Vielfaches der eingesparten Investitionskosten. Verursacht werden sie im Kompromiß zwischen Gießleistung und zu starker Kühlung, d. h. Verminderung der Soll-Leistung oder vermehrter Ausschub.

will be reduced. In this case, fully continuous production to the finished products seems feasible. The tundish will be increased in size and becomes a holding furnace. Cross section and casting speed are selected in such a manner that the melting rate corresponds exactly the casting rate. The strands are brought to rolling temperatures by passing through an equalizing zone. The reduction stands convert the strands into the sections required for finish rolling. Control of the complete plant can be carried out by computer.

In big integrated steel mills, both billet casting and bloom casting machines will be employed for particular productions. It should be possible, that for heavy beams, suitably shaped sections could be supplied by the continuous casting and in line rolling plant. Moulds, secondary cooling arrangements, roller aprons and also the operation become simpler if the shaped sections are obtained from rectangular or square sections by rolling in appropriate passes.

Finally, it must be emphasized that the lay-out of continuous casting machines should be ample. Today there exist many data for the calculation of solidification times so that everyone concerned with continuous casting will be in the position to check the offered machine as to its principal dimension, i. e. metallurgical length. If the latter is too short, operating costs will exceed many times the savings in capital costs. The increase in operating costs is caused by a compromise between rate of casting and excessive cooling i. e. diminuation of normal rate or increase in rejected material.

Tabelle 1

Stahlmarke		Abmessung	Zustand	Streckgrenze kg/mm ²	Festigkeits kg/mm ²	Dehnung %	Einschnür. %	Kerbschlagzähigkeit DVM	Brinellhärte kg/mm ²	
AISI	DIN								SAE	
Brands		Dim.	Cond.	Yield Point kg/mm ²	Tensile kg/mm ²	Elong. %	Red. of Area %	Notch Bar Impact Toughness DVM	Brinell Hardness kg/mm ²	
AISI	DIN								SAE	
	34CrNiMo6	100 mm ∅	vergtt.	75,2	91,1	16,6	36	11,3	87	255
			heattr.	73,1	90,7	13,2	35	11,4	89	262
		50 mm ∅	85-100	82,1	94,5	21,8	66	11,5	89	262
			kg/mm ²	83,8	95,5	22,2	64	11,3	92	269
C 1034	CK 35	100 mm ∅	norm.	42,3	66,2	24,4	47	5,6	60	174
				40,8	65,9	20,6	44	6,5	64	187
		40 mm ∅		43,6	67,2	26,8	52	6,0	58	170
				41,7	65,0	25,0	51	6,5	58	170
5117	16MnCr5	100 mm ∅	norm.	37,3	68,2	12,0	28	6,3	66	192
				36,3	67,5	14,0	32	5,7	64	187
		35 mm ∅		38,2	69,4	14,4	31	6,0	63	183
				36,2	70,9	11,4	23	5,0	64	187

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Rückblick auf wichtige Abschnitte in der Entwicklung des Knüppelgießens werden seine Probleme — Querschnittsform und -größe — Leistung — Abstimmung Schmelz- und Gießzyklus — Eigenschaften und Qualität — Mannschaft — Wirtschaftlichkeit — behandelt.

Die unmittelbare Verformung hat sich zum Ziel gesetzt: Kleine Lieferquerschnitte bringen bei mittleren Gießquerschnitten an sich eine höhere Leistung. Die Gießgeschwindigkeit kann zusätzlich erhöht werden, da die unmittelbare Verformung die zentrale Porosität zum Verschweißen bringt. Wegen der durch die beiden ersten Faktoren wesentlich höheren Leistung je Strangader kann die Aderzahl verringert werden. Durch die unmittelbare Verformung werden Struktur und Oberfläche umgewandelt. Der Strang wird dadurch nicht nur in der Abmessung, sondern auch in den Eigenschaften einem Walzknüppel vergleichbar.

Die in Kapfenberg 1967 errichtete Pilotanlage mit einem viergerüstigen Verformungsblock wird beschrieben. Die Gieß- und Walzbedingungen werden genannt. Die einzelnen Kalibrierungsreihen werden erläutert. Vom Quadrat als günstigstem Gießquerschnitt ist es auch mög-

lich, in zwei Stichen über ein gedrungenes Oval auf Rund umzuformen. Das Oval als Zwischenquerschnitt erweist sich auch zweckmäßig zur Weiterverformung auf Quadrat (Umkanten). Von der Temperaturseite her ist es möglich, mit einem/zwei, aber auch mit mehreren Stichen zu arbeiten. Anlagen werden aber kompliziert. Bei mehrstufiger Verformung ist darauf zu achten, daß der Zug zwischen den Gerüsten die niedrig liegenden zulässigen Grenzen nicht überschreitet.

Die in Kapfenberg aus 140 mm \square erreichten Endquerschnitte werden in einer Zusammenstellung, die Eigenschaften an Hand von Bildern der Makro- und Mikroproben und von Tabellen mit den physikalischen Werten gezeigt. Erzeugnisse aus Strang sind denen aus Block demnach gleichwertig.

In einem Ausblick wird auf die durch die unmittelbare Verformung mögliche Leistungssteigerung von Knüppelanlagen hingewiesen, die auch in großen Hüttenwerken ihren Platz finden werden. Für Ministahlwerke mit einer Erzeugung von 180.000 bis 250.000 t/Jahr erscheint auch die durchlaufende Erzeugung vollmechanisiert und automatisiert möglich.

Summary

After a short review of the most important stages of the development of the continuous casting of billets the following problems have been treated: shape and size of cross sections, rates of casting, adjustment of melting and casting cycles, properties and quality, personnel and economy.

In line reduction aims at: small finished sections which are obtained more efficiently when they are derived from medium as-cast sections. In addition, the casting speed can be increased since in line reduction brings about the welding of the central porosities. On account of the considerably higher rate of production per strand, the number of strands can be reduced. Surface and structure are improved by in line reduction. In this manner the strand attains the properties as well as the dimensions of an as-rolled product.

A description is given of the pilot plant with a 4-stand reducing block erected at Kapfenberg in 1967. The casting and rolling conditions are mentioned. The roll pass design is explained. From a square section which is the most suitable

for casting by means of two passes, with a squat oval as intermediate section, it is possible to attain a round section.

As far as temperature is concerned it is possible to employ one, two or several passes. However, in the latter case the machines become more complicated. With multi-pass reduction, care has to be taken that the tensile stresses between the stands do not exceed the permissible limits.

The final cross sections obtained at Kapfenberg from as-cast billets $5\frac{1}{2}$ " square, are shown in a table. The properties are illustrated by means of macro- and micro etch samples and tables, giving their mechanical properties. Products obtained from continuously cast strands are shown to be equal to those obtained from ingots.

An outlook pointed to the increase of the rate of production of billet casting machines by in line reduction. In future such billet casting machines will be encountered also in large steel mills. Mini-steel-works with a fully mechanized and automatic production of 150.000—250.000 metric tons p. a. are possible.

Résumé

Après une brève rétrospective des principaux stades de développement de la coulée continue de billettes, on a examiné les problèmes posés par ce procédé: forme et dimensions des sections, rendement, synchronisation du cycle

d'élaboration de l'acier et du cycle de coulée continue, caractéristiques et qualité, main d'oeuvre et rentabilité.

On se propose, grâce à la déformation directe, d'atteindre les objectifs suivants: De petites

sections de livraison permettent d'obtenir, avec des sections moyennes de barres de coulée continue, un meilleur rendement. La vitesse de coulée peut être de plus augmentée, car la déformation directe provoque le soudage de la porosité centrale. En raison du rendement nettement plus fort de chaque ligne obtenu grâce aux deux premiers facteurs, on peut réduire le nombre de lignes. La déformation directe entraîne une transformation de structure et de surface. La barre devient ainsi comparable à une billette laminée, non seulement du point de vue des dimensions, mais aussi de celui des caractéristiques.

L'installation pilote construite à Kapfenberg en 1967, comportant un bloc de déformation à quatre cages, est décrite dans l'article. Les conditions de coulée continue et de laminage sont indiquées. Les différentes séries de calibrage sont également décrites. On peut aussi, en partant du carré en tant que section de barre appropriée, effectuer une déformation en deux passes aboutissant à un rond, en passant par un ovale aplati. L'ovale est également commode, comme section intermédiaire, pour une déformation ultérieure en carré.

En ce qui concerne la température, on peut travailler en une/deux, mais aussi en plusieurs passes. Mais les installations deviennent alors compliquées. Dans le cas de la déformation en plusieurs passes, il faut veiller à ce que le trajet entre les cages ne dépasse pas les limites basses tolérées.

Les sections finales obtenues à Kapfenberg à partir de carrés de 140 mm de côté ont été présentées dans une récapitulation et les caractéristiques ont été données sur des photographies d'échantillons macro- et microscopiques et des tableaux indiquant les caractéristiques physiques. Par conséquent, les produits obtenus à partir d'une barre de coulée continue sont équivalents à ceux obtenus à partir d'un lingot. On a également indiqué la possibilité que présente pour l'avenir la déformation directe, pour l'augmentation de production des installations à billettes qui trouveront aussi leur place dans les grandes usines sidérurgiques. Pour les mini-usines ayant une production annuelle de 180.000–250.000 t, la production continue entièrement mécanisée et automatisée paraît également réalisable.

Literaturverzeichnis

- Halliday, I. M. D.; *Journal of the Iron and Steel Institute* **191** (1959), S. 121–163.
- Signora, M., u. R. Cardano; *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **107** (1962), S. 152–157.
- Renoul, G.; *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **107** (1962), S. 168–173.
- Journal of Metals* **15** (1963), S. 550–551.
- Tarmann, B., u. W. Poppmeier; *The Iron and Steel Institute, Special Report* **89**, S. 1839–1846.
- Burcham, W. I.; *Blast Furnace and Steel Plant* **54** (1966), S. 319–323.
- Tarmann, B., u. H. Vonbank; *Proc. Metallurgical Society Conferences*, Vol. **49**, S. 389–404.
- Werbesschrift **71/31** der GFM (Gesellschaft für Fertigungstechnik und Maschinenbau AG.), Steyr, Österreich, und persönliche Mitteilungen an den Verfasser. Sales Literature **71/31** of GFM (Gesellschaft für Fertigungstechnik und Maschinenbau AG.), Steyr, Austria, and personal information given to author.
- Auslegeschrift des Österreichischen Patentamtes A 1953/69, K. 7, vom 15. 12. 1970. Patent specification of Austrian Patent Bureau A 1953/61, K. 7, of December 15, 1970.
- Aggermann-Bellenberg; *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **114** (1969), S. 156–158.
- Persönliche Mitteilungen der Fa. SIEMAG an den Verfasser. Personal information of Messrs. SIEMAG to author.

DK 666.94.012 : 666.94.003.1 : 666.94.041.49 : 338 (100)

DEC L21 / L71 - H 161

Die Entwicklungsaussichten für die Zementproduktion und den Verbrauch sowie die Zement-Herstellungsverfahren in den siebziger Jahren unter besonderer Berücksichtigung der Probleme der Ausmauerung der Zementbrennöfen*)

Von W. Hagspiel, Wien

(Entwicklung der Zementproduktion und des Zementverbrauches der sieben größten Zementhersteller der Welt sowie der EWG- und EFTA-Staaten; durchschnittliche Wachstumsraten für den Pro-Kopf-Verbrauch von Zement und für die Zementproduktion; mittelfristige Prognosen für den Produktionszuwachs in den siebziger Jahren; Zementexport der Cembureau-Mitgliedsstaaten; Entwicklung der Preise für Brennstoffe und Löhne in der Zementindustrie; Untersuchungsergebnisse über die Produktionskostenentwicklung in den USA; Überblick über die Entwicklung der Zementherstellungsverfahren und der Zementofensysteme sowie der durchschnittlichen Drehofenleistung und Produktionskapazität der Zementwerke in der BRD, in der Schweiz, in Österreich und in den USA; weitere Entwicklungsaussichten bezüglich maximaler Ofengrößen, neuer Zementmaschinen sowie hinsichtlich Automation; Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung in Zementöfen in Abhängigkeit vom Verfahren bzw. Ofensystem und der Ofengröße; besondere Anforderungen an die Qualität der feuerfesten Ausmauerung; Steinformate und Zustellung von feuerfestem Material.)

(Development of the cement production and its consumption of the seven biggest cement producers of the world as well as of the EWG and EFTA states; average growth rate for the cement consumption and cement production per head; forecast for a few years concerning the increase in production for the 70ies; cement export of the Cembureau-Member states; development of prices for fuel and wages in the cement industry; results of investigations on the development of production units in the US, Western Germany, Switzerland and Austria; further development prospects concerning maximum kiln sizes, new cement equipment as well as with regard to automatization; lining life of the refractories in cement kiln depending on the technology applied and kiln systems resp. and the dimensions of the kilns; special requirements as to quality of the refractory lining, brick size and setting of refractory material.)

(Développement de la production et de la consommation de ciment des sept principaux producteurs mondiaux, ainsi que des pays du Marché Commun et de la Zone de Libre Echange; taux de croissance moyens de la consommation de ciment par tête et de la production de ciment; pronostics à échéance moyenne, de l'accroissement de production au cours des années soixante-dix; exportation de ciment des pays membres du Cembureau; développement des prix des combustibles et des salaires dans l'industrie de la cimenterie; résultats d'études sur l'évolution des frais de production aux Etats-Unis; aperçu du développement des procédés de fabrication du ciment et des types de fours de cimenterie, ainsi que du rendement moyen des fours rotatifs et de la capacité moyenne de production des cimenteries en République Fédérale Allemande, en Suisse, en Autriche et aux Etats-Unis; perspectives de développement futur concernant les grandeurs maximales des fours, les nouvelles machines de cimenterie et l'automatisation; usure du revêtement réfractaire des fours de cimenterie en fonction du procédé appliqué ou du type de four et de la capacité du four; exigences particulières de qualité du revêtement réfractaire; formats de briques et mise-en-oeuvre des réfractaires.

1. Einleitung

In den vergangenen 10 Jahren – von 1961 bis 1970 – ist die Welt-Zementproduktion von etwa 333 Mio. t auf ca. 568,5 Mio. t (in 1018 Zementwerken hergestellt) angestiegen, was einer Produktionszunahme von rund 71 % bzw. einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate von etwa 6,1 % entspricht (1), (2).

Im Zusammenhang mit dieser Entwicklung sowie aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wurden in zunehmendem Maße Zement-Drehofenanlagen errichtet, deren Leistungen 2000 bis 4000 t/Tag und mehr und damit ein Mehrfaches der bis dahin üblichen Leistung bis zu etwa 1000 t pro Tag betragen. Zur Zeit gelten Betriebseinheiten mit 2000 t Tagesproduktion bereits als mittlere Betriebsgröße. Weiters wurden in den vergangenen zwei Jahrzehnten auch

neue Verfahren und Systeme für Zementbrennöfen entwickelt und in zunehmendem Maß angewendet.

Der Feuerfest-Industrie, für welche die Zementhersteller potentielle Abnehmer von Feuerfest-Erzeugnissen darstellen, erwächst in dieser Situation die Aufgabe, gemeinsam mit den Zementherstellern zu prüfen, welche zusätzlichen Probleme sich bei dieser Evolution ergeben und wie diese Probleme gelöst werden können.

2. Entwicklung der Zementproduktion und des Zementverbrauches sowie der Herstellungskosten

Die Entwicklung der Zementproduktion in den Jahren 1961 bis 1970 der sieben größten Zementhersteller der Welt sowie der EWG- und EFTA-Staaten ist in Abb. 1 dargestellt.

*) Hauptreferat über Zement beim PRE-Kongreß 1972 in Montreux (vom 25. bis 27. Mai 1972)

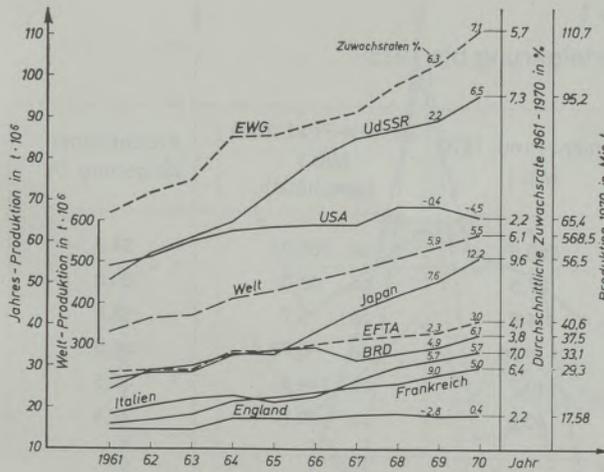


Abb. 1

Zementproduktion und -zuwachsdaten der sieben größten Zementhersteller der Welt sowie der EWG- und EFTA-Staaten

Die durchschnittliche jährliche Wachstumsrate in diesen Staaten liegt zwischen 2,2 % in England bzw. USA und 9,6 % in Japan und beträgt in der Schweiz 3,3 %, in der BRD 3,8 % und in Österreich 6,4 % gegenüber 6,1 % in der Welt. In den Jahren von 1968 bis 1970 war die jährliche Wachstumsrate in der EWG, in der BRD und in Japan höher als der langjährige Jahresdurchschnitt, während in der Welt und in den EFTA-Staaten sowie in der UdSSR, in Italien, in Frankreich und in England in diesen letzten drei Jahren die Wachstumsrate gegenüber dem langjährigen Durchschnitt abgenommen hat. In den USA ist in den Jahren 1969 und 1970 sogar ein Produktionsrückgang von 0,4 % bzw. 4,5 % festzustellen.

Der Zementverbrauch je Einwohner der sieben größten Zementhersteller sowie der EWG- und EFTA-Staaten ist aus Abb. 2 zu ersehen. Er betrug 1970 in der Welt 156 kg/Einwohner, in den Cembureau-Staaten 506, in Italien und in der

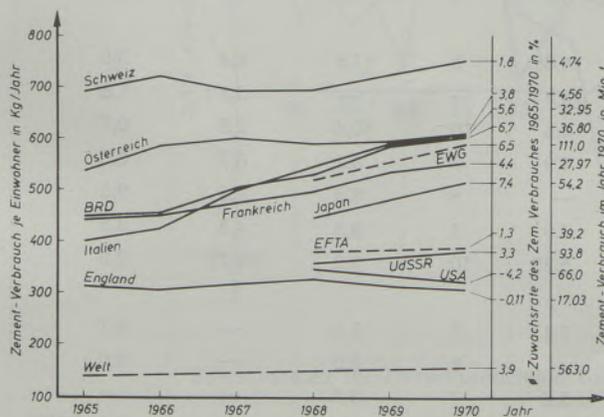


Abb. 2

Zementverbrauch 1970 und -zuwachsdaten 1965 bis 1970

BRD 606 bzw. 602, gefolgt von Frankreich, Japan und der UdSSR mit 551, 515 und 382 kg je Einwohner.

Den größten Pro-Kopf-Verbrauch in der Welt im Jahre 1970 hatte die Schweiz mit 753 kg bei einer Einwohnerzahl von ca. 6,26 Millionen und einer Bevölkerungsdichte von 150 bis 300 Einwohnern pro km². An zweiter Stelle lag Luxemburg mit 665, gefolgt von Österreich mit 613 kg pro Einwohner (3).

Die durchschnittliche jährliche Wachstumsrate für den Pro-Kopf-Verbrauch von 1965 bis 1970 liegt mit Ausnahme der EWG mit 6,5 % und der BRD mit 6,7 % in allen Fällen etwas unter der langjährigen Wachstumsrate für die Produktion. In England und in den USA ist sogar eine Abnahme des Pro-Kopf-Verbrauches von 0,11 % bzw. 4,2 % eingetreten. In der Schweiz betrug die durchschnittliche Wachstumsrate nur etwa 1,8 % und in Österreich ca. 3,8 %.

In der Welt bzw. in den Cembureau-, EWG- und EFTA-Staaten betrug von 1965 bis 1970 die durchschnittliche jährliche Wachstumsrate für den Verbrauch 3,9 bzw. 4,3, 6,5 und 1,3 %.

Wenn angenommen wird, daß die langjährigen durchschnittlichen Produktionswachstumsraten von 1961 bis 1970 in den nächsten fünf Jahren etwa gleichbleiben, könnte bis 1975 mit folgender in Tabelle 1 angegebenen Produktionssteigerung gerechnet werden.

Wie groß die tatsächlichen Produktionszuwachsdaten bzw. -Steigerungen in den nächsten fünf Jahren sein werden, wird von der gesamtwirtschaftlichen Entwicklung in der Welt und in den einzelnen Ländern abhängen, wie aus nachfolgenden Ausführungen deutlich wird. Zwischen dem Bruttonationalprodukt pro Einwohner und dem Anteil der Bauwirtschaft am Bruttonationalprodukt ist kein signifikanter Zusammenhang festzustellen.

Aus der Tabelle 2 ist jedoch zu ersehen, daß die durchschnittliche reale Wachstumsrate des Bruttonationalproduktes in einer ganzen Reihe von Ländern, wie z. B. Frankreich, Belgien, der Schweiz, Schweden, Dänemark, der USA und Japan, in der gleichen Größenordnung liegt wie die durchschnittliche Zuwachsrate der Zementproduktion (4) bis (9).

In Fällen, in denen die Zementproduktionszuwachsrate vergleichsweise etwas niedriger ist als die Zuwachsrate des Bruttonationalproduktes, ist im allgemeinen auch der Anteil der Bauwirtschaft am Bruttonationalprodukt relativ niedriger und umgekehrt.

Ein ähnlicher Zusammenhang der Zu- und Abnahme der Zementproduktionszuwachsdaten und der Zuwachsdaten des Bruttonationalproduktes in den Jahren 1961 bis 1970 ist auch aus Abb. 3 (für Österreich) bzw. Abb. 4 (für die BRD) festzustellen (10), (11).

Tabelle 1
Geschätzte Produktionssteigerung bis 1975

	Ø-Wachstumsrate 1961-1970 %	Zement-Prod. 1970 Mio t	Zement-Prod. 1975 Mio t (geschätzt)	Produktions- steigerung %
Welt	+ 6,1	568,5	ca. 763,0	34,3
BRD	+ 3,8	37,5	ca. 45,0	20,0
Schweiz	+ 3,3	4,8	ca. 5,7	18,8
Österreich	+ 6,4	4,96	ca. 6,75	36,0
EWG-Raum	+ 5,7	110,7	ca. 144,5	30,5
EFTA-Raum	+ 4,1	40,6	ca. 49,7	22,4

Tabelle 2
Bruttonationalprodukt und Bauwirtschaft
Internationaler Vergleich

	BNP pro Einw. (5) in US-\$	Reale Wachstumsraten d. BNP (6)			Bauwirtschaft (4) zu lfd. Kosten Anteil an BNP (%)		Vergleich:	
		1959/64	1964/69	1959/69	1958	1968	Zement- prod.- wachstum in % Ø 1961/70	Pro-Kopf- Verbrauchs- wachstum in % 1965/1970
EWG:								
BRD	2.520	5,7	4,6	5,15	6	6,7	3,8	6,2
Italien	1.520	5,8	5,5	5,65	7	8,1	7,0	5,6
Frankreich	2.770	6,3	5,5	5,90	7	10,0	6,4	4,4
Belgien	2.360	5,5	3,9	4,70	6	6,6	3,8	3,7
Niederlande	2.190	5,6	5,1	5,35	7	8,0	8,0	7,3
Luxemburg	—	—	—	—	—	—	—	—
EFTA:								
England	1.970	3,8	2,2	3,0	6	6,8	2,2	— 0,11
Österreich (7, 8, 9)	1.712	5,3	4,4	4,85	8	11,5	6,4	3,8
Schweiz	3.020	5,6	3,6	4,6	—	—	3,3	1,8
Schweden	3.230	5,2	3,8	4,5	10	10,4	2,9	0,7
Norwegen	2.530	5,0	4,8	4,9	7	8,2	8,7	3,6
Portugal	600	6,4	—	—	5	5,3	7,6	9,6
Dänemark	2.860	5,5	4,3	4,9	7	9,3	4,8	3,3
Finnland	1.940	6,2	4,3	5,25	10	9,2	(12,2)	2,0
Sonstige:								
Spanien	870	7,6	6,6	7,1	5	5,1	—	6,7
Griechenland	950	7,2	—	—	6	8,0	—	8,0
Kanada	3.460	5,0	5,4	5,2	7	6,0	—	—
USA	4.660	4,1	4,6	4,35	5	4,5	3,0	— 3,9 (68/70)
Japan	1.630	12,0	10,8	11,4	5	7,6	9,6	7,4 (68/70)

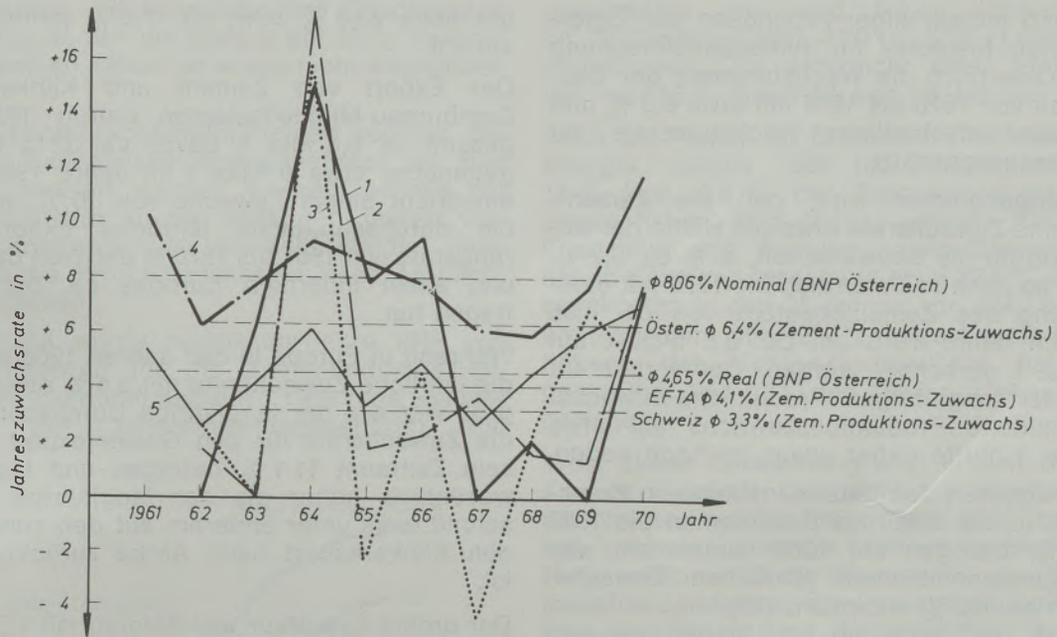


Abb. 3

Zuwachsraten für Zementproduktion bzw. BNP im EFTA-Raum, Österreich und der Schweiz 1961 bis 1970

- 1 Zement-Produktionszuwachs in Österreich
- 2 Zement-Produktionszuwachs in der EFTA
- 3 Zement-Produktionszuwachs in der Schweiz
- 4 BNP in Österreich (Nominal-Zuwachs)
- 5 BNP in Österreich (Real-Zuwachs)

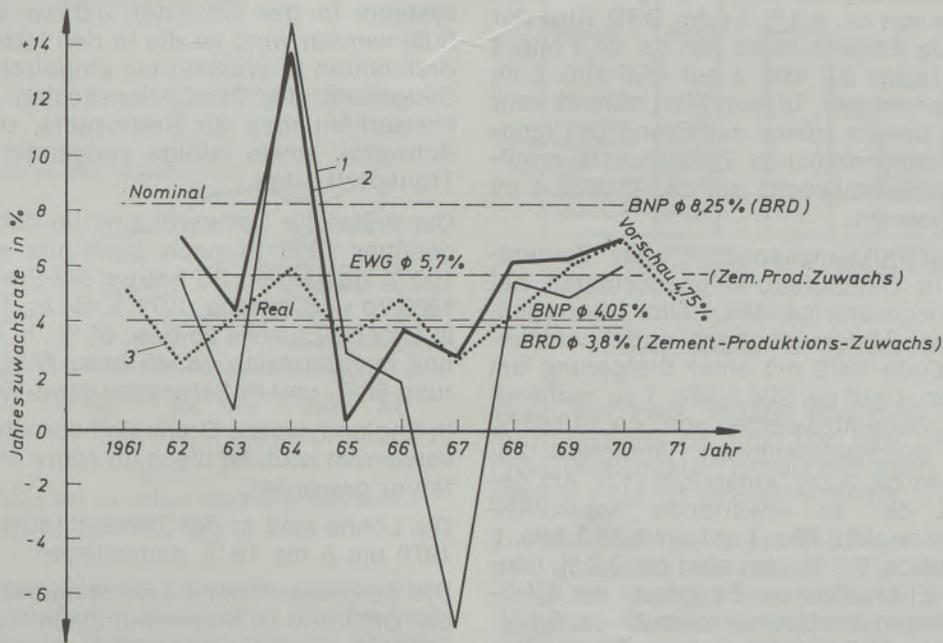


Abb. 4

Zuwachsraten für Zementproduktion bzw. des BNP im EWG-Raum bzw. in der BRD von 1961 bis 1970

- 1 Zementproduktions-Zuwachsraten in der BRD
- 2 Zementproduktions-Zuwachsraten in der EWG
- 3 BNP-Zuwachs in der BRD (real)

Auf Grund mittelfristiger Prognosen des Österreichischen Institutes für Wirtschaftsforschung wird in Österreich die Wachstumsrate der Bauwirtschaft von 1970 bis 1974 mit etwa 6,3 % und die gesamtwirtschaftliche Wachstumsrate mit 4,8 % vorausgeschätzt.

Wenn angenommen wird, daß die Zementverbrauchs-Zuwachsrate etwa die Hälfte der Zuwachsrate für die Bauwirtschaft, d. h. ca. 3,2 %, beträgt, so kann in Österreich bis 1975 mit einer Steigerung des Zementabsatzes von ca. 4,56 Mio. t im Jahre 1970 um ca. 0,8 Mio. t auf 5,36 Mio. t gerechnet werden. Der vorher auf Grund der langjährigen Produktions-Zuwachsrate ermittelte Produktionszuwachs auf etwa 6,75 Mio. t dürfte daher etwas zu hoch liegen.

Nach Prognosen des Batelle-Institutes in Frankfurt wird in der BRD das Bauvolumen bis 1980 um 75 %, bezogen auf 1968, zunehmen, was einer durchschnittlichen jährlichen Zuwachsrate von ca. 4,8 % entspricht (12).

Ferner erwartet das Batelle-Institut bis 1985 für die Betonbauweise eine Zunahme um etwa 100 %, für den Stahlverbrauch eine Zunahme um etwa 150 % und schließlich für den Zementabsatz eine Zunahme um ebenfalls etwa 100 %. Dies entspricht einer durchschnittlichen Wachstumsrate von 1970 bis 1985 von etwa

- 4,8 % für Betonbauweise,
- 6,3 % für den Stahlverbrauch und
- 4,8 % für den Zementabsatz.

Unter Berücksichtigung dieser prognostizierten Zuwachsrate von ca. 4,8 % in der BRD wird der zu erwartende Zementabsatz von ca. 36,8 Mio. t im Jahre 1970 um 9,7 Mio. t auf 46,5 Mio. t im Jahre 1975 ansteigen. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem bereits früher auf Grund der langjährigen durchschnittlichen Zuwachsrate ermittelten Produktionszuwachs auf ca. 45 Mio. t im Jahre 1975 überein.

Die Klinkerproduktionskapazität aller Zementwerke der 18 Cembureau-Mitgliedsstaaten hat Ende 1970 insgesamt ca. 185,4 Mio. t betragen. Auf Grund von Untersuchungen und Schätzungen ist bis Ende 1973 mit einer Steigerung um etwa 18,9 Mio. t auf ca. 204,3 Mio. t zu rechnen, was einem Gesamtzuwachs von ca. 10,15 % bzw. einer durchschnittlichen jährlichen Zuwachsrate von ca. 3,2 % entspricht (13). Am geringsten ist der zu erwartende Kapazitätzuwachs von ca. 46,0 Mio. t auf etwa 49,3 Mio. t, entsprechend ca. 7,2 %, das sind ca. 2,3 % jährlich, in den EFTA-Staaten. Es folgen die EWG-Staaten, in denen der Gesamtzuwachs ca. 8,4 %, entsprechend ca. 2,7 % jährlich, und zwar von ca. 112,8 Mio. t auf rund 122,2 Mio. t, betragen wird.

In den übrigen Cembureau-Mitgliedsstaaten Spanien, Griechenland, Island und Irland wird mit einem Gesamtzuwachs von ca. 26,6 Mio. t auf 32,8 Mio. t gerechnet, was einer Steigerung

um etwa 23,3 % bzw. ca. 7,2 % jährlich entspricht.

Der Export von Zement und Klinker aller Cembureau-Mitgliedsstaaten betrug 1970 insgesamt ca. 6,6 Mio. t, davon ca. 32 % Klinker, gegenüber etwa 6 Mio. t im Jahre 1969. Dies entspricht einem Zuwachs von 10 %, während die durchschnittliche jährliche Exportsteigerungsrate von 1961 bis 1970 in der Welt ca. 3,6 % und allein innerhalb Europas ca. 5,2 % betragen hat.

Während in Europa in den Jahren 1968 bis 1970 die jährliche Zuwachsrate mit 5,4 % etwa gleich groß war wie der langjährige Durchschnitt, hat die Zuwachsrate für den Gesamtexport in diesem Zeitraum 11,1 % betragen und lag damit wesentlich höher als der langjährige Durchschnitt, was unter anderem auf den zunehmenden Klinkerexport nach Afrika zurückzuführen ist.

Der größte Exporteur war Belgien mit 1,5 Mio. t, gefolgt von der BRD mit 1,2 Mio. t sowie Frankreich und Norwegen mit je etwa 1 Mio. t. Die Schweiz und Österreich exportierten 1970 ca. 0,081 bzw. 0,221 Mio. t gegenüber 0,101 bzw. 0,035 Mio. t im Jahre 1969. Einer der Hauptabnehmer war Afrika mit insgesamt ca. 2,13 Mio. t, davon ca. 1,27 Mio. t Klinker.

Ein weiterer sehr wesentlicher Faktor, durch welchen die kommende Entwicklung in der Zementindustrie und die Anwendung verschiedener Herstellungsverfahren und Zement-Ofensysteme in den nächsten Jahren stark beeinflusst werden wird, ist die in den letzten zwei bis drei Jahren in Westeuropa eingetretene enorme Steigerung der Produktionskosten infolge von Preiserhöhungen für Brennstoffe, vor allem für Schweröl, sowie infolge steigender Lohn- und Transportkosten.

Die Preise für Schweröl sind im Jahre 1970 gegenüber 1969 je nach Land um etwa 25 bis 100 % gestiegen. So betrug die Preissteigerung 1969/70 und Anfang 1971 z. B. in der BRD und in Österreich etwa 25 bzw. 60 %, in der Schweiz und in Frankreich ca. 45 bzw. 77 %, in Belgien rund 60 % und in Schweden etwa 100 %.

In England, wo als Brennstoff vornehmlich Kohle verwendet wird, ist diese im Jahre 1970 um 28 % teurer geworden.

Die Löhne sind in der Zementindustrie im Jahre 1970 um 8 bis 16 % angestiegen.

Die durchschnittliche Lohnsteigerung betrug in der BRD und in Schweden allein im Jahre 1970 ca. 15 bzw. 12 %, in der Schweiz, in Österreich und in Frankreich von 1966 bis 1970 ca. 33 bzw. 24 und 33,5 %. Für 1971 wurde eine weitere Lohnsteigerung um etwa 10 bis 12 % vorausgesagt.

Demgegenüber ist der Zementpreis in den Jahren 1968 bis 1970 in den Cembureau-Mit-

gliedsstaaten, mit Ausnahme von Griechenland und Portugal, nur um etwa 3 bis 25 % nominal und in einigen Fällen um etwas mehr angehoben worden.

Die Produktionskostenerhöhungen konnten daher trotz Rationalisierungsmaßnahmen nur zum Teil kompensiert werden, weshalb seitens der Zementindustrie in den siebziger Jahren verstärkte Anstrengungen gemacht werden müssen, um die Produktionskosten nach Möglichkeit zu senken.

In den USA wurde bereits im Jahre 1968 von einer Krisenzeit für die Zementindustrie gesprochen, nachdem seit etwa 1955 (das war der Beginn der Modernisierungsperiode) die

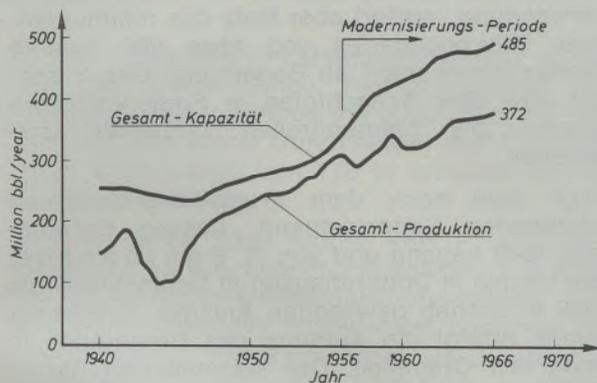


Abb. 5

Kapazitäts- und Produktionsentwicklung in den USA von 1940 bis 1965

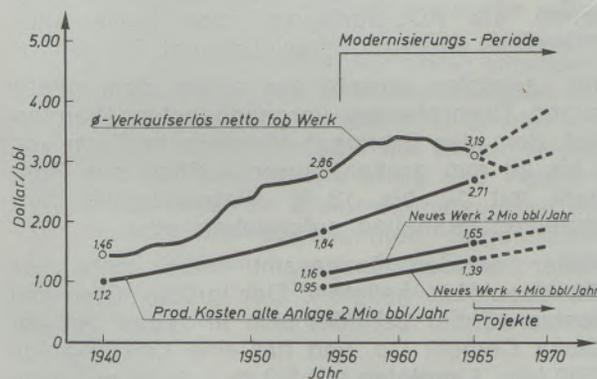


Abb. 6

Gewinn-Trend bei typischen Werken in den USA 1940 bis 1965

Zementüberkapazität immer mehr zugenommen hat und bei weiterhin steigenden Produktionskosten der Netto-Zementverkaufserlös ab etwa 1957 bis 1965 praktisch konstant geblieben ist (14). Diese Entwicklung ist in Abb. 5 und Abb. 6 dargestellt.

Die Lohnkosten, die in den USA 1966 durchschnittlich ca. 30 % der Produktionskosten betragen haben, sind von 1940 bis 1968 nahezu

gleichmäßig um rund 6,9 % jährlich von ca. 70 Cents auf etwa 4,30 US-\$ pro Lohnstunde angestiegen. Das entspricht einer Steigerung von ca. 515 % innerhalb von 28 Jahren.

Auch die Kosten für Brennstoff und elektrische Energie, welche 1966 im Durchschnitt etwa 16 % bzw. 9,3 % der Produktionskosten betragen haben, sind ebenso wie die Kosten für Ersatzteile und Wartung sowie Gemeinkosten etc. in Höhe von insgesamt etwa 22,6 % der Gesamtkosten in den 25 Jahren von 1940 bis 1965 um insgesamt über 270 % angestiegen. Die Erhöhung des Nettoverkaufserlöses hat demgegenüber von 1940 bis 1965 nur etwa 120 % betragen.

Trotz dieser Entwicklung wird in den USA die Ansicht vertreten, daß nicht die Überkapazität der Werke, welche 1966 etwa 33 % betragen hat, und der niedrige Nettoverkaufserlös die Hauptursachen für die Krisenzeit in der Zementindustrie darstellten, sondern daß die hoffnungslose Veralterung und die unmodern gewordenen Zementwerkseinrichtungen, die mehr als 70 % der Gesamtanlagen umfassen, das Hauptübel seien.

Umfangreiche Untersuchungen in den USA haben ergeben, daß bei Errichtung einer neuen modernen Zementwerksanlage mit einer Lei-

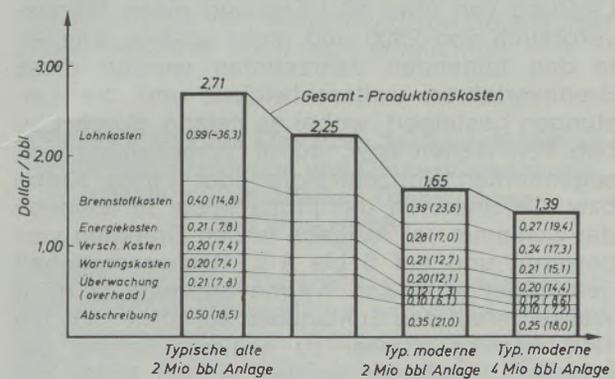


Abb. 7

Produktionskosten für typische Anlagen

stung von etwa 350.000 jato bzw. 700.000 jato (entsprechend ca. 1100 tato bzw. 2200 tato) die Produktionskosten gegenüber alten Anlagen erheblich gesenkt werden könnten.

In Abb. 7 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen graphisch dargestellt. Wie daraus zu ersehen ist, beträgt die mögliche Senkung der Produktionskosten bei Errichtung einer modernen 1100-tato- bzw. 2200-tato-Anlage gegenüber einer veralteten 1100-tato-Anlage etwa 39 bzw. 49 %. Diese Erkenntnisse haben in den USA in den letzten Jahren zur Errichtung einer Reihe neuer moderner Zementwerke geführt, worüber im folgenden noch weitere Einzelheiten berichtet werden.

3. Zementherstellungsverfahren und Zement-Ofensysteme

Nach diesem Überblick über die Entwicklung der Zementproduktion und des Zementabsatzes in den letzten Jahren sowie einer entsprechenden mittelfristigen Prognose für die siebziger Jahre wird nunmehr eine zusammenfassende Darstellung über die Entwicklung der Zement-Herstellungsverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Zement-Ofensysteme und Ofengrößen und der damit zusammenhängenden Ausmauerungsprobleme gegeben.

Je nach Art der Aufbereitung des Rohmaterials können grundsätzlich drei Zement-Brennverfahren unterschieden werden, und zwar

- das Naßverfahren,
- das Trockenverfahren und
- das Halbtrockenverfahren.

Beim Naßverfahren wird das Rohmaterial unter Wasserbeigabe zu einem Schlamm mit etwa 30 bis 40 % Wassergehalt vermahlen und dieser Schlamm einem Drehrohrofen aufgegeben.

Der vom Engländer F. Ransome 1885 patentierte Drehrohrofen, mit welchem Zementklinker sowohl nach dem Naßverfahren als auch nach dem Trockenverfahren gebrannt werden konnte, wurde in Deutschland 1899 eingeführt. Diese ersten einfachen Drehöfen hatten eine Leistung von etwa 50 t/Tag und einen Wärmeverbrauch von 2500 und mehr kcal/kg Klinker. In den folgenden Jahrzehnten wurden diese Brennverfahren weiterentwickelt und die Leistungen gesteigert, wobei es gelang, durch Einbau von Ketten bzw. durch Vorschaltung von sogenannten Konzentratoren der Firma Krupp bzw. Calcinatoren der Firma Miag, in welchen der Schlamm vor Aufgabe in den Drehofen vorgewärmt und auf 6 bis 8 % Restwassergehalt getrocknet wird, den Wärmeverbrauch je nach Wassergehalt des Schlammes auf etwa 1500 bis 1700 kcal/kg Klinker zu senken. Solche getrennten Vorwärmer werden jedoch heute nur noch selten und nur für relativ kleine Drehöfen bis zu einigen hundert Tonnen Klinker Tagesleistung verwendet.

Die Entwicklung der sogenannten langen Naßdrehöfen wurde jedoch fortgesetzt und führte im letzten Jahrzehnt zu großen Ofeneinheiten mit einer Leistung von 3000 t Klinker/Tag und mehr.

Der größte Naßdrehofen der Welt wurde für eine Leistung von 3600 t/Tag gebaut, hat einen Durchmesser von 7,6/6,4/6,9 m, eine Gesamtlänge von 232 m und befindet sich in der Dundee-Cement-Fabrik in Clarksville in den USA.

Der größte Naßdrehofen in Europa ist seit dem zweiten Quartal 1971 im Werk Aalborg Rørdal in Dänemark in Betrieb und hat bei einer Leistung von 3000 t/Tag einen Durchmesser von 7,0/6,30 m und eine Länge von über 200 m.

Der Brennstoffbedarf dieser großen modernen Naßdrehöfen liegt, je nach Wassergehalt des Schlammes, bei etwa 1300 kcal/kg Klinker.

Nach dem sogenannten Halbtrockenverfahren arbeiten die Schachtofen, Sinterrostbänder und Lepolöfen.

Der Schachtofen ist außer dem im Jahre 1858 von Fr. Hoffmann patentierten Ringofen, der nach seiner Einführung, etwa 1864, noch bis zum zweiten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts zum Brennen von Zementklinker benutzt wurde, der älteste Brennofen für die Zement-Klinkerherstellung.

Der Schachtofen wurde bisher für Leistungen bis zu etwa 300 t/Tag Klinker gebaut und ist in einer Reihe von Zementwerken heute noch in Verwendung, verliert aber trotz des relativ niedrigen Wärmebedarfes von etwa 900 kcal/kg Klinker immer mehr an Bedeutung. Das Brenngut wird dem Schachtofen in Form von etwa erbsen- bis bohngroßen Granalien aufgegeben.

Auch dem nach dem Krupp-Lurgi-Verfahren arbeitenden Sinterrostband, dessen Entwicklung 1949 begann und von R. Rohrbach bei den beiden in Dotternhausen in Deutschland bis 1966 in Betrieb gewesenen Anlagen fortgesetzt wurde, erfolgt die Aufgabe des Brenngutes in Form von Granalien. Der Wärmebedarf lag in Dotternhausen bei etwa 1020 kcal/kg Klinker.

Der im Jahre 1928 patentierte Lepolofen wurde von Otto Lellep mit der Firma Polysius entwickelt und 1929 erstmals zur Klinkerherstellung eingesetzt. In den USA ist dieses Verfahren als ACL-Verfahren, das heißt Allis-Chalmers-Lellep-Verfahren, bekannt.

Der Lepolofen besteht aus einem dem relativ kurzen Drehrohrofen vorgeschalteten Wanderrost, dem das Brenngut ebenfalls in Form von 6 bis 20 mm großen, ausschließlich aus Rohmehl mit 12 bis 13 % Wasserzugabe hergestellten Granalien aufgegeben wird.

Bisher wurden insgesamt weit mehr als 350 Lepolöfen geliefert. Der größte Ofen mit Rostvorwärmer befindet sich in Japan bei der Osaka Cement Co. und hat eine Leistung von 2500 t/Tag. Lepolöfen mit 5,2 m ϕ \times 80 m Länge und einer Leistung von 2000 t/Tag sind im Bau. Der Einsatz von Lepolöfen, deren Wärmeverbrauch bei ca. 800 kcal/kg Klinker liegt, ist dann sehr wirtschaftlich, wenn das zur Verwendung gelangende verfügbare Rohmaterial sehr wenig Feuchtigkeit enthält und sich gut granulieren läßt. Bei sehr feuchtem Rohmaterial kann dieses zu Schlamm vermahlen und in besonderen Schlammfiltrationsanlagen bis auf 14 bis 20 % Restwassergehalt entwässert, anschließend in Formlinge gepreßt und im Lepolofen zu Klinker gebrannt werden. Mit solchen Einrichtungen kann zwar der Wärmeverbrauch auf etwa 1000 kcal/kg Klinker gehalten werden, der Ver-

brauch an elektrischer Energie für die Schlammfiltration und die Herstellung der Formlinge ist aber relativ groß.

In den letzten Jahren hat der Anteil nach dem Halbtrockenverfahren arbeitender neuer Anlagen abgenommen, während der Anteil der nach dem Trockenverfahren arbeitenden langen Trockendrehöfen und der Schwebegas-Wärmetauscheröfen zunimmt.

Der Trockendrehofen ist, wie bereits erwähnt wurde, seit der Jahrhundertwende bekannt, wurde aber erst nach dem zweiten Weltkrieg derart weiterentwickelt, daß heute mit einem modernen langen Trockendrehofen ein Wärmeverbrauch von 800 bis 850 kcal/kg Klinker bei einer Abgastemperatur von etwa 350 °C erreicht wird.

Bei der Firma ENCI in Maastrich/Holland wurde 1968 der größte lange Trockendrehofen mit Planetenkühler in Europa mit einer Leistung von 2500 tato und einem Durchmesser von 6,3/5,5 m sowie einer Länge von 178 m errichtet und in Betrieb genommen.

Erst im Jahre 1950 wurde von F. Müller bei der Firma Klöckner-Humboldt-Deutz in Köln das Schwebegas-Wärmetauscherverfahren entwickelt und erstmalig angewendet, nachdem ein schon 1934 in der Tschechoslowakei erteiltes Patent von Vogel-Jørgensen — einem Mitarbeiter von F. L. Smidth — auf einen Zyklonwärmetauscher wegen der damals fehlenden Entstaubungsmöglichkeit keinen Eingang in die Praxis gefunden hat.

Ähnliche Wärmetauschersysteme wurden inzwischen auch von einer Reihe anderer namhafter Zementmaschinenhersteller mit Erfolg entwickelt und in Betrieb genommen, wie zum Beispiel von den Firmen Schneider-Creusot, F. L. Smidth und Wedag die Drehofensysteme mit Zyklonwärmetauscher, von den Firmen Miag und Polysius ebenfalls Systeme mit Zyklonwärmetauscher mit einer zusätzlichen sogenannten Gegenstromstufe und schließlich von den Firmen VEB-Dessau, Krupp und Prerower-Maschinenfabrik Ofensysteme mit sogenannten Gegenstrom-Wärmetauschern.

Seit 1950 wurden mehrere hundert Schwebegas-Wärmetauscheranlagen der verschiedenen Systeme für eine Leistung bis zu 4000 tato und mehr geliefert.

Nach dem Trockenverfahren arbeitende Zement-Ofenanlagen mit Wärmetauschern weisen einen Wärmeverbrauch von etwa 750 bis 800 kcal/kg Klinker auf.

Noch nicht im großtechnischen Maßstab erprobt sind folgende in Entwicklung begriffene Verfahren:

Nach dem Prinzip des Wirbelbettes arbeitet das von R. Pycel erfundene Verfahren, wobei in einer halbtechnischen Versuchsanlage Klinker

mit sehr niedrigem Gehalt an freiem Kalk und Alkalien gebrannt werden konnte (16).

Ebenso im Entwicklungsstadium befindet sich das sogenannte S.P.F.-Verfahren, d. h. Small-pellets-fluidiations-Verfahren, nach S. Hata und T. Sanari, bei welchem das auf 5 bis 15 mm Korngröße granuliert Rohmaterial auf 900 bis 1000 °C vorgewärmt und dann bei 1400 bis 1500 °C im Fließbett gebrannt wird (17), (18).

Von E. van Dornick wurde bei der Cement Technology Corp. El Monte in Kalifornien/USA ein neues Brennverfahren, das sogenannte EVD-Fluo-Solid-Reactor-Verfahren, entwickelt, das sich durch eine mögliche Senkung des Brennstoffverbrauches um etwa 40 % auf ca. 500.000 Btu/bbl, das sind rund 735 kcal/kg, auszeichnen soll. Außerdem sollen die Anschaffungskosten für eine solche Ofeneinrichtung um 50 % niedriger liegen, da kein Drehofen mehr erforderlich ist.

Es handelt sich um ein Verfahren, bei dem Hochtemperaturreaktionen Feststoff-Feststoff, Feststoff-Flüssig und Gas-Feststoff bei 800 bis 3400 ° Fahrenheit (das sind ca. 430 bis 1870 °C) stattfinden sollen.

Aus einer kurzen Darstellung in der Zeitschrift „Rock Products“, September 1969, geht hervor, daß das Patentansuchen noch nicht erledigt ist und daher eine Veröffentlichung von Details über dieses Verfahren noch nicht möglich ist.

4. Entwicklung des Einsatzes der verschiedenen Herstellungsverfahren und Ofensysteme sowie der durchschnittlichen Ofenleistung und Werksgröße

Nunmehr folgt eine Darstellung über den Einsatz verschiedener Ofensysteme, welche im Rahmen von Modernisierungen, Werkserweiterungen und Neubauten in den letzten Jahren in der BRD und in Österreich sowie in den USA und in der Schweiz errichtet wurden.

In der Tabelle 3 sind die in den Jahren 1954, 1959 und 1970 betriebsbereiten Ofensysteme in der BRD gegenübergestellt (17), (19).

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Gesamtzahl der Öfen einschließlich der Schachtöfen von insgesamt 361 im Jahre 1954 auf 168 im Jahre 1970, daß heißt um rund die Hälfte, abgenommen und im gleichen Zeitraum die Produktion von insgesamt ca. 14 Mio. t auf etwa 35 Mio. t, das ist auf mehr als das Doppelte, zugenommen hat.

Die Anzahl der Drehöfen allein hat von insgesamt 170 im Jahre 1954 auf 126 im Jahre 1970 abgenommen. Die durchschnittliche Tagesproduktion je Drehofen ist im gleichen Zeitraum von etwa 200 t und mehr als das Vierfache auf ca. 820 t angestiegen.

Tabelle 3

Betriebsbereite Ofensysteme der Zementindustrie in der BRD, die 1954, 1959 und 1970 effektiv längere Zeit in Betrieb waren

Ofensystem	1954	1. 1. 1959			31. 12. 1970		
	Anzahl vergl.- weise	Anzahl	Leistung t/Tag	Prod.- Anteil %	Anzahl	Leistung	Prod.- Anteil %
1. Trockenverfahren							
1.1 kurze Drehöfen einschl. Abhitze- und Calcinatoröfen	84	44	6.600	9	4	1.900	2
1.2 lange Trockendrehöfen	—	—	—	—	3	2.600	2
1.3 Schwebegas- Wärmetauscheröfen	6	10	5.000	7	48	53.100	49
2. Halbtrockenverfahren							
2.1 Schachtöfen	190	160	19.000	26	42	5.500	5
2.2 Sinterrostbänder	1	—	—	—	—	—	—
2.3 Lepolöfen	28	60	30.000	41	53	36.600	34
2.4 Lepolöfen mit Schlamm- filtration	—	—	—	—	—	—	—
3. Naßverfahren							
3.1 Naßdrehöfen	52	42	12.600	17	18	8.800	8
Gesamtsumme	361	316	73.200	100	168	108.500	100
Anzahl der Drehöfen	170	156	54.200	74	126	103.000	95
Klinkerproduktion gesamt Mio t	14		24			35	
Klinkerproduktion der Drehöfen Mio t	11		17,5			32,5	
ø-Tagesproduktion je Drehofen t	200		346			820	

Weiters ist festzustellen, daß der Anteil des nach dem Naßverfahren produzierten Klinkers in den elf Jahren von 1959 bis 1970 von 17 % auf 8 % abgenommen hat.

Ebenso hat der Anteil des nach dem Halbtrockenverfahren hergestellten Klinkers abgenommen, und zwar bei Schachtöfen von 26 % auf 5 % und bei Lepolöfen von 41 % auf 34 %.

Von 16 % auf 53 % angestiegen ist der Anteil des Trockenverfahrens, wovon allein auf das seit 1950 eingeführte Schwebegas-Wärmetauscher-Ofensystem mehr als 42 % Zunahme des Produktionsanteiles entfallen.

Diese nüchternen Zahlen sprechen eine sehr deutliche Sprache über den Trend der Entwicklung der Zementherstellung in der BRD, das heißt hinsichtlich Herstellungsverfahren geht dieser

Trend eindeutig in Richtung Trockenverfahren, wobei das Schwebegas-Wärmetauschersystem bevorzugt angewendet wird.

Außerdem wird überzeugend klar, daß in erster Linie sehr große Ofeneinheiten errichtet werden und damit die durchschnittliche Leistung der Öfen stark ansteigt.

Durch die Modernisierungs- und Rationalisierungsmaßnahmen sowie die Errichtung größerer Ofenanlagen hat sich in der BRD die Situation in der Zementindustrie auch in bezug auf die Werksgröße wesentlich verändert, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist (1), (17).

In ähnlicher Weise haben sich auch Arbeitsaufwand und Produktivität sowie Wärme- und Stromverbrauch geändert. Die Durchschnittswerte für 1963 und 1969 sind in Tabelle 5 gegenübergestellt.

Tabelle 4

Entwicklung der Größe der Zementwerke
in der BRD

Werksgröße in Mio t	Zahl der Werke				Zahl der Unter- nehmen 1970
	1952	1962	1969	1970	
bis 0,1	39	13	15	90	19
0,1—0,2	24	30	20		
0,2—0,5	22	34	37		
0,5—1,0	1	15	17		
über 1,0	—	1	6		6
Insgesamt	86	93	95	90	60
Gesamtproduktion Mio t Zement		28,2	34,4	37,5	
Ø-Produktion je Werk Mio t		0,303	0,362	0,461	

In den USA ist seit etwa 1955 eine ganz ähnliche Entwicklung zu beobachten.

Auch in den USA werden die Bemühungen intensiviert, die Produktionskosten durch Modernisierung veralteter Anlagen und Errichtung moderner neuer Werke mit sehr großen Ofeneinheiten zu senken.

Tabelle 5

Produktionskennziffern in der BRD

Jahr	1963	1966	1969
Wärmeverbrauch kcal/kg Zement	1064	938	889
Stromverbrauch kWh/t Zement	92	93	95
Produktion je Arbeiter t/Jahr	1571	1980	2467
Arbeitsaufwand h/t Zement	1,4	1,1	0,8

Der Gewinn-Trend sowie die Kapazitäts- und Produktionsentwicklung in den Jahren von 1940 bis 1965 und die mögliche Senkung der Produktionskosten bei Errichtung moderner Werke wurde an Hand der Abb. 5, 6 und 7 bereits dargestellt. Die Auswirkung dieser Entwicklung und Maßnahmen auf die Werksgröße in der Zeit von 1956 bis 1965 sind aus Tabelle 6 zu sehen (14).

Während 1956 keines der Werke eine Leistung von mehr als 5 Mio. Barrels (das sind ca. 0,864 Mio. t) hatte, wurden bereits 1965 ca. 17,5 % der gesamten Produktion in elf Werken produziert, deren Leistung über 5 Mio. Barrels betrug.

Die durchschnittliche Produktionskapazität je Werk war 1956 ca. 2,20 Mio. Barrels (das sind etwa 0,38 Mio. t/Jahr) und 1966 ca. 2,69 Mio. Barrels (das sind rund 0,465 Mio. t/Jahr) und lag damit deutlich über den Werten in der BRD mit 0,303 bzw. 0,416 Mio. t im Jahre 1962 bzw. 1970. Der Arbeitsaufwand betrug in den USA im Jahre

Tabelle 6

Entwicklung der Größe der Zementwerke in den USA
von 1956 bis 1965

Werksgröße Mio Barrels/Jahr	Anzahl der Werke							
	1956		1959		1962		1965	
Klammerwerte in Mio t	Anzahl	Prod.- Anteil %	Anzahl	Prod.- Anteil %	Anzahl	Prod.- Anteil %	Anzahl	Prod.- Anteil %
kleiner als 1 (ca. 0,173)	11	2,4	10	1,7	7	1,1	8	1,3
1—2 (0,173—0,345)	67	28,4	57	20,4	58	18,7	57	17,4
2—3 (0,345—0,52)	57	38,5	58	32,7	64	32,9	56	28,0
3—4 (0,52—0,69)	18	18,2	28	21,4	28	19,5	36	24,5
4—5 (0,69—0,865)	6	12,5	10	10,3	11	10,0	13	11,3
über 5 (über 0,865)	—	—	8	13,5	11	17,8	11	17,5
Gesamt:	159	100,0	171	100,0	179	100,0	181	100,0

Tabelle 7

Betriebsbereite Ofensysteme und durchschnittliche Ofenleistung sowie
Werkgröße in der Schweiz 1963 und 1967

Ofensysteme	1963			1967		
	Anzahl	Prod.-Kap. Mio t/Jahr	Anteil %	Anzahl	Prod.-Kap. Mio t/Jahr	Anteil %
Schachtofen	11	0,495	12,6	3	0,125	2,67
Trockenöfen (davon Lepolöfen)	15 (3)	1,985	50,7	18 (4)	3,275	69,83
Naßöfen	13	1,430	36,7	12	1,290	27,5
Gesamt	39	3,910	100,0	33	4,690	100,0
davon Drehöfen	28	3,415	87,4	30	4,565	97,53
ϕ -Leistung t/Tag je Drehofen		380			475	
Werkgröße Mio t/Jahr		1963		1967		1970
bis 0,1		3		3		
0,1—0,2		5		4		
0,2—0,5		8		9		
0,5—1,0		1		2		
über 1,0		—		—		
Gesamt		17		18		18
Gesamtproduktion Mio t Zement/Jahr		3,8		4,2		4,81
ϕ -Produktion je Werk Mio t Zement		0,218		0,233		0,267

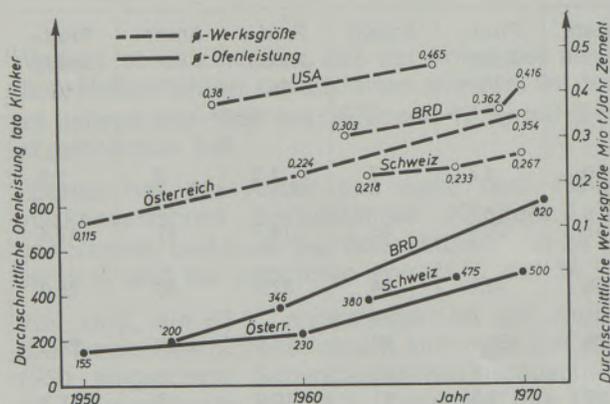


Abb. 8

Gegenüberstellung der ϕ -Drehofengröße bzw. Werkgröße in der BRD, in den USA, in der Schweiz und in Österreich 1950 bis 1970

1963 ca. 1,1 Stunden pro Tonne Zement und 1966 ca. 0,98 Stunden pro Tonne Zement und war damit um 20 % bzw. 11 % niedriger als in der BRD.

Eine ähnliche Entwicklung hinsichtlich durchschnittlicher Ofenleistung und Werkgröße bzw. Art der Herstellungsverfahren wie in der BRD und in den USA ist auch in der Schweiz gemäß Tabelle 7 und in Österreich gemäß Tabelle 8 festzustellen (20).

In Abb. 8 ist die durchschnittliche Drehofenleistung und Werkgröße in der BRD, in den USA, in der Schweiz und in Österreich gegenübergestellt. Daraus ist sehr übersichtlich die Zunahme der Werkgröße und Ofenleistung zu ersehen.

Hinsichtlich der mittleren Werkgröße lagen im Jahre 1970 die USA mit ca. 0,5 Mio. t Jahresproduktion je Werk an der Spitze, gefolgt von

der BRD, Österreich und der Schweiz. Die durchschnittliche Drehofenleistung betrug 1970 in der BRD etwa 820 t, in Österreich ca. 500 t und in der Schweiz im Jahre 1967 etwa 475 t.

5. Weitere Entwicklungsaussichten

Diesem allgemeinen Trend folgend, im Rahmen der notwendigen Modernisierung bestehender Werksanlagen sowie Planung neuer Einrichtungen zur Senkung der Produktionskosten bzw. zur Kapazitätserweiterung in zunehmendem Maß große und größte Ofeneinheiten zu errichten, wurden bisher allein in Westeuropa etwa 23 Ofenanlagen – davon 6 bis 8 in der BRD –

mit einer Leistung von 2500 bis 4000 t Klinker errichtet bzw. geplant (21).

In außereuropäischen Ländern (ohne die UdSSR und Osteuropa) waren es insgesamt mehr als 35 Ofenanlagen mit über 2500 t Klinkerleistung, davon 7 in den USA und Kanada und 19 in Japan.

Die Leistungsfähigkeit dieser insgesamt 58 Ofenanlagen entspricht einer Produktionskapazität von 64 Mio. t Zement, davon 25 Mio. t, das sind rund 14,5 % der Gesamtproduktion im Jahre 1970 in Westeuropa, bzw. 39 Mio. t, entsprechend etwa 16 % der Gesamtproduktion im Jahre 1970, in den außereuropäischen Ländern und davon wiederum allein in Japan ca. 20 Mio. t bzw. 36 % der Jahresproduktion von 1970.

Tabelle 8

Betriebsbereite Ofensysteme, durchschnittliche Ofenleistung und Werksgrößen in Österreich in den Jahren 1950, 1960 und 1970

Ofensysteme	1950			1960			1970		
	Anzahl	Prakt. Kapaz. Mio t	Prod.-Anteil %	Anzahl	Prakt. Kapaz. Mio t	Prod.-Anteil %	Anzahl	Prakt. Kapaz. Mio t	Prod.-Anteil %
Schachtofen	16	0,50	38,4	11	0,47	20,3	4	0,23	4,8
Lepolöfen	3	0,21	16,2	8	0,75	32,4	13	1,89	40,0
Trockenöfen	1	0,10	7,7	1	0,10	4,3	1	0,10	2,1
WT-Öfen	—	—	—	2	0,31	13,4	8	1,91	40,3
Naßöfen	12	0,49	37,7	14	0,69	29,6	6	0,60	12,8
Gesamt	32	1,30	100,0	36	2,32	100,0	32	4,73	100,0
davon Drehöfen	16	0,80	61,6	25	1,85	79,7	28	4,50	95,2
σ -Leistung je Drehofen t	155			230			500		
Werksgröße Mio t/Jahr									
bis 0,1	8			4			1		
0,1—0,2	4			4			3		
0,2—0,5	1			5			9		
0,5—1,0	—			—			1		
über 1,0	—			—			—		
Gesamtzahl	13			13			14		
Zementproduktion Mio t/Jahr	1,5			2,9			4,96		
σ -Werksgröße Mio t/Jahr	0,115			0,224			0,354		

Diese Entwicklung wird in den siebziger Jahren zweifellos weiter anhalten, wobei sich im Hinblick auf die stetig steigenden Wärmeenergiekosten das Trockenverfahren mit dem langen Trockendrehofen und insbesondere mit dem Schwebegas-Wärmetauscherofen in zunehmendem Maß durchsetzen wird, und zwar auch in den USA und in der UdSSR.

Die maximal mögliche Ofengröße ist, abgesehen von der Wirtschaftlichkeit, durch die Fertigungs- und Transportmöglichkeit der schwersten und größten Ofenteile, nämlich der Laufringe, begrenzt. Derzeit können in Deutschland Laufringe mit einem Stückgewicht bis zu etwa 125 t gegossen und bearbeitet werden.

Dies entspricht einem Ofenmanteldurchmesser bei 3 Laufrollenstationen von etwa 6 m und bei 4 Rollenstationen von etwa 7 m.

Die entsprechenden Ofenleistungen sind in der Tabelle 9 zusammengestellt und liegen bei 7 m Ofendurchmesser beim Naßverfahren bei 3000 bis 3500 tato, beim langen Trockendrehofen bei 4000 bis 4500 und beim Schwebegas-Wärmetauscherofen bei 5500 bis 6000 tato Klinker.

Ob der Transport der Laufringe mit einem Durchmesser bis zu etwa 8,75 m und einem Stückgewicht von etwa 125 t für einen Ofen mit 7 m Durchmesser vom Herstellerwerk zur Baustelle noch möglich ist, muß in jedem Fall überprüft werden.

Drehofenschüsse können im Falle von Transport-schwierigkeiten bei großen Ofendurchmessern in Halbschalen oder Drittelschalen zur Baustelle geliefert und dort geschweißt werden.

Große Öfen werden im allgemeinen mit Doppelantrieb ausgerüstet. Eine hydraulische Ofenlängsführung wird erforderlich, da ein Ausgleich der Axialführung des Ofens durch konventionelle Schränkung der Laufrollen infolge der sehr großen Gewichte nicht mehr möglich ist.

Zur Kühlung des Klinkers können bis zu Leistungen von 2000 bis 3000 tato noch Rostkühler verwendet werden, vorausgesetzt, daß auf Grund der jeweiligen Rohmaterialbedingungen zu erwarten ist, daß die Kornverteilung des aus dem Ofen kommenden Klinkers die Verwendung eines Rostkühlers zuläßt.

Zur Lösung des Entstaubungsproblem es bei Rostkühlern wurde der sogenannte g-Kühler entwickelt, wobei die Klinkerkühlung in zwei Stufen erfolgt und die ins Freie zu führende Abluft vollkommen staubfrei ist.

Bei Ofenleistungen von über 1000 bis 2000 tato kommt auch die Kühltrömmel wieder ins Gespräch, wobei zu erwarten ist, daß diese bei Leistungen über etwa 2000 tato mehr und mehr eingesetzt werden wird.

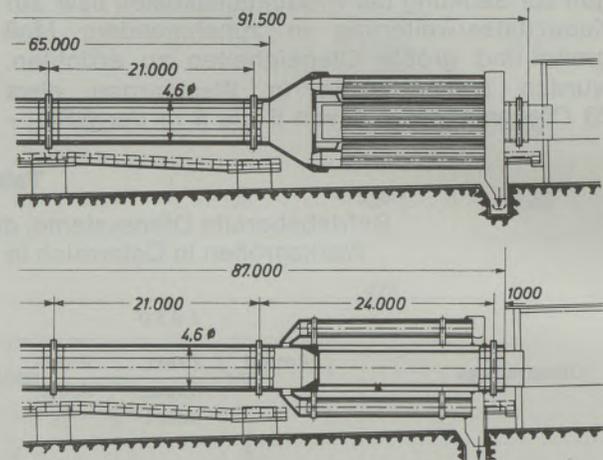


Abb. 9

Gegenüberstellung zweier Satellitenkühlersysteme

Der Satellitenkühler wird sich bei Leistungen von mehr als 2000 tato durchsetzen. Bei sehr großen Öfen wird es wegen der großen Gewichte jedoch nicht mehr möglich sein, die Kühlerrohre freitragend anzuordnen, sondern es wird notwendig sein, diese zwischen zwei Laufrollenstationen vorzusehen. Gleichzeitig ist auch eine Änderung der Form des Überganges vom Ofen zu den Kühlrohren in Entwicklung, wie aus Abb. 9 zu ersehen ist. Abb. 9 zeigt die konventionelle Kühlrohranordnung und die neue Anordnung mit Erweiterung des Ofens.

Ob eine Weiterentwicklung des Schachtkühlers für Leistungen über 1500 tato erfolgreich sein wird, ist schwer zu sagen und muß abgewartet werden.

Tabelle 9

Mögliche Ofenleistung je nach Durchmesser und Verfahren (System)

	Mögliche Ofenleistung tato Klinker bei Ofendurchmesser		
	5 m	6 m	7 m
langer Naßdrehofen	1000—1300	1700—2200	3000—3500
langer Trockendrehofen	1500—2000	2500—3000	4000—4500
Schwebegas-Wärmetauscher-Ofen	2500—2800	4000—4500	5500—6000

Die zentrale Überwachung, Steuerung und Regelung der Ofenanlagen und übrigen Einrichtungen hat sich bereits durchgesetzt und ermöglicht die dringend erwünschte Senkung der Personalkosten.

Auch der Einsatz von automatischen Rohmehl-analysengeräten und von EDV-Anlagen gewinnt zunehmend an Bedeutung.

Der Einsatz von Vor- und Feinmühlen für die Klinkervermahlung ist bei sehr großen Leistungen wieder interessant, da, abgesehen von anderen Vorteilen, hierbei der vom Klinkerkühler kommende Klinker ohne große Zwischenlagerung in der Vormühle auf etwa 0 bis 3 mm vorzerkleinert und gleichzeitig so weit gekühlt werden kann, daß eine Lagerung in Betonsilos ohne weiteres möglich ist. Die Feinmahlung kann dann je nach Bedarf und Absatzlage in der Feinmühle erfolgen, und zwar bei optimalem spezifischen Arbeitsbedarf.

Ab etwa 6000 bis 8000 kW Antriebsleistung kommt für Rohmühlen der Einsatz des Direktantriebes durch Umfangmotor in Betracht, während der Zentralantrieb wegen des sehr hohen Mehrpreises von etwa 20 % und wegen der bekannten Nachteile beim Materialaustrag vom Doppelritzelantrieb verdrängt wird.

Bei Vermahlung von sehr feuchtem Rohmaterial und Verbundbetrieb mit der Ofenanlage werden zunehmend Walzenschüsselmühlen verwendet, die sich in erster Linie durch geringeren Platzbedarf und durch einen niedrigeren spezifischen Arbeitsbedarf gegenüber Rohmühlen auszeichnen. Außerdem ist die Verwertung der gesamten Abgase, z. B. eines Wärmetauscherofens, zur Beheizung der Mahlanlage bei großem Feuchtigkeitsgehalt des zu vermahlenden Rohmaterials ohne Schwierigkeiten möglich. Ob das zu verwendende Rohmaterial in einer Walzenschüsselmühle vermahlen werden kann, muß in jedem einzelnen Fall untersucht werden.

In einigen Zementwerken ist in letzter Zeit auch die Aerofallmühle mit gutem Erfolg als Vormühle zur Rohmaterialvermahlung eingesetzt worden.

6. Der Einsatz feuerfester Baustoffe in Zementdrehofenanlagen

Der Einsatz feuerfester Baustoffe in Zementdrehofenanlagen bei einem Ofendurchmesser bis zu etwa 4 m, entsprechend einer Ofenleistung je nach Verfahren und Ofensystem von ca. 500 bis 1000 t/ato, bringt heute im allgemeinen kaum noch besondere Risiken oder Probleme mit sich. Die Feuerfestfrage bei den seit einigen Jahren immer größer werdenden Öfen mit einer Leistung von 2000 bis 4000 t/ato und mehr und mit einem Durchmesser bis zu 7 m und darüber wird jedoch zu einem entscheidenden Problem, das nur in enger Zusammenarbeit zwischen Ofenbaufirmen, Feuerfestwerken und der Zementindustrie gelöst werden kann.

Abgesehen von den steigenden Betriebskosten bei den verschiedenen Systemen für das feuerfeste Ausmauerungsmaterial, verursacht ein Ofenstillstand eines sehr großen Ofens infolge eines Ausmauerungsschadens einen Produktionsausfall, der gegenüber kleineren Öfen ein Vielfaches beträgt.

Aus diesem Grund ist es auch verständlich, daß von allen Beteiligten größte Anstrengungen gemacht werden, unter anderem durch Verbesserung der Qualität der Steine und Bereitstellung entsprechender Formate, ferner durch konstruktive Maßnahmen, z. B. hinsichtlich der Lauf-ringbefestigung und Dimensionierung, sowie der Festlegung der Blechmantelstärke des Ofens und schließlich durch Verbesserung der Ofenfeuerungeinrichtungen, die Standzeiten für die Ausmauerung weiter zu verbessern. Vom Standpunkt des Betriebes ist es allerdings sinnvoll und daher anzustreben, die Standzeit so zu erhöhen, daß eine Betriebszeit von einem Jahr oder einem Vielfachen eines Jahres erreicht wird.

6.1 Spezifischer Verschleiß von feuerfester Ausmauerung

Auf Grund bisheriger Erfahrungen nimmt im allgemeinen die Standzeit mit zunehmendem Ofendurchmesser ab, und zwar von etwa 2¹/₂ Jahren bei 3 m ϕ auf 1¹/₂ Jahre bei 4 m ϕ bzw. auf ¹/₂ Jahr bei 6 m ϕ (22).

Bezüglich der Abhängigkeit des spezifischen Verschleißes vom Ofendurchmesser gehen die Meinungen auseinander.

Während M. K ü n n e c k e und H. N a e f e (22) der Meinung sind, daß der spezifische Verbrauch an feuerfestem Ausmauerungsmaterial in kg/t

Tabelle 10

Spezifischer Verschleiß an feuerfester Ausmauerung in Abhängigkeit vom Ofensystem und Ofendurchmesser

Ofen- ϕ in m	Spezifischer Verschleiß in kg/t beim Ofensystem			Jahres- laufzeiten %
	Lepolofen	NaBofen	Schwebegasofen	
2,8—3,2	0,7—1,2	0,8—1,2		
3,6—4,0	0,3—0,5	0,5	0,25—0,35	95
4,0—5,0			0,35—0,5	90
5,5			0,7	85
5,5—6,0			0,8—1,0	80

Klinker trotz zunehmender Ofengröße annähernd konstant geblieben ist, hat D. O p i t z (23) gemäß Tabelle 10 festgestellt, daß dieser mit zunehmender Ofengröße abnimmt, und zwar bei Lepolöfen von etwa 0,7 bis 1,2 kg/t Klinker bei

einem Ofendurchmesser von 2,8 bis 3,2 m auf 0,3 bis 0,5 kg/t bei einem Ofendurchmesser von 3,6 bis 4,0 m. Bei Naßöfen wurde eine Abnahme von etwa 0,8 bis 1,2 kg/t, bei 3,2 m ϕ auf etwa 0,5 kg/t bei 4 m ϕ ermittelt.

Bei Schwebegasöfen mit einem Durchmesser bis zu 4 m wird ein spezifischer Verschleiß von 0,25 bis 0,35 kg/t Klinker erreicht, der bei günstigen Betriebsbedingungen bei Öfen mit 4 bis 5 m ϕ auf 0,35 bis 0,5 kg/t, bei Öfen mit 5,5 m ϕ auf 0,7 kg/t und schließlich bei Öfen mit 5,5 bis 6 m ϕ auf 0,8 bis 1,0 kg/t ansteigt. Die Jahreslaufzeiten nehmen von etwa 95 % bei Öfen bis zu 4 m ϕ auf etwa 80 % bei 5,5 bis 6 m ϕ ab, da die Ausfallzeiten durch die Futterreparaturen sowie durch Auskühl- und Aufheizzeiten mit zunehmender Ofengröße ebenfalls zunehmen.

Der nicht zu unterschätzende Einfluß der Steifigkeit auf die Futterhaltbarkeit, insbesondere in der Sinterzone, ist seit vielen Jahren bekannt, wobei als Steifigkeit das Verhältnis der Blechstärke des Ofenmantels zum Radius desselben, also $\frac{h}{r}$, zu verstehen ist (24).

Untersuchungen von Hilber (25) haben als Grenzwerte ein Verhältnis von $\frac{h}{r} = 0,01$ für einen „steifen“ und von $\frac{h}{r} = 0,006$ für einen „weichen“ Ofenmantel ergeben.

Von besonderer Bedeutung für die Futterhaltbarkeit in sehr großen Öfen ist die Art und Funktion des Drehofenbrenners.

Diese Tatsache wird sofort verständlich, wenn man sich vorstellt, daß bei einem Wärmetauscherofen mit einer Leistung von etwa 4000 t Klinker 13 bis 14 t/h und bei einem Naßofen für 3000 t Klinker sogar 16 bis 17 t/h Schweröl verbrannt werden, gegenüber nur etwa 3,5 t/h bei einem 1000-t-Wärmetauscherofen. Mehr als bei kleineren Öfen soll bei großen Öfen nicht nur die Flammenform weitgehend verstellbar, sondern auch der Brenner sowohl in axialer Richtung verschoben als auch horizontal und vertikal geschwenkt werden können, und zwar nach Möglichkeit um einen unmittelbar am Ofenkopf befindlichen Drehpunkt.

6.2 Anforderungen an die Qualität von feuerfester Ausmauerung

Zur Beurteilung der Anforderungen an die Qualität der Sinterzonenausmauerung ist schließlich die Kenntnis der Betriebsbedingungen und des Brennverhaltens des Rohmaterials erforderlich. Oftmals sind jedoch erst nach erfolgter Inbetriebnahme der Ofenanlage diesbezügliche Untersuchungen möglich, so daß die bestgeeignete Ausmauerungsqualität erst nach entsprechender Betriebszeit festgestellt und zufriedenstellende Standzeiten erreicht werden können.

Im allgemeinen sollen Sinterzonensteine folgende besondere Eigenschaften besitzen:

- gute Heißdruckfestigkeit,
- gute Beständigkeit gegen chemische Reaktionen, z. B. mit Alkalien,
- gute Temperaturwechselbeständigkeit und
- gute Ansatzwilligkeit.

Bei instabilen Ansatzverhältnissen ist ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit unbedingt erforderlich, während bei schlechter Ansatzbildung auf besonders gute Heißdruckfestigkeit Wert zu legen ist. Außerdem sollen die Steine auch bei hohen Temperaturen von 1750 °C nachschwindfrei sein, wofür außer Magnesitsteinen auch Dolomitsteine in Betracht kommen.

Bei großen Öfen gibt es oftmals Probleme durch Ringbildung in der Übergangszone und bei Schwebegasöfen außerdem durch starke Ansatzbildung im Schiebergehäuse über dem Ofeneinlauf. Diese Ring- bzw. Ansatzbildungen sind in den meisten Fällen auf Alkali- und Sulfatkreisläufe sowie auf Spurrückbildung zurückzuführen.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, ansatzabweisende feuerfeste Steine zu entwickeln, die jedoch mit unterschiedlichem Erfolg verwendet wurden.

Zur raschen und wirtschaftlichen Beseitigung von Ansätzen und Ringen hat sich das Cardox-Verfahren sehr gut bewährt, so daß es zweckmäßig erscheint, diese Einrichtungen bei der Errichtung großer Öfen sofort mit einzuplanen. Die Länge der Sinterzone beträgt je nach Art der Feuerung und Rohmaterialbeschaffenheit etwa 3,5- bis 4,5mal den Blechmanteldurchmesser D, im Mittel ca. $4 \times D$.

An die Sinterzone in Richtung Ofeneinlauf schließt die Übergangszone I und II an, deren Länge mit je etwa $2 \times D$ anzunehmen ist. Das in diesem Bereich einzubauende feuerfeste Material soll in erster Linie sehr gute Beständigkeit gegen chemische Reaktionen, z. B. mit Alkalien, sowie sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit und hohe Heißdruckfestigkeit aufweisen. Außerdem sollen die Steine ansatzinaktiv sein, das heißt ansatzabweisende Eigenschaften besitzen.

In der Kalzinierzone und Vorwärmzone, insbesondere von Wärmetauscheröfen, deren Länge etwa 5 bis $6 \times D$ beträgt, müssen von der feuerfesten Ausmauerung eine gute Temperaturwechsel-, Druckfeuer- und Alkalibeständigkeit sowie eine sehr gute Isoliereigenschaft erwartet werden, wofür sich Feuerleichtsteine mit besonderem Aufbau sehr häufig gut bewährt haben.

Das gleiche gilt für die Ausmauerung des Wärmetauschers, wo noch eine besonders hohe Heißdruckfestigkeit insbesondere in Bereichen erforderlich ist, in denen Ansätze auftreten, wel-

che häufig abgestoßen werden müssen, wie z. B. im Schieberschacht beim Ofeneinlauf von Wärmetauscheröfen.

Mit zunehmender Ofengröße wird mehr und mehr von der Hintermauerung des Sinterzonenfutters Abstand genommen und eine solche nur noch im Bereich von Laufringen und allenfalls in der Übergangszone erwogen, wenn hier Steine mit einer relativ hohen Wärmeleitfähigkeit von über 2 bis 2,5 kcal/m, h, °C, bezogen auf 800 °C, eingebaut werden.

6.3 Steinformate und Art der Zustellung für feuerfeste Ausmauerung

Die Frage der zweckmäßigsten Steinformate wird seit vielen Jahren diskutiert. Mit der Errichtung immer größerer Öfen und im Zusammenhang mit der Trockenverlegung und Zustellung nach dem Klebeverfahren haben sich die großformatigen Steine mit der von R. Naredi (26) vorgeschlagenen $\frac{P_i}{3}$ -Teilung als Alternative zu den Einheitsformaten gemäß VDZ-Merkblatt WE 9 durchgesetzt.

Die in den USA schon seit vielen Jahren praktizierte monolithische Zustellung der feuerfesten Ausmauerung erfolgte in den letzten Jahren auch in Europa in zunehmendem Maße, insbesondere bei der Ausmauerung von Ofenköpfen, Rost- und Rohrkühlern, ferner von Rostvorwärmern und Brennkammern sowie von Rohrleitungen, Rauchgasschiebern und Einblasdüsen. Auch Einlauf-, Kalzinier- und Übergangszonen wurden mit hochabriebfesten Spezial-Feuerbeton-Qualitäten bereits monolithisch ausgekleidet und dabei gute Standzeiten erreicht.

In einer großen Zahl von Zementwerken werden mit feuerfesten Massen Spritzreparaturen ausgeführt, da diese nur relativ wenig Zeit in Anspruch nehmen und daher auch nur kurze Stillstände erfordern.

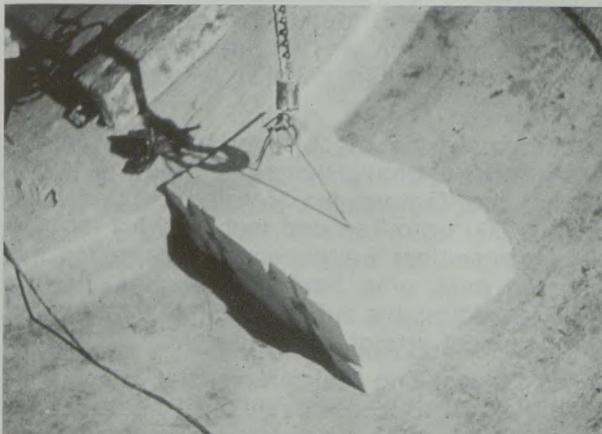


Abb. 10



Abb. 11

Montage von Schamottebeton-Fertigteilen in einem Ofen mit 4 m ϕ (Abb. 10 u. Abb. 11)

Die bisherigen Ergebnisse von Versuchen, Feuerbetonfertigteile mit einer Länge von 1 m und einer Breite von 0,5 m in Drehöfen zu verwenden, sind ermutigend.

Diese aus Schamottebeton vorgefertigten und bei 400 °C vorgetrockneten Platten entsprechen einem Paket von etwa 30 Steinen und werden mit Hilfe eines Hubzuges montiert und durch vorher am Mantel angeschweißte Halterungen mit einem Steckschlüssel festgeschraubt, so daß keine Absteifungen erforderlich sind. Das freibleibende Schlußstück von 10 bis 20 cm wird gestampft, die Fugen und Montagelöcher werden vergossen.

In Abb. 10 und Abb. 11 ist die Montage solcher Fertigteile in einem Ofen mit 4 m ϕ zu ersehen. Abb. 12 zeigt diese Versuchsstrecke nach einer

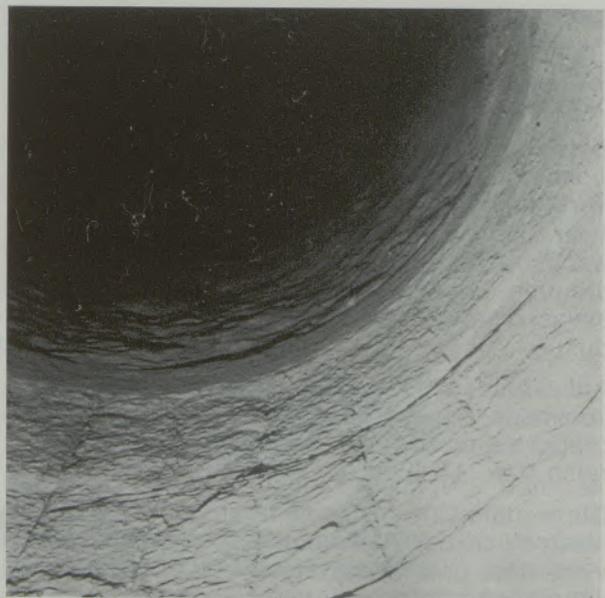


Abb. 12

Versuchsausmauerung mit Schamottebeton-Fertigteilen nach einer Ofenlaufzeit von 6 Monaten

Laufzeit von sechs Monaten. Die gesamte Standzeit bis zur Reparatur hat etwa zwei Jahre betragen.

Der offensichtliche Vorteil dieser Art der Ausmauerung ist in erster Linie die kurze Ausmauerungszeit, da pro Mann und Stunde, verglichen mit Maurerarbeit, die doppelte Verlegeleistung möglich ist. Außerdem kann die Verlegung durch Monteure erfolgen, während sonst mehrere Maurer erforderlich wären. Wie bereits erwähnt, werden ferner weder Absteifungen noch Gerüste benötigt.

Derzeit sind Versuche mit verschiedenen Materialqualitäten im Gange, wobei auch eine weitere Vergrößerung der Abmessungen geplant ist. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die weitere Entwicklung der Feuerfestzustellung in großen Öfen durch besondere Bemühungen gekennzeichnet sein wird, durch Verbesserung der Qualitäten längere Standzeiten zu erreichen, durch Vereinheitlichung der Formate die Lagerhaltung zu vereinfachen, durch Trockenverlegung und Klebung die erforderliche Dauer für die Ausmauerung zu verkürzen sowie den Transport der Steine in den Ofen zu erleichtern

und schließlich durch Entwicklung und Verwendung besonderer Ausbrechwerkzeuge bei Reparaturen das Ausbrechen des verschlissenen Mauerwerkes zu beschleunigen und die Unfallgefahr zu vermindern (27).

Bei Großdrehöfen wird für die Zustellung ferner in zunehmendem Maß das seit einigen Jahren bekannte sogenannte DAT-Gerät verwendet, welches den Vorteil bietet, daß der Ofen beim Ausmauern nicht gedreht werden muß und die Ausmauerung in kürzestmöglicher Zeit mit einem Minimum an Personal erfolgen kann.

Größtes Augenmerk wird schließlich ganz besonders bei großen Öfen dem Austrocknen des feuerfesten Materials sowie dem Anheizen und der Inbetriebnahme gewidmet werden müssen, wofür allerdings exakte Normen von allgemeiner Gültigkeit nicht angegeben werden können. Diese Arbeiten sollen daher stets in Zusammenarbeit und im Einvernehmen mit dem jeweiligen Feuerfestlieferanten erfolgen, damit die erforderlichen Maßnahmen der jeweils verwendeten Qualität und Zustellungsart entsprechend berücksichtigt werden können.

Zusammenfassung

Die jährliche Zementproduktion in der Welt ist in den Jahren von 1961 bis 1970 von etwa 333 Mio. t auf ca. 568,5 Mio. t angestiegen, was einer durchschnittlichen jährlichen Zuwachsrate von etwa 6,1 % entspricht.

Ähnlich ist die Entwicklung des Zementverbrauches. Er betrug 1970 in der Welt 156 kg pro Einwohner, wobei von 1965 bis 1970 die durchschnittliche jährliche Zuwachsrate bei ca. 3,9 % lag.

Den größten Pro-Kopf-Verbrauch an Zement hatte im Jahre 1970 die Schweiz mit 753 kg/Jahr, gefolgt von Luxemburg und Österreich mit 665 bzw. 613 kg/Jahr.

Zwischen dem Bruttonationalprodukt pro Einwohner und dem jährlichen Zement-Pro-Kopf-Verbrauch in den einzelnen Staaten besteht zwar kein signifikanter Zusammenhang, die Zuwachsraten liegen jedoch in gleicher Größenordnung, wenn auch für den Zementverbrauch etwas niedriger als für das Bruttonationalprodukt.

Auf Grund mittelfristiger Prognosen ist in den kommenden Jahren mit einer Zementverbrauchs-Zuwachsrate von etwa 3,2 % in Österreich bzw. 4,8 % in der BRD zu rechnen.

Die weitere Entwicklung in der Zementindustrie hinsichtlich der Anwendung der verschiedenen Verfahren und Ofensysteme in den nächsten Jahren wird unter anderem sicherlich durch die enorme Steigerung der Produktionskosten geprägt, die allein in den Jahren 1969 und 1970 z. B. durch Preiserhöhung für Schweröl um 25

bis 100 % und durch Erhöhung der Löhne um 12 bis 33 % verursacht wurde.

Diese Kostenentwicklung in der Zementindustrie führte in den USA im Jahre 1968 sogar zu einer Krisenstimmung. Es wurde die Ansicht vertreten, daß nicht die Überkapazitäten der Werke von 30 % und mehr, sondern die Veralterung der Anlagen und die dadurch bedingten hohen Produktionskosten das Hauptübel darstellen, was auf Grund von Untersuchungen bestätigt werden konnte. So wurde unter anderem festgestellt, daß bei Errichtung moderner Zementwerke die Produktionskosten gegenüber veralteten Anlagen um etwa 40 bis 50 % gesenkt werden könnten.

In den letzten Jahren wurde im Rahmen von Modernisierungen und der Errichtung neuer Ofenanlagen in zunehmendem Maße das Trockenverfahren dem Naßverfahren vorgezogen, wodurch der Wärmebedarf auf etwa 750 bis 850 kcal/kg Klinker gesenkt werden konnte.

Außerdem wurde die bis vor wenigen Jahren noch übliche Ofenleistung bis zu etwa 1000 t Klinker pro Tag um ein Mehrfaches, und zwar bis zu 4000 t pro Tag und mehr, erhöht, so daß bei gleichzeitiger weitgehender Automation der Anlagen auch eine Senkung des spezifischen Arbeitsbedarfes bis auf etwa 0,5 bis 0,8 Stunden pro t Zement erreicht werden kann.

Diese Entwicklung führte dazu, daß die durchschnittliche Größe der Drehöfen in den Jahren von 1960 bis 1970 erheblich zugenommen hat, z. B. in der BRD von etwa 350 auf 820 und in

Österreich von ca. 230 auf 500 t Klinker pro Tag. Ebenso ist auch die durchschnittliche Werksgröße angestiegen. Beispiele für die BRD und die USA sowie für die Schweiz und Österreich werden ausführlich erläutert und gleichzeitig die derzeitige Grenze der Leistungsfähigkeit einzelner Ofenanlagen angegeben.

Durch den Trend zu immer größeren Ofen-

einheiten und den zunehmenden Einsatz moderner Trockendrehöfen ergeben sich für die Feuerfestindustrie zusätzliche Probleme hinsichtlich Qualität, Steinformat und Art der Zustellung des feuerfesten Ausmauerungsmaterials, welche nur gemeinsam mit der Zementindustrie und den Ofenbaufirmen gelöst werden können.

Summary

The yearly cement production of the world increased from 333 million tons to about 568.5 million tons from 1961 to 1970, this complies with an average yearly growth rate of about 6.1 %.

The development for the cement consumption is analogue. In 1970 it was 156 kg per inhabitant whereby from 1965 to 1970 the yearly average growth rate was about 3.9 %. In 1970 Switzerland had the greatest consumption per head, namely 753 kg/year, followed by Luxembourg and Austria with 665 and 613 kg/year resp.

There is no significant relation in the singular countries between the gross national product per inhabitant and the yearly cement consumption per year however the growth rates are in the same range although a bit lower for the cement consumption than for the gross national product.

Due to the forecasts for a certain period it can be counted with a growth rate of 3.2 % for the cement consumption in Austria and with 4.8 % in Western Germany for the coming years.

The further development in the cement industry concerning the application of the various methods and kiln systems will surely be marked by the enormous increase of production cost which already in the years 1969 and 1970 were caused by increase for fuel of 25 to 100 % and increase in wages of 12 to 33 %.

This cost development in the cement industry resulted in a crisis in the United States in 1968. Experts were of the opinion that not the over capacity of 30 % and more of the plants but the old equipment was the main reason for the high production costs which could also be proved

by investigations. Thus it was stated that for newly erected modern cement plants the production costs can be lowered by about 40 to 50 % in comparison with the old installations.

In the last years in the course of modernizing and erecting new kilns the dry process was given advantage to the wet process on a larger extend which lowered the heat requirement to about 750 to 850 kcal/kg clinker.

Beside the kiln capacity of about 1000 tons clinker per day being the usual rate still a few years ago could be multiplied e. g. increased to about 4000 tons per day and above, so as by extensive automatization of the plant the specific demand of working time could be lowered to about 0.5 to 0.8 hours per ton of cement at the same time.

This development resulted in the fact that the average size of the rotary kiln increased enormously in the years from 1960 to 1970 e. g. in Western Germany from 350 to 820 and in Austria from about 230 to 500 tons clinker per day.

Hand in hand the average size of the plant increased, too. Examples valid for Western Germany and the United States as well as for Switzerland and Austria are explained in detail and at the same time the actual limit of the capacity of the singular kilns is given.

As a result of the trend to continually larger kiln units and the increasing application of modern rotary kilns the refractory industry has to face additional problems concerning quality, size of brick, kind of lining of the refractory material which only can be solved in cooperation between cement industry and kiln producing companies.

Résumé

Entre 1961 et 1970, la production annuelle de ciment dans le monde a augmenté de 333 millions de t à 568,5 millions de t environ, ce qui équivaut à un taux moyen d'accroissement annuel d'environ 6,1 %.

Le développement de la consommation de ciment suit un mouvement analogue. Il a été en 1970, dans le monde, de 156 kg par tête d'habitant, le taux moyen d'accroissement annuel étant d'environ 3,9 % entre 1965 et 1970. La Suisse avait en 1970 la plus forte consom-

mation de ciment par tête, de 753 kg/an, suivie du Luxembourg et de l'Autriche dont la consommation était respectivement de 665 et 613 kg/an.

Il n'y a pas de relation significative entre la production nationale brute par habitant et la consommation annuelle de ciment par tête dans les différents pays, mais les taux d'accroissement sont situés dans le même ordre de grandeur, même s'ils sont légèrement inférieurs pour la consommation que pour la production nationale brute.

D'après des pronostics à échéance moyenne, on prévoit pour les années à venir un taux d'accroissement de consommation de ciment de 3,2 % pour l'Autriche et de 4,8 % pour la République Fédérale Allemande.

Le développement futur de l'industrie de la cimenterie, en ce qui concerne l'application de divers procédés et l'emploi de nouveaux types de fours, sera sans doute intensifié, sous l'effet de l'augmentation énorme des frais de production résultant par exemple pour les années 1969 et 1970, de l'augmentation des prix des huiles lourdes de 25 à 100 % et de l'augmentation des salaires de 12 à 33 %.

Cette évolution des frais dans l'industrie de la cimenterie a même entraîné en 1968 aux Etats-Unis un climat de crise. On a exprimé l'opinion que ce ne sont pas les surcapacités des usines de 30 % et plus, mais la vétusté des installations et par conséquent les frais de production élevés qui en résultent, qui sont les sources principales du mal, ce qui a été confirmé par des études. On a entre autres établi que lors de l'édification de cimenteries modernes les frais de production ont pu être abaissés d'environ 40 à 50 % par rapport aux installations anciennes.

Au cours des dernières années, dans le cadre de la modernisation et de l'édification de nouveaux fours, on donne de plus en plus la préférence au procédé sec par rapport au procédé humide, ce qui a permis d'abaisser le

besoin de chaleur jusqu'à environ 750 à 850 kcal/kg de clinker.

De plus, la production journalière d'environ 1000 t de clinker d'un four, courante encore il y a quelques années, a été accrue de plusieurs fois en atteignant 4000 t/j et plus, de sorte qu'avec l'automatisation en même temps assez poussée des installations, on peut abaisser la demande spécifique de travail jusqu'à environ 0,5 à 0,8 h/t de ciment.

Il en a résulté un accroissement notable de la grandeur des fours rotatifs entre 1960 et 1970, avec par exemple en République Fédérale Allemande une augmentation de la capacité des fours d'environ 350 à 820 t de clinker par jour et en Autriche, d'environ 230 à 500 t/j.

Les dimensions moyennes de cimenteries ont également augmenté. On donne des exemples détaillés en ce qui concerne la RFA, les Etats-Unis, la Suisse et l'Autriche et l'on indique en même temps la limite actuelle de capacité de production des différents fours.

La tendance à la construction de fours de plus en plus gros et à l'emploi croissant de fours rotatifs modernes fonctionnant selon le procédé à sec, pose à l'industrie des réfractaires des problèmes nouveaux de qualité, de formats de briques et de mode de mise-en-oeuvre des réfractaires, qui ne peuvent être résolus qu'en collaboration entre l'industrie de la cimenterie et les entreprises de construction de fours.

Literaturverzeichnis

- Zahlen aus der Zementindustrie, Ausgabe 1970; Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e. V., Köln.
- Bulletin 1971, Nr. 54; The Cement Market in 1970, Cembureau — The European Cement Association, Annex 1 und 3.
- Wie (2), Annex 22 A und 22 B.
- Yearbook of National Accounts Statistics von der UNO.
- Main Aconomic Indicators; Mai 1971, OECD.
- Main Aconomic Indicators; Historical Statistics, 1959—1969, OECD.
- Österreichisches Volkseinkommen 1959—1968; Österreichisches Statistisches Zentralamt und Österreichisches Institut für Wirtschaftsforschung.
- Monatsberichte 5 (1971) des Österreichischen Institutes für Wirtschaftsforschung.
- Der Wohnbau im Jahre 1969; Österreichisches Statistisches Zentralamt.
- Österreichische Tageszeitung „Die Presse“ vom 24. 6. 1971.
- Berichte aus der österreichischen Presse vom 6. 7. 1971 und 10. 10. 1971.
- VDI-Mitteilungen Nr. 25, April 1971, S. 6.
- Wie (2), Annex 8.
- Sterling-Harwell, R.; Rock Products; April und Mai 1968.
- Sterling-Harwell, R.; Rock Products; April 1968, S. 64, 114 u. 115; Mai 1968, S. 111.
- Keil, F.; Zementherstellung und Eigenschaften; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Bellwinkel, A., u. R. Frankenberger; Zement—Kalk—Gips Nr. 2 (1968).
- Hata, S., u. T. Sanari; Zement—Kalk—Gips Nr. 12 (1968).
- VDZ-Mitteilungen, April 1971.
- Schmassmann, Dr. Hansjörg; Sonderdruck aus Wasser und Luft in der Industrie, Band 4, R. Oldenbourg, München—Wien.
- Peukert, K.; Zement-Kalk-Gips Nr. 7 (1970).
- Künnecke, M., u. H. Naefe, Zement—Kalk—Gips Nr. 6 (1969).
- Opitz, D.; Zement-Kalk-Gips Nr. 6 (1969).
- Weislehner, G.; Zement-Kalk-Gips Nr. 5 (1971).
- Hilber, H.; Zement-Kalk-Gips Nr. 14 (1961).
- Naredi, R.; Neuere Verfahren der feuerfesten Auskleidung in der Zementindustrie; Zement-Kalk-Gips Nr. 22 (1969).
- Shank, D. G.; Dundee slashes cost with unique refractory peeler; Rock products, Vol. 72 (1969), H. 12.

Vorwort zum 17. Arlberg Metallkunde Kolloquium in St. Christoph am Arlberg

vom 19. bis 22. April 1971

Vor 17 Jahren hat das Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung an der Montanistischen Hochschule in Leoben zum erstenmal Fachleute aus vielen Ländern eingeladen, fernab von den großen wissenschaftlichen Tagungen im kleinen Kreis fachliche und menschliche Kontakte zu pflegen. Der Sinn dieser Veranstaltungen sollte es sein, einerseits durch die aktuellen Beiträge führender Fachleute den jeweiligen letzten Entwicklungsstand zu erfahren und, was das allerwichtigste war, ausreichend in persönlichen Gesprächen diskutieren zu können. Gleichzeitig sollte durch das Zusammentreffen von Forschern und Männern der Praxis aus allen Ländern auch ein kleiner Beitrag zum Europagedanken und damit eine sicher nicht unwichtige Mitarbeit des neutralen Österreichs in diesem Sinne erbracht werden.

Die Richtigkeit des Grundgedankens der Arlberg-Kolloquien hat sich in den langen Jahren in erfreulichster Weise erwiesen, wozu entscheidend die Tatsache beigetragen hat, daß es durch das Entgegenkommen und die Unterstützung der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG. immer wieder möglich gemacht wurde, Sonderhefte der Radex-Rundschau mit ihrem weltweiten Leserkreis herauszugeben. Die nie abreißen, aus aller Welt kommenden Anfragen um Sonderdrucke sind nur einer der vielen Beweise dafür.

Die Anerkennung des Wertes und die Bedeutung der Arlberg-Kolloquien wurden heuer auch von österreichischer Seite durch die Anwesenheit des Leiters der Sektion Forschung des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung, Herrn Sektionschef Dr. W. Grimburg, zum Ausdruck gebracht.

R. Mitsche

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 669.017 : 539.124 : 537.312.62

Welche Eigenschaften der Fermi-Flächen sind für die Eigenschaften der Metalle wesentlich?

Von O. Krisement, Münster

Die Fermifläche in Metallen, ihre experimentelle Bestimmung und abgeleitete physikalische Eigenschaften; Wechselwirkungen, denen die Metallelektronen unterliegen; Coulombwechselwirkung und Plasmaeigenschaften; Wechselwirkung mit Phononen, Supraleitung; Wechselwirkung mit Magnonen.

Fermi surfaces in metals, experimental determination and derived physical properties; interactions to which electrons in metals are subjected; Coulomb-interaction and plasma properties; interaction with phonons, superconductivity; interaction with magnons.

Surfaces de Fermi dans les métaux, leur détermination expérimentale et propriétés physiques qui en découlent; interactions auxquelles sont soumis les électrons dans les métaux; interaction de Coulomb et propriétés du plasma; interaction avec les phonons, supraconductibilité; interaction avec les magnons.

1. Die Fermi-Fläche

Der Begriff der Fermi-Fläche leitet sich aus dem Verhalten von wechselwirkungsfreien Fermionen am absoluten Nullpunkt $T = 0$ der Temperatur ab: sie grenzt das Gebiet der besetzten Zustände im Wellenzahlraum (k -Raum) gegen das Gebiet der unbesetzten Zustände ab. Weil für freie Teilchen keine Richtung im k -Raum ausgezeichnet ist, ist sie eine Kugel. Bei N freien Fermionen im kubischen Volumen Ω wird der k -Raum gerastert in kubische Volumina mit dem Rastervolumen

$$V_{\text{Raster}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}, \quad [1]$$

in jedem dieser Rastervolumina innerhalb der Fermikugel liegen bei Spin 1/2-Fermionen (wie Elektronen) und fehlendem Magnetfeld zwei besetzte Zustände unterschiedlichen Spins, zu denen die Einteilchenenergie

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad [2]$$

gehört (\hbar = Plancksches Wirkungsquantum, m = Teilchenmasse) und der Radius k_F der Fermikugel ist durch

$$k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{\Omega} = 3\pi^2 n \quad [3]$$

festgelegt, wobei n die Teilchendichte bezeichnet. Eine wichtige Größe ist die Zustandsdichte $n_0(\varepsilon)$, welche die Anzahl Zustände in einer Energieschale der Dicke eins angibt. Sie ist durch

$$n_0(\varepsilon) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} \quad [4]$$

gegeben, und es gilt

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon n_0(\varepsilon), \quad [5]$$

worin ε_F die Fermi-Energie bezeichnet. Bei von null verschiedenen Temperaturen $T \neq 0$ gibt es im k -Raum keine scharfe Grenze mehr zwischen völlig besetztem und völlig unbesetztem Gebiet; die Fermi-Fläche „weicht auf“ entsprechend der Fermi-Verteilung (μ = thermodynamisches Potential $\approx \varepsilon_F$)

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon - \mu)) + 1} \quad [6]$$

$$\beta = \frac{1}{KT} \quad K = \text{Boltzmann-Konstante,}$$

und die Dichte $n(\varepsilon)$ der besetzten Zustände ist durch

$$n(\varepsilon) = n_0(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) \quad [7]$$

gegeben und in Abb. 1 schematisch dargestellt. Ist ε_F einige eV wie bei den Leitungselektronen

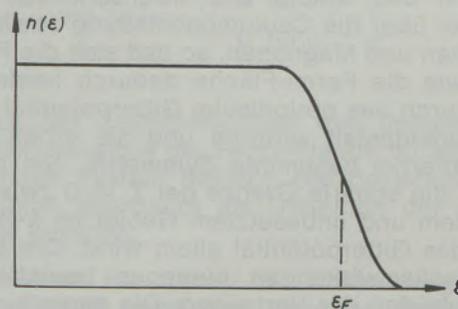


Abb. 1

Dichte $n(\varepsilon) = n_0(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon)$ der besetzten Zustände bei $T = 0$ (Fermi-Verteilung)

in Metallen, dann beschränkt sich das Aufweichen der Fermi-Fläche bei allen in Frage kommenden Temperaturen (etwa bis zu einigen tausend Grad) auf eine sehr schmale Schicht der Dicke 4 kT, und man kann mit dieser Einschränkung auch weiterhin von einer Fermi-Fläche sprechen.

Die Zustandsdichte $n_0(\varepsilon)$ bestimmt die Anregungen des freien Fermionensystems und damit etliche makroskopische Eigenschaften, so z. B. die spezifische Wärme

$$c = \gamma \cdot T, \quad \gamma = \frac{\pi^2 k^2}{3} \cdot \frac{n_0(\varepsilon_F)}{N} \quad [8]$$

und die Pauli-Suszeptibilität des Spin-Paramagnetismus

$$\chi_{\text{para}} = \frac{\mu_B^2}{\Omega} \cdot n_0(\varepsilon_F) \quad [9]$$

(μ_B = Bohrsches Magneton). Wegen des einfachen Zusammenhanges zwischen [4] $n_0(\varepsilon)$ und ε lassen sich diese Größen auch mit der Fermi-Energie ε_F ausdrücken, mit der andere makroskopische Eigenschaften direkt zusammenhängen, wie z. B. die Kompressibilität κ :

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{2}{3} n_{\varepsilon_F} \quad [10]$$

Wendet man die Ergebnisse für freie Spin 1/2-Fermionen auf die Leitungselektronen der Metalle an (Sommerfeld-Modell (1)), vernachlässigt also alle Wechselwirkungen, dann ergibt sich trotzdem für diejenigen physikalischen Eigenschaften, die mit der Zustandsdichte zusammenhängen, halbquantitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten, während Absolutwerte, wie z. B. die Energie des Grundzustandes und die daraus abgeleitete Kohäsionsenergie der Metalle, natürlich nicht richtig wiedergegeben werden können.

Nun sind die Leitungselektronen der Metalle nicht frei. Sie bewegen sich im periodischen Potential des Gitters und wechselwirken miteinander über die Coulombabstoßung sowie mit Phononen und Magnonen, so daß sich die Frage stellt, wie die Fermi-Fläche dadurch beeinflusst wird. Durch das periodische Gitterpotential geht ihre Kugelgestalt verloren und sie erhält eine vom Gittertyp bestimmte Symmetrie. Sie bleibt jedoch die scharfe Grenze bei $T = 0$ zwischen besetztem und unbesetztem Gebiet im k -Raum, wenn das Gitterpotential allein wirkt. Die anderen Wechselwirkungen hingegen beeinflussen die „Schärfe“ der Verteilung. Die experimentellen Daten, wie z. B. der Verlauf der spezifischen Wärme, zeigen jedoch, daß trotz der Wechselwirkungen ein solche – mehr oder minder scharfe – Grenze im k -Raum existiert, die als

die Fermi-Fläche der Leitungselektronen angesprochen werden kann.

Die Ermittlung der Gestalt und Symmetrie der Fermiflächen, bestimmt durch das periodische Gitterpotential, hat sich zu einem speziellen Forschungszweig der Festkörperphysik entwickelt (2). Zwei wichtige experimentelle Hilfsmittel stehen zur Verfügung: die Zyklotron-Resonanz (3) und der de Haas/van Alphen Effekt (4). Wir wollen kurz das Prinzipielle erwähnen.

Bei der Zyklotron-Resonanz zwingt ein parallel zur Probenoberfläche des Metalls liegendes Magnetfeld die Elektronen in Spiralbahnen um die Richtung des Magnetfeldes, etwa die z-Richtung. Innerhalb der Skintiefe wirkt ein von außen angelegtes Wechselfeld auf die Elektronen ein und es kommt zur Resonanz, wenn die Bedingung

$$\omega = \frac{eH_0}{mc} \quad [11]$$

erfüllt ist, verschwindendes Gitterpotential vorausgesetzt. Hierin ist ω die Zyklotronfrequenz, H_0 das statische Magnetfeld, c die Lichtgeschwindigkeit. Bei nicht verschwindendem Gitterpotential erhält man an Stelle von [11]

$$\omega = \frac{eH_0}{m^*c} \quad [12]$$

und diese experimentell ermittelte Beziehung legt eine effektive Masse m^* fest, die von der Lage der z-Achse abhängt. Diese effektive Masse hängt nun eng mit der Fläche A_z des Schnittes der Fermi-Fläche mit einer Ebene $k_z = \text{const.}$ zusammen. Es gilt

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A_z}{\partial \varepsilon} \quad [13]$$

Der de Haas–van Alphen-Effekt beruht auf der Änderung der Zustandsdichte des Elektronengases infolge eines äußeren Magnetfeldes H_0 , etwa in z-Richtung. Die Änderung der Zustandsdichte bewirkt, daß die Fermi-Energie $\varepsilon_F(H_0)$ eine Funktion von H_0 wird. Diese Abhängigkeit ist, wie Abb. 2 zeigt, periodisch mit der Periodenlänge

$$\frac{2\pi e}{c\hbar} \cdot \frac{1}{A_F} \quad [14]$$

worin e die Elektronenladung bezeichnet und A_F den Extremalquerschnitt der Fermi-Fläche angibt. Die Bestimmung der Periodenlänge ergibt also den Extremalquerschnitt der Fermi-Fläche senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes und erlaubt damit eine wichtige Aussage über die Gestalt der Fermi-Fläche. Die Periodenlänge

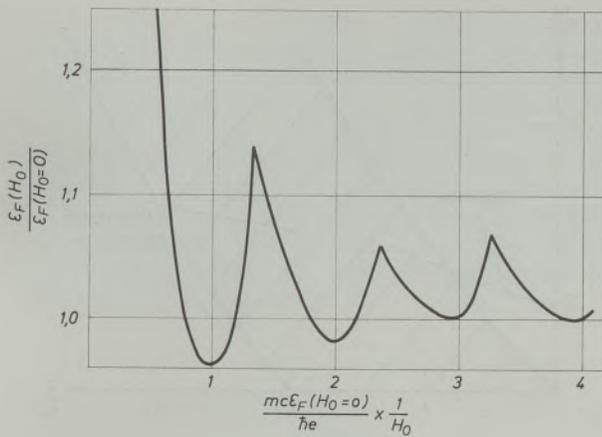


Abb. 2

Fermienergie $\epsilon_F(H_0)$ als Funktion des äußeren Magnetfeldes H_0

[14] findet sich z. B. in der aus $\epsilon_F(H_0)$ bei $T = 0$ abgeleiteten magnetischen Suszeptibilität

$$\chi = \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{\Omega \cdot H_0^3} \cdot \frac{\partial \epsilon_F(H_0)}{\partial \left(\frac{1}{H_0}\right)}$$

[15]

zu der die Pauli-Suszeptibilität als Konstante hinzukommt.

Mit der Zyklotron-Resonanz und dem de Haas-van Alpen-Effekt sind die experimentellen Möglichkeiten zur Bestimmung der Fermi-Flächen keineswegs erschöpft. Man verwendet noch den magnetoakustischen Effekt und den damit eng zusammenhängenden Größe-Effekt (size effect), die ebenso wie der Kohn-Effekt Aussagen über die Lineardimensionen der Fermi-Fläche ergeben. Der anomale Skin-Effekt hängt mit der Krümmung der Fermi-Fläche zusammen, und die magnetische Widerstandsänderung bestimmt die Kontaktfläche zwischen Fermifläche und Brillouinzone. Auch die Positronen-Vernichtung liefert im Zusammenhang mit der Fermi-Fläche stehende Aussagen. — Eine einfache Zusammenstellung der experimentellen Verfahren findet sich bei J. A. R a y n e (5).

Von einer Reihe von Metallen sind die Fermi-Flächen mit hoher Genauigkeit bekannt. Sie ändern sich unter Druck. Diese Änderung kann bei Halbleitern sehr einschneidend sein, so werden Germanium und Silizium unter genügend hohem Druck Metalle, sogar Supraleiter.

2. Die Wechselwirkungen der Metall-elektronen

Beim freien Fermi-System, selbst unter dem Einfluß eines periodischen Gitterpotentials, ist klar, daß jede elementare Anregung des

Systems in einem Impulsübertrag auf ein Teilchen besteht, das damit über die Fermi-Fläche hinweggehoben wird. Diese Einteilchenanregung legt einen Wellenzahlvektor k und damit einen Impuls $\hbar k$ fest. Besteht nun zwischen den Fermionen eine Wechselwirkung, dann entsprechen den Einteilchenanregungen des freien Systems die Quasiteilchen im wechselwirkenden System, die aber nicht stabile Zustände sein müssen, sondern zerfallen können. Jedoch ist es nur dann sinnvoll, mit Quasiteilchen zu operieren, wenn sie eine genügend lange Lebensdauer haben.

Wie hängen nun die Quasiteilchen mit der Fermi-Fläche zusammen und wie ändert sich ihre Lebensdauer mit ihrer Lage bezüglich der Fermi-Fläche?

Ein fundamental wichtiges Hilfsmittel beim Studium der Quasiteilchen sind die Greenschen Funktionen. Diese den Quasiteilchen zugeordneten Greenschen Funktionen haben die Form ($\hbar = 1$ gesetzt)

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon(k) - \Sigma(k, \omega)} \tag{16}$$

Hierin ist $\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ die Einteilchenenergie des freien Systems und $\Sigma(k, \omega)$ ist die Selbstenergie oder der Massenoperator. Für das freie System geht [16] über in

$$G_0(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon(k) \pm i\eta} \tag{17}$$

mit einem positiven Infinitesimal η . Das positive Zeichen ist für $\epsilon(k) > \epsilon_F$ zu nehmen, das negative Zeichen entsprechend für $\epsilon(k) < \epsilon_F$. Die Pole von $G_0(k, \omega)$ liegen also einmal oberhalb der reellen Achse in der komplexen ω -Ebene, einmal unterhalb, und die Grenze zwischen beiden Gebieten legt die Fermi-Energie ϵ_F fest (wir führen die Betrachtung bei $T = 0$). Das überträgt sich auf die Greensche Funktion $G(k, \omega)$ des wechselwirkenden Systems. Es ist

$$\text{Im } \Sigma(k, \omega) \begin{cases} \leq 0 & \text{für } \omega > \epsilon_F \\ \geq 0 & \text{für } \omega < \epsilon_F \end{cases} \tag{18}$$

so daß der Zeichenwechsel des Imaginärteils der Selbstenergie die Fermi-Fläche im wechselwirkenden System festlegt. Die Beziehung [18] kann man überhaupt als Definition der Fermi-Fläche ansehen.

Der Realteil $\text{Re } \Sigma(k, \omega)$ der Selbstenergie bewirkt, wie [16] zeigt, eine Renormalisierung der Einteilchenenergie, die man durch Auflösung der Gleichung

$$\bar{\epsilon}(k) = \epsilon(k) + \text{Re } \Sigma(k, \bar{\epsilon}(k)) \tag{19}$$

nach $\bar{\varepsilon}(k)$ findet. Die Größe $\bar{\varepsilon}(k)$ ist die Energie des Quasiteilchens mit dem Wellenzahlvektor k . Die Lebensdauer τ_k des Quasiteilchens ist der reziproke Wert des Betrages vom Imaginärteil der Selbstenergie:

$$\frac{1}{\tau_k} = |\text{Im } \Sigma(k, \bar{\varepsilon}(k))| \quad [20]$$

Die Fermi-Fläche behält nur dann ihren Sinn, wenn der Imaginärteil der Selbstenergie stetig durch null geht, so daß in der Nähe der Fermi-Fläche die Lebensdauer der Quasiteilchen hinreichend groß bleibt.

Die theoretische Aufgabe besteht also in einer Berechnung der Selbstenergie für die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen.

Für $T \neq 0$ gelten ganz ähnliche Betrachtungen, man muß nur die Greenschen Funktionen statt wie bei $T = 0$ als Erwartungswert mit dem Grundzustand dann als thermodynamisches Mittel definieren.

3. Die Coulombwechselwirkung

Sie wurde erschöpfend studiert für das Modell-Elektronengas (6), unter dem man ein homogenes System von Elektronen mit Coulombwechselwirkung versteht, deren Ladung gerade durch einen homogenen positiven Untergrund kompensiert wird. Der Hamilton-Operator des Modell-Elektronengases lautet:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon(k) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{klq} \frac{v(q)}{k l q} a_{k\sigma}^+ a_{l\sigma}^+ a_{l+q,\sigma} a_{k-q,\sigma} \quad [21]$$

$$= \sum_{k\sigma} \varepsilon(k) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_q v(q) (Q_q Q_{-q} - N)$$

Hierin sind $a_{k\sigma}^+, a_{k\sigma}$ Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Einteilchenzuständen mit Wellenzahlvektor k und Spinprojektion σ , Q_q ist die Fouriertransformierte des Teilchendichteoperators, und das Coulomb-Matrixelement $v(q)$ hat den Wert

$$v(q) = \begin{cases} \frac{4\pi e^2}{q^2} & \text{für } q \neq 0 \\ 0 & \text{für } q = 0 \text{ (wegen des kompensierenden Untergrundes)} \end{cases} \quad [22]$$

Man betrachtet das Modell-Elektronengas unter dem Einfluß einer an der Dichte angreifenden äußeren Störung und gewinnt damit die Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon(q, \omega)$, aus deren Verlauf

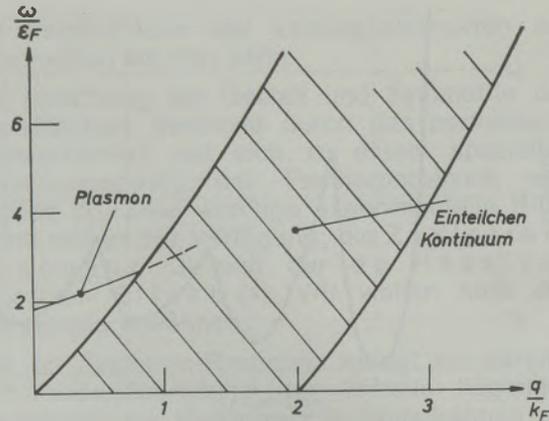


Abb. 3
Anregungen des Modell-Elektronengases berechnet mit $\varepsilon(q, \omega)$ nach J. Lindhard (7)

man die möglichen Anregungen des Systems ableitet (7), (8), (9). Abb. 3 zeigt ein Fast-Kontinuum von Einteilchenanregungen, außerdem aber noch die Plasmanregung, die es im freien System natürlich nicht gibt. Sie erfüllt die Dispersionsrelation

$$\omega(q) = \omega_{PI} \left\{ 1 + \frac{3}{10} \cdot \frac{q^2 k_F^2}{m^2 \omega_{PI}^2} + \dots \right\}, \quad \omega_{PI} = \left[\frac{4\pi n e^2}{m} \right]^{1/2} \quad [23]$$

und kann dargestellt werden durch eine Oszillation der Fermi-Fläche als Ganzes.

Die Dielektrizitätsfunktion bestimmt ein „effektives“ Potential für die Wechselwirkung, aus der man die Selbstenergie berechnet. Es zeigt sich nach Lösung der Gleichung [19], daß die Quasiteilchenenergie $\bar{\varepsilon}(k)$ in der Form

$$\bar{\varepsilon}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_{eff}(k) \quad [24]$$

geschrieben werden kann (10). Das effektive Potential $V_{eff}(k)$ enthält, entsprechend der benutzten Näherung für die Dielektrizitätsfunktion, Austausch (Hartree-Fock-Anteil) und Korrelation, und der Verlauf von $V_{eff}(k)$ weist nur eine schwache k -Abhängigkeit auf. Das bedeutet, daß das effektive Potential im Ortsraum nahezu streng lokalisiert ist. Die Lebensdauer der Quasiteilchen ergibt sich bis auf Faktoren zu

$$\frac{1}{\tau_k} \propto (\bar{\varepsilon}(k) - \mu)^2, \quad [25]$$

so daß auf der Fermi-Fläche ein Quasiteilchen ein stabiler Zustand ist, während seine Lebensdauer umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes von der Fermi-Fläche abnimmt.

Die Formeln [24] und [25] zeigen, daß die Quasiteilchen des Modell-Elektronengases

durch einfache Ausdrücke beschrieben werden. Insbesondere bleibt der Begriff der Fermi-Fläche erhalten, und die weitreichende Coulombwechselwirkung ändert die Eigenschaften des freien Fermi-Gases in verhältnismäßig leicht zu durchschauender Weise. Statt der Stufe in der Besetzung der Einteilchenzustände bei $T = 0$ für das freie Fermi-Gas erhält man jedoch jetzt eine Verteilung, die in der Nähe der Fermi-Fläche abgerundet ist, aber immer noch die Diskontinuität zeigt (Abb. 4).

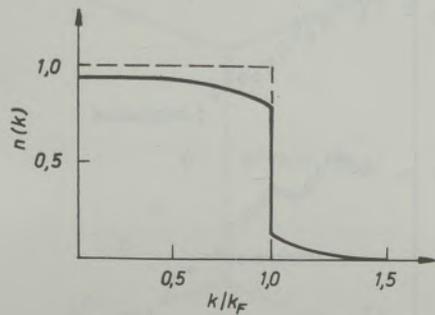


Abb. 4

Verteilungsfunktion $n(k)$ des Modell-Elektronengases bei $T = 0$ für eine Elektronendichte entsprechend $r_s = 4 \left(\frac{4\pi r_s^3 a_0^3}{3} = \frac{1}{9} \right)$, $a_0 = \text{Bohr-Radius}$ nach (10)

4. Die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung

Außer der Coulombwechselwirkung der Leitungselektronen besteht eine Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen, die wegen der Nullpunktsenergie der Gitterschwingungen bereits am absoluten Nullpunkt der Temperatur vorhanden ist. Sehen wir jetzt von der Coulombwechselwirkung ab – oder beziehen sie angenähert ein durch eine Renormalisierung der Einteilchenenergien –, dann lautet der Hamilton-Operator des Problems

$$H = H_0 + H_1, \quad H_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon(k) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{|q| < q_{\max}} \omega(q) b_q^+ b_q$$

$$H_1 = \sum_{k\sigma} \alpha(q) a_{k+q,\sigma}^+ a_{k\sigma} (b_q + b_q^-)$$

$$|q| < q_{\max}$$

[26]

Hierin sind $a_{k\sigma}^+, a_{k\sigma}$ Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Elektronen, b_q^+ und b_q die der Phononen und die Summation über die q geht bis zu einer maximalen Wellenzahl q_{\max} . Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Phononen ist durch

$$\alpha^2(q) = \frac{\pi^2 \lambda_0}{k_F} \omega(q)$$

[27]

gegeben, wo λ_0 den dimensionslosen „Fröhlich“ -Parameter (11) bezeichnet, für den $\lambda_0 < 1$ gilt.

Der Hamilton-Operator [26] beschreibt in vereinfachter Form ein normales Metall (das keine Supraleitung zeigt), denn die Einteilchenenergien enthalten keine Energielücke.

Die Greensche Funktion der Elektronen erfüllt eine Dyson-Gleichung

$$G(k\omega) = G_0(k\omega) + G_0(k\omega) \Sigma(k\omega) G(k\omega), \quad [28]$$

und die irreduzible Elektronen-Selbstenergie hängt mit der Phononen-Green-Funktion $D(p)$ und dem Vertex-Anteil $\Gamma(p - q, p; q)$ in der Form

$$\Sigma(k) = -i \int d^4p G(k-p) D(p) \Gamma(k-p, k; p) \quad [29]$$

zusammen, wobei wir jetzt Viererimpulse $k \equiv k\omega$ geschrieben haben. A. B. Migdal hat in seiner grundlegenden Arbeit (12) zu diesem Problem gezeigt, daß der Vertex-Anteil durch

$$\Gamma(k-p, k; p) \approx 1 + 0 \left(\sqrt{\frac{m}{M}} \right) \quad [30]$$

abgeschätzt wird, worin m die Elektronenmasse und M die Ionenmasse bezeichnen.

Mithin ist $\sqrt{\frac{m}{M}}$ ein kleiner Term neben 1, und man kann in der weiteren Rechnung den Vertex-Anteil gleich 1 setzen.

In der Diagrammentwicklung von Γ , (Abb. 5), wird also nur das Diagramm niedrigster Ordnung mitgenommen (aus-

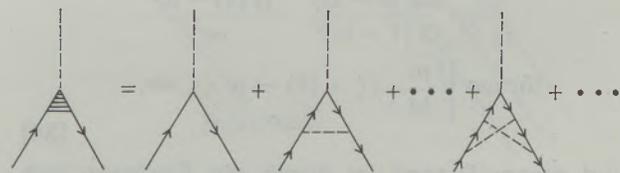


Abb. 5

Diagrammentwicklung der Vertex-Funktion $\Gamma(p - q, p; q)$

gezogene Linien bezeichnen Elektronen, gestrichelte Phononen, den vollen Vertex kennzeichnet ein schraffiertes Dreieck).

Die Rechnung läßt sich dann ausführen, wenn man noch die Phononen-Green-Funktion $D(q)$ durch die eines freien Phononensystems annähert und liefert über den Realteil der Selbstenergiefunktion die auf das thermodynamische Potential μ bezogenen Energien der Quasiteilchen

$$\varepsilon(k) - \mu = \frac{\varepsilon(k) - \varepsilon_F}{1 + \lambda} \quad [31]$$

mit

$$\lambda = 2 \ln \frac{1 - \lambda_0}{1 - \lambda_0} \quad [32]$$

Hierin bezeichnet ϵ_F die Fermikante des freien Elektronen-Systems. Die durch die Wechselwirkung mit dem Phononen-System des normalen Metalls bedingten Quasiteilchen des Elektronen-Systems haben nach [31] eine Energie (bezogen auf das thermodynamische Potential), die sich von der Energie des freien Elektrons (bezogen auf die Fermikante) um einen festen Faktor unterscheidet. Da stets $\lambda > 0$ ist nach [32], sind die Quasiteilchenenergien kleiner als die freier Elektronen oder, anders ausgedrückt, haben die Quasiteilchen eine größere effektive Masse als die freie Elektronenmasse.

Aus dem Imaginärteil der Selbstenergie ergibt sich die Lebensdauer der Quasiteilchen. Sie hängt eng zusammen mit der maximalen Phononenfrequenz ω_0 . Liegen die Quasiteilchen ganz dicht an der Fermi-Fläche, dann hat man ($\hbar = 1$ gesetzt)

$$\frac{1}{\tau_k} \propto \frac{(\bar{\epsilon}(k) - \mu)^2}{\omega_0} \text{ für } \bar{\epsilon}(k) - \mu \ll \omega_0 \quad \sqrt{\frac{m}{M}} \quad [33]$$

mit einem Proportionalitätsfaktor von der Größenordnung eins. Die Lebensdauer nimmt also umgekehrt mit dem Quadrat der Energiedifferenz von der Fermi-Fläche ab und ist bedingt durch Phononenaustausch. Bei größeren Abständen von der Fermi-Fläche nimmt die Lebensdauer schneller ab, und zwar mit der dritten Potenz. Man findet

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\pi \lambda_0 (2 - \lambda_0)}{G (1 - \lambda_0)^2} \cdot \frac{(\bar{\epsilon}(k) - \mu)^3}{\omega_0^2} \text{ für } \omega_0 \sqrt{\frac{m}{M}} \ll \bar{\epsilon}(k) - \mu \ll \omega_0, \quad [34]$$

und dieser Prozeß ist durch die Emission von Phononen bedingt.

Wird die Quasiteilchenenergie $\bar{\epsilon}(k) - \mu \approx \omega_0$, dann haben Energie und reziproke Lebensdauer gleiche Größenordnung, so daß das Konzept des Quasiteilchens dann zusammenbricht. Erst wenn $\bar{\epsilon}(k) - \mu \gg \omega_0$ ist, wird die Dämpfung demgegenüber hinreichend klein, und man hat wieder Quasiteilchen. Die Frequenz ω_0 spielt also für den Bereich, in dem Quasiteilchenanregungen möglich sind, die ausschlaggebende Rolle. Die Wechselwirkung des Elektronen-Phononen-Systems hat eine interessante Konsequenz für die Dispersionsrelation $\omega = \omega(q)$ der Phononen. Für alle Wellenzahlen q der Phononen, die mit irgendeinem Vektor G des reziproken Gitters die Beziehung

$$q + G = 2 k_F \quad [35]$$

erfüllen, treten in der Dispersionskurve $\omega(q)$ kleine Knick auf. Das ist der Kohn-Effekt (13), mit dem man, wie oben erwähnt, die Durchmesser der Fermi-Fläche ermitteln kann.

Abb. 6 zeigt die Differenzenquotienten $\frac{\Delta\omega}{\Delta q}$ für den transversalen und den longitudinalen Pho-

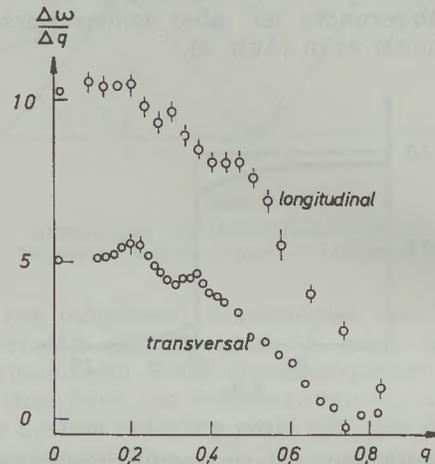


Abb. 6

$\frac{\Delta\omega}{\Delta q}$ -Kurven für [111]-Zweige in Aluminium nach (14)

(Ordinate in Einheiten $10^{13} \frac{\text{rad}}{\text{s}} / \frac{2\pi}{a}$
Abszisse in Einheiten $\frac{2\pi}{a}$)

nonenzweig in [111]-Richtung für Aluminium, welche die Lage von Knicken besser erkennen lassen als die Dispersionskurven selbst, nach einer Arbeit von J. W. Weymouth und R. Stedman (14). Der Grund für den Kohn-Effekt findet sich schon in der Arbeit von Migdal, ist aber damals nicht weiter beachtet worden. Dort wird für die renormalisierten Phononenfrequenzen $\bar{\omega}(q)$ die Beziehung

$$\bar{\omega}(q) = \omega(q) \cdot \sqrt{1 - \lambda_0 g\left(\frac{q}{2k_F}\right)} \quad [36]$$

abgeleitet, wo $\omega(q)$ die Phononenfrequenzen ohne Kopplung an das Elektronensystem bezeichnen. Die Funktion $g(x)$ hat die Bedeutung

$$g(x) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right\} \quad [37]$$

Ihre Ableitung wird an der Stelle $x = q/2k_F = 1$ unendlich. Das führt zu einem Knick in der Dispersionskurve, also zum Kohn-Effekt. Der Formel [36] liegt eine kugelförmige Fermi-Fläche zugrunde. Die Betrachtung ist auf Fermi-Flächen von allgemeiner Gestalt ausgedehnt worden (15) und ergab Aussagen über die Form der Knick.

5. Die Cooper-Paare bildende Elektronen-Phononen-Wechselwirkung, Supraleitung

Für die Betrachtungen des vorigen Abschnittes war ein „normales“ Metall vorausgesetzt. Das bedeutet eine einschneidende Bedingung für die Wirkung der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung. Wir betrachten nun einen Prozeß, bei dem zwei Elektronen mit den Wellenzahlen k_1 und k_2 ein Phonon austauschen (Abb. 7). Die

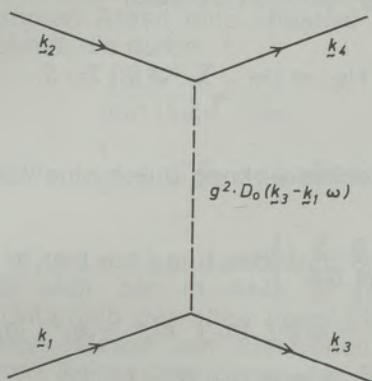


Abb. 7
Phononenaustausch zweier Elektronen

gestrichelt gezeichnete Phononlinie ist der Phononen-Green-Funktion $g^2 D_0(q, \omega)$ zugeordnet, wobei die Kopplung zwischen Elektronen und Phononen durch g^2 bestimmt ist. Es ist nun

$$g^2 D_0(q, \omega) = g^2 \cdot \frac{\omega^2(q)}{\omega^2 - \omega^2(q)}, \quad [38]$$

und wenn man vereinfachend eine lineare Dispersion $\omega(q) = v \cdot q$ annimmt, dann trägt die Wechselwirkungslinie in Abb. 7 den Faktor

$$g^2 D_0(q, \omega) = g^2 \cdot \frac{v^2 (k_3 - k_1)^2}{\omega^2 - v^2 (k_3 - k_1)^2}. \quad [39]$$

Der Zähler wird für Streuvorgänge von Elektronen an der Fermi-Fläche im Mittel $v^2 k_F^2$ betragen, und das ist von der gleichen Größenordnung wie das Quadrat ω_D^2 der Debyefrequenz. Andererseits ist der Energieübertrag ω dafür sehr klein, so daß der Ausdruck [39] negativ wird, solange $\omega < \omega_D$ bleibt. Unter den genannten Voraussetzungen wird die durch Austausch eines Phonons zwischen zwei Elektronen bedingte Wechselwirkung also anziehend.

Gegen eine solche anziehende Wechselwirkung ist die Fermi-Fläche aber instabil! Das sieht man an einem vereinfachten Modell eines Elektronensystems, das durch den Cooper-Hamilton-Operator (16)

$$H_c = \sum_{k\sigma} (\epsilon(k) - \mu) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - \frac{1}{2} g^2 \sum_{kk'} a_{k\uparrow}^+ a_{k'\downarrow} a_{k\downarrow} a_{k'\uparrow} \quad [40]$$

beschrieben wird. Es behält in der Wechselwirkung über Phononen nur die Terme bei, die keinen Energieübertrag haben, so daß [39] sich auf $-g^2$ reduziert, und bei denen die Impulsdifferenz maximal ist. Das bedeutet eine Betonung der anziehenden Wechselwirkung und Vernachlässigung aller abstoßenden Terme, die man sich etwa durch Renormalisierung in die $\epsilon(k)$ einbezogen denkt. Bildet man mit einem Paarzustand

$$|P\rangle = \sum_{k < k_F} \alpha_k a_{k\uparrow} a_{-k\downarrow} |0\rangle, \quad [41]$$

wo $|0\rangle$ eine gefüllte Fermikugel bezeichnet und α_k beliebige Koeffizienten sind, die aber Normierung von $|P\rangle$ garantieren, den Erwartungswert von H_c , dann erhält man

$$\langle P | H_c | P \rangle = -2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{g^2 n(\epsilon_F)}\right) \quad [42]$$

Hierin ist $n(\epsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante. Dieser Erwartungswert ist aber negativ! Die Fermikugel ist mithin instabil gegenüber Paarbildung der Elektronen (Cooper-Instabilität). Man kann das mit einem Aufspalten der Fermi-Fläche in zwei Flächen im Abstand $2\hbar\omega_D$ beschreiben, womit zum Ausdruck gebracht wird, daß vor einer Einteilchenanregung ein Cooper-Paar aufgebrochen werden muß (Abb. 8).

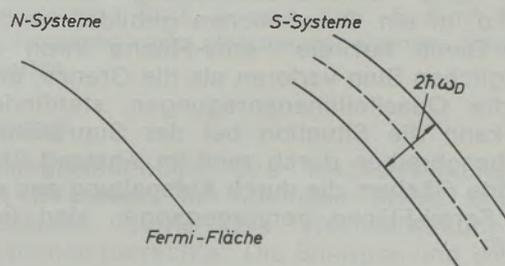


Abb. 8
Aufspalten der Fermi-Fläche im Suprasystem

Der Cooper-Hamilton-Operator [40] entsteht durch Vereinfachung aus dem Hamilton-Operator

$$H = \sum_{k\sigma} (\epsilon(k) - \mu) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - \frac{g^2}{2} \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3, k_4 \\ \sigma_1, \sigma_2}} a_{k_1\sigma_1}^+ a_{k_2\sigma_2}^+ a_{k_3\sigma_2} a_{k_4\sigma_1}, \quad [43]$$

der bereits auch schon die anziehende Wechselwirkung in einer vereinfachten Form enthält und durchwegs für die Untersuchungen zur Supraleitung zugrunde gelegt wird. Das Auslassungszeichen am zweiten Summanden in [43]

bedeutet, daß nur über solche Zustände summiert wird, für die $|\varepsilon(k) - \varepsilon_F| < \omega_D$ ist. Nach einer Arbeit von L. P. Gorkov (17) ergibt sich die Greensche Einteilchenfunktion zu

$$G(k, \omega) = \frac{u_k^2}{\omega - \varepsilon(k) + i\delta} + \frac{v_k^2}{\omega + \varepsilon(k) - i\delta} \quad [44]$$

mit

$$\begin{aligned} u_k^2 &= \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon(k) - \mu}{\varepsilon(k)} \right) \\ v_k^2 &= \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon(k) - \mu}{\varepsilon(k)} \right) \end{aligned} \quad [45]$$

Hierin sind $\bar{\varepsilon}(k)$ die Quasiteilchenenergien

$$\bar{\varepsilon}(k) = \sqrt{(\varepsilon(k) - \mu)^2 + \Delta_0^2}, \quad [46]$$

und der Energielücke-Parameter Δ_0 (gap-parameter) ist durch

$$\Delta_0 = 2\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\eta}\right), \quad \eta = \frac{g^2 m \sqrt{2m\mu}}{2\pi^2} \quad [47]$$

gegeben. Wegen der infinitesimalen Imaginärteile in der Greenschen Funktion handelt es sich um stabile Quasiteilchen, deren Einteilchenenergien jedoch nicht bei null in bezug auf die alte Fermi-Fläche beginnen. Vielmehr ist zunächst die Energielücke Δ_0 zu überwinden, entsprechend dem Aufbrechen der Cooper-Paare, bevor eine Einteilchenanregung stattfinden kann, d. h. ein Quasiteilchen gebildet werden kann. Damit hat die Fermi-Fläche ihren ursprünglichen Sinn verloren als die Grenze, über der die Quasiteilchenanregungen stattfinden. Man kann die Situation bei der Supraleitung aber beschreiben durch zwei im Abstand $2\hbar\omega_D$ liegende Flächen, die durch Aufspaltung aus der alten Fermi-Fläche hervorgegangen sind (vgl. Abb. 8).

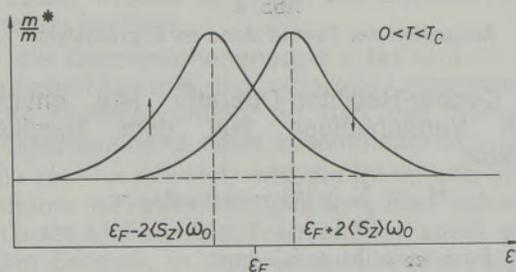


Abb. 9
Effektive Masse der Elektronen bei Magnonen-Hemmung

6. Die Elektronen-Magnonen-Wechselwirkung, Magnonen-Hemmung (magnon drag)

Diese Wechselwirkung der Elektronen eines Leitungsbandes mit Magnonen ist anzutreffen in

Metallen, die in einem tieferen Band (d-Band) magnetische Ordnung aufweisen. Als Modell kann man einen Hamilton-Operator verwenden, der das Leitungsband durch

$$H_{El} = \sum_{k\sigma} \varepsilon(k) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}, \quad [48]$$

also durch quasifreie Elektronen, das Spinsystem von N lokalisierten Spins durch einen Heisenberg-Hamilton-Operator

$$H_{Sp} = - \sum_{i,j} J(i,j) S_i \cdot S_j \quad [49]$$

und die Wechselwirkung durch eine Austauschkopplung

$$\begin{aligned} H_A &= \frac{-g}{2N} \sum_{i,k,k'} \left\{ b_i^+ a_{k\uparrow} a_{k',\downarrow} + b_i a_{k,\downarrow} a_{k',\uparrow} + \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{1}{2} - b_i^+ b_i \right) (a_{k,\uparrow} a_{k',\uparrow} - a_{k,\downarrow} a_{k',\downarrow}) \right\} \times \\ &\quad \times \exp(-i(k - k', R_i)) \end{aligned} \quad [50]$$

beschreibt. In diesem Hamilton-Operator

$$H = H_{El} + H_{Sp} + H_A \quad [51]$$

bezeichnen $S_i = (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz})$ Spinoperatoren am i-ten Gitterpunkt R_i und b_i^+, b_i sind die für $S = \frac{1}{2}$ zugeordneten Pauli-Operatoren

$$b_i = S_i^+, \quad b_i^+ = S_i, \quad \frac{1}{2} (1 - 2b_i^+ b_i) = S_i^z \quad [52]$$

Die Stärke der Austauschkopplung wird durch den Kopplungsparameter g bestimmt. Das Modell paßt z. B. für Gadolinium, während es für die Ferromagneten der ersten Übergangsreihe wegen des Bandmagnetismus weniger zutrifft, es steht außerdem im Zusammenhang mit dem magnetischen Polaron (18).

Wir setzen ferromagnetische Kopplung in [49] voraus. Nach einer Arbeit von A. Theumann (19) ergibt sich durch geschickte Entkopplung der Bewegungsgleichungen für die Greensche Funktion der Elektronen $G(k, \sigma, \omega)$, die jetzt von der Spinrichtung σ abhängt, der Ausdruck

$$G(k, \sigma, \omega) = \frac{1}{\omega - \tilde{\varepsilon}(k, \sigma) - \Sigma(k, \sigma)} \quad [53]$$

mit

$$\tilde{\varepsilon}(k, \sigma) = \begin{cases} \varepsilon(k) - \frac{1}{2} g \langle S_z \rangle & \text{für } \sigma = \uparrow \\ \varepsilon(k) + \frac{1}{2} g \langle S_z \rangle & \text{für } \sigma = \downarrow \end{cases} \quad [54]$$

Hierin bedeutet $\sigma = \uparrow$ Parallelstellung des Elektronenspins mit den lokalisierten Spins, $\sigma = \downarrow$ entsprechend Antiparallelstellung und $\langle S_z \rangle$ ist bis auf den Faktor $\mu_B =$ Bohrsches Magneton die Magnetisierung des ferromagnetisch gekoppelten Heisenberg-Spin-Systems. $\Sigma(k\sigma\omega)$ bezeichnet hier die Selbstenergie ohne den Anteil $\pm \frac{1}{2} g \langle S_z \rangle$.

Für eine halbquantitative Auswertung wurde in der genannten Arbeit eine effektive Masse m^* ausgerechnet, die durch

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(k\sigma)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \text{sign}\sigma \cdot \frac{1}{2} g \langle S_z \rangle + \text{Re} \Sigma(k\sigma\omega) \quad [55]$$

definiert ist und von k und σ abhängt: $m^* = m^*(k\sigma)$. Es ergibt sich der in Abb. 9 gezeichnete Verlauf. Unterhalb der alten Fermi-Fläche geht die effektive Masse von Elektronen mit zum lokalisierten Spinsystem parallelem Spin durch ein Maximum und oberhalb in symmetrischer Lage zur Fermi-Fläche die effektive Masse der Leitungselektronen mit der anderen Spinrichtung. Diese Maxima haben von der alten Fermi-Fläche die Abstände $\pm 2 \langle S_z \rangle \omega_0$, rücken also von $T = 0$ bis zur Curietemperatur T_c des Spinsystems immer mehr zusammen und nehmen dabei an Höhe ab. Bei T_c sind sie zusammengefallen und in der Höhe auf null geschrumpft. Die Frequenz ω_0 hat die Bedeutung einer Minimalenergie für Absorption oder Emission eines Magnons. — In diesem Modell erscheinen also parallel zur alten Fermi-Fläche in den Abständen

den $\pm 2 \langle S_z \rangle \omega_0$ zwei neue Flächen, die durch relative Minima der Quasiteilchenenergien zu den Einteilchenenergien der Bandelekttronen gekennzeichnet sind.

Die Lebensdauer der Quasiteilchen erweist sich proportional zum Quadrat g^2 des Koppelparameters. Aus dem Imaginärteil der Selbstenergie erhält man die Lebensdauer τ von Quasiteilchen an der Fermikante:

$$\frac{1}{\tau} \propto g^2 \left\{ (\omega_m - \omega_0) (1 - 2 \langle S_z \rangle) - 2T \ln \left[\frac{\left(1 + \exp \frac{-2 \langle S_z \rangle \omega_m}{T}\right)}{\left(1 + \exp \frac{-2 \langle S_z \rangle \omega_0}{T}\right)} \right] \right\} \quad [56]$$

Hierin ist $\hbar\omega_m$ eine maximale Magnonenenergie. Die Lebensdauer der Quasiteilchen wird also unendlich bei $T = 0$ und nimmt oberhalb T_c einen konstanten endlichen Wert an. Mit Hilfe der Formel

$$\sigma = \frac{\rho e^2 \tau}{m}, \quad [57]$$

wo ρ die Elektronendichte und m die Elektronenmasse bezeichnet, kann man den Anteil der elektrischen Leitfähigkeit berechnen, der durch die Magnonen-Hemmung bedingt ist.

Anmerkung: Abb. 4 und Abb. 6 sind Nachzeichnungen aus den angegebenen Originalarbeiten.

Zusammenfassung

Ziel dieses Vortrages war eine Übersicht über die verschiedenen Wechselwirkungen, denen die Leitungselektronen in Metallen unterliegen, und ihre Einflüsse auf die Fermi-Fläche. Das periodische Gitterpotential führt zu einem Formenreichtum der Fermi-Flächen, dessen theoretisches und experimentelles Studium einen eigenen Wissenszweig ausmachen. Wir haben hier vor allem die Coulomb-Wechselwirkung der

Leitungselektronen, ihre Wechselwirkung mit den Phononen im normalen Metall und im Supraleiter sowie ihre Wechselwirkung mit Magnonen betrachtet. Die Energien und Lebensdauern der Quasiteilchen erweisen sich als die bestimmenden Größen für Existenz und Bedeutung der Fermi-Flächen in einem erweiterten Sinne (Aufspaltung der Fermi-Flächen).

Summary

The aim of this paper was to give a survey on the different interactions to which electrons in metals are subjected and their influence on the fermi-surface. The periodical lattice potential leads to a variety of fermi surfaces whose theoretical and experimental studies form a separate discipline.

First of all we have the Coulomb interactions of

the conducting electrons, their interaction with phonons in normal metal and in the superconductor as well as their interaction with magnons. The energies and lifetimes of the quasiparticles have proved to be the determining factor for the existence and importance of the fermi surfaces in the broader sense (splitting up of the fermi surfaces).

Résumé

On se proposait dans ce rapport de passer en revue les différentes interactions auxquelles

sont soumis les électrons de conductibilité dans les métaux, ainsi que les effets de celles-ci sur

les surfaces de Fermi. Le potentiel périodique du réseau conduit à une richesse de formes des surfaces de Fermi dont l'étude théorique et expérimentale constitue une branche particulière de la connaissance. Nous avons examiné ici principalement l'interaction de Coulomb des électrons de conductibilité, leur interaction avec

les phonons dans un métal normal et dans un supraconducteur, ainsi que leur interaction avec les magnons. Les énergies et les durées de vie des quasi-particules sont des facteurs déterminants pour l'existence et l'importance des surfaces de Fermi au sens large (clivage des surfaces de Fermi).

Literaturverzeichnis

1. Sommerfeld, A., u. H. Bethe; Elektronentheorie der Metalle; Heidelberg Taschenbücher, Bd. 19, Berlin – Heidelberg – New York, 1967.
2. The Fermi Surface; Herausgeber W. A. Harrison u. M. B. Webb, New York – London, 1960.
3. Lax, B., u. J. G. Mavroides in "Solid State Physics", Vol. 11; Herausgeber F. Seitz u. D. Turnbull, S. 261–400, New York – London, 1960.
4. Kahn, A. H., u. H. P. R. Frederikse in "Solid State Physics", Vol. 9; Herausgeber F. Seitz und D. Turnbull, S. 257–291, New York – London, 1959.
5. Rayne, J. A., in "Atomic and Electronic Structure of Metals"; Seminar ASM, S. 21–39, American Society for Metals, 1967.
6. Pines, D.; "The Many Body Problem"; New York, 1962.
7. Lindhard, J.; Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat-Fys. Medd. 28, Nr. 8 (1954).
8. Nozières, P., u. D. Pines; Nuovo Cimento 9, S. 470–490 (1958).
9. Hubbard, J.; Proc. Roy. Soc. A 243, S. 336–352 (1957).
10. Hedin, L., u. S. Lundqvist in "Solid State Physics, Vol. 23; Herausgeber F. Seitz und D. Turnbull, S. 1–181, speziell S. 80–95, New York – London, 1939.
11. Fröhlich, H.; Phys. Rev. 79, S. 845–856 (1950).
12. Migdal, A. B.; Sov. Phys. JETP 34, S. 996–1001 (1958).
13. Kohn, W.; Phys. Rev. Lett. 2, S. 393–394 (1959).
14. Weymouth, J. W., u. R. Stedman; Phys. Rev. B 2, S. 4743–4751 (1970).
15. Afanasjev, A. M., u. Yu. Kagan; Sov. Phys. JETP 16, S. 1030–1034 (1963).
16. Cooper, L. N.; Phys. Rev. 104, S. 1189–1190 (1956).
17. Gorkov, L. P.; Sov. Phys. JETP 7, S. 505–508 (1958).
18. Methfessel, S., u. D. C. Mattis in Handbuch der Physik, Bd. 18/1; Herausgeber S. Flügge, S. 389–562, Berlin – Heidelberg – New York, 1968.
19. Theumann, A.; Phys. Rev. B 1, S. 4400–4405 (1970).

DK 539.121.72/.73 : 539.162 : 543.42

DEC D 343

Mössbauer-Spektroskopie

Von U. G o n s e r, Saarbrücken

Institut für Metallphysik und Metallkunde, Universität des Saarlandes,
Saarbrücken

Mössbauer-Spektroskopie: Was ist sie, wie wurde sie entdeckt und was kann man mit ihr machen? Ein kleiner Beitrag zur „Allgemeinbildung“, der die Vielgestaltigkeit eines modernen physikalischen Effektes zum Ausdruck bringen soll.

Mössbauer spectroscopy: what is it like, how has it been discovered and how useful is it?; a small contribution to the "general education" showing the variety of a modern physical tool.

La spectroscopie Mössbauer: ce qu'elle est, comment elle a été découverte et que peut-on en faire? Petite contribution de «culture générale» devant faire ressortir la multiplicité des aspects d'un effet physique moderne.

In den letzten zwei Dekaden hat die Physik eine große Zahl von neuen Methoden entwickelt, die in vielen Bereichen der Naturwissenschaften von großer Bedeutung wurden:

- NMR (nuclear magnetic resonance);
- PAC (perturbed angular correlations);
- IMPACT (implantation perturbed angular correlation technique)
- EPR (electron paramagnetic resonance);
- NQR (nuclear quadrupole resonance);
- ENDOR (electron nuclear double resonance);
- CRIME (Coulomb recoil-implantation Mössbauer experiments);
- LEED (low energy electron diffraction);
- SHEED (scanning high energy electron diffraction);
- ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) und der
- MÖSSBAUER-EFFEKT (recoil-free nuclear resonance absorption).

Der Mössbauer-Effekt bildet in dieser Familie der Methoden – wenigstens in einem Punkt – eine „einsame Klasse“. Der Effekt dokumentiert sich mit einer Etikette. Das soll nicht etwa bedeuten, daß der Effekt als solcher leistungsfähiger *) im Vergleich zu den anderen Methoden ist – jede Methode hat ihre Stärken und Schwächen. Der Name bringt den besonderen Charakter der Entdeckung zum Ausdruck. Die meisten der neueren Methoden entwickelten sich aus dem „physika-

lischen Zeitgeist“ – den Strömungen der allgemeinen Forschungsrichtungen – (natürlich auch in manchen Fällen mit hervorragenden individuellen Leistungen). In der Frage der Priorität haben die Experimentatoren gegenüber ihren Kollegen von der Theorie oft dadurch einen Nachteil, daß letztere durch – manchmal recht verschwommene – Voraussagen und sogenannte Gedankenexperimente ihren Anspruch angemeldet haben. Im Gegensatz dazu hat die Geschichte des Mössbauer-Effektes alle Attribute einer schönen – fast möchte man sagen romantischen – Entdeckung eines Experimental-Physikers.

Rudolf Mössbauer stieß schon während seiner Doktor-Arbeit auf die „Goldmine“ – eigentlich das radioaktive Iridium (Ir^{191}), das im Detektor ein paar Gamma-Impulse weniger anzeigte. Das Auffinden dieses Effektes war zunächst reiner Zufall. Viele Experimentatoren hätten eine solche kleine Unregelmäßigkeit kaum beachtet und wegdiskutiert. Das große Verdienst Mössbauers bestand darin, daß er als guter Experimentator und Beobachter einen kleinen Effekt im Untergrund der Messung wahrgenommen hatte, ihm konsequent nachging und es ihm gelang, das physikalische Prinzip dieses Effektes zu erkennen. Diese hervorragende Leistung rechtfertigt die Namensgebung: Mössbauer-Effekt. Die besondere Natur des Effektes – außerordentliche Linienschärfe und breite Anwendungsmöglichkeiten mit vielen Isotopen – verhalf in wenigen Jahren dem Effekt und seinem Entdecker zu großem Ruhm (1–13).

Die Frühgeschichte des Mössbauer-Effektes ist treffend durch H. Lipkin in dem Buch „The Mössbauer Effect“ von H. Frauenfelder (5) charakterisiert: In der prähistorischen Zeit (vor 1958) hätte der Effekt gefunden werden können, aber es kam nicht dazu. Im frühen Iridium-Zeitalter (1958) wurde der Effekt entdeckt, aber nicht bemerkt. Im mittleren Iridium-Zeitalter (1958/1959) wurde er bemerkt, aber nicht geglaubt. In

*) Die besondere Schönheit des Mössbauer-Effektes soll jedoch hervorgehoben werden, die darin besteht, daß er die Naturwissenschaft in der Vielgestaltigkeit umfaßt, und außerdem könnte er in der Erziehung zum naturwissenschaftlichen Denken ein Musterbeispiel sein. Da der Physiker von seiner Methode überzeugt und begeistert ist, aber nicht in den Verdacht von Provinzialismus kommen möchte, erscheinen die Bemerkungen des subjektiven Begriffs „Schönheit“ in einer Fußnote.

dieser Zeit veranlaßte eine berühmt gewordene Wette von zwei Physikern in Los Alamos die Wiederholung eines Experiments. Es ging um die Frage: War der Bericht über den neuen Effekt von einem Scharlatan oder einem Genie? Im späteren Iridium-Zeitalter (1959) wurde der Effekt dann geglaubt, aber er fand kein richtiges Interesse. Mit dem Auffinden der Kernresonanz am Isotop Fe⁵⁷ brach das Eisen-Zeitalter an. Dieser Durchbruch wird in der zitierten Kurzgeschichte mit dem treffenden amerikanischen Wörtchen „wow“ versehen. Unglaube und Ignoranz waren plötzlich weggefegt, ja man war betroffen, daß dieser Effekt nicht schon viel früher gefunden worden war. Der Lorbeer der wissenschaftlichen Anerkennung folgte bereits 1961 mit der Verleihung des Nobelpreises (14).

Der Physiker denkt mit Hilfe von Modellen, sowohl in den großen Dimensionen des Makrokosmos als auch in den kleinsten Bereichen der Kernphysik. Auch zur Veranschaulichung des Mössbauer-Effektes hat man Modelle herangezogen. Da heute an den Universitäten oft davon gesprochen wird, eine gewisse „Lustbetonung“ in die Vorlesung hereinzubringen – ein Verlangen, was allerdings im Bereich der Psychologie, Germanistik oder Politologie einfacher erscheint als in der Physik – wollen wir doch wenigstens versuchen, ein „modernes“ Modell zur Erklärung des Mössbauer-Effektes auszuwählen: in der Abb. 1 (a) sehen wir, wie ein γ -Strahl beim Absprung von einem ruhenden Boot (Emission von einem Kern) die rettende Insel erreichen möchte. Wie mancher von uns macht er die lustlose Erfahrung, daß bei einem solchen Absprung ein Rückstoß (R und Pfeil) zu

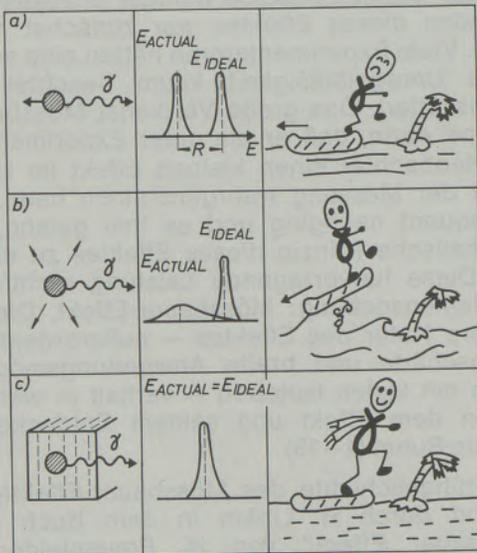


Abb. 1

Der Mössbauer-Effekt im Modellversuch. Der Rückstoß, R, eines frei-ruhenden (a), eines thermisch-bewegten (b) und eines in einem Festkörper eingebauten (eingefrorenen) (c) Kerns (Boot) mit den entsprechenden Energien der γ -Strahlung bei der Emission.

berücksichtigen ist. Der Verlust an Energie ($E_{Actual} = E_{Ideal}$) macht eine Resonanz – Rücksprung zum Boot mit gleicher Energie – unmöglich. (b) Bei hohem Wellengang ist der γ -Strahl schon etwas vernügter, da es ihm nun gelingt, beim Absprung im richtigen Augenblick unter Ausnutzung des Wellenganges die rettende Insel zu erreichen. Ein ähnlicher Trick machte vor der Entdeckung Mössbauers ein Kern-Fluoreszenz-Experiment möglich, denn bei hohen Temperaturen tritt eine kleine Überlappung von E_{Actual} und E_{Ideal} auf. Die notwendige Energie E_{Ideal} kann unter Ausnutzung der Doppler-Energie erreicht werden, indem eine zusätzliche Energie-Komponente aufgenommen wird, die gerade den Rückstoß kompensiert. (c) Mössbauers Entdeckung könnte man in diesem Modell scherzhaft ausdrücken: Man warte, bis der Winter kommt und das Boot eingefroren ist, dann kann der γ -Strahl frohgelaunt abspringen ohne Rückstoß: $E_{Actual} = E_{Ideal}$. In einer mehr physikalischen Sprache heißt das: Mössbauer erkannte, daß auf Grund eines Quanteneffektes bei der Emission von γ -Strahlung mit nicht zu hoher Energie eine gewisse Wahrscheinlichkeit für eine rückstoßfreie Emission besteht, und zwar dann, wenn der Kern in einem Festkörper eingebaut ist. In Abb. 2

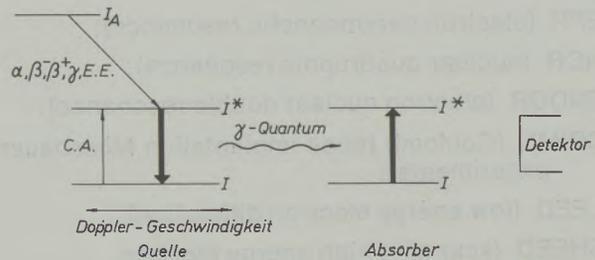


Abb. 2

Schematische Darstellung der Kernprozesse in der Quelle und im Absorber. Die beiden verstärkt gezeichneten Pfeile deuten den eigentlichen Resonanz-Prozeß an.

sind die relevanten kernphysikalischen Übergänge schematisch dargestellt. Der Kern I_A zerfällt zum angeregten Zustand (I^*) und erreicht durch γ -Strahlung den Grundzustand (I). Wenn der letztere Prozess rückstoßfrei erfolgt, so tritt kein Energieverlust auf, und der γ -Strahl erhält die volle Übergangsenergie mit auf den Weg. Ein gleicher Kern kann über einen rückstoßfreien Absorptionsprozeß angeregt werden (Resonanz). Einen solchen rückstoßfreien Emissions-Absorptions-Kernresonanzprozeß nennen wir den Mössbauer-Effekt. Er ist durch die verstärkten Pfeile in Abb. 2 verdeutlicht. Das Aufregende an dem neuen Effekt liegt in der überaus großen Signal-Schärfe, die durch die Heisenberg'sche Unschärferelation gegeben ist.

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$$

\hbar ist das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch 2π . Mit typischen mittleren Lebenszeiten des angeregten Zustandes von $\tau \approx 10^{-7}$ sec ergeben sich Linienbreiten von etwa 10^{-9} eV. Wenn wir bedenken, daß wir es mit γ -Strahlungen von $E_\gamma \approx 10^4$ eV zu tun haben, so ergibt sich eine relative Schärfe von

$$\frac{\Gamma}{E_\gamma} \approx 10^{-13}.$$

Selbst die besten γ -Strahlungsdetektoren sind nicht annähernd in der Lage, solche scharfen Linien aufzulösen.

Durch Anwendung des Doppler-Effektes wies Mössbauer den Weg, wie man ein Spektrum durchlaufen kann. Während früher durch große Doppler-Energien versucht wurde, die Resonanz-Bedingung herbeizuführen (Abb. 1b), sind es nun sehr kleine Doppler-Energien, die zur Variation der γ -Strahlung verwendet werden. Im Rahmen des oben angegebenen Beispiels muß zur Messung einer Resonanzlinie das Verhältnis von Relativ-Geschwindigkeit, v , zwischen Quelle und Absorber und Lichtgeschwindigkeit, c , sein:

$$\frac{v}{c} \approx 10^{-13}.$$

Das ist ungefähr die Genauigkeit, mit der relative Energie- und Frequenzänderungen mit dieser neuen Methode gemessen werden können.

Im sogenannten Mössbauer-Spektrum wird gewöhnlich die Doppler-Geschwindigkeit als Funktion der gezählten Impulse im Detektor aufgetragen. Während heute zur Erzeugung dieser Relativ-Geschwindigkeit allerlei experimenteller Aufwand getrieben wird, benutzte Mössbauer in seinen ersten Experimenten ein kommerzielles Kinderspielzeug.

Ein sehr einfaches Ein-Linien-Mössbauer-Spektrum ist in der Abb. 3 gezeigt. Co^{57} , eindiffundiert in Kupfer, diente als Quelle und ein austenitischer Strahl als Absorber. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Lorentz-Kurve, die nach der Methode der kleinsten Quadrate angeglichen wurde. Eine solche Spektrallinie ist durch drei Größen bestimmt:

I. Intensität. Aus dieser Meßgröße läßt sich die mittlere quadratische Verschiebung des sich in Resonanz befindlichen Isotops bestimmen. Wenn sich der Festkörper durch ein Debye-Schwingungsspektrum charakterisieren läßt, ergibt sich für den rückstoßfreien Anteil der Debye-Waller-Faktor, der aus der Röntgen-Streuung bekannt ist.

II. Linienbreite. Die Breite ist im Idealfall (natürliche Linienbreite) durch die Heisenberg'sche Unschärferelation bestimmt. Die charakteristische Zeitkonstante, die jeder Methode eigen ist, ist also bei der Mössbauer-Spektroskopie die Lebenszeit des angeregten Kernniveaus. Die in manchen Fällen gemessenen Linienverbreiterun-

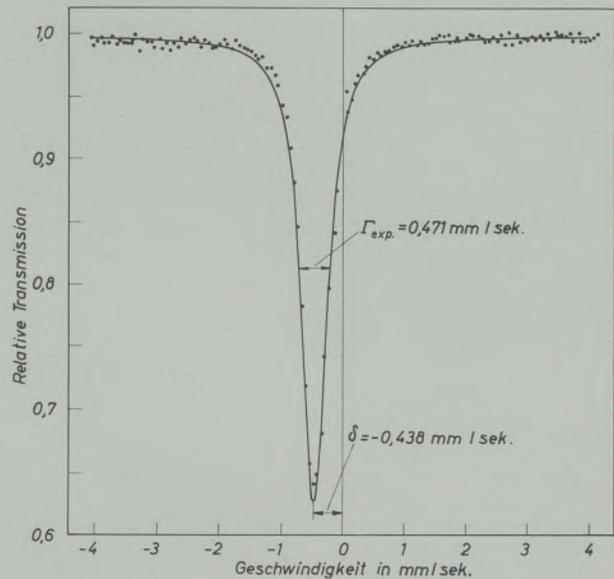


Abb. 3

Transmissionsspektrum mit einer Co^{57} -Cu-Quelle und einem Absorber aus austenitischem Stahl. Die durchgezogene Kurve ist eine Angleichung an eine Lorentz-Kurve nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den Parametern: Verschiebung $\delta = -0.438$ mm/sec, Linienbreite $\Gamma = 0.471$ mm/sec und maximale Intensität 0,375.

gen können auf dynamische Prozesse (Relaxation, Diffusion, Electron hopping etc.) zurückgeführt werden.

III. Resonanzenergie. Die Lagen der Resonanzlinien sind im Mössbauer-Spektrum nicht absolut, sondern nur relativ – dann aber mit höchster Genauigkeit – in bezug auf Quelle oder Absorber bestimmt. Eine Verschiebung bzw. Aufspaltung der Linie kann erfolgen durch 1. Hyperfein-Wechselwirkungen und 2. relativistische Effekte. Die Hyperfein-Wechselwirkungen bringen die Wechselwirkungen der Kernmomente mit den Elektronen der Umgebung zum Ausdruck. Diese Möglichkeit, Informationen über die Elektronenzustände zu gewinnen, macht die Mössbauer-Spektroskopie so attraktiv. Im wesentlichen spielen dabei drei Terme eine Rolle: die elektrische Monopol-, die magnetische Dipol-(Kern-Zeman-Effekt) und die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung. Die elektrische Monopol-Wechselwirkung bewirkt eine Verschiebung der Mössbauer-Linie – isomere Verschiebung – und ist ein Maß für die Elektronendichte am Quellen- bzw. Absorberkern. In Abb. 3 ist eine solche isomere Verschiebung durch einen Pfeil kenntlich gemacht. Aus aufgespaltenen Spektren lassen sich auf Grund der magnetischen Wechselwirkung die inneren magnetischen Felder bestimmen, und aus der elektrischen Quadrupol-Aufspaltung ergeben sich die elektrischen Feldgradienten am Kernort. Als Beispiel ist in Abb. 4 ein typisches Spektrum gezeigt, das eine magnetische und gleichzeitig eine Quadrupol-Aufspaltung zeigt. Es handelt sich um

eine Probe des Minerals Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ im antiferromagnetischen Zustand. Im Vivianit nimmt das Fe^{2+} zwei kristallographisch nicht-äquivalente Gitterplätze (Fe_I und Fe_{II}) ein mit einer relativen Besetzung 1:2. Demzufolge kann eine Zerlegung in Teilspektren entsprechend den Teilgittern gemacht werden, wie es im unteren Bereich der Abb. 4 gezeigt ist. Die Hyperfein-Aufspaltungen für die beiden Vivianit-Eisen-Gitterplätze, Fe_I und Fe_{II} , im angeregten und Grundzustand mit den erlaubten Übergängen

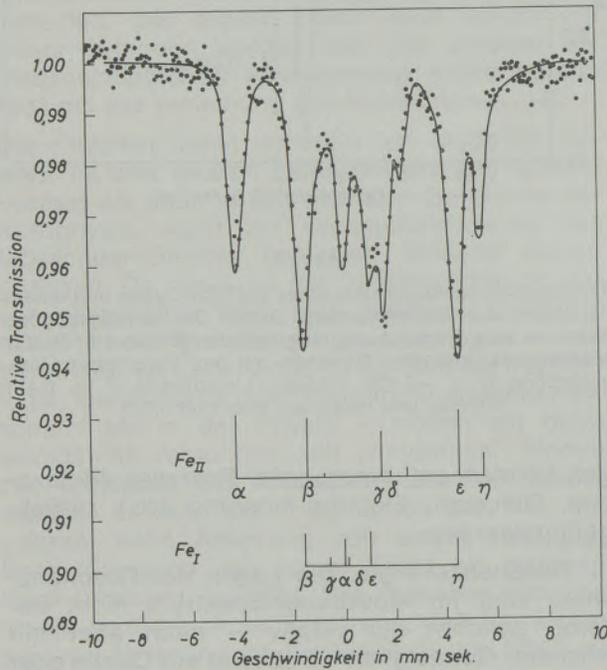


Abb. 4

Transmissionspektrum von Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bei $5 \text{ }^\circ\text{K}$. Die schematischen Diagramme im unteren Teil geben die Linienpositionen und relativen Intensitäten für die beiden Eisengitterplätze Fe_I und Fe_{II} an.

gen sind in der Abb. 5 gezeigt. Im mittleren Teil der Abb. 5 sind die reinen magnetischen Aufspaltungen angegeben unter der Annahme, daß keine Quadrupol-Wechselwirkungen vorliegen würden. Die inneren magnetischen Felder der beiden Teilgitter unterscheiden sich um den Faktor zwei. Mit einer zusätzlichen Quadrupol-Perturbation bestimmter Größe und außerdem mit der Festlegung, daß der Vektor des inneren magnetischen Feldes, H_I , für den Fe_I -Gitterplatz parallel zur Hauptachse des elektrischen Feldgradienten, z_I , angeordnet ist, dagegen für den Fe_{II} -Gitterplatz eine senkrechte Anordnung von innerem magnetischem Feld, H_{II} , und Hauptachse des elektrischen Feldgradienten, z_{II} , vorliegt, ergeben sich die erlaubten Übergänge, $\alpha - \eta$, die mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. Will man noch die magnetischen Vektoren, H_I und H_{II} , oder die Hauptachsen der elektrischen Feldgradienten, z_I und z_{II} , in be-

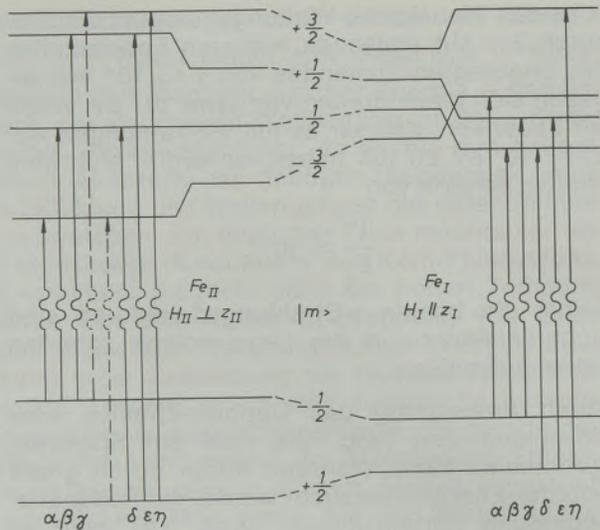


Abb. 5

Hyperfein-Aufspaltung der angeregten und Grundzustände der Kerne der Fe_I - und Fe_{II} -Teilgitter im Vivianit und die erlaubten Übergänge.

zug auf die kristallographischen Achsen ermitteln, so führt die Anwendung polarisierter rückstoßfreier γ -Strahlen zum Ziele. Eine Reihe von Rechenprogrammen sind entwickelt worden, die die Bestimmung der wesentlichen Parameter in relativ einfacher Weise ermöglichen.

Wenn in der Forschung durch eine Entdeckung ein Durchbruch erfolgt, so stürzen sich die Wissenschaftler wie ein Bienenschwarm auf das geschaffene Neuland. Die Süße des Nektars – der wissenschaftliche Erfolg – und der Schwierigkeitsgrad, ihn zu erlangen, bestimmen die Aktivität des Schwarms. Mit der Entdeckung des Mössbauer-Effektes waren die Gourmet schnell zur Stelle. Davon zeugt der gewaltige Anstieg der Literatur, die sich mit dem neuen Effekt beschäftigt. Es werden heute etwa 700 Arbeiten pro Jahr veröffentlicht. Es ist schon nicht mehr möglich, sich auf allen Anwendungsgebieten auf dem laufenden zu halten. Eine große Hilfe ist der Mössbauer-Effekt-Data-Index (MEDI) (3), (4), der in abstrakter Form alle relevanten Daten des Effektes berichtet. Die Ausbreitung der neuen Spektroskopie erfolgte auf doppelte Weise: in einer immer größeren Zahl von Isotopen wurde der Effekt nachgewiesen, und außerdem fand der Effekt Eingang in fast alle Disziplinen der Naturwissenschaften. Heute sind es über 90 Isotope, mit denen man einen Mössbauer-Effekt gefunden hat. Die Zahl 100 wird sicherlich bald erreicht sein.

In Abb. 6 sind im periodischen System die Mössbauer-Isotope markiert. Diese Aufstellung ist leider schon nicht mehr auf dem letzten Stand. Einige Elemente haben eine Reihe von Resonanz-Isotopen, z. B. das Dysprosium hat 6 und das Wolfram 4. Das Fe^{57} überragt an Bedeutung alle anderen. Etwa 50 % der Arbeiten beschäftigen

IA																	III A	IV A	V A	VI A	VII A	He
H																	B	C	N	O	F	Ne
Li	II A															Be						
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII				IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I ₂	Xe ₂					
Cs	Ba	La	Hf ₂	Ta	W ₄	Re	Os ₃	Ir ₂	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac _{**}																				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm ₇	Eu ₂	Gd ₈	Tb	Dy ₉	Ho	Er ₉	Tm	Yb ₅	Lu						
			Th	Pa	U ₃	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No							

Abb. 6

Periodisches System der Elemente für die Mössbauer-Spektroskopie. Die Zahl deutet an, mit wie vielen Isotopen des entsprechenden Elements der Mössbauer-Effekt nachgewiesen wurde.

(Anmerkung bei der Durchsicht des Abzuges: In der Zwischenzeit sind die Elemente Tc, Ba, Hg und Nd hinzugekommen.)

sich mit diesem Isotop. Das liegt auf der einen Seite daran, daß das Element Eisen eine so überragende Bedeutung in der Festkörperphysik, Chemie, Metallkunde, Biologie usw. hat, und auf der anderen Seite sind die Kernparameter des Fe⁵⁷ außerordentlich günstig für die Mössbauer-Spektroskopie.

Aus der bunten Palette der Anwendungen sollen nur einige herausgegriffen werden. Man erkannte schon bald nach der Entdeckung, daß die scharfe Mössbauer-Linie sich ausnutzen läßt, um relativistische Effekte zu messen. Besonders interessant ist die Gravitations-Rot-Verschiebung, die ein Maß für das scheinbare Gewicht der elektromagnetischen Strahlung im Gravitationsfeld ist. Die Kernphysiker, die in den ersten Jahren die Hauptakteure des Effektes waren, konnten eine Reihe von kernphysikalischen Parametern bestimmen, und später verwendete man Kernreaktionen, Kern-Coulomb-Anregung und Implantationen als neue Anregungsmöglichkeiten. Außerdem eröffneten sich neue experimentelle Möglichkeiten in der Festlegung grundlegender Symmetrien des Universums, z. B. in der Frage der Raum- und Zeit-Parität. Die Besetzung der Kernniveaus im Kern-Zemaneffekt, die sich in den relativen Linien-Intensitäten kund tut, kann man auf Grund eines Boltzmann-Gleichgewichts als Tief-Temperatur-Thermometer in der Nähe des absoluten Nullpunktes ($T \lesssim 0.1$ °K) verwenden.

Durch den Mössbauer-Effekt erhielten die Disziplinen Festkörperphysik, Chemie, Metallkunde und Biologie einen großen Impuls. Eine Reihe von Ergebnissen wurden erzielt, die unser wissenschaftliches Verständnis auf diesen Gebieten wesentlich vertieften. Insbesondere profitierte der Magnetismus. Die verschiedenen Beiträge ließen sich ermitteln, die zu den gemessenen inneren magnetischen Feldern führen. Magnetische Umwandlungen und kritische Phänomene

bei der Curie-, Néel- und Morin-Temperatur, magnetische Teilgittereigenschaften, Superparamagnetismus, Spin-Dichteoszillationen, Spin-Strukturbestimmungen ließen sich elegant untersuchen. Auch die Frage, bei welchen Schichtdicken bzw. Teilchengrößen spontane Magnetisierung auftritt, läßt sich durch die neue Methode beantworten. Auf dem Gebiet der Ferroelektrika, Halbleiter, festen Edelgasen, amorphen Substanzen, Gläser und selbst Flüssigkeiten sind einige interessante Ergebnisse erzielt worden. Gitterfehlstellen verursachen häufig eine Störung in den Spektren. Jedoch gelingt es in einigen Fällen mit Hilfe des Effektes, Gitterfehlstellen zu studieren, z. B. kurzlebige Ladungszustände, Strahlungseffekte durch vorhergehenden Rückstoß, Zwischengitteratome, Leerstellen und dynamische Effekte wie Relaxationen, Fluktuationen und Diffusion. In der Chemie konnten Probleme der Bindungsart und strukturelle Fragen gelöst werden. Es ist wohl sicher, daß der Mössbauer-Effekt nicht mit gewöhnlichen chemischen Analysen-Methoden konkurrieren wird, jedoch ist er eine geschätzte Methode zur Identifizierung und quantitativen Analyse von Phasen. Der Begriff Phase kann hier im weitesten Sinne verstanden werden, d. h. unter Einschluß kristallographischer, Ordnungs-, Unordnungs-, magnetischer und ferroelektrischer Phasen. In einem Multiphasensystem, z. B. einer Gesteinsprobe mit verschiedensten Mineralien, kann in bezug auf die einzelnen Komponenten analysiert werden. Mössbauer-Daten an Töpfereifunden ergaben Informationen über vergangene Kulturen des Altertums. Nachdem die Apollo-Mannschaft das erste Material von unserem benachbarten Himmelskörper zur Erde geschafft hatte, machten sich die Mössbauer-Spektroskopiker gleich an die Untersuchung dieser Mond-„Edelsteine“. In der Metallkunde war die neue zerstörungsfreie Werkstoffprüfmethode sehr willkommen. Sie wurde eingesetzt bei der Analyse von metallischen Phasen und Korrosionsprodukten, bei der Bestimmung der Besetzung von Teilgitterplätzen, bei der Verfolgung von Ausscheidungsprozessen und Phasenumwandlungen und bei der Ermittlung der Einflüsse von Substitutions- und Zwischengitter-Fremdatomen. In einem Mössbauer-Polarimeter lassen sich in Transmission rückstoßfreier polarisierter γ -Strahlen (zirkular oder linear polarisiert) Effekte nachweisen, die ihr Analogon in der Magneto-Optik haben, z. B. die Drehung der Ebene linear polarisierter Strahlung bei Vorhandensein eines magnetischen Feldes parallel zur Fortpflanzungsrichtung der Strahlung (Faraday-Mössbauer-Effekt) und die magnetische Doppelbrechung. Kohärenz-Phänomene der rückstoßfreien γ -Strahlung lassen sich zur Feinstrukturanalyse verwenden und damit eröffnet sich ein neues Anwendungsgebiet, das man Mössbauerographie getauft hat. In der Biologie haben die Experimente zu wichtigen Erkenntnissen einiger biologischer

Mechanismen geführt. Es ist durchaus möglich, daß es gelingen wird, eine Krankheit durch die Kernresonanz zu diagnostizieren, und zwar dann, wenn durch die Krankheit ein bestimmtes Molekül – z. B. das Hämoglobin – in seiner Struktur verändert wird. Auch hat man Experimente durchgeführt, die in gewissem Sinne eine Umkehrung des Mössbauer-Effektes darstellen. Bei bekannter Resonanz-Bedingung von Quelle und Absorber kann auf deren Relativ-Geschwindigkeit oder -Beschleunigung geschlossen werden. Auf diese Weise ließen sich makroskopische Schwingungsmoden an einem Werkstück oder auch am menschlichen und tierischen Trommelfell untersuchen. Schließlich könnte man noch als Kuriosum ein Experiment nennen, in dem ein

Ameisenhaufen die Doppler-Komponente lieferte, und aus den Spektren ließen sich dann die mittleren Geschwindigkeitsvektoren der Tiere – mit anderen Worten „das Gewurle“ – berechnen.

Zum Schluß mag festgestellt sein, daß die Worte Rudolf Mössbauers im Schlußwort seines Nobelvortrages im Dezember 1961 sich bewahrheitet haben und heute noch ihre volle Bedeutung besitzen: „Wir dürfen uns daher der Hoffnung hingeben, daß dieser junge Zweig der Physik erst an seinem Anfang steht und sich in Zukunft nicht nur im Sinne einer erweiterten Anwendung der bestehenden Kenntnisse entwickeln wird, sondern darüber hinaus neue Vorstöße in die aufregende Welt unbekannter Erscheinungen und Effekte ermöglichen mag.“

Zusammenfassung

Die Mössbauer-Spektroskopie – rückstoßfreie Kernresonanzabsorption – brachte der Naturwissenschaft eine wichtige Bereicherung. In den wenigen Jahren seit der Entdeckung wurden mit Hilfe dieser neuen Methode in fast allen Disziplinen – von der Kernphysik bis zur Biologie – wichtige Erkenntnisse gewonnen, insbesondere in der Festkörperphysik. In diesem Artikel wird über die Geschichte dieses Effektes berichtet, die Prinzipien werden angedeutet und die Leistungen und Anwendungsbereiche aufgezeichnet. Die Besonderheit und wissenschaftliche

Bedeutung dieser Methode liegt in der hohen Auflösung der Spektrallinien in Verbindung mit den Meßgrößen: Aufspaltung, Verschiebung, Intensität und Verbreiterung. Der Resonanzkern kann als eine Sonde angesehen werden, die uns Informationen liefert über die inneren magnetischen und elektrischen Felder, Ladungsdichten, Gitterdynamik, Relaxationseffekte usw. Nicht für den Experten, sondern zur naturwissenschaftlichen „Allgemeinbildung“ sind hier einige allgemeine Gesichtspunkte aufgezeichnet worden.

Summary

Mössbauer spectroscopy – recoil-free nuclear resonance absorption – has contributed significantly to our basic scientific knowledge and thus, has had a tremendous impact on many disciplines of natural science – from nuclear physics to biology – particularly on solid state physics. In this article we report on the history, on the basic principles and on the applicability and success of this new tool. The scientific significance of Mössbauer spectroscopy is due

to the high energy resolution of the resonance lines in conjunction with the parameters: splitting, shift, intensity and width. The resonance nucleus can be regarded as a probe, which gives information concerning the inner magnetic and electric fields, charge density, lattice dynamics, relaxation effects etc. This article is not written for the experts, rather for general education in natural science.

Résumé

La spectroscopie Mössbauer – absorption de résonance nucléaire sans réflexion – est un enrichissement considérable apporté à la Science. Au cours des quelques années qui ont suivi sa découverte, cette méthode a permis d'acquérir des connaissances importantes dans toutes les disciplines, depuis la physique nucléaire jusqu'à la biologie, et surtout en physique des solides. On rapporte dans cet article l'historique de l'effet Mössbauer, on en énonce les principes et on en indique les performances et les domaines d'application.

L'originalité et l'importance scientifique de cette méthode est due à la haute résolution des lignes spectrales en liaison avec les paramètres: scission, déplacement, intensité et étalement. Le noyau de résonance peut être considéré comme une sonde nous donnant des informations sur le champ magnétique et le champ électrique internes, les densités de charge, la dynamique du réseau, les effets de relaxation, etc. L'exposé n'a pas été écrit pour les experts, mais plutôt pour servir d'élément de «culture scientifique générale».

Literaturverzeichnis

(Das Verzeichnis beschränkt sich auf die ersten Arbeiten Mössbauers und einige zusammenfassende Schriften.)

1. Mössbauer, R. L.; Z. Physik **151** (1958) 124.

2. Mössbauer, R. L.; *Naturwissen.* **45** (1958) 538.
3. Muir jr., A. H., K. J. Ando u. H. M. Coogan; *Mössbauer Effect-Data-Index, 1958-1965* (Interscience, New York, 1966).
4. Stevens, J. G., u. V. E. Stevens; *Mössbauer Effect Data Index 1969* (Adam Hilger, London, 1970).
5. Frauenfelder, H.; *The Mössbauer Effect* (Benjamin, Inc., New York, 1962).
6. Abragam, A.; *L'Effet Mössbauer* (Gordon and Breach, New York, 1964).
7. Wertheim, G. K.; *Mössbauer Effect, Principles and Applications* (Academic Press, New York, 1964).
8. Wegener, H.; *Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie* (Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1965).
9. Gruverman, I. J. (ed.); *Mössbauer Effect Methodology, Vols. 1-7* (Plenum Press, New York, 1965-1971).
10. *Applications of the Mössbauer Effect* (Intern. Atom Energy Agency, Techn. Repts., Vienna, 1966 u. 1972).
11. Gonser, U.; *Materials Science and Engineering 3* (1968/1969) 1.
12. May, L. (ed.); *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1971).
13. Dézsi, I. (ed.); *Application of the Mössbauer Effect, Proceedings of the Conference at Tihany, Hungary* (Akadémiai Kiado, Budapest 1971).
14. Mössbauer, R. L.; *Les Prix Nobel en 1961* (Nobel Foundation, Stockholm 1962), p. 136.

DK 539.42 : 620.172.24 : 539.219.2

DEC A 71

Rißbruchzähigkeit - Bedeutung, Prüfung und technische Anwendung

Von E. Kraimer, Kapfenberg

Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Gebr. Böhler & Co., AG., Edelstahlwerk, Kapfenberg

Definition der Bruchzähigkeit für spröde Werkstoffe; Bruchkriterium nach A. A. Griffith; Erweiterung der linearen Bruchmechanik auf teilplastische Verformungszustände; Messung der Bruchzähigkeit; Rißöffnungsmessungen; Anwendungsbeispiele; Ausblick.

Definition of fracture toughness for brittle materials; fracture criterion according to A. A. Griffith; extension of linear fracture mechanics to semi-plastic deformation conditions; measurement of fracture toughness; measurement of crack opening displacement; examples of application; outlook.

Définition de la résistance à la fracture de matériaux fragiles; critère de fracture selon A. A. Griffith; extension de la mécanique de fracture linéaire à des états de déformation partiellement plastiques; mesure de la résistance à la fracture; mesures de l'ouverture des fissures; exemples d'application; perspectives.

Einleitung

Die Methoden der Bruchmechanik ermöglichen beachtliche Fortschritte hinsichtlich der bruch-sicheren Bemessung von Bauteilen, wenn auch die Lösung der Spröbruchprobleme schlechthin noch nicht gelungen ist. Die bislang gebräuchlichen Zähigkeitsmaße, wie Bruchdehnung, Einschnürung, Kerbschlagzähigkeit, Zähigkeitsübergangstemperaturen usw. gestatten lediglich im Sinne einer Materialprüfung eine Klassifikation und einen Vergleich der Werkstoffe bzw. Werkstoffzustände und können vom Konstrukteur nicht in die Berechnungen mit einbezogen werden. Die bruchmechanisch begründete und meßbare Größe „Rißzähigkeit“ dagegen verknüpft auf eindeutige Weise bei Erfüllung gewisser Voraussetzungen, wie in Abb. 1 schematisch dargestellt, Beanspruchung, Fehlerart und -größe mit den Werkstoffwerten. Die Rißzähigkeit K_{Ic} gibt bei bekannter Beanspruchung die Möglichkeit, die Gefährlichkeit vorhandener Fehler bzw. die zulässige Größe an-

zugeben, das heißt die Bruchmechanik hilft uns bewußt, mit Fehlern in unseren Werkstoffen und Bauelementen zu leben und das Risiko des spröden Bruches in den Griff zu bekommen. Die angeführte Dreiecksbeziehung zwischen Rißzähigkeit, Beanspruchung und Fehler ist in gleicher Weise für die Erstellung von Werkstoffvorschriften, Richtlinien der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung, wie für den Konstrukteur und dem Fertigungsbetrieb äußerst bedeutsam.

Definition der Bruchzähigkeit K_{Ic}

Die Rißbruchzähigkeit K_{Ic} ist als kritischer Wert des Spannungsintensitätsfaktors K_I für die Rißöffnungsart I unter ebenen Normalspannungen definiert. Allgemeine Brüche können aus den in Abb. 2 wiedergegebenen Rißöffnungsarten,

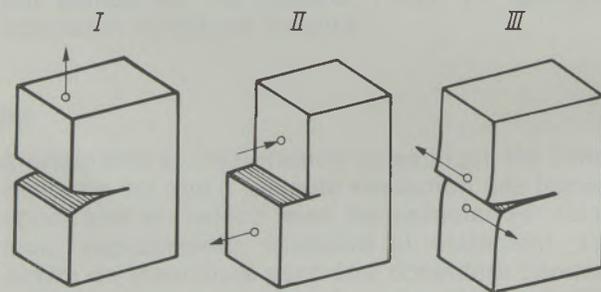


Abb. 2
Rißöffnungsarten

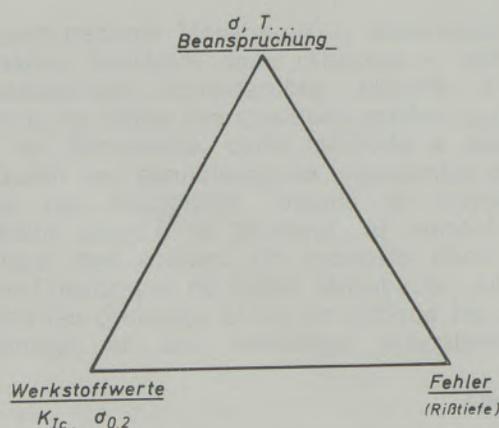


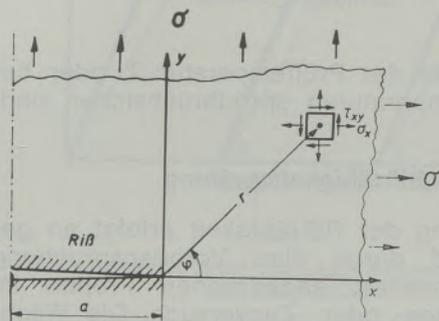
Abb. 1

Zusammenhang zwischen Zähigkeit/Streckgrenze zu Beanspruchung und Fehler

Typ I = Normalspannungsbruch, Typ II = ebener Schubspannungsbruch und Typ III = nicht ebener Schubspannungsbruch, aufgebaut werden. Die Bruchart I stellt den kritischsten Fall dar, so daß dieser im weiteren Verlauf ausschließlich behandelt wird.

Mittels der mathematischen Methoden der linearen Bruchmechanik, die auf der Theorie

des homogenen elastischen Kontinuums beruht, sind die Spannungsverteilungen in der Umgebung eines Risses berechenbar. Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der linearen elastischen Bruchmechanik sind, daß bei der Rißausbreitung bis zum Bruch, auch in submikroskopischen Bereichen, keine irreversiblen plastischen Verformungen stattfinden, das heißt, daß ein spröder Bruch eintritt. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich an der Rißspitze eines Normalspannungsbruches das in Abb. 3 angeführte Spannungsfeld. Die Spannungskomponenten sind als Produkt einer mit $r^{-1/2}$ an der Rißspitze singulären Funktion mit einem von der Rißgeometrie und der Durchschnittsspannung σ abhängigen Faktor K_I (für beliebige Risse K_I) der Form $K_I = \sigma \sqrt{aM}$ (a = Rißtiefe,



$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\varphi}{2} \left(1 - \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{3\varphi}{2} \right) \\ \sigma_y &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\varphi}{2} \left(1 + \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{3\varphi}{2} \right) \\ \tau_{xy} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\varphi}{2} \cos \frac{3\varphi}{2} \end{aligned} \right\} \text{mit } K_I = \sigma \sqrt{aM} = \sigma \sqrt{aM}$$

Abb. 3
Spannungsverteilung um einen Riß

M = Formfaktor) darstellbar (1) bis (4). Der Spannungsintensitätsfaktor K_I ist eine Maßzahl für die Stärke des Spannungsanstieges, die Spannungssingularität, das heißt die unendlich hohe Spannungsspitze am Rißgrund ergibt sich aus den linear elastischen Voraussetzungen und ist unreal. Für das plötzliche Rißwachstum, das heißt den Eintritt des Sprödbruches, ist die Spannungsspitze unwesentlich, aber ein werkstoffabhängiger kritischer Wert des Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} hat sich zunächst rein empirisch als maßgebend erwiesen (5), (6).

A. A. Griffith (7), (8) hat als erster erkannt, daß die Vorgänge der Rißausbreitung als energetisches Gleichgewichtsproblem zu behandeln sind.

Demnach ist die Änderung der Energie des Körpers U , die sich aus der elastisch gespeicherten Energie U_{el} und der Arbeit der äußeren Kräfte U_{pot} zusammensetzt, mit der notwendigen Energie zur Neubildung von Rißoberfläche bei der Rißausbreitung in Vergleich zu setzen.

Die auf die Rißtiefe a bezogene Energie U nimmt mit zunehmender Rißgröße stetig ab, das heißt

$$\frac{\delta U}{\delta a} = \frac{\delta (U_{el} + U_{pot})}{\delta a} = -G_i$$

Die Änderung der gespeicherten Energie, bezogen auf die Rißtiefe je Rißverlängerung, ist durch $-G_i$ gegeben und kann als Energiefreisetzungsrates aufgefäßt werden.

G. R. Irwin (9) bis (19) deutet diese negative Energieänderung als auf die Einheit der Rißtiefe wirkende Rißausbreitungskraft G_i .

Die Oberflächenenergie der Rißfläche nimmt natürlich linear mit der Rißoberfläche zu, die auf die Rißvergrößerung bezogene Energiezunahme ist gleich $2 \gamma_i^{(o)}$ ($\gamma_i^{(o)}$ spez. Oberflächenenergie). Erreicht nun mit zunehmender äußerer Spannung G_i den Wert von $2 \gamma_i^{(o)}$, wobei der Index i für die 3 Rißöffnungsarten steht, so genügt eine beliebig kleine weitere Spannungserhöhung, um den Riß instabil werden zu lassen. Der Gleichgewichtswert G_{ic} wird auch spezifische Bruchenergie genannt.

Die Energiefreisetzungsrates kann nun spannungstheoretisch bzw. aus den Spannungsfeldern an der Rißspitze berechnet werden und ergibt sich daraus eine einfache Beziehung zwischen den Spannungsintensitätsfaktoren K_I bzw. allgemein K_I und G_i bzw. G_i zu

$$G_i = \frac{1}{E} K_I^2 \text{ für ebenes Spannungsfeld bzw.}$$

$$G_i = \frac{1 - \nu^2}{E} K_I^2 \text{ für ebenen}$$

Verformungszustand.

In entsprechender Weise sind die kritischen Werte K_{Ic} und G_{ic} , die Rißzähigkeit und die spezifische Bruchenergie verknüpft, wodurch der empirische Tatbestand, daß ein kritischer Wert des Spannungsintensitätsfaktors für die Rißausbreitung maßgebend ist, eine physikalische Erklärung findet.

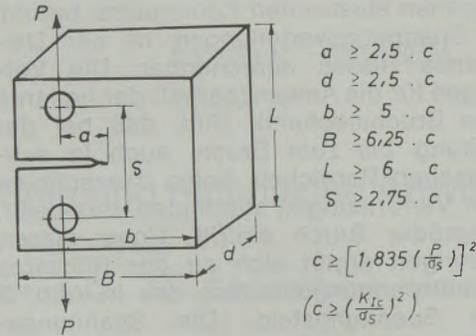
Durch Einsetzen von $K_{Ic} = \sigma \sqrt{\pi a}$, $G_{ic} = 2 \gamma_i^{(o)}$ und $\sigma = \sigma_R$ bekommt man die bekannte Griffith'sche Beziehung zwischen Reißspannung σ_R und kritische Rißlänge a_c für spröde Werkstoffe

$$\sigma_R^2 = \frac{2 \gamma_i^{(o)} E}{\pi a_c}$$

die bei keramischen Stoffen, Gläsern, spröden Mineralien usw. experimentell gut bestätigt wird. Noch gute Übereinstimmung konnte bei hochfesten Metallen und genügend tiefen Prüftemperaturen erzielt werden. Bei duktilen Metallen versagt das Griffith'sche Bruchkriterium, in der Energiebilanz ist nach Orowan (11) und Irwin (12) die plastische Verformungsenergie bei der Rißerweiterung zu berücksichtigen.

Wenn die plastische Verformung nur auf einen

genügend kleinen Bereich um die Rißspitze beschränkt bleibt, können die Ansätze der linear-elastischen Bruchmechanik sinngemäß Anwendung finden. Die plastisch verformten Zonen vor der Rißspitze, a_F , sind als scheinbare Rißverlängerung in die Beziehungen für $K_I = \sigma \sqrt{aM}$ bzw. G_I mit $a = a_0 + a_F$ einzusetzen. Die Begrenzung der plastischen Zonen ist in erster Näherung durch das Fließkriterium nach v. Mises gegeben und beträgt für den ebenen Verformungszustand $a_{FV} = (1-2\nu)^2 K_I^2 / 2\pi\sigma_F^2$ bzw. für den ebenen Spannungszustand $a_{FS} = K_I^2 / 2\pi\sigma_F^2$. Aus dieser Beziehung ersieht man, daß im ebenen Verformungszustand die plastische Zone an der Rißspitze in etwa nur $1/9$ bis $1/6$ von jener im ebenen Spannungszustand beträgt. Bei Einhaltung des ebenen Verformungszustandes sind demnach die Bedingungen der linearen Bruchmechanik wesentlich leichter zu erfüllen. Es wird aus diesem Grund die Rißbruchzähigkeit K_{Ic} als der kritische Wert des Spannungsintensitätsfaktors K_I für den ebenen Verfor-



$$K_I = \frac{P\sqrt{a}}{b\sqrt{d}} \left[29,6 - 185,5 \frac{a}{b} + 665,7 \left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1017 \left(\frac{a}{b}\right)^3 + 638 \left(\frac{a}{b}\right)^4 + \dots \right]$$

$(0,3 \leq \frac{a}{b} \leq 0,7)$

Abb. 5
Compact K_{Ic} -Probe

$t \leq t_c$ (T) bei der Prüftemperatur T oder bei höheren Temperaturen sprödebruchsicher sind.

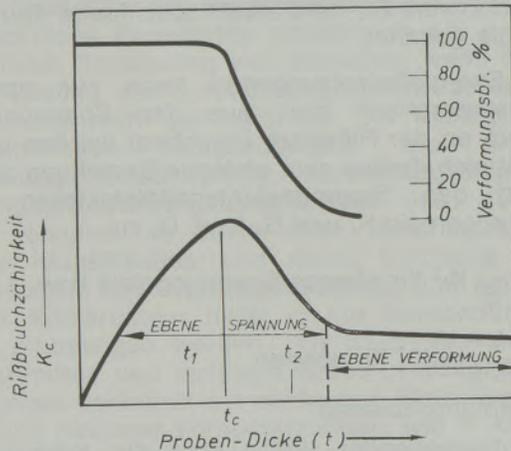


Abb. 4
Rißbruchzähigkeit und Bruchaussehen in Abhängigkeit von der Probendicke

mungszustand K_I definiert. Die Rißzähigkeit K_{Ic} ist eine Werkstoffkenngröße, welche die Neigung zum spontanen Rißwachstum beschreibt, und ist von den Proben- bzw. Bauteilabmessungen unabhängig, solange der ebene Verformungszustand bzw. die Bedingungen der linearen Bruchmechanik eingehalten werden. Bei einachsiger Beanspruchung ist der ebene Verformungszustand nur bei genügend großen Proben- und Bauteilabmessungen realisierbar. Wie in Abb. 4 am Beispiel einachsiger beanspruchter Kerbzugproben gezeigt wird, steigt ab einer temperaturabhängigen Grenzdicke mit abnehmender Probendicke die plastische Verformung sprunghaft an, der da gemessene Spannungsintensitätsfaktor beim Eintritt des Bruches ist nicht mehr mit K_{Ic} identisch. Bei der kritischen Dicke t_c erreicht die Probe die volle Plastizität, das heißt, daß einachsiger beanspruchte Bauteile mit Dickenabmessungen

Rißzähigkeitsprüfung

Die Ermittlung der Rißzähigkeit erfolgt an gekerbten und durch eine Vorbeanspruchung durch Wechsellast angerissenen Proben im Langsam-Biege- oder -Zugversuch. Die Wechsellastbedingungen sind so zu wählen, daß mit ungefähr 50.000 Lastwechseln die vorgeschriebene Rißtiefe erreicht wird. Bei dieser Lastwechselzahl sind noch keine Werkstoffschädigungen zu erwarten. Die Belastungsgeschwindigkeit beim Zug- oder Biegeversuch ist so klein zu wählen, daß ein meßbarer Geschwindigkeitseinfluß mit Sicherheit auszuschließen ist. Die Steigerung der Spannungsintensität am Rißgrund sollte im Bereich von 0,2 bis 1,0 $\text{kp/mm}^{-3/2} \approx 0,6$ bis 2,5 $\text{MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ liegen.

Um die Bedingungen der linearen Bruchmechanik einzuhalten, ist die Dimensionierung der Proben entsprechend $2,5 (K_{Ic}/\sigma_{0,2})^2 \leq B$ (mm) notwendig, das ergibt bei weicheren Stählen erhebliche Probenabmessungen. Für die Untersuchung von Baustählen (Hochdruckkessel, Großmaschinenbau, insbesondere Energieversorgung) hat sich die sogenannte Compact K_{Ic} -Probe (Abb. 5) allgemein eingeführt. Die Abmessung für eine brauchbare K_{Ic} -Probe ergeben sich aus dem Verhältnis der Bruchlast zur Streckgrenze bzw. K_{Ic} zu Streckgrenze. Der Versuch ist als gelungen anzusehen und das Ergebnis ergibt einen brauchbaren K_{Ic} -Wert, wenn die Probe mit Normalspannungsbruch, ohne oder mit vernachlässigbar kleinen Scherlippen bricht und die Lastverformungskurve bis knapp vor dem Brucheintritt linear verläuft (13). Die Kontrolle der Lastverformungskurven (Abb. 6) erfolgt in der Weise, daß man zunächst eine Tangente OA, die der rein elastischen Verformung entspricht, einzeichnet und danach eine Gerade durch den Ursprung mit einer

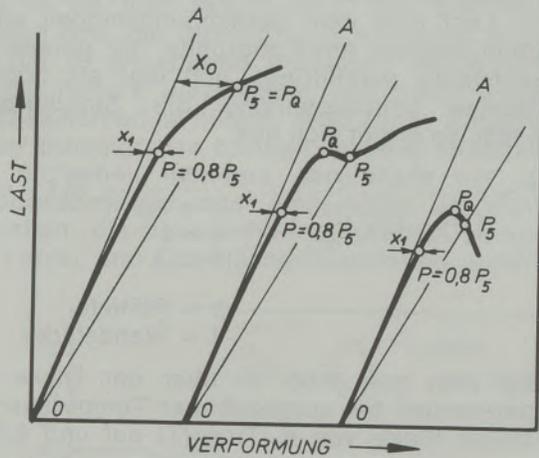
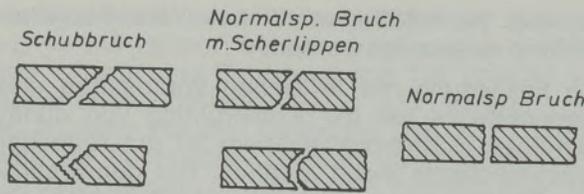


Abb. 6

Grundsätzliche Arten von Last-Verformungskurven und Bruchbilder

Steigerung um 5% kleiner als OA zieht. P_5 ist der Schnittpunkt dieser Sekante mit der Lastverformungskurve. Ausreichende Linearität der Lastverformungskurve ist gegeben, wenn das Verhältnis der Abstände $X_1 = \text{Abstand } (OA - 0,8 \cdot P_5)$ zu $X_0 = \text{Abstand } (OA - P_5)$ kleiner 1 : 4 beträgt. Sind die genannten Bedingungen erfüllt, kann der K_{Ic} -Wert aus der Höchstlast der Lastverformungskurve errechnet werden.

Für die praktische Prüfung bringen die Bedingungen (Normalspannungsbruch $(K_{Ic}/\sigma_{0,2})^2 \cdot 2,5 \leq B$) der linearen Bruchmechanik erhebliche Schwierigkeiten. Es hat daher nicht an Überlegungen und Versuchen gefehlt, Prüf- und Meßmethoden zu finden, die auch bei größeren Anteilen an plastischer Verformung noch brauchbare K_{Ic} -Werte ergeben (14), (15). Für die exakte Behandlung des Falles von plastischen Zonen an der Rißspitze hat Dugdale (16), (17) das Modell des teilbelasteten Risses vorgeschlagen und folgende Annahmen zugrunde gelegt:

1. Der Werkstoff außerhalb des hypothetischen Risses von der Länge $2a = 2a_0 + 2a_F$ verhält sich rein elastisch.
2. Innerhalb der plastischen Endzonen a_F steht der Werkstoff unter einer gleichmäßigen Fließspannung σ_F .
3. An den Enden des hypothetischen Risses treten keine Spannungen größer σ_F auf.

Die mathematische Lösung für das Dugdale-Modell ergibt sich als Überlagerung der Lösun-

gen für den am Rande lastfreien Riß im einachsigen Zugspannungsfeld (Griffith-Riß, rein elastisch) und für den teilweise, im Bereich der plastischen Zonen, druckbelasteten Riß. Aus dem graphischen Vergleich des Spannungsverlaufes am Rißrand für den Griffith-Riß gegen jenem am Dugdale-Modell (Abb. 7) ersieht man, daß die plastische Zone a_F, D_u größer als die Abschätzung a_{FV} (bzw. a_{FS}) aus dem rein elastischen Spannungsverlauf ist. Der Spannungsgradient am Rande des hypothetischen Risses ist größer als der elastisch berechnete Gradient

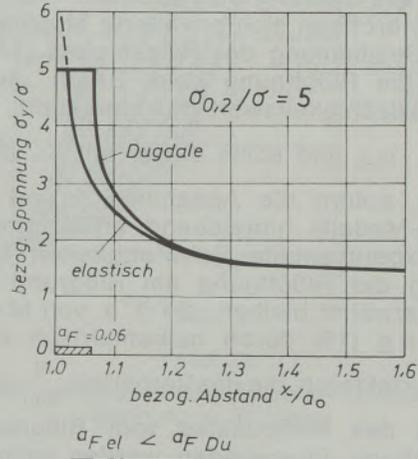


Abb. 7

Spannungsverteilung an der Rißspitze nach Dugdale bei einachsiger Zugspannung

am tatsächlichen Rißrand (a_0). Die Länge der plastischen Zone ergibt sich aus der Dugdale'schen Lösung

$$a_{FDu} = a_0 \left[\sec \left(\frac{\pi \sigma}{2 \sigma_F} \right) - 1 \right] \approx a_0 \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\sigma}{\sigma_F} \right)^2$$

(für $\frac{\sigma}{\sigma_F} \ll 1$.)

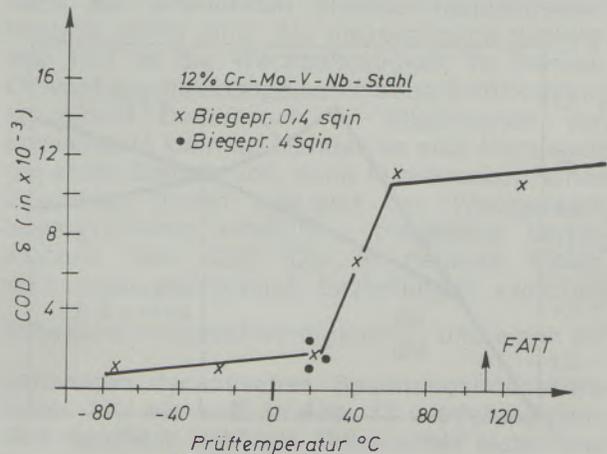


Abb. 8

Einfluß der Temperatur auf die Rißöffnung

Für die Riböffnung werden verhältnismäßig einfache Beziehungen gefunden, wobei für die praktische Bruchmechanik vor allem die Riböffnung am Ribgrund bei Außenrissen $v_r(a_o)$ bedeutungsvoll ist. Durch die Messung der Riböffnung

$$\delta_R = 2v_R(a_o) = \frac{8a_o}{\pi} \frac{\sigma_{0,2}}{E} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi}{2} \frac{\sigma}{\sigma_{0,2}} \right) \right] \approx \frac{\pi a_o}{E} \frac{\sigma^2}{\sigma_{0,2}} = \frac{K^2}{E \sigma_{0,2}} = \left(\frac{K}{\sigma_{0,2}} \right)^2 \cdot \epsilon_{0,2}$$

($\epsilon_{0,2}$ = elastische Dehnung bei $\sigma_{0,2}$)

(auch Crack Opening Displacement – C. O. D. – genannt) eröffnen sich erweiterte Möglichkeiten für die Bestimmung der Ribzähigkeit (14). Formal ist die Riböffnung beim Bruch „ δ_{RC} “ mit einem Ribzähigkeitswert $K_{\delta C}$ verknüpft, $\delta_{RC} = \left(\frac{K_{\delta C}}{\sigma_{0,2}} \right)^2 \cdot \epsilon_{0,2}$, und sollte dieser mit K_{IC} übereinstimmen, sofern die Annahmen 1 und 2 des Dugdale-Modells hinreichend erfüllt sind. Gewisse experimentelle Schwierigkeiten bei der Messung der Riböffnung am Ribgrund sollten nicht unerwähnt bleiben, die u. a. von Marcal und King (18) durch halbempirisch erstellte Korrekturfaktoren, die das Verhältnis $\frac{\sigma}{\sigma_{0,2}}$ und den

Abstand des Meßpunktes vom Ribgrund berücksichtigen, überwunden werden sollten. Auf diese Weise konnten beträchtliche Erleichterungen bei der Anwendung der Bruchmechanik erzielt werden und, wie Abb. 8 zeigt, können in einem durch eine obere Temperatur, die von den Probenabmessungen abhängt, begrenzten Bereich tatsächlich auch mit kleinen Proben reproduzierbare Ergebnisse, die mit den an großen Proben ermittelten K_{IC} -Werten zufriedenstellend übereinstimmen, erhalten werden.

Technologische Anwendung

An einigen wenigen Beispielen sollen die Anwendungsmöglichkeiten der Bruchmechanik, im speziellen der Ribbruchzähigkeit, als Hilfsmittel

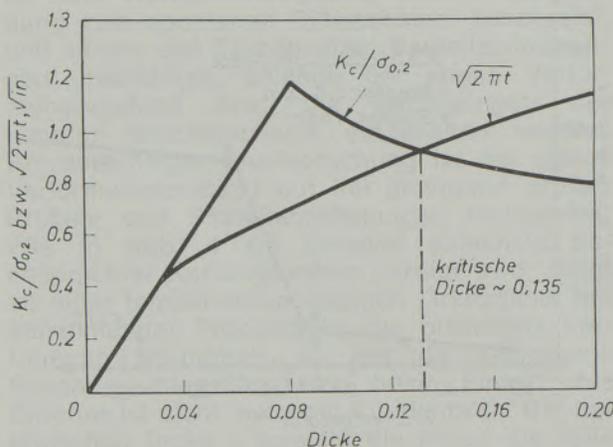


Abb. 9

Kritische Wanddicke von Hochdruckbehältern

für die Werkstoffauswahl bzw. als Materialprüfung aufgezeigt werden.

Die Festlegung der kritischen Wandstärke und Werkstoffwahl bei der Konstruktion von dünnwandigen Hochdruckbehältern ist mit Hilfe der Bruchmechanik exakt möglich. Bei dünnwandigen Behältern unter Innendruck stellt sich ein zweiachsiger ebener Spannungszustand ein, es ist daher an Stelle von K_{IC} der Wert K_C anzuwenden. Legt man dem Berechnungsmodell einen halbelliptischen Anriß zugrunde, der gerade die Wandstärke durchdringt, und legt als höchstzulässige Druckspannung die Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ fest, so ergibt sich aus

$$K_C^2 = \frac{\sigma^2 \cdot \pi^2 \cdot a}{[\Phi^2 - 0,5 \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0,2}} \right)^2]} \xrightarrow{\text{mit}} 2\pi t \cdot \sigma_{0,2}^2$$

$\sigma = \sigma_{0,2}$
 $a = t$
 $\Phi^2 \rightarrow 1$
 $a = \text{Ribtiefe}$
 $t = \text{Wandstärke}$

Trägt man nun (Abb. 9) über der Dicke die experimentell bei vorgegebener Temperatur ermittelten Werte von $K_C(T)/\sigma_{0,2}(T)$ auf und bringt diesen Kurvenzug mit der Kurve $\sqrt{2\pi t}$ zum

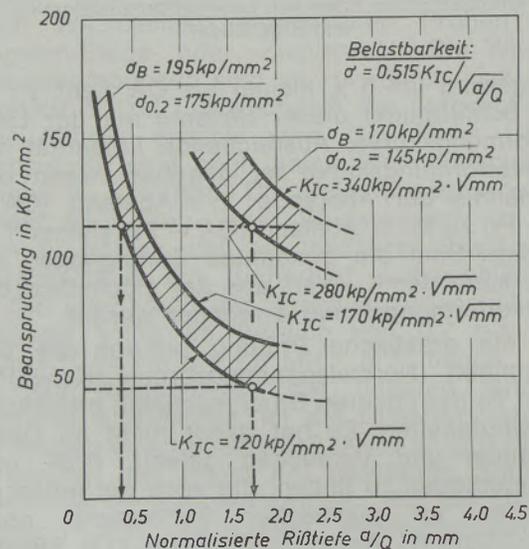


Abb. 10

Beziehung zwischen Belastbarkeit und Ribgröße für einen Stahl 0,45 C, 0,24 Si, 0,60 Mn, 1,10 Cr, 1,00 Mo, 0,50 Ni, 0,12 V

Schnitt, so ergibt sich die kritische Wandstärke. Ein so berechneter Druckbehälter wird sich bei Überbelastung und bei überhöhten Temperaturen ausbeulen und möglicherweise aufreißen, aber nicht spröd bersten.

Am Beispiel eines hochfesten Vergütungsstahles soll der Zusammenhang von Belastbarkeit und Ribgröße bzw. die Anwendung der Bruchmechanik im Sinne der Materialprüfung erläutert werden. Wie aus den in Abb. 10 eingezeichneten Belastungsfällen ersichtlich ist,

ertraegt der Werkstoff im weicheren Zustand $\sigma_{0,2} = 145 \text{ kp/mm}^2$ bei einer zulassigen Ribtiefe von 1,7 mm eine Belastung von 120 kp/mm^2 , im hoehrfesten Zustand $\sigma_{0,2} = 175 \text{ kp/mm}^2$ nur 45 kp/mm^2 . Bei der Belastung von 120 kp/mm^2 sind im hochfesten Zustand nur Ribtiefen bis 0,4 mm zulassig, im weicheren Zustand aber bis 1,7 mm. Dies druekt deutlich die Kerbempfindlichkeit der Werkstoffe im hochfesten Zustand aus. Es ist also zweckmaeBig, den Werkstoffzustand bzw. die Streckgrenze moeglichst genau auf die zu erwartende Belastung abzusenken, um die hoehere Ribzaehigkeit und damit Spruechbruchsicherheit zu nuetzen. Allzu groeBe Reserven in der Streckgrenze bringen keinerlei Erhoehung der Sicherheit, sondern vergroebere nur die Spruechbruechgefahr, oder man muebte, um sicher zu gehen, die Vorschriften hinsichtlich zulassiger Fehler und Oberflaechenausfuhrung wesent-

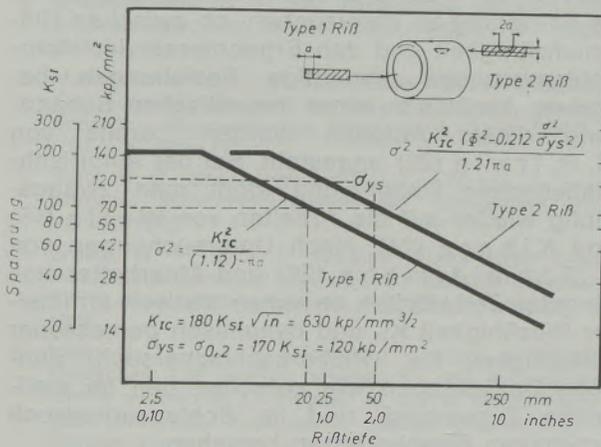


Abb. 11

Zusammenhang Ribgroesse und zulassige Spannung bei einem Kapperring aus X 5 NiCrTi 26 15 ausgehaertet

lich verschaerfen. Der dadurch erhoehte Aufwand erscheint wirtschaftlich keineswegs gerechtfertigt, denn die erstrebte Sicherheit kann durch genauere Abstimmung von Streckgrenze und Belastung auf billigere Weise erzielt werden.

Ausscheidungshaertbare austenitische Werkstoffe zeichnen sich durch sehr hohe Ribzaehigkeiten trotz recht beachtlicher Festigkeiten aus. K. E. Fritz und D. R. Forest (19) haben auf die Verwendbarkeit des aushaertbaren Stahles X 5 NiCrTi 26 15 als Wicklungskappen fuer Turbogeneratoren hingewiesen. Abb. 11 zeigt fuer diesen Werkstoff die Beziehungen zwischen Beanspruchung und zulassiger Ribtiefe fuer Kantenrisse bzw. Laengsrisse an der Auoenflaechen auf. Fuer die direkte Kontrolle der Ribzaehigkeit und des Spruechbruechverhaltens an Bauteilen eignet sich die Messung der Ribaufweitung sehr gut. Abb. 12 zeigt als Beispiel die Meesergebnisse an Druckkesseln, die recht gut um die berechneten Kurven liegen (20), (21).

Diese wenigen Beispiele lassen sicher die Anwendungsmoeglichkeiten und die Nuetzlichkeit der

$$\delta = \frac{8 \sigma_{0,2} \cdot a}{\pi \cdot E} \left\{ \ln \sec \left(\frac{\pi}{2} \frac{\sigma_H}{\sigma_{0,2}} \right) \right\} \left(1 + \frac{1,6 a^2}{R \cdot d} \right)$$

σ_H = Umfangssp. d = Wanddicke

$\epsilon_{0,2}$ = Dehnung b. $\sigma_{0,2}$, $2R$ = Zylinderdurchm.

a = Riblaenge

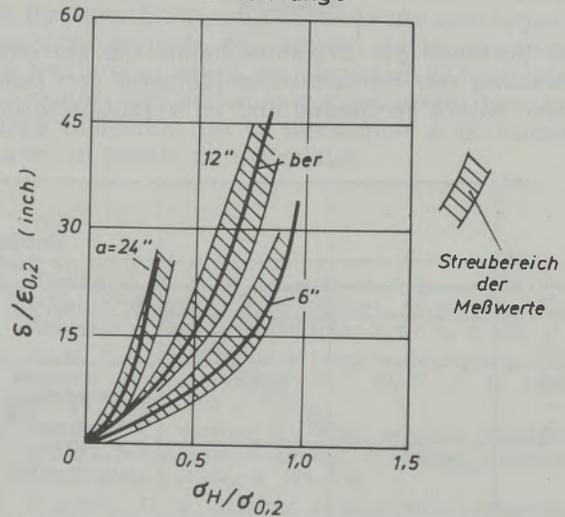


Abb. 12

Ribaufweitung in Abhaengigkeit der Umfangsspannung σ_H fuer Kessel

Bruchmechanik erkennen, es koennten hier noch zahlreiche Ergebnisse aus der Literatur aufgezuehlt werden. In diesem Zusammenhang muess natuerlich auf die aeuBerst wichtigen Probleme der Pruefung von SchweiBverbindungen, die Spannungsribkorrosionspruefung usw. hingewiesen werden, wo die systematische Anwendung der Bruchmechanik allgemeinguetlige und reproduzierbare Ergebnisse erwarten laesst.

Die Erfolge bei der Anwendung der Bruchmechanik verleiteten zur uebertragung und Einfuehrung der Methoden der linearen Bruchmechanik in Gebiete, wo weder die Bedingungen der streng linear elastischen Theorie noch der erweiterten elastischen-teilplastischen Modelle erfuellt sind. Als diesbezuiglich wichtigster Fall ist die Wechselfestigkeit zu nennen. Obwohl die makroskopisch meesbare Verformung an einem Dauerbruch im allgemeinen verschwindend klein ist, handelt es sich keinesfalls um einen Spruechbruch, denn in mikroskopischen Bereichen finden waehrend der Wechsellastbeanspruchung erhebliche plastische Verformungen statt (22). Die in neueren Untersuchungen gefundenen Beziehungen zwischen

Ribwachstumsgeschwindigkeit $\frac{da}{dN}$ und einen so-

genannten dynamischen Spannungsintensitaetsfaktor ΔK , wie z. B. in Abb. 13 wiedergegeben, sind demnach von rein empirischer Natur und koennen nur im Sinne einer Materialpruefung angewendet werden. Trotz dieser Einwaeude hat die Erforschung der Ermueudungsfestigkeit durch

diese der Bruchmechanik entlehnten Methoden erheblichen Auftrieb erfahren und konnten für die Praxis sehr nützliche Ergebnisse erarbeitet werden.

Ausblick

Den Vorteilen der Bruchmechanik, die korrekte Erfassung der Spröbruchanfälligkeit von Bauteilen, sofern im Bauteil und im Versuchsmodell

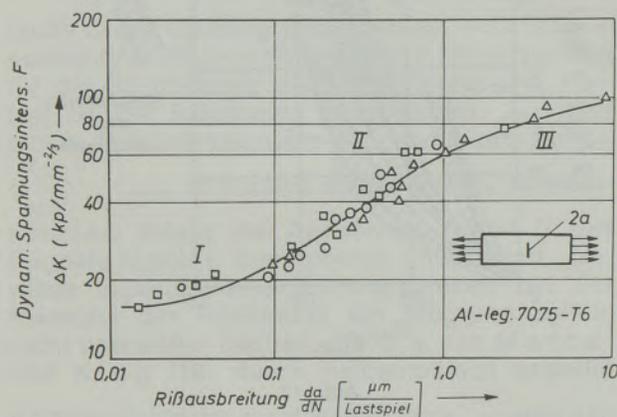


Abb. 13

Zusammenhang zwischen dynamischem Spannungsintensitäts-Faktor und Rißausbreitung

vergleichbare und dem Modell der Bruchmechanik entsprechende Spannungszustände realisierbar sind, stehen eben die sich daraus

Zusammenfassung

Einleitend wird die Bedeutung der Ribbruchzähigkeit als exakt begründbares Verbindungsglied zwischen Werkstoffkenngrößen, Beanspruchung und Fehler für die Konstrukteure, Fertigungsvorschriften und die Materialauswahl aufgezeigt. Nach einer kurzen Einführung in die lineare Bruchmechanik und Ableitung des Griffith'schen Bruchkriterium wird die Bruchzähigkeit als Werkstoffkenngröße definiert. — Im Zusammenhang mit der Besprechung der Problematik der Messung der Bruchzähigkeit wer-

ergebenden Probendimensionen und Schwierigkeiten bei der Versuchsdurchführung gegenüber. Wenn auch durch die Anwendung der Riböffnungsmessung bereits gewisse Erleichterungen eingetreten sind, ist dieses Verfahren für die routinemäßige Werkstoff- und Werkstückprüfung noch zu aufwendig. Es ergibt sich daher die Notwendigkeit, die Ribzähigkeit besonders wichtiger Werkstoffe in Abhängigkeit von Festigkeit und Temperatur grobzahlmäßig zu ermitteln und die Werkstoffe zu typisieren. Für die laufende Produktionsüberwachung ist der Weg über prüftechnisch einfachere Verfahren zu suchen, die lediglich eine Kontrolle darstellen, daß der untersuchte Werkstoff der Spezifikation entspricht und die gewährleistete Ribzähigkeit besitzt. Als solche einfache Prüfmethode kommen voraussichtlich Kerbschlagprüfungen bzw. die Feststellung der Übergangstemperatur, Spröbruch — zäher Bruch, in Betracht. Dabei ist es notwendig zu untersuchen, ob zwischen Ribbruchzähigkeit und den Ergebnissen der Kerbschlagversuche eindeutige Beziehungen bestehen. Ansätze zu einer theoretischen Behandlung dieser Aufgabe wurden bereits von G. R. Irwin (23) angestellt. Bei der empirisch-statistischen Behandlung stößt man zwangsläufig wieder auf die Arbeiten von Wells (15) und Kihara (24). Nach Untersuchungen von E. Schmidtman (25) und Mitarbeiter aus jüngster Zeit dürften zwischen statisch ermittelter Ribzähigkeit K_{Ic} und dynamisch gemessener Ribzähigkeit K_{Dc} (Ribkerbschlagversuch) ähnliche Beziehungen wie zwischen den im statischen Zugversuch und im Schlagzugversuch ermittelten Streckgrenzen bestehen.

Summary

First, the importance of the fracture toughness offering exactly explicable connecting means between materials criteria, type of loading and defects which are of concern, to the designer, as well as manufacturing specifications and materials selection, is demonstrated. A short introduction to linear fracture mechanics and evolution of Griffith's fracture criterion is followed by a definition of the fracture toughness as materials characteristics. Reference is made to the problems inherent in fracture toughness measurements together with fracture mechanics,

extended to semi-plastic deformation phenomena and the resulting possibilities. Some examples regarding the applications are given with a view towards a deepening of the understanding of problems of the fracture mechanics. Finally, comparison is made between the difficulties encountered and the advantages in the application of fracture mechanics and fracture toughness, respectively. Hints are given regarding a wider application of the fracture toughness for the testing of materials in the future.

Résumé

On précise d'abord la signification de la résistance à la fracture qui constitue un élément de liaison confirmé entre les caractéristiques du matériau, la contrainte et le défaut, utilisable aussi bien par les constructeurs, que pour les directives de fabrication et pour le choix des matériaux. Après une brève introduction à la mécanique de fracture et description du critère de fracture de Griffith, on définit la résistance à la fracture en tant que caractéristique d'un matériau. Au cours de la discussion du problème de la mesure de la résistance à la fracture, on

expose des principes de mécanique de fracture étendus à des états de déformation partielle-ment plastiques et les possibilités qu'ils offrent. Quelques exemples d'application permettent de mieux comprendre le problème de la mécanique de fracture. Enfin, on confronte les avantages et les inconvénients de l'emploi de la mécanique de fracture et de la résistance à la fracture et on donne des indications concernant une plus large utilisation de la résistance à la fracture dans les essais de matériaux.

Literaturverzeichnis

- Kolosov, G. V.; Über die Anwendung der komplexen Funktionentheorie auf das ebene Problem der mathematischen Elastizitätstheorie; Diss. Universität Yuriew (Dorpat), 1909.
- Muskelischwili, N. I.; Sur l'intégration de l'équation biharmonique; Izv. Akad. Nauk SSSR 17 (1919), S. 663–686.
- Muskelischwili, N. I.; Fundamentale Randwertprobleme der Elastizitätstheorie für die Ebene mit geraden Schnitten; Soobschencya Akad. Nauk Gruz. SSSR 3 (1942), S. 103–110.
- Hahn, H. G.; Spannungsverteilung an Rissen in festen Körpern; VDI-Forschungsheft 542, Düsseldorf, VDI-Verlag, 1970.
- Brown, W. F., u. J. E. Srawley; Plane strain crack toughness testing of high strength metallic materials; ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 410, Philadelphia ASTM, 1966.
- Hahn, G. T., u. A. R. Rosenfield; Sources of fracture toughness: The relation between K_{Ic} and the ordinary tensile properties of metals; in ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 432, Application related phenomena in titanium alloys.
- Griffith, A. A.; The phenomena of rupture and flow in solids; Phil. Trans Roy. Soc. London, A 221 (1921), S. 163–198.
- Griffith, A. A.; The theory of rupture; Proc. First Intern. Congr. Appl. Mech., Delft 1924, S. 55–63.
- Irwin, G. R.; Fracture dynamics; ASM-Seminar Fracturing of Metals, Chicago 1947, Cleveland ASM 1948, S. 147–166.
Irwin, G. R., u. J. A. Kies; Fracturing and fracture dynamics; Welding J. 31 (1952), Research Suppl., S. 95s–100s.
- Irwin, G. R.; Relation of stresses near a crack to the crack extension force; Actes 9^e Congr. Intern. Mec. appl. Brüssel 1956, Université de Bruxelles 1957, Bd. 8, S. 245–251.
- Orowan, E.; Fracture and strength of solids; Report Progr. Physics 12 (1949), S. 185–232.
- Irwin, G. R.; Plastic zone near a crack and fracture toughness; Proc. Seventh Sagamore Ordinance Materials Conference, Syracuse University Research Institute IV, S. 63–78.
- Srawley, J. D., M. H. Jones a. W. F. Brown jr.; Determination of plane strain fracture toughness; Mater. Research a. Standards (MTRSA) 7, Nr. 6, S. 262.
- Wells, A. A.; Application of fracture mechanics at and beyond general yielding; Brit. Weld. J. 10 (1963), Nr. 11, S. 563–570.
- Wells, A. A.; Notched bar tests, fracture mechanics and the brittle fracture strength of welded structures; Weld. World 2 (1964), S. 198–219.
- Dugdale, D. S.; Yielding of steel sheets containing slits; J. Mech. Phys. Solids 8 1960, Nr. 2, S. 100–104.
- Frost, N. E., u. D. S. Dugdale; The propagation of fatigue cracks in sheet specimens; J. Mech. Phys. Solids 6 (1957/58), Nr. 2, S. 92–110.
- Marcal, P. V., u. O. P. King; Elastic-plastic analysis of two dimensional stress systems by the finite element method; Int. J. mech. Sci. 9 (1967), S. 143–155.
- Fritz, K. E., u. D. R. de Forest; High strength turbo-generator retaining ring forgings of an age hardenable austenitic alloy; J. Mater. (JMLSA) 3 (1968), Nr. 3, S. 629–645.
- Dahl, W.; Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Bruchmechanik bei der Spröbruchprüfung; Z. Metallkde. 61 (1970), Nr. 11, S. 794–804.
- Cowan, A., u. N. Kirby; In Practical fracture mechanics for structural steel; Proc. of the Symp. on Fracture toughness Concepts for weldable structural steel; Risley, April 1969, Chapman a. Hall, London 1969.
- Freudenthal, A. M.; Einführung über Bruchkriterien, Grenzen der Anwendung, statische und dynamische Belastungen; Schweizer Archiv Vol. 37 (1971), S. 38–41.
- Irwin, G. R.; Linear fracture mechanics, fracture transition and fracture control; Engin. Fract. Mech. 1 (1968), Nr. 2, S. 241–257.
- Kihara, H., u. T. Kanazawa; Evaluation criterion of structural steels for low temperature application; I.I.W.-Doc IX, S. 414–464.
- Schmidtman, E.; Einfluß von Temperatur, Dehnungsgeschwindigkeit und Spannungszustand auf die mit verschiedenen Prüfverfahren ermittelten Kennwerte zur Beurteilung der Spröbruchneigung von Stählen; Vortrag DVM-Tagung 1971, Berlin, 11./12. November 1971.

DK 621.771.252.014.5 : 621.7.014.5

Gedanken über extreme Bedingungen und Grenzen schneller plastischer Formänderung

Von W. Schwenzfeier, Leoben

Institut für Verformungskunde und Hüttenmaschinen der Montanistischen Hochschule

Betrachtung über die Grenzen weiterer Geschwindigkeitssteigerung in schnellen Umformprozessen am Beispiel des Drahtwalzens an Hand der Wärmebilanz, der Dynamik des Walzvorganges und der mit der Versetzungstheorie noch zu vereinbarenden höchsten Formänderungsgeschwindigkeit.

Contribution to the question of further increasing velocity in fast running shaping processes discussed by the example of the production of wire; influence of the heat balance, the dynamic of a shaping process and the highest velocity of deformation depending on motion of dislocations.

Etude du problème des limites d'une nouvelle augmentation de vitesse au cours des opérations de transformation rapide, d'après l'exemple du laminage de fils, en se basant sur le bilan thermique, la dynamique de l'opération de laminage et la plus grande vitesse de déformation compatible avec la théorie des dislocations.

Höchstmögliche Renditen sind im allgemeinen und sehr verständlicherweise die maßgeblichen Richtlinien, nach denen Planer und Betreiber Produktionsanlagen auslegen. Rentabel ist eine Anlage dann, wenn Amortisation, Verzinsung und alle weiteren fixen Kosten auf möglichst viel Produktionsgut umgelegt werden kann. Die Anlage sollte also in der Zeiteinheit möglichst viel, das heißt also möglichst schnell, produzieren.

Wie konsequent dieser Gedankengang in den letzten Jahren verfolgt worden ist, zeigt Abb. 1

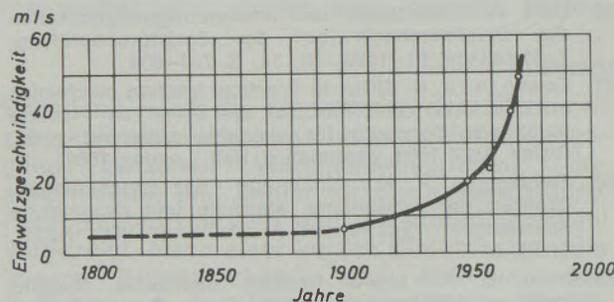


Abb. 1

Entwicklung der Draht-Walzgeschwindigkeit in den letzten Jahren

für das Beispiel des Drahtwalzens: Bis etwa um 1920 liegt die erreichte Walzgeschwindigkeit unverändert bei rund 9 m/s. Sie ist an die Reaktionsgeschwindigkeit der „Umwalzer“ gebunden, die an „offenen Straßen“ das aus einem Kaliber austretende Walzgut mit Zangen fassen und in das Kaliber des nächsten Gerüstes einführen. Als kontinuierliche Straßen, in denen die Gerüste hintereinander stehen, die offenen Anlagen ersetzen, begann die Walzgeschwindigkeit stetig und unaufhaltsam zu steigen: 1950 galten 24 m/s als Höchstwert, 1965 40 m/s und 1970 50 m/s. Schwierigkeiten in der Regel-

technik schneller Walzanlagen und Probleme der Maschinendynamik in der Kraftübertragung wurden inzwischen gelöst. Die Kurve der Drahtwalzgeschwindigkeit weist schon für 1975 – sofern man extrapoliert – fast senkrecht nach oben und zwingt geradezu die Frage nach dem weiteren Verlauf oder dem Ende dieser Entwicklung auf. Verbindliche Antworten auf diese Frage konnten und können bisher nicht gegeben werden, aber es gibt einige Aspekte, unter denen der Einfluß höherer Walzgeschwindigkeit gesehen werden muß, um allenfalls Grenzen abzuschätzen:

1. die Veränderung der Wärmebilanz mit der Geschwindigkeit,
2. die Dynamik des Formänderungsvorganges,
3. die Formänderung im atomaren Bereich.

Zu 1.:

Die zur bildsamen Formgebung notwendige Arbeit bleibt, wenn die Verformung abgeschlossen ist, zum überwiegenden Teil – bis auf Reste in Form latenter Spannungen – im Werkstück, bis sie durch Leitung oder Strahlung abgeführt wird. Die Umformarbeit bildet in der Wärmebilanz des Umformprozesses den einzigen positiven Posten. Demgegenüber stehen die Wärmeverluste des Walzgutes durch Leitung und Strahlung als Negativposten. Die Konvektion ist vernachlässigbar klein. H. K. Luft (1), O. Pawelski (2), E. Neuschütz (3) und W. Schwenzfeier (4) haben versucht, die Wärmebilanz auszurechnen, wobei die Übereinstimmung mit einschlägigen Messungen nicht allzu gut ist. Der Rechnungsgang ist immer vergleichbar, Unterschiede entstehen durch die Auswahl anderer Beiwerte oder durch unterschiedliche Bewertung der Einzelposten.

Die Aufheizung während der Verformung beträgt:

$$+ \Delta\delta = \frac{4190}{1} \cdot \frac{k_{wm} \cdot H}{C_p} \cdot 10^3 \quad [1]$$

Darin sind: „+ $\Delta\delta$ “ die Aufheizung in °C,

$\frac{1}{4190}$ das thermo mechanische Wärmeäquivalent

$$\text{in } \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mN}} \right],$$

„ k_{wm} “ der mittlere Formänderungswiderstand in $[\text{N}/\text{mm}^2]$,

„ φ_H “ die Formänderung in Höhenrichtung in

$$\varphi_H = \ln \frac{h_0}{h_1},$$

[1]

wenn h_0 die Anfangshöhe und h die Höhe nach der Verformung ist,

„ ρ “ die Dichte des Walzgutes in $[\text{kg}/\text{dm}^3]$ und

„ c_p “ die spezifische Wärme des Stoffes bei der jeweiligen Temperatur in $[\text{kcal}/\text{kg} \cdot \text{grad}]$,

„ 10^3 “ Dimensionsumrechnungszahl.

Zahlenbeispiel:

$$k_{wm} = 200 \text{ N/mm}^2; \varphi_H = 0,2; \rho = 7,5 \text{ kg/dm}^3; c_p = 0,15 \text{ kcal/kg} \cdot \text{grad};$$

$$+ \Delta\delta = \frac{1}{4190} \cdot \frac{200 \cdot 0,2}{7,5 \cdot 0,15} \cdot 10^3 \approx 8 \text{ grad.}$$

Außer dem Formänderungswiderstand und der Formänderung sind alle anderen Größen in Gleichung [1] bei gegebener Temperatur Konstanten. Formänderung und Formänderungswiderstand beeinflussen denn auch die Temperaturerhöhung. Gegenüber früheren Arbeiten (^{1,4}) sollte zweckmäßig die Höhenformänderung an Stelle der Flächenformänderung eingesetzt werden, um die aus der Vernachlässigung des Breitens herrührenden Fehler zu vermeiden. Mit steigender Temperatur fällt der Formänderungswiderstand, so daß die absolute Temperaturerhöhung auf höherem Temperaturniveau geringer wird.

Mit steigenden Geschwindigkeiten streben die Endtemperaturen asymptotisch einem Endwert zu, der im wesentlichen von der Anfangstemperatur vorgeschrieben ist. Da diese jedoch wegen ähnlicher Vorgänge in den Vorgerüsten gleichfalls von der Walzgeschwindigkeit abhängt, ist mit steigender Geschwindigkeit höhere Endtemperatur zu erwarten.

Wärmeabstrahlung erniedrigt die Walztemperaturen nach der Gleichung von Stefan-Boltzmann [2]:

$$dQ = F_s \cdot C_{1,2} dt \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right], \quad [2]$$

in der „ dQ “ die in der Zeit „ dt “ abgestrahlte Wärme, „ F_s “ die strahlende Fläche, „ $C_{1,2}$ “ der Strahlungsbeiwert der strahlenden Oberfläche, „ T_1 “ und „ T_2 “ die absoluten Temperaturen des strahlenden Körpers und der Umgebung sind.

Der Wärmeinhalt des strahlenden Körpers wird während des Abstrahlvorganges um

$$dQ = m \cdot c_p \cdot d\delta \quad [3]$$

vermindert. „ m “ ist die Masse, „ c_p “ die spezifische Wärme.

Kombination der Gleichungen [2] und [3] ergibt

$$- d\delta = dt \left(\frac{F_s \cdot C_{1,2}}{m \cdot c_p} \right) \cdot \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \quad [4]$$

Vereinfacht und brauchbar für Abkühlzeiten von weniger als 30 sec:

$$- \Delta\delta = t \cdot K (T_1^4 - T_2^4). \quad [4] \text{ a s. a. Lit. (4)}$$

Die Konstante

$$K = \frac{U \cdot C_{1,2}}{F \cdot c_p \cdot \rho} \cdot 10^3$$

entsteht durch Ersetzen von F_s durch $U \cdot dl$ (Walzumfang und Länge des betrachteten Walzgutelements) sowie der Masse „ m “ durch $V \cdot \rho = F \cdot dl \cdot \rho$, wobei F die Walzgutquerschnittsfläche ist.

Die Laufzeit des Walzgutes zwischen den letzten Gerüsten einer Drahtstaffel beträgt nur 0,02 s, wenn eine mittlere Geschwindigkeit von 30 m/s und ein Gerüstabstand von 600 mm angenommen wird. In dieser Zeit könnte 8 mm dickes, rundes Walzgut von 1000 °C nur um 0,25 grad durch Strahlung abkühlen, wie das folgende Rechenbeispiel zeigt:

$$\begin{aligned} - \Delta\delta &= t \cdot K \cdot (T_1^4 - T_2^4) \\ &= t \cdot \frac{U \cdot C_{1,2}}{F \cdot c_p \cdot \rho} \cdot 10^3 (T_1^4 - T_2^4) \\ &= \frac{\left[\frac{\text{s} \cdot \text{mm} \cdot \text{kcal kg grad dm}^3 \cdot \text{grad}^4}{\text{m}^2 \text{ h grad}^4 \text{ mm}^2 \text{ kcal kg}} \right]}{(0,3 \cdot 10^3)^4 \cdot 10^8} \\ &= \frac{5 \cdot 10^{-1} \cdot 1,5 \cdot 10^{-1} \cdot 7,85 \cdot 3,6 \cdot 10^3}{(0,3 \cdot 10^3)^4 \cdot 10^8} \\ &= 2,45 \cdot 10^{-6} \cdot (2,85 \cdot 10^{12} = 0,008 \cdot 10^{12}) \cdot 10^{-8} \\ &= 2,45 \cdot 10^{-6} \cdot 2,84 \cdot 10^4 \\ &= 0,25 \text{ grad.} \end{aligned}$$

Die Wärmeabstrahlung kann daher übergangen werden, wenn die Abstrahlzeiten genügend kurz sind.

Wärmeverluste durch Ableitung berechnete O. Pawelski (2) nach der Gleichung [5]:

$$\frac{Q_L}{t_w} = K (\delta_D - \delta_w) t \cdot F \cdot \frac{1}{t_w} \quad [5]$$

Q_L = abgeführte Wärmemenge [kcal]
 t_w = Walzzeit [s]
 K = Wärmeübergangszahl $[\text{kcal}/\text{mm}^2 \text{ s grad}]$
 δ_D = Drahttemperatur $[^\circ\text{C}]$
 δ_w = Walzentemperatur $[^\circ\text{C}]$
 t_B = Berührzeit [s]
 F_0 = gesamte Walzgutoberfläche $[\text{mm}^2]$

$$Fo = \frac{2 Fd}{t_B} \cdot tw, Fd = \text{gedrückte Fläche [mm}^2\text{]}.$$

Die Wärmeübergangszahl wird größer mit kürzeren Kontaktzeiten und höherer Walzgeschwindigkeit. Für das nachfolgende Zahlenbeispiel ist sie zu $68 \cdot 10^{-6}$ kcal/mm² s grd angenommen. Die Walzzeit für einen Draht ring von 3200 m Länge betrage rund 55 s bei einer Walzgeschwindigkeit von 60 m/s, die Kontaktfläche an einer Walze sei etwa 32 mm² groß. Als Drahttemperatur sind 1000 °C, als Walzentemperatur 50 °C eingesetzt.

$$Q_L = K (\delta_D - \delta_W) \cdot 2 Fd \cdot tw \quad [6]$$

$$Q_L = \frac{68 \cdot 950 \cdot 64 \cdot 55}{106} \quad \left[\frac{\text{kcal} \cdot \text{grd} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{s}}{\text{mm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{grd}} \right]$$

$$Q_L = 227 \text{ kcal}$$

Die dieser Verlustwärme entsprechende Temperaturerniedrigung beträgt:

$$-\Delta \delta = \frac{Q_L}{m \cdot c_p} = \frac{Q_L}{F \cdot l \cdot \rho \cdot c_p} \quad [7]$$

- F = Walzgutquerschnitt
- m = Drahtmasse
- c_p = spezifische Wärme
- ρ = Dichte

$$-\Delta \delta = \frac{227 \cdot 10^6}{23,7 \cdot 3,2 \cdot 10^6 \cdot 7,5 \cdot 0,15}$$

$$\left[\frac{\text{kcal} \cdot \text{kg} \cdot \text{grd} \cdot \text{mm}^3}{\text{mm}^2 \cdot \text{mm} \cdot \text{kg} \cdot \text{kcal}} \right]$$

$$-\Delta \delta = 2,7^\circ$$

Die nach den Gleichungen [6] und [7] ausgerechneten möglichen Temperaturerniedrigungen sind in Abb. 2 für unveränderte Ausgangs-

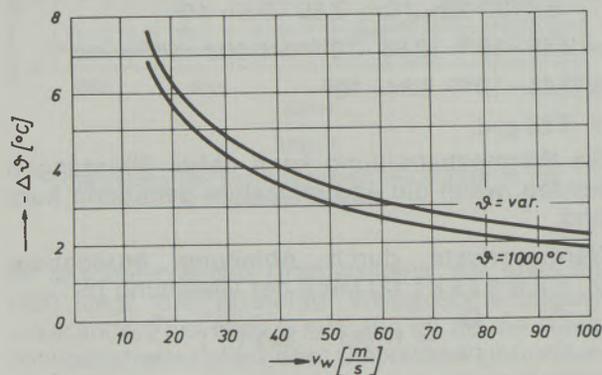


Abb. 2

Möglicher Temperaturverlust über der Walzgeschwindigkeit

temperatur und für die mit höherer Walzgeschwindigkeit erhöhte Drahttemperatur dargestellt. Abb. 3 zeigt die mit steigender Geschwindigkeit zu erwartende Walzguttempera-

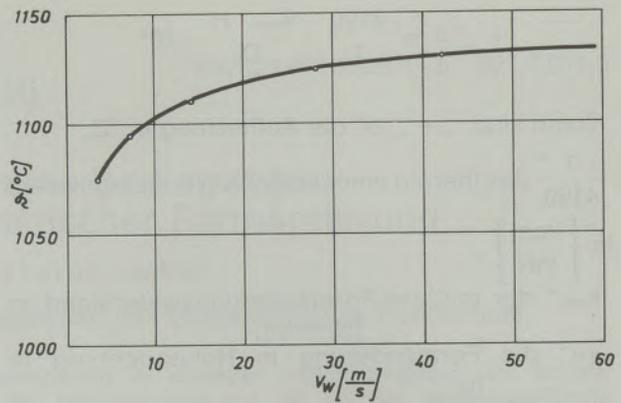


Abb. 3

Endtemperatur des Walzgutes als Funktion der Endwalzgeschwindigkeit

tur, wenn am Einlauf der Drahtstafel das Walzgut 1000 °C warm ist. Nach H. Luft und E. Neuschütz ändern sich die Temperaturdifferenzen zwischen Einlauf- und Auslauf-temperatur nicht sehr, wenn die Einlauf-temperatur variiert. Die Auslauf-temperatur ist demnach scheinbar unabhängig von der Geschwindigkeit.

Wärmebilanzen für Vor- und Zwischenstafel sind negativ. Die Walzguttemperatur zwischen Ofen und Fertigstafel fällt von 1180 °C auf 950 °C (siehe Abb. 4). Es ist zu erwarten, daß mit stei-

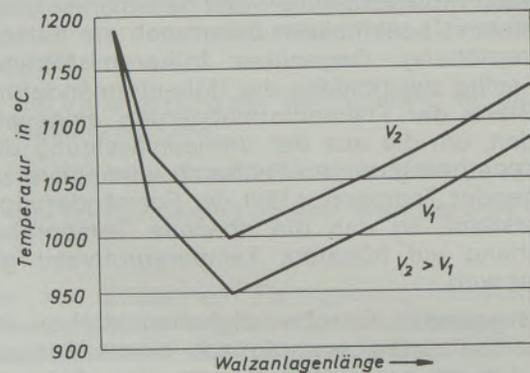


Abb. 4

Verschiebung des T-Verlaufes bei höheren Walzgeschwindigkeiten

gender Walzgeschwindigkeit der Temperaturverlust geringer wird und so die Temperatur am Fertigstafel einlauf ansteigt. Mittelbar beeinflusst damit die Walzgeschwindigkeit die Endtemperatur doch, deren höchstzulässige Werte insbesondere von metallurgischen Rücksichten diktiert sind.

Zu 2.:

Gedanken über die Dynamik des Walzens bei hohen und höchsten Geschwindigkeiten sind dem Verfasser ohne nähere Quellenangabe als „aus dem russischen Schrifttum“ stammend

übermittelt worden.* Die einschlägigen Überlegungen sehen etwa wie folgt aus:

Die Streckung des Walzgutes in einem der letzten und daher schnellsten Gerüste einer Drahtwalzanlage betrage etwa 1,2. Konstantes Walzgutvolumen vor und nach dem Stich vorausgesetzt, muß die Walzgutgeschwindigkeit dementsprechend um den Faktor 1,2 anwachsen,

$$v_1 = v_0 \cdot \frac{F_0}{F_1} \quad [8]$$

wenn „F“ die Walzgutquerschnittsfläche, v die Walzgutgeschwindigkeit und die Indizes 0 und 1 den jeweiligen Zustand vor oder nach dem Stich kennzeichnen. Die absolute Geschwindigkeitsänderung beträgt $\Delta v = v_1 - v_0$, die in der Zeit stattfindet, während der das Walzgut den Walzspalt passiert.

$$t = \frac{ld}{v_m} \quad [9]$$

wenn ld die gedrückte Länge (d. i. die Walzgutlänge im Kontaktbogen zwischen den Walzen) und v_m die mittlere Walzgutgeschwindigkeit während des Stiches ist.

$$ld = \sqrt{R \cdot \Delta h} \quad [10]$$

$$v_m \approx \frac{v_0 + v_1}{2} \quad [11]$$

$$t = \frac{2 \sqrt{R \cdot \Delta h}}{v_0 + v_1} \quad [12]$$

R = Walzenhalbmesser

Δh = absolute Walzguthöhenabnahme

ld = Länge des Walzgutes im Kontaktbogen

t = Kontaktzeit

Die mittlere Beschleunigung im Walzspalt beträgt demnach:

$$b = \frac{\Delta v}{t} = \frac{(v_1 - v_0) \cdot (v_0 + v_1)}{2 \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h}} = \frac{v_1^2 - v_0^2}{2 \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{m}} \right] \quad [13]$$

Zahlenbeispiel:

$$b = \frac{60^2 - 50^2}{2 \sqrt{75 \cdot 1,9}} = \frac{3600 - 2500}{24 \cdot 10^{-3}} = 46000 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right]$$

oder knapp 5000fache Erdbeschleunigung.

Um Walzgut zu beschleunigen, ist eine Kraft vonnöten:

K = mb, Kraft = Masse mal Beschleunigung.

$$m \approx \frac{1}{2} (F_0 + F_1) \cdot ld \cdot \rho, \quad [14]$$

$$K = \frac{(F_0 + F_1) \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h} \cdot \rho \cdot (v_1^2 - v_0^2)}{2 \cdot 2 \cdot \sqrt{R \cdot \Delta h}} \left[\frac{\text{mm}^2 \cdot \text{mm} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{mm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^2} \right] \quad [15]$$

Zahlenbeispiel:

$$K = \frac{(28,4 + 23,7)}{4} \cdot 7,5 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{mm}^4 \text{ kgm}}{\text{mm}^4 \text{ s}^2} \right] = 108 \text{ N}$$

Für sonst unveränderliche Parameter steigt diese zur Beschleunigung des Walzgutes erforderliche Kraft quadratisch mit der Walzgeschwindigkeit an (Abb. 5). Ihre absolute Größe

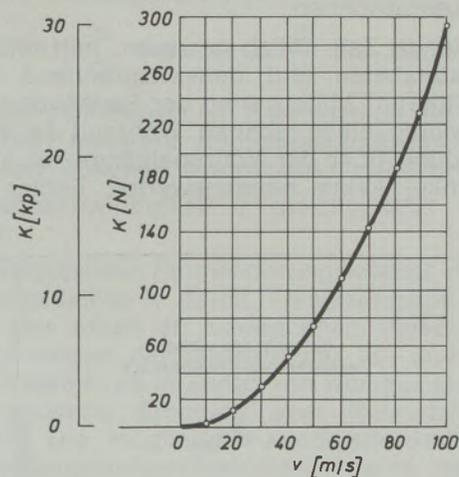


Abb. 5

$$K = f(v_w)$$

Die Beschleunigungskraft in Abhängigkeit von der Walzgeschwindigkeit

erscheint gering im Vergleich zu den im Walzspalt herrschenden, gewohnten und bekannten Kräften. Es ist aber zu beachten, daß der stationäre Walzvorgang mit ausgeglichenen Kräften abläuft, zusätzliche Kräfte also den Ablauf beeinflussen müssen. Des weiteren ist zu überlegen, daß die Beschleunigungskräfte ausschließlich durch Reibschluß von der Walzenoberfläche auf das Walzgut übertragbar sind und daß die an sich recht großen Reibungskräfte nahezu gleichmäßig aufgeteilt sind, in vorwärts- und rückwärtswirkende. Eine positive Differenz muß bleiben, damit der Walzvorgang abläuft. Ihre Größe läßt sich aus der Voreilung abschätzen, d. h. aus dem Geschwindigkeitsüberschuß gegenüber der Walzenumfangsgeschwindigkeit, mit dem das Walzgut den Walzspalt verläßt. Wenn mit steigenden Geschwindigkeiten dieser Überschuß zugunsten der Beschleunigungskräfte aufgezehrt wird,

* M. J. Brovman in: Metallurgija i gemoje delo 6 (1964), S. 165-169.

dann müßte die obere Grenze der realisierbaren Walzgeschwindigkeit erreicht sein. Dies rechnerisch abzuschätzen ist bis heute nicht möglich, da verlässliche Voreilungsmeßwerte für hohe Walzgeschwindigkeiten fehlen. Es wird ein Anliegen der Forschung sein, in der nächsten Zeit diesem Problem auf den Grund zu gehen. Zu 3.:

Die Formänderungsgeschwindigkeit ist der Differentialquotient aus Formänderung und Zeit

$$\dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt} \quad [15], \text{ oder für technische Belange vereinfacht und als Mittelwert geschrieben:}$$

$$\dot{\varphi}_m = \frac{Vu}{ld} \cdot \varphi \quad [16], \quad \varphi = \ln \frac{h_0}{h_1}$$

wenn „Vu“ die Walzenumfangsgeschwindigkeit, „ld“ die gedrückte Länge im Walzspalt, „h₀“ die Walzguthöhe vor dem Stich und „h₁“ die Walzguthöhe nach dem Stich kennzeichnen.

Es ist lange Zeit üblich gewesen, mit mittleren Höhenabnahmen und dementsprechend auch mit „mittleren“ Mittelwerten der Formänderungsgeschwindigkeit zu rechnen. Während die Mittelwertbildung über der Walzspaltlänge für kleine Walzwinkel keine nennenswerten Fehler ver-

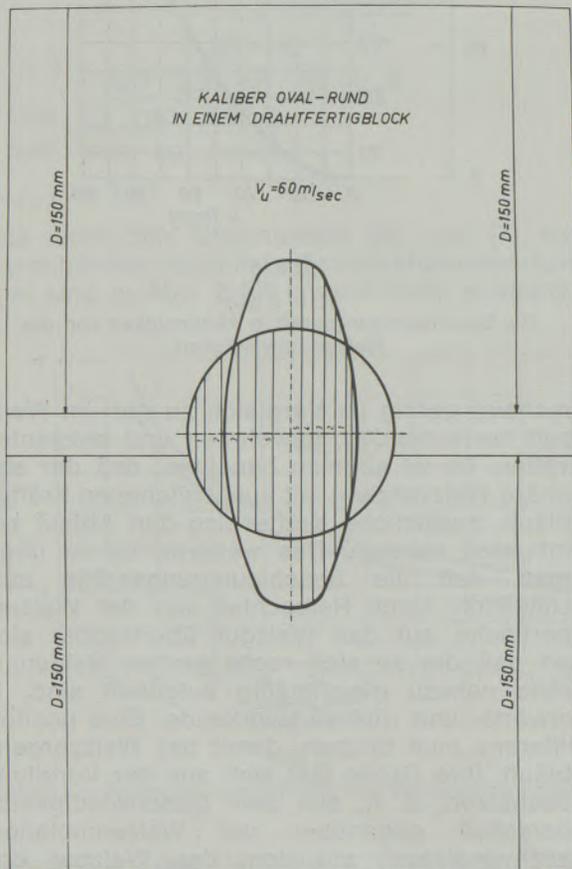


Abb. 6

Aufteilung eines Kalibers in Streifen

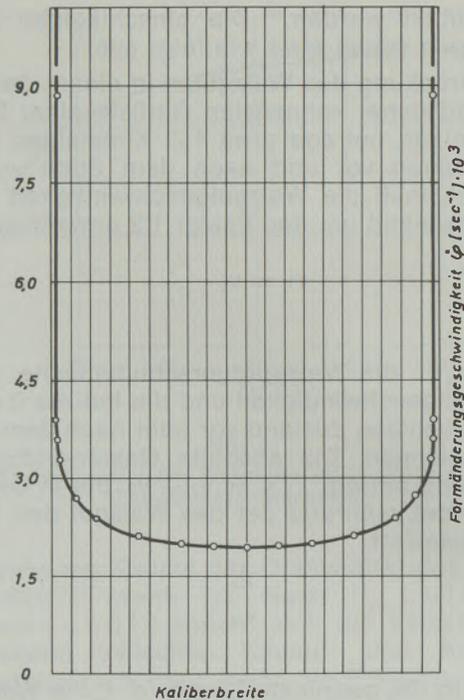


Abb. 7

Die Formänderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Kaliberbreite

ursacht, vernachlässigt die Mitteilung über der Walzgutbreite jedoch gerade beim Kaliberwalzen die Spitzenwerte der Formänderungsgeschwindigkeit in unvertretbarem Maße. Es wurde daher versucht, nach Längsteilen des Kalibers die Mittelwerte der Formänderungsgeschwindigkeit für jeden Streifen zu berechnen (Abb. 6 und 7), wobei angenommen wird, daß der Mittelstreifen des einlaufenden Walzgutes bis zum Auslauf in der Mitte bleibt, die Nachbarstreifen dagegen symmetrisch, jeweils um gleiche Beträge, nach außen verschoben werden. Die Querbewegung blieb in der Berechnung unberücksichtigt. Die so berechneten

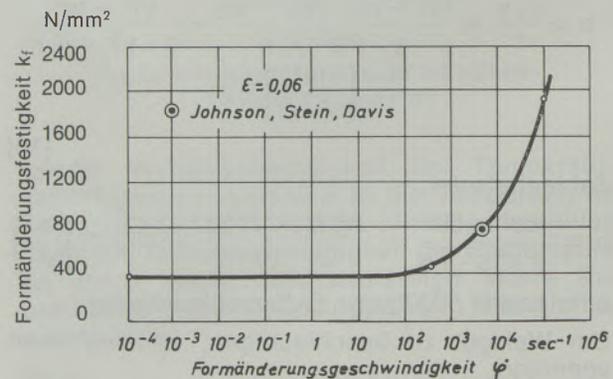


Abb. 8

$$k_f = f(\dot{\varphi})$$

Die Abhängigkeit der Formänderungsfestigkeit von der Formänderungsgeschwindigkeit

Spitzenwerte der Formänderungsgeschwindigkeit am Kaliberrand liegen bei ca. 10^4 [s⁻¹], einem Wert also, der nach den Darstellungen von H. U. Paul (5) (Abb. 8) und J. J. Gilman und W. G. Johnston (Abb. 9) bereits sehr deutlich die zur plastischen Verformung erforderliche Schubspannung erhöht.

Gebräuchliche Vorstellungen über die plastische Formänderung von Metallen benützen zur Berechnung der erforderlichen Spannungen und

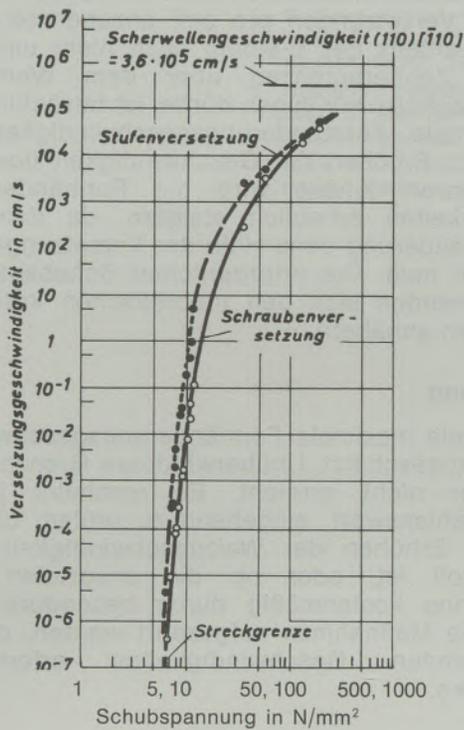


Abb. 9

Die Versetzungsgeschwindigkeit als Funktion der aufgetragenen Schubspannungen

der erreichbaren Formänderungen die Versetzungstheorie. Sie sei daher an dieser Stelle wiederum bemüht, möglicherweise einen oberen Grenzwert für die Verformungsgeschwindigkeit abzuschätzen. Die Betrachtung muß qualitativ bleiben, weil das Problem zu vielschichtig ist, um exakt berechenbar zu sein. Trotzdem erscheint es interessant, die Diskussion anzuregen:

Hohe Formänderungsgeschwindigkeiten, wie sie z. B. bei der Kollision explosiv beschleunigter Platten auftreten, erfordern nach H. U. Paul (5) Versetzungsgeschwindigkeiten nahe der transversalen Schallgeschwindigkeit. Die obere Grenze soll bei $\dot{\varphi} = 10^6$ [s⁻¹] liegen.

Nach P. Haasen (6) gilt:

$$\varepsilon = \frac{b}{d} \quad [17], \text{ d. h.: jede einzelne Versetzung}$$

schert beim vollständigen Durchlaufen einer Gleitebene den Kristall um den Winkel ε . Wenn

nur ein Teil des möglichen Weges L durchlaufen wird, ist

$$\varepsilon = \frac{b}{L} = \frac{b \cdot l}{d \cdot L}$$

[18]

worin „ $\frac{1}{d \cdot L}$ “ die Versetzungsdichte, „ b “ den

Burgersvektor und „ l “ die mittlere freie Weglänge für die Bewegung der Versetzungen bedeuten.

„ $\frac{1}{d \cdot l}$ “ sei im folgenden gleich N gesetzt, wobei

N die Anzahl der Versetzungen, präziser die Anzahl der frei beweglichen Versetzungen bezeichnen soll.

Für die Gleitgeschwindigkeit folgt dann:

$$\dot{\varepsilon} = N \cdot b \frac{dl}{dt} \quad [19], \text{ worin } \frac{dl}{dt} \text{ die Versetzungs-}$$

laufgeschwindigkeit ist. $\dot{\varepsilon}$ ist letztlich die makroskopisch meßbare Abgleitgeschwindigkeit, die mit den üblichen Vorbehalten der Formänderungsgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ gleichgesetzt werden kann.

Mit wachsender Formänderung wächst die Versetzungsdichte N durch Versetzungsmultiplikation. Der Anteil an beweglichen Versetzungen nimmt wegen der Verfestigung ab, und es ist sehr fraglich, ob in Zeiten von weniger als 20 ms nennenswerte Erholung oder Rekristallisation eintritt. Die mögliche – und erforderliche – Versetzungslaufgeschwindigkeit wird mit steigender Spannung zunehmen. Meßwerte, wie sie insbesondere von Gilman und Johnston (6) vorgestellt werden, lassen sich wegen der gegenüber dem hier zu betrachtenden Verformungsvorgang völlig anderen Versuchsbedingungen nicht übertragen. Benutzt wird dagegen der Formelansatz

$$V(\tau, T) = \text{const.} \cdot \tau^m \cdot \exp\left(\frac{-U}{k \cdot T}\right) \quad [19]$$

worin „ τ “ die angelegte Schubspannung [N/mm²], „ U “ die Verzerrungsenergie [eV], „ k “ die Boltzmann-Konstante, „ m “ eine charakteristische Materialkonstante und „const.“ $\frac{\text{mm}^3}{\text{Ns}}$

eine Dimensionsumrechnungszahl bezeichnen. Der beschriebene Ansatz ist empirisch erstellt, er ist nicht aus physikalischen Gesetzmäßigkeiten abgeleitet.

Wird vorausgesetzt, daß die maximale Versetzungslaufgeschwindigkeit nicht größer sein kann als die transversale Schallgeschwindigkeit, dann wird ein Größenvergleich die möglichen Grenzen zeigen: Nach G. Joos (7) hängt die

Schallgeschwindigkeit in elastischen Medien vom E-Modul, der Dichte und der Querdehnungszahl ab:

$$c_{\text{trans}} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad [20]$$

Die oben angeführte Voraussetzung

$$V_{\text{vers}} \leq c_{\text{trans}}$$

bestimmt nun die höchstmögliche Formänderungsgeschwindigkeit zu

$$\dot{\varphi}_{\text{max}} = N \cdot b \cdot \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad [21]$$

Ein Zahlenbeispiel mit

Versetzungsdichte $N = 10^8 \text{ cm}^{-2}$,

Burgersvektor $b = 10^{-8} \text{ cm}$,

Formänderungsgeschwindigkeit $\dot{\varphi} = 10^4 \text{ s}^{-1}$,

Dichte (bei 1200°C) $\rho = 7,5 \text{ kg/dm}^3$,

Querdehnung $\nu = \frac{1}{2}$

ergibt für den E-Modul einen Wert von

$$E = \frac{\dot{\varphi}^2 29(1+\nu)}{N^2 \cdot b^2} = \frac{10^8 \cdot 15(1,5)}{10^{16} \cdot 10^{-16}} \left[\frac{\text{cm}^4 \text{ kg}}{\text{s}^2 \text{ cm}^2 \text{ dm}^3} \right] \\ = 225 \text{ N/mm}^2$$

Die Bestimmung des E-Moduls bei Temperaturen um 1200°C ist nicht so sicher, als daß es möglich wäre, aus beobachteten Formänderungsgeschwindigkeiten auf die Versetzungsdichte oder – besser gesagt – auf die Anzahl frei beweglicher Versetzungen zu schließen. Nachdem jedoch kaum wesentlich mehr als 10^8 frei bewegliche Versetzungen pro cm^2 anzunehmen sind, andererseits der E-Modul auch nicht um mehrere Zehnerpotenzen über dem Wert des Rechenbeispiels liegen dürfte, ist tatsächlich die maximale Formänderungsgeschwindigkeit begrenzt. Erhöhen der Geschwindigkeit über den Grenzwert hinaus wird die Formänderungsfestigkeiten erheblich steigern, da dann die Formänderung ohne Hilfe der Versetzungen ablaufen muß. Die erforderlichen Schubspannungen werden sich den theoretischen kritischen Werten annähern.

Zusammenfassung

Die Entwicklung schneller Formgebungsprozesse wirft die Frage nach den Grenzen der Geschwindigkeitssteigerung auf und regt zur Betrachtung der mit steigenden Formänderungsgeschwindigkeiten extremen Bedingungen der Formänderungsverfahren an.

Am Beispiel des Drahtwalzens wurden die Wärmebilanz, die Dynamik des Walzvorganges und die mit der Versetzungstheorie zu verein-

barende maximale Formänderungsgeschwindigkeit abgeschätzt. Unüberwindbare Grenzen sind bisher nicht erreicht. Es erscheint jedoch empfehlenswert, eingehend zu prüfen, ob weiteres Erhöhen der Walzgeschwindigkeit noch sinnvoll ist, oder ob die erwarteten Zeitgewinne kostenmäßig durch besondere technische Maßnahmen aufgezehrt werden, die mit steigenden Geschwindigkeiten erforderlich werden.

Summary

The development of fast running shaping processes results in the question about the limits of increasing velocity and stimulates to take into consideration the extreme conditions of sharpening processes, while increasing the velocity of such process.

The production of wire was taken as example to estimate the heat balance, the dynamic of the

shaping process and the highest velocity of deformation which is still acceptable to the motion of dislocation. Non surmountable limits have not been reached yet. However it is recommended to examine if further increase of the velocity is still useful or if the expected gain of time is compensated negatively by high cost of technical measures which are required by the increasing velocity.

Résumé

Le développement des procédés de formage rapide pose le problème des limites d'accroissement de vitesse et incite à étudier les conditions extrêmes des procédés de formage résultant de vitesses de formage croissantes. D'après l'exemple du laminage de fils, on a évalué le bilan thermique, la dynamique de l'opération de laminage et la vitesse de déformation maximale compatible avec la théorie des

dislocations. Des limites intransgressibles ne sont pas encore atteintes mais il semble toutefois recommandé d'examiner en détail s'il est vraiment utile d'augmenter encore la vitesse de laminage, ou bien si les gains de temps seront absorbés par les mesures techniques particulières exigées par l'application de vitesses croissantes.

Literaturverzeichnis

1. Luft, K. H.; Einfluß der Walzbedingungen auf das Formänderungsverhalten des Walzgutes in einer neuartigen

- Hochgeschwindigkeitswalzmaschine für Draht; Dissertation an der Technischen Hochschule Clausthal, 15. 12. 1967.
2. Pawelski, O.; Berechnung der Wärmedurchgangszahl für das Warmwalzen und Schmieden; Arch. Eisenhüttenwesen **40** (1969), 10, S. 821–827.
 3. Neuschütz, E., u. H. Thiele; bisher unveröffentlichte Arbeiten.
 4. Schwenzfeier, W.; Betriebsmessungen an einer kontinuierlichen Feinstahlstraße; Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1963.
 5. Plaul, H. U.; Mechanische und Strukturuntersuchungen an austenitischen Einkristallen zur elastisch plastischen Stoßwellenverformung (Mondorf), 1965; (Krupinski), S. 46, Bl. 15, Abb. 8; Text: Maschinschrift, vervielfältigt; Aachen, techn. Diss., 1965.
 6. Haasen, P.; Metallphysik; Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1967, S. 162–181 (Haasen, P.: Grundlagen der Plastizität von Metallen).
 7. Joos, G.; Lehrbuch der Theoretischen Physik; Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main.

DK 621.771.016.2 : 621.771.014 : 621.762.5

Die Beanspruchung der Warmwalze im Walzspalt

Von F. R i e d l, München

Es werden die Vorgänge im Walzspalt hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen Walzgut und Walzen betrachtet; hieraus ergeben sich Forderungen für die Eigenschaften der Walzen; wie weit die derzeit verwendeten Walzenqualitäten diesen Forderungen entsprechen und in welche Richtung die Entwicklung geht, wird anschließend erörtert.

Investigations are made on the process in the opening between rolls with regard to the interaction between rolling material and rolls; as a consequence thereof specific properties of the rolls are required; the subject is treated how far the actual qualities of rolls are in compliance with these requirements and what is the trend of this development.

On examine les processus évoluant dans l'emprise, en ce qui concerne l'interaction entre le laminé et les cylindres; on en déduit des exigences relatives aux caractéristiques des cylindres; on détermine ensuite dans quelle mesure les qualités de cylindres actuellement utilisées satisfont à ces exigences et on discute les tendances de développement.

Einleitung

Die Vorgänge im Walzspalt wurden vielfach in Richtung auf die Verformung des Walzgutes hin systematisch untersucht (zuletzt z. B. W. Hurler Diss, W. Schwenzfeier) (1). Man weiß über diese Mechanismen heute recht gut Bescheid. Für die Auswirkungen dieser Verformungsvorgänge in der Wärme auf das Werkzeug, die Walze, hat man sich in der Praxis wohl sehr interessiert, zu einer wissenschaftlichen Durchleuchtung kam es bisher nur in Einzelfragen. Das hat seinen guten Grund. Einmal ist die Beanspruchung des Werkzeuges im wahrsten Sinn extrem, dann sind die Wechselwirkungen zwischen Walzgut und Walze außerordentlich komplex und direkten Messungen nicht zugänglich.

Es ist leider nicht möglich, die Vorgänge beim Walzen in ihrer Auswirkung auf die Walze zu simulieren. Man ist auf Versuche im Walzwerk mit all ihren Nachteilen und Schwierigkeiten der Erfassung angewiesen.

Die Wechselwirkungen im Walzspalt

Es ist auch mit dieser Arbeit nicht möglich, die Wechselwirkungen von Walzgut und Walze im Walzspalt restlos und endgültig zu durchleuchten. Es soll aber versucht werden, durch eine Analyse der Eigenschaften der in Wechselwirkung befindlichen Werkstoffe zu qualitativen oder sogar halbquantitativen Aussagen zu kommen (Abb. 1).

Spannungen

Das Walzgut hat eine bestimmte Temperatur T_1 , einen vom Werkstoff und der Temperatur T_1 abhängenden Verformungswiderstand f , eine Wärmeleitfähigkeit λ_1 , die auch von der Temperatur abhängig ist. Der Verformungswiderstand

wird auch noch etwas von der Verformungsgeschwindigkeit v beeinflusst. Die Walze muß nun die zur Verformung nötigen Kräfte übertragen. Die Oberfläche wird auf Druck beansprucht, der ganze Körper auf Biegung und Torsion. Durch die Drehung kommt es zu einer Wechselbeanspruchung, die den Eigenspannungszustand überlagert. Die Spannungen sind von der Form der Walze abhängig. Die durch die Beanspru-

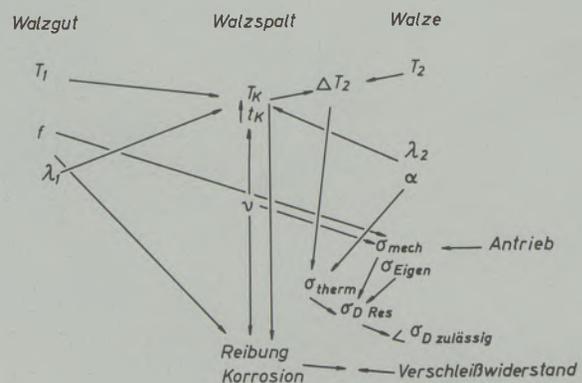


Abb. 1

Übersicht über einige wesentliche Eigenschaften von Walze und Walzgut, welche im Walzspalt in Wechselwirkung stehen.

chung erzeugten Spannungen und die von der Erzeugung herrührenden Druckspannungen werden ferner noch überlagert von thermisch verursachten periodischen Druckspannungen. Diese resultieren aus der örtlichen Erwärmung der Walzenoberfläche durch das heiße Walzgut während der Berührung im Walzspalt. Diese thermisch verursachten Spannungen sind somit abhängig von der Temperaturdifferenz an der Walzenoberfläche ΔT_2 und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten des Werkstoffes α . Die Temperaturerhöhung ist abhängig von der Berührungzeit t_K , der Temperatur des Walzgutes

T_1 und Walze T_2 , der Wärmeleitung von Walzgut λ_1 und Walze λ_2 .

Die auftretende resultierende Druckspannung muß kleiner sein als die Druckfließgrenze des Walzenwerkstoffes. Ein plastischer Abbau der Druck-Spannungsspitze führt bei Entlastung zu Zugspannungen und in weiterer Folge zu „Brandrissen“.

Um die Spannungen zu beherrschen, muß für die Walzenoberfläche gefordert werden:

- a) eine möglichst geringe Temperaturerhöhung ΔT .

Das kann erreicht werden durch kurze Berührungszeiten = hohe Walzgeschwindigkeit, wirksame Kühlung, großes λ_2 , kleines λ_1 ,

- b) kleines α , Auswahl eines entsprechenden Werkstoffes,
 c) hohe Druckfestigkeit σ_D des Walzenwerkstoffes bei der Temperatur der Berührung,
 d) günstige Form der Walze.

Reibung

Eine weitere Wechselwirkung verursacht der Walzprozeß durch die Relativbewegung des Walzgutes an der Walze, was eine Reibung zur Folge hat. Diese Reibung ist verknüpft mit dem Walzdruck, der Geschwindigkeit der Relativbewegung, die wiederum von der Walzgeschwindigkeit abhängt, und mit dem Reibungskoeffizienten der beiden Stoffe, wobei die Berührungstemperatur auch eine Rolle spielt. Die Reibung hat einen Verschleiß zur Folge.

Diesem Verschleiß muß begegnet werden mit

- a) einem möglichst großen Verschleißwiderstand der Walze bei der Temperatur der Berührung,
 b) einer Verringerung der Reibung durch Schmierung. In dieser Richtung sind in den letzten Jahren tatsächlich Erfolge erzielt worden (2).

Zur Vergrößerung des Verschleißwiderstandes (a) in der Wärme bedarf es eines Verschleißträgers, der auch bei höheren Temperaturen (500°) wirksam ist, das sind Karbide. Sie verändern ihre Eigenschaften infolge des komplizierten Gitterbaues nur wenig mit der Temperatur. Wir brauchen also Karbide, möglichst fein verteilt und möglichst viele, und eine möglichst feste Grundmasse, in welcher die Karbide eingebaut sind.

Korrosion und thermischer Verschleiß

Noch eine Auswirkung muß in Betracht gezogen werden, die zwar am Rande liegt, aber doch erhebliche Auswirkungen hat. Das ist die

Korrosion durch Sauerstoff und Wasser bei erhöhter Temperatur. Der immer wieder neu gebildete Zunder am Walzgut kann den Walzenverschleiß erheblich beschleunigen. Auch die Korrosionswirkung des Wassers sollte nicht aus den Augen gelassen werden. Hier kann man sich durch Vermeiden des Zunders oder dessen Entfernung vor Eintritt des Walzgutes in den Walzspalt helfen. Dem Kühlwasser kann man Inhibitoren zusetzen.

Ein weiteres Verschleißphänomen wird durch die Wärme verursacht. Wird die Walzenoberfläche schnell und hoch erhitzt, kann es zum Abheben einer einige Zehntelmillimeter dicken Schicht kommen. Die Walzwerker nennen das Ablodern. Im Zusammenwirken von Verformungsdruck, Temperatur/Differenz und Wärmeausdehnung entstehen unter der Oberfläche Schubspannungen, die ein Ablösen einer oberflächenschicht bewirken. Welche Art des Verschleißes nun vorliegt, kann man in den seltensten Fällen wirklich genau auseinanderhalten. Zumeist wird eine Kombination vorliegen. Karbide als schlechte Wärmeleiter sind für diesen thermischen Verschleiß besonders empfindlich. Abhilfe gibt es durch möglichst kleines ΔT_2 .

Dieses fordert

(kleine Berührungszeit t_k = hohe Walzgeschwindigkeit, gute Kühlung, großen Radius, möglichst feinkörnigen Werkstoff).

Die schon früher erwähnte Erscheinung der Brandrisse kann ebenfalls unter den thermischen Verschleiß eingeordnet werden.

Forderungen an die Walzenoberfläche

Fassen wir kurz zusammen, welche Forderung sich aus dieser Betrachtung ergibt.

Die Walzenoberfläche soll bei Berührungstemperatur besitzen:

- a) hohe Druckfestigkeit σ_D ,
 b) hohe Wechselfestigkeit σ_W ,
 c) kleines α ,
 d) hohe Verschleißfestigkeit (viel Karbide, möglichst feinkörnig verteilt),
 e) großes λ_2 .

Stahlguß

Diesen Forderungen Rechnung tragend, ist die Entwicklung der Stahlgußwalzen in den letzten 20 Jahren folgerichtig zu immer höheren C-Gehalten — entspricht mehr Karbiden — gegangen. Je nach Anwendung liegen die Gehalte an C bei 1–2% und manchmal auch darüber. Eine feine Karbidverteilung läßt sich durch eine Wärmebehandlung erreichen. Um 2% C' und darüber

sinkt die Festigkeit des Werkstoffes erheblich ab, was in vielen Fällen eine Anwendung solcher Stähle ausschließt.

Hartguß

Der untrügliche Spürsinn und die scharfe Beobachtung, mit der unsere Vorfahren ihre Probleme lösten, zwingt uns immer höchste Bewunderung ab. Die Forderung nach mehr Karbiden in der Walzoberfläche wurde vor etwa 200 Jahren durch die Erfindung der Hartgußwalze für die damalige Zeit hervorragend erfüllt. Der Kunstgriff, ein geeignet zusammengesetztes Gußeisen, außen weiß und im Kern grau, erstarren zu lassen, ergab eine Walze mit hervorragenden Verschleißigenschaften bei ausreichender Festigkeit des Körpers. Die Entwicklung ist inzwischen weitergegangen. Man hat legierten Hartguß als Verschleißschicht verwendet, z. B. 3,3 C, 2 Cr, 4 Ni, ähnlich Ni-hard. Solche Walzen müssen allerdings zur Erzielung eines weichen Kerns doppelt gegossen werden. Diese Werkstoffe haben erst ein wirtschaftliches Arbeiten der Breitbandstraßen ermöglicht.

Mit der Erhöhung des Karbidgehaltes kommt man bald an die natürlichen Grenzen, solange man auf die physikalischen Phasengesetze angewiesen ist. Bei Eisenbasislegierungen wird man nur bis zum Eutektikum gehen können, wobei die reinen Karbid-Eutektika sehr schlechte mechanische Eigenschaften und schlechte Wärmeleitung haben. Solange man gießt, muß man also untereutektisch bleiben (40 % Karbid).

Legierungen

Eine Möglichkeit, auszuweichen, besteht in der Erhöhung der Härte der Karbide durch Legieren. Fe_3C hat eine Härte von 840 bis 1100 HV, M_7C_3 als FeCr Mischkarbid 1200 bis 1600 HV. Dieses Karbid kann bis zu 50 % Cr enthalten.

Bei gleichen Erstarrungsbedingungen bildet sich bei Cr-Legierungen (2,5 C, 12 Cr) ein Karbid-eutektikum aus, das um eine Größenordnung feiner erstarrt als normaler Hartguß. Mit solchen Legierungen wurden in den letzten Jahren sehr gute Haltbarkeiten erreicht. Obwohl diese Cr-Legierung mit 12–25 Cr eine sehr schlechte Wärmeleitung zeigt, ist das Verschleißverhalten eindeutig anderen Hartgußlegierungen überlegen. Das dürfte einmal dem günstigeren Verteilungsgrad zuzuschreiben sein und auch der höheren Härte bzw. Festigkeit der Karbide und des Grundwerkstoffes. Erstaunlicherweise stehen diese Walzen auch dort, wo relativ lange Berührungszeiten vorliegen. Diese Entwicklung, die vom Osten starke Impulse erhielt, dürfte die karbidreichen Walzengußwerkstoffe so ziemlich an das Ende der technischen Möglichkeiten geführt haben.

Sinterwerkstoffe

Aber es gibt noch andere Möglichkeiten, den Karbidgehalt eines Werkstoffes zu steuern, sowohl in der Menge als auch in der Feinheit der Verteilung: die Sinterwerkstoffe. Da man hier nicht unumschränkt in der Formwahl ist, muß die Konstruktion der Walzmaschine die Möglichkeiten der Herstellung vom Sinterkörper berücksichtigen. Solche Konstruktionen gibt es bereits. Der Morganblock verwendet Walzscheiben von 80 mm ϕ . Daß man erst entsprechende Hartmetallqualitäten für diesen Zweck entwickeln müßte, liegt auf der Hand. Diese Konzeption hat sich durchgesetzt. Die Maßhaltigkeit des so erzeugten Drahtes ist hervorragend, der Scheibenverschleiß gering. Endwalzgeschwindigkeiten von 50 m/s wurden bereits erreicht.

Eine Entwicklung, von der man jetzt wenig hört, die Planetenwalzwerke, habe ganz sicher Zukunft, wenn einmal die Dimensionierung der Antriebe richtig erfolgt und man die Haltbarkeit der Arbeitswalzen so hochtreibt, daß ein wirtschaftliches Arbeiten möglich wird. Hier wird es Aufgabe der Edeltahlerzeuger sein, einen Werkstoff auf Schnellstahlbasis oder Cr-Fe-C-Basis, eventuell mit Hilfe des ESU-Verfahrens, zu entwickeln, der eine ausreichende Standzeit besitzt, oder die Sintertechnik findet Wege, auch größere Teile zu erzeugen (der Fa. Sandvik gelang die Erzeugung einer Arbeitswalze, 40 ϕ , 500 mm lang, aus Hartmetall) (3).

Ausblick

Es besteht kein Zweifel, daß z. B. das Sinterhartmetall wohl der beste Werkstoff für das Werkzeug Walze ist. Allmählich scheint sich auch die Erkenntnis durchzusetzen, daß man eine Verformungsmaschine auch nach den Möglichkeiten der Herstellung des Werkzeuges auslegen muß. Verschiedene Ansätze sind bereits da, wo auch schon versucht wird, die tragenden Teile von den verschleißenden zu trennen. Es ist ja doch ein Unding, nur die Rinde der Walze zu verbrauchen (etwa 10 %) und den Rest wegzuzwerfen. Die ganze teure Bearbeitung geht verloren. Bei Trennung der Teile kann der Verschleißteil teurer sein, ohne die Wirtschaftlichkeit in Frage zu stellen. Planetenwalzwerke für Stabstahl z. B. besitzen pilzförmige Arbeitswalzen, deren Arbeitsteil unschwer aus einem hochwertigen verschleißfesten Material hergestellt werden kann. Diese Entwicklung für Stab- und Drahtwalzen führt folgerichtig dazu, daß sich die Erzeugung der Werkzeuge mehr auf die Edelstahl- und Sintermetall-Erzeuger verlagert.

Die Tendenz, hochwertigere Werkzeuge zu verwenden, um dadurch die Qualität des Walzgutes zu verbessern und dabei die Werkzeugkosten zu senken, wird konsequent weiterverfolgt werden.

Zusammenfassung

Beim Warmverformungsvorgang im Walzspalt treten Walzgut und das Werkzeug Walze in gegenseitige Wechselwirkung. Aus der spezifischen Beanspruchung der Walze in mechanischer und thermischer Hinsicht ergeben sich Forderungen bezüglich der Eigenschaften der Walzenoberfläche. Neben ausreichender hoher Druckfestigkeit und möglichst geringer Überhitzung, die wiederum kurze Berührungszeiten und gute Wärmeleitfähigkeit fordern, wird ein

möglichst hoher Verschleißwiderstand bei der Arbeitstemperatur gefordert. Sie werden von karbidreichen Werkstoffen weitgehend erfüllt, wobei die Karbidverteilung eine wesentliche Rolle spielt. Am besten entsprechen Sintermetalle den gestellten Anforderungen. Da diese nicht in jeder Form und Größe herstellbar sind, ist es nötig, Walzmaschinen zu entwickeln, welche die Herstellmöglichkeiten der Sintermetalle für das Werkzeug berücksichtigen.

Summary

During the hot forming process in the opening between rolls there is an interaction between rolling material and the tool of roll. The roll is exposed to mechanical and thermal stressing which results in specific requirements concerning the properties of the roll surface. Beside of the sufficiently high pressure strength and lowest possible overheating which as a consequence require short contact periods and good thermal conductivity, a maximum of wear

resistance at the working temperature will be necessary. Materials rich in carbide can satisfy these requirements in which case the distribution of carbide is essential. Sinter metals are the most suitable for this purpose. As sinter metals cannot be produced in any shape and size it is necessary to develop rolling machines which take into consideration the production possibilities of the sintering technique for the tool.

Résumé

Au cours de l'opération de déformation à chaud dans l'emprise, il se produit une interaction entre le laminé et le cylindre. La contrainte spécifique supportée par le cylindre, tant au point de vue mécanique que thermique, détermine les exigences concernant les caractéristiques de la surface des cylindres. En plus d'une résistance à la compression suffisante et une surchauffe aussi faible que possible, qui pose à son tour la condition de courtes durées de contact et une bonne conductibilité thermique, on exige une résistance à l'usure aussi

élevée que possible à la température d'exploitation. Ces exigences sont satisfaites dans une grande mesure par les matériaux riches en carbures, la répartition de ces derniers jouant dans ce cas un rôle important. Les métaux frittés remplissent le mieux ces conditions. Etant donné que ces métaux ne peuvent être produits sous n'importe quelle forme et dimension, il est nécessaire de mettre au point des laminoirs tenant compte des possibilités offertes par la technique de frittage pour la fabrication des cylindres.

Literaturverzeichnis

1. Schwenzfeier, W.; Möglichkeiten und Grenzen neuzeitlicher Walzwerktechnik; Archiv 42 (1971), S. 707-712.
2. Globus, AR; Schmiermittel für Warmwalze; Iron & Steel E. Engeneer 47 (1970) 8, S. 93/94.
3. St. E. 91 (1971), S. 985.

DK 539.538 : 620.178.16 : 669.14.018.256 : 669.715.018.25 : 678.743.22.017

Verschleißverhalten von Konstruktionswerkstoffen

Von E. N a c h t i g a l l, Linz-Ranshofen

Zweck der Untersuchungen; Einflußfaktoren der Verschleißvorgänge; Verschleißprüfgerät; Versuchsdurchführung; Einfluß von Reibgeschwindigkeit, Anpreßdruck und Reibdauer; Ergebnisse der Verschleißversuche mit Aluminiumwerkstoffen verschiedener Härte, Stahl und organischen Baustoffen; praktische Nutzenanwendung der Ergebnisse.

Purpose of investigations; factors influencing the wear process; abrasive wear tester; test execution; influence by friction speed, pressure and time; results of the wear tests with aluminium material in different grades of hardness, with steel and organic building material; practical elaboration of the results.

But des essais; facteurs intervenant dans les phénomènes d'usure; appareil pour l'essai d'usure; conduite de l'essai; influence de la vitesse de frottement, de la pression de friction et de la durée de frottement; résultats des essais d'usure sur des alliages d'aluminium de différentes duretés, de l'acier et des matériaux de construction organiques; signification et application pratique des résultats.

Bei der vielseitigen Verwendung der Aluminiumwerkstoffe im Ingenieurbau tritt zwangsläufig häufig zwischen den Konstruktionsteilen Reibung auf, die zu Verschleißschäden führt. Die in die-

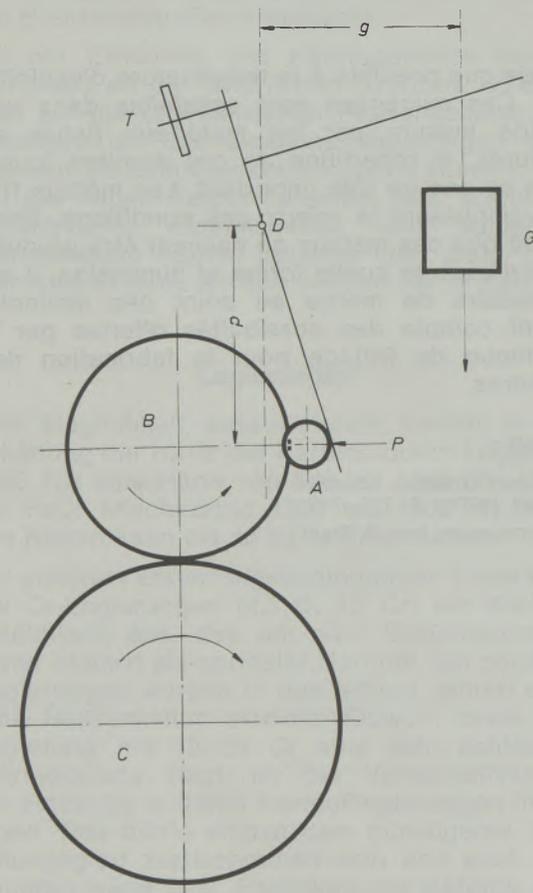


Abb. 1 a

Verschleißprüfgerät

- A ... Feststehender Rundstab, 12 mm ϕ
- B ... Bewegte Scheibe, 66 mm ϕ
- C ... Mitlaufende Filzscheibe, 80 mm ϕ
- D ... Drehpunkt des Belastungshebels
- T ... Tariergewicht

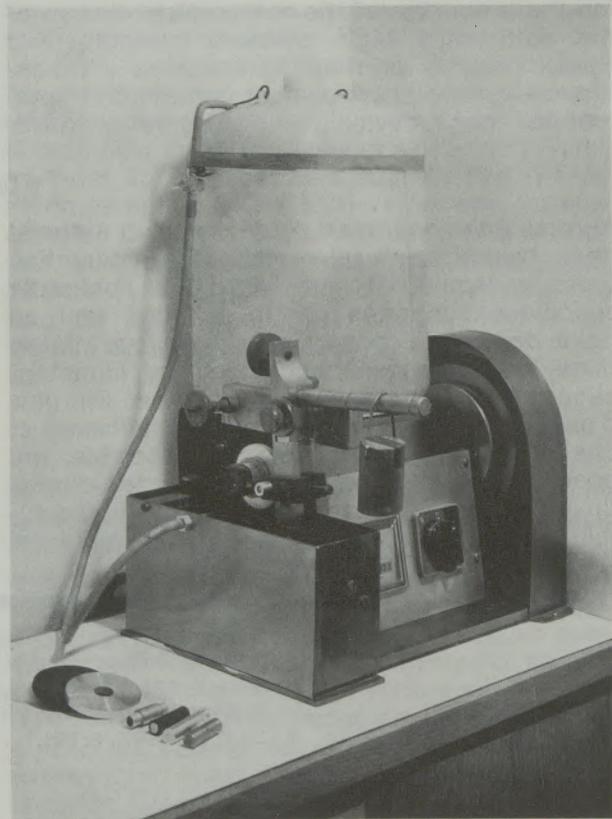


Abb. 1 b

Verschleißprüfgerät

sem Zusammenhang stets gestellte Frage nach dem Werkstoff mit höchster Verschleißfestigkeit findet im Fachschrifttum keine befriedigende Antwort, und es bestehen darüber auch keine ausreichenden praktischen Erfahrungen. Aus diesem Grunde wurden vergleichende Untersuchungen des Verschleißes bei der Reibung der verschiedenen Aluminiumwerkstoffe untereinander und mit anderen gebräuchlichen Baustoffen, wie Stahl, Gummi und verschleißfesten Kunststoffen, durchgeführt.

Erfahrungsgemäß hängt die Verschleißwirkung von zahlreichen Faktoren ab, vor allem von den mechanischen und metallkundlichen Eigenschaften und der Oberflächenbeschaffenheit der beiden Reibungspartner, von Druck, Temperatur, Reibungsgeschwindigkeit und Schmierung. Die hier beschriebenen Versuche können deshalb nur unter übereinstimmenden Bedingungen gewonnene, relativ zu wertende Ergebnisse liefern, die bedingt auf das praktische Betriebsverhalten zu übertragen sind.

Versuchsdurchführung

Zur Erzeugung einer definierten Rollreibung wurde ein Prüfgerät gebaut (Abb. 1 a und b), in dem in der Regel ein feststehender Rundstab A gegen den Umfang einer rotierenden zylindrischen Scheibe B gepreßt wird. Die Scheibe von 66 mm Durchmesser und 6 mm Höhe wird durch einen Elektromotor über eine Dreistufenübersetzung mit gleichbleibender Geschwindigkeit bewegt (310 ... 660 ... 1240 U/min; 64,2 ... 136,7 ... 259 m/min Umfangsgeschwindigkeit). Mit Gewichten und Hebelübertragung wird der Rundstab A (12 mm Durchmesser) mit gleichmäßigem Druck gegen die Mantelfläche der sich drehenden Scheibe B gepreßt.

Zur Kühlung und auch zur Abführung des Abriebes wird ständig eine mit destilliertem Wasser bespülte Filzscheibe mit leichtem Druck gegen die rotierende Scheibe B gepreßt und von dieser mitgeführt. Es wird dadurch erreicht, daß an den kleinen Reibflächen von A und B keine meßbare Temperaturerhöhung auftritt, die die Werkstofffestigkeit oder den Verschleiß beeinflussen könnte; die Beibehaltung der Werkstofffestigkeit und Oberflächenhärte konnte durch die Mikrohärtprüfung vor und nach der Reibbeanspruchung bestätigt werden.

Der Abrieb selbst wurde durch den Gewichtsverlust von Scheibe B bzw. Rundstab A bestimmt und hier mit dem daraus errechneten verlorenen Materialvolumen in mm^3 angegeben.

Die auf Abrieb beanspruchten Scheiben und Rundstäbe wurden aus den in Tabelle 1 genannten und mit ihrer Brinellhärte gekennzeichneten Werkstoffen gedreht. Die reibenden Flächen der Prüfkörper waren durchwegs fein abgedreht. Durch Versuche wurde wohl festgestellt, daß die Oberflächengüte einen merklichen Einfluß auf die Reibwirkung ausübt und

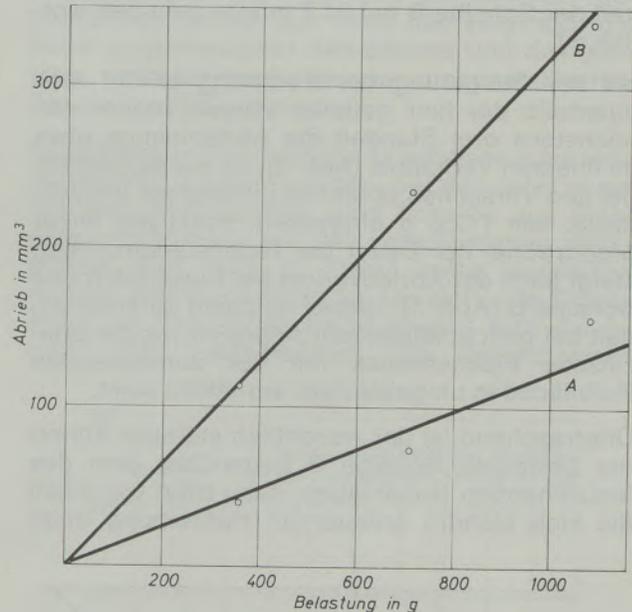


Abb. 2

Zunahme der Abriebmenge nach 2 Stunden Reibdauer mit der Belastung (Reibungsdruck) bei der Reibung einer drehenden Scheibe B (66 mm ϕ , 6 mm d; Umfangsgeschwindigkeit 64 m/min) gegen einen Rundstab A (12 mm ϕ), beide aus AlZnMgCu 1,5 – warmausgehärtet

Tabelle 1

Prüfkörper	Werkstoff, Zustand (Kurzzeichen)	Härte HB in kp/mm^2
Rundstab	Al 99,5 weich (W)	19,9
Rundstab	Al 99,5 hart (H)	37,6
Rundstab	AlMgSi 0,5 weich (W)	30,3
Rundstab	AlMgSi 0,5 warmausgehärtet (wa)	77,8
Rundstab	AlZnMgCu 1,5 weich (W)	75,1
Rundstab	AlZnMgCu 1,5 warmausgehärtet (wa)	179,0
Rundstab	Stahl St 37 M	107,5
Rundstab	Hartgummi	—
Rundstab	Vulkollan 40 (Bayer Leverkusen)	(92° Shore A)
Rundstab	PVC mittelhart	(80° Shore A)
Scheibe	Al 99,5 hart (H)	35,4
Scheibe	AlZnMgCu 1,5 warmausgehärtet (wa)	168,5
Scheibe	Stahl St 37 M	107,5

mit zunehmender Rauheit die Menge des Abriebes bis um 20 % größer werden kann. Da aber die Oberflächenrauheit beim Reibversuch verändert wird, wurde auf die Berücksichtigung dieses Einflusses verzichtet.

Es wurde auch nachgewiesen, daß die Änderung der Umlaufgeschwindigkeit der Scheibe B in kleinerem Bereich direkt proportional die Abriebmenge beeinflusst und eine stärkere Steigerung der Geschwindigkeit eine nicht mehr vermeidbare Temperaturerhöhung an den Reibflächen bewirkt, weshalb bei den hier beschriebenen Versuchsreihen die Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe B auf 64,2 m/min gehalten worden ist.

Mit der Steigerung der Belastung erhöht sich innerhalb der hier geübten Versuchsdauer von höchstens drei Stunden die Abriebmenge etwa im linearen Verhältnis (Abb. 2); es wurde deshalb bei den Versuchen übereinstimmend ein Anpreßdruck von 712,8 g eingestellt. Praktisch linear proportional der Dauer der Reibbeanspruchung steigt auch der Abriebverlust bei Rundstab A und Scheibe B (Abb. 3); dieses ist damit zu erklären, daß bei gleichbleibendem Anpreßdruck der spezifische Flächendruck mit der zunehmenden Reibfläche in umgekehrtem Verhältnis sinkt.

Überraschend ist der wesentlich stärkere Abrieb der bewegten Scheibe B gegenüber dem des feststehenden Rundstabes; dazu trägt vor allem die sich ständig erneuernde Haftreibung beim

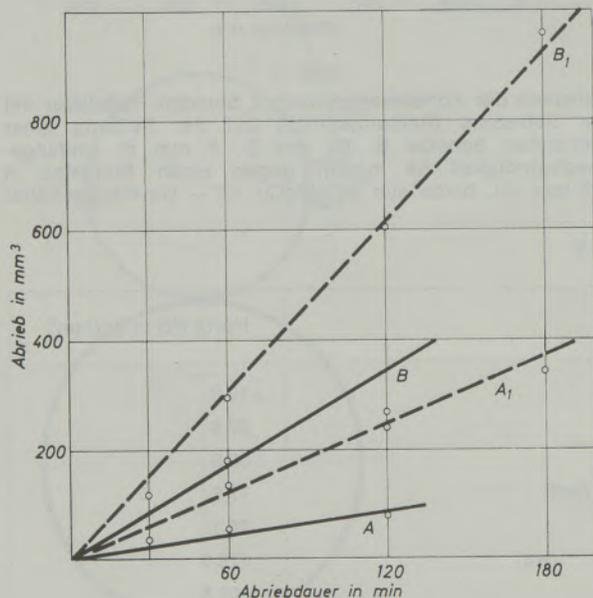


Abb. 3

Zunahme der Abriebmenge mit der Reibdauer bei der Reibung der drehenden Scheibe B gegen den feststehenden Rundstab A unter dem Reibungsdruck 712,8 g bzw. der drehenden Scheibe B₁ gegen den feststehenden Rundstab A₁ unter dem Reibungsdruck 1079 g; beide Scheiben (66 mm ϕ , 6 mm d; Umfangsgeschwindigkeit 64,2 m/min) und Rundstäbe (12 mm) aus AlZnMgCu 1,5 – warmausgehärtet

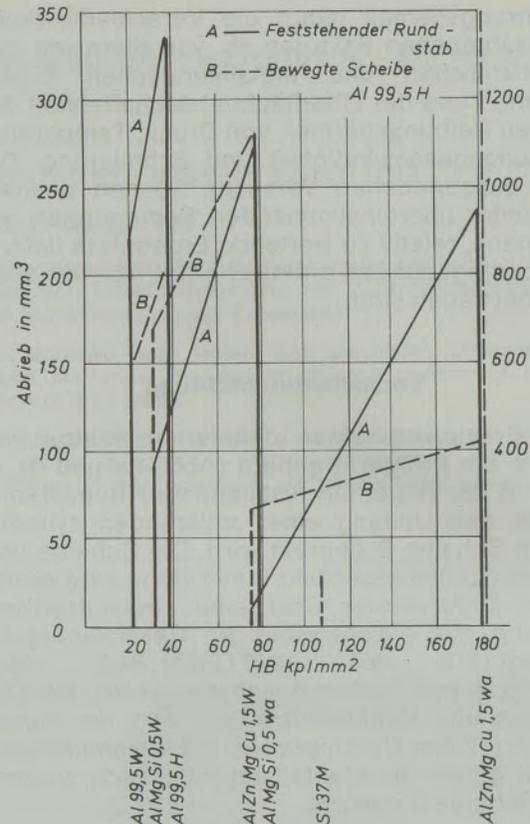


Abb. 4

Abriebmenge nach 2 Stunden Reibdauer (Reibungsdruck 712,8 g) von der drehenden Scheibe B (66 mm ϕ , 6 mm d; Umfangsgeschwindigkeit 64,2 m/min) aus Al 99,5 – hart und den feststehenden Rundstäben A (12 mm ϕ) aus den Werkstoffen in Tabelle 1

Wechsel der Reibfläche am Scheibenumfang bei. Eine untergeordnete Bedeutung kommt dabei dem unterschiedlichen Durchmesser der beiden Reibungspartner zu, wie ein Versuch mit einer an Stelle des Rundstabes eingesetzten feststehenden Scheibe von 66 mm Durchmesser beweist (Abb. 3). Bei diesen Versuchen mit Versuchskörpern aus der gleichen Legierung AlZnMgCu 1,5 – warmausgehärtet ist der Abrieb der bewegten Scheibe rund dreimal so groß als der des feststehenden Rundstabes bzw. der feststehenden Scheibe. Naturgemäß ändert sich dieses Verhältnis stark mit Härte und Verschleißfestigkeit der Prüfkörper, wie es die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen.

Versuchsergebnisse

In einer Versuchsreihe wurden gegen die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 64,2 m/s gedrehte Scheibe (66 mm Durchmesser, 6 mm Höhe) aus Reinaluminium Al 99,5 – hart jeweils Rundstäbe (12 mm Durchmesser) aus den in Tabelle 1 genannten Werkstoffen mit 712,8 g Druck angepreßt und nach der Versuchsdauer von 120 Minuten jeweils bei Scheibe und Rundstäben die Abriebmengen gemessen. Die gra-

fische Auftragung dieser Abriebwerte über die Brinellhärte des betreffenden Prüfkörpers in Abb. 4 zeigt, daß jeder Aluminiumwerkstoff in weichem Zustand merklich verschleißfester ist als in verfestigtem bzw. ausgehärtetem Zustand. Hingegen steigen die Abriebverluste der verschiedenen Aluminiumwerkstoffe mit abnehmender Härte. Die jeweiligen Abriebwerte der bewegten Reinaluminiumscheibe weisen einen Verlauf ähnlich denen der feststehenden Rundstäbe auf, nur sind diese Werte etwa dreimal so hoch.

Der Rundstab aus Stahl wird von der Aluminiumscheibe, deren Abrieb verhältnismäßig gering bleibt, nur unbedeutend abgetragen. Sehr gering sind auch die Gewichtsverluste der nichtmetallischen Werkstoffe (Vulkollan, Gummi, PVC), wobei die Aluminiumscheibe gleichermaßen einen geringfügigen Abrieb erfährt.

Naturgemäß ist eine stärkere Abtragung der Aluminiumscheibe mit einer tiefen Aufrauung der Oberfläche in Form von Rissen, Rillen und Graten verbunden. Die wenig abgetragenen nichtmetallischen Körper zeigen durch den

Druck entstandene Vertiefungen der Reibflächen. Eindeutig ist die Tendenz des mit der Härte abnehmenden Abriebes des Rundstabes bei Verwendung einer bewegten Scheibe aus der hochfesten Legierung AlZnMgCu 1,5 – warmausgehärtet (Abb. 5). Hier nehmen die Abriebverluste der Aluminium-Rundstäbe praktisch nur mit deren Härte unabhängig von der Legierungszusammensetzung ab. Weniger ausgeprägt erscheint der Zusammenhang dieser Abriebwerte mit denen der bewegten Scheibe; dabei fällt aber der bis 14fache Abrieb der harten Aluminiumscheibe gegenüber den geringen Verlusten der feststehenden Rundstäbe aus den weichen Aluminiumwerkstoffen auf. Auch hier zeigt sich die hohe Abriebfestigkeit des Stahles und das günstige Verschleißverhalten der nichtmetallischen Baustoffe mit Aluminium.

Schließlich sollen noch die Ergebnisse einer Versuchsreihe genannt werden, bei der unter sonst gleichen Bedingungen eine Scheibe aus Stahl gegen Rundstäbe aus den verschiedenen Werkstoffen reibt (Abb. 6). Dabei treten wesentlich andere, wenig voneinander abweichende Ergebnisse auf. Die Stahlscheibe erweist sich durchwegs sehr verschleißfest. Die feststehenden

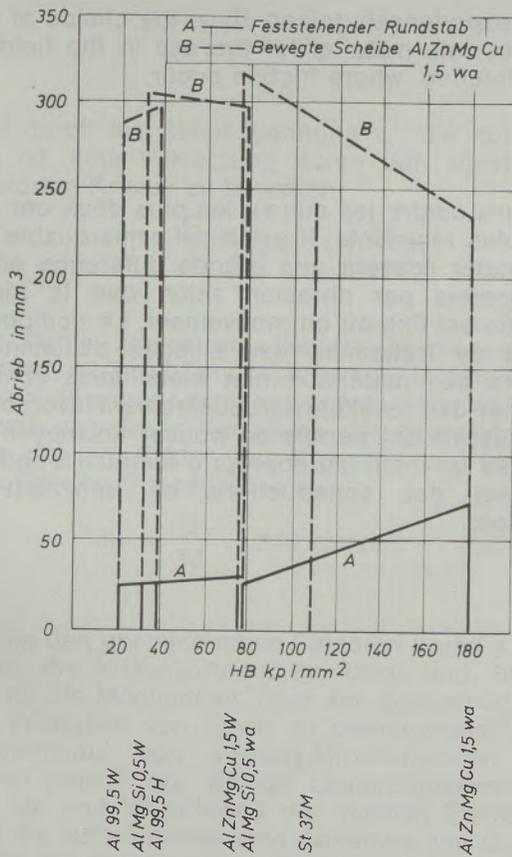


Abb. 5

Abriebmenge nach 2 Stunden Reibdauer (Reibungsdruck 712,8 g) von der drehenden Scheibe B (66 mm ϕ , 6 mm d; Umfangsgeschwindigkeit 64,2 m/min) aus AlZnMgCu 1,5 – warmausgehärtet und den feststehenden Rundstäben A (12 mm ϕ) aus den Werkstoffen in Tabelle 1

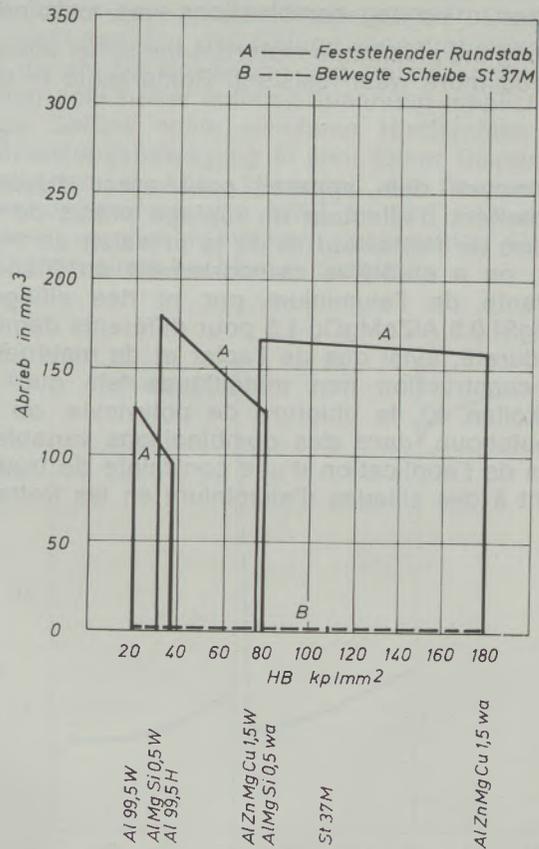


Abb. 6

Abriebmenge nach 2 Stunden Reibdauer (Reibungsdruck 712,8 g) von der drehenden Scheibe B (66 mm ϕ , 6 mm d; Umfangsgeschwindigkeit 64,2 m/min) aus Stahl St 37 M und den feststehenden Rundstäben A (12 mm ϕ) aus den Werkstoffen in Tabelle 1

Rundstäbe aus den einzelnen Aluminiumlegierungen geben in weichem Zustand einen etwas stärkeren Abrieb als in hartem Zustand und in der Reihe der Metalle mit gleichem Zustand mit der Härte abnehmende Abriebmengen. Während

auch hier die Wirkung der reibenden Stahlscheibe auf Gummi und Vulkollan gering ist, tritt — bestätigt durch wiederholte Versuche — bei PVC eine starke Abtragung auf, für die bisher keine Erklärung gefunden werden konnte.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines Verschleißprüfgerätes, das die genaue Einstellung von Reibgeschwindigkeit und -druck erlaubt, wurde das Verhalten bei der Rollreibung von Reinaluminium und den Legierungen AlMgSi 0,5 und AlZnMgCu 1,5 in verschiedenen Härtestufen sowie von Stahl und den nichtmetallischen Baustoffen Vulkollan 40, PVC und Gummi in wechselnder Kombination untersucht.

Besonders bei der Reibbeanspruchung der Aluminiummetalle untereinander erwiesen sich

weichere Werkstoffe verschleißfester. Bemerkenswert ist auch der oft große Unterschied der Abriebverluste bei bewegtem und feststehendem Reibteil. Das Reibverhalten der Aluminiumwerkstoffe gegen die nichtmetallischen Stoffe erscheint besonders günstig.

Die gewonnenen Erfahrungen geben die Möglichkeit, für die Verwendung in Konstruktionen mit Reibbeanspruchung und unter sonstigen Bedingungen den geeigneten Werkstoff zu wählen.

Summary

Using an abrasive-wear tester, which permits the exact regulation of friction-speed and -pressure, the rolling friction behaviour of pure aluminium and the alloys AlMgSi 0,5 and AlZnMgCu 1,5 in different grades of hardness, of steel and the non-metallic materials Vulkollan 40, PVC and rubber in varying combinations was examined.

Among the aluminium materials the softer metals proved more wear-resistant. Remarkable is the

often substantial difference in the friction losses of the moved and stationary parts. The friction behaviour of the aluminium metals opposed the nonmetallic materials appears to be especially favourable.

The experiences gained allow the choice of the appropriate material for the use in the field of engineering, where friction occur.

Résumé

Au moyen d'un appareil pour essai d'usure, permettant d'effectuer un réglage précis de la vitesse de frottement et de la pression de friction, on a étudié le comportement en friction roulante de l'aluminium pur et des alliages AlMgSi 0,5 AlZnMgCu 1,5 pour différents degrés de dureté, ainsi que de l'acier et de matériaux de construction non métalliques tels que le Vulkollan 40, le chlorure de polyvinyle, ou le caoutchouc, dans des combinaisons variables. Lors de l'application d'une contrainte de frottement à des alliages d'aluminium en les frottant

les uns contre les autres, les plus doux ont été les plus résistants. Il est aussi remarquable de constater souvent une grande différence entre les pertes par abrasion selon que la pièce frottée est fixe ou en mouvement. Le comportement de frottement des alliages d'aluminium contre des matériaux non métalliques semble donner des résultats particulièrement favorables. Les essais ont permis de trouver un moyen de choisir un matériau approprié lorsqu'il s'agit de réaliser des constructions où intervient la friction.

DK 539.4 : 669.1.017

Die Ursachen hoher Festigkeit von Stahl

Von E. Hornbogen, Bochum *)

Die theoretische Grenze der Schubfestigkeit von α -Eisen-Kristallen; die Grundmechanismen der Härtung, die auf Behinderung der Bewegung von Versetzungen beruhen: Mischkristallhärtung, Härtung durch Versetzungen, Härtung durch Korngrenzen, Härtung durch Teilchen; die Kombination dieser Mechanismen bei der Entwicklung hochfester und höchstfester Stähle; hohe Festigkeit und Duktilität.

The theoretical shearing strength limit of iron crystals; principle mechanism of hardening based on obstructed movement of dislocation; mixed crystal hardening; hardening by dislocation; hardening by grain boundary; hardening by particles; combination of mechanism for the development of high strength and highest strength steel; high strength and ductility.

Limite théorique de la résistance au cisaillement de cristaux de fer- α , mécanismes fondamentaux du durcissement, basés sur l'inhibition du mouvement des dislocations; durcissement par mise en solution solide, durcissement par les dislocations, durcissement par les joints de grains, durcissement par les particules; combinaison de ces mécanismes lors de la mise au point d'aciers très résistants et super-résistants; résistance et ductilité élevées.

1. Die theoretischen Grenzen der Festigkeit

Die obere und untere Grenze der Festigkeit von Stählen ist durch die theoretische Schubspannung τ_{th} gegeben, die notwendig ist, eine Ebene des perfekten Gitters des α -Eisens abzuscheren:

$$\frac{G_{\langle 111 \rangle} b}{2 \pi a} \geq \tau_{th} \approx \frac{G}{30}$$

[1 a]

und durch die Schubspannung τ_{\perp} , die notwendig ist, eine Versetzung durch den sonst ungestörten Kristall zu bewegen:

$$\tau_{\perp} \approx \frac{G_{\langle 111 \rangle}}{5 \cdot 10^3} \approx 1 \left[\frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$$

[1 b]

Da Stähle immer als Vielkristalle verwendet werden, muß die Schubspannung τ in eine Zugspannung σ umgerechnet werden. Unter der Annahme regelloser Verteilung der Kristallite ergibt sich ein Faktor von etwa drei und für die theoretische Streckgrenze σ_{th}

$$\sigma_{th} \approx \frac{G}{10} = 840 \text{ kpmm}^{-2}$$

[1 c]

Neben den geometrischen Faktoren b und a , die durch die Kristallstruktur bestimmt sind, bleibt nur für die Möglichkeit, über den Schubmodul G die Festigkeit von Eisen zu beeinflussen. Den Schubmodul von α -Eisen-Mischkristallen erhöhen jedoch nur wenige Legierungselemente wie Mo und V, während die meisten Elemente und die Gitterdefekte eine Abnahme von G und damit der theoretischen Festigkeit von α -Eisen bewirken. Die in [Gl. 1 c] angegebene Festigkeit ist mit α -Eisen-Haarkristallen (Whisker) erreicht worden. Ihre Ausnützung (außer in Verbund-

werkstoffen) ist aber schwierig, da die Whisker bewegliche Versetzungen erzeugen, sobald σ_{th} erreicht ist. Weitere plastische Verformung ist dann bei der sehr niedrigen Spannung für Eisen mit beweglichen Versetzungen möglich. Aus diesem Grund beruht jegliche Entwicklung hochfester Stähle auf dem Prinzip, den niedrigen Wert von σ_{\perp} zu erhöhen [Gl 1 b]. Dies geschieht dadurch, daß Gefüge angestrebt werden, in denen die Bewegung von Versetzungen nur unter sehr hoher äußerer Spannung möglich ist. Das Gefüge sollte wirksame Hindernisse der Versetzungsbewegung in sehr feiner Dispersion enthalten. In Abb. 1 werden die Spannungs-Dehnungskurven von Whisker und Reineisenkristall verglichen mit den gewünschten Eigenschaften eines hochfesten Stahles.

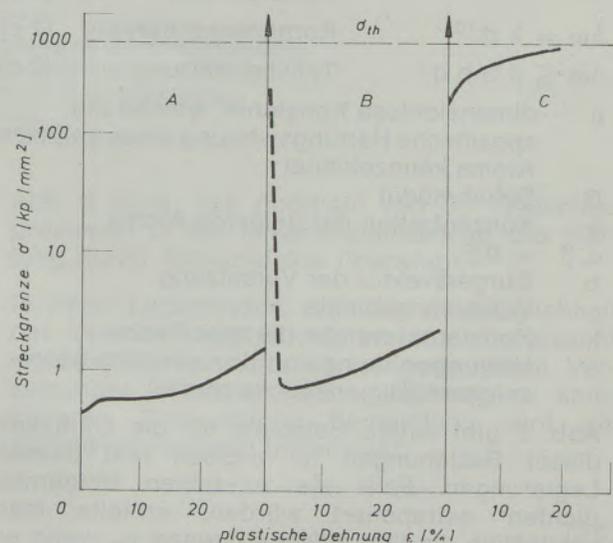


Abb. 1

- A Reineisen-Einkristall
- B α -Eisen - Whisker
- C Idealer Stahl mit höchster Zugfestigkeit

*) Institut für Werkstoffe, Ruhr-Universität

2. Die vier Grundmechanismen der Härtung

Die einzelnen Hindernisarten, die in das Gitter eingeführt werden, um die Bewegung der Versetzung zu hindern, können entsprechend ihrer geometrischen Abmessung eingeteilt werden. Folgende sind für das α -Eisen wichtig:

- 0 – dimensional: substituierte und eingelagerte Legierungsatome
- 1 – dimensional: Versetzungen
- 2 – dimensional: Korngrenzen, Zwillingsgrenzen
- 3 – dimensional: Teilchen einer zweiten Phase

Die Theorien der Festigkeitserhöhung durch diese Hindernisarten sind in den vergangenen Jahren ausgearbeitet worden. Für den Fall des α -Eisens ergeben sich aber besondere Schwierigkeiten, da selbst das reinste Eisen, das heute verfügbar ist, in seinen mechanischen Eigenschaften stark durch einige ppm C oder N beeinflusst wird. Die Eigenschaften des „wirklich reinen“ Eisens, die zum experimentellen Vergleich benötigt werden, sind nicht genau bekannt.

Es muß in Betracht gezogen werden, daß eine ungewöhnlich hohe Wechselwirkungsenergie zwischen den Defekten und den Zwischengitteratomen besteht. Die Folge davon sind diskontinuierliche Streckgrenze, Reckaltern und eine starke Abhängigkeit des Faktors k (Petch-Konstante) [Gl. 2 c] von den Segregationsbedingungen und damit von der Wärmebehandlung des Stahles (Abb. 9). Die folgenden Funktionen wurden für die Beziehung zwischen Dichte oder Abstand d der Hindernisse und der Streckgrenze erhalten (1) bis (7):

$$\Delta\sigma_0 = a G c^{1/2} \alpha d^{-1} \quad \text{Mischkristallhärtung} \quad [2 a]$$

$$\Delta\sigma_1 = \alpha G b \varrho^{1/2} \alpha d^{-1} \quad \text{Verfestigung durch Versetzungen} \quad [2 b]$$

$$\Delta\sigma_2 = k d^{-1/2} \quad \text{Korngrenzenhärtung} \quad [2 c]$$

$$\Delta\sigma_3 \leq \beta G b d^{-1} \quad \text{Teilchenhärtung} \quad [2 d]$$

a dimensionlose Konstante, welche die spezifische Härtungswirkung eines gelösten Atoms kennzeichnet

G Schubmodul

c Konzentration der gelösten Atome

$\alpha, \beta \approx 0,5$

b Burgersvektor der Versetzung

ϱ Versetzungsdichte

k Konstante, welche die spezifische Härtungswirkung von Korngrenzen kennzeichnet (Dimension $kp \text{ mm}^{-3/2}$)

Abb. 2 gibt einige Beispiele für die Gültigkeit dieser Beziehungen für α -Eisen und dessen Legierungen. Falls sie zu hohen Hindernisdichten extrapoliert würden, erhielte man schließlich die theoretische Grenze σ_{th} , wenn es nicht bestimmte Grenzen gäbe.

Die Konzentration von gelösten Atomen, die Mischkristallhärtung verursachen, ist begrenzt durch die maximale Löslichkeit im festen Zu-

stand, c_{max} (Ausnahme: splat-cooling). Grundsätzlich ist die spezifische Härtungswirkung einer Atomart groß, wenn c_{max} klein ist. Glücklicherweise kann dieses Prinzip für α -Eisen umgangen werden, da durch martensitische Umwandlung von Fe-C-Legierungen die stark härtenden Kohlenstoffatome ins krz-Gitter gebracht werden können, obwohl eigentlich eine geringe Löslichkeit besteht (Abb. 3).

Die Möglichkeit, die Versetzungsdichte zu erhöhen, ist ebenfalls begrenzt [Gl. 2 b]. Falls die Abstände zwischen den Versetzungen sehr klein werden, ordnen sie sich auch bei Raumtemperatur um oder annihilieren. In kaltgezogenem Stahl mit einer feinen Dispersion von Karbiden (Pianodrähte), die diese Umordnung behindert, erreicht man Versetzungsdichten von $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ und eine Streckgrenze von $\sigma_{th}/3$. Ähnliche Grenzen gelten auch für die Korngrenzenhärtung [Gl. 2 c]. Es ist schwierig, durch Rekristallisationsbehandlungen Korndurchmesser, die viel kleiner als 10^{-4} cm sind, zu erreichen. Härtung könnte erhalten werden durch Erhöhung des Faktors k [Gl. 2 c] mittels Segregation an Korngrenzen. Dies ist aber nicht empfehlenswert, da unter diesen Bedingungen auch Korngrenzensprödigkeit zu erwarten ist. Der vielseitigste Härtungsmechanismus ist die Teilchenhärtung. Gleichung [2 d] gibt die größtmögliche Festigkeit an, die dann erreicht wird, wenn die Teilchen stark genug sind, daß sich Versetzungen zu Halbkreisen durchbiegen können, bevor sie diese umgehen (Orowan-Mechanismus). Die Teilchenabstände müssen kleiner als 100 \AA sein, um in die Nähe der theoretischen Festigkeit zu gelangen. Dies ist nur durch homogene Keimbildung sehr kleiner Teilchen möglich. Die Möglichkeiten der Ausscheidungshärtung werden erst seit ein paar Jahren als wertvoller Härtungsmechanismus für Stähle erkannt. Sehr kleine, feste Teilchen können ähnlich wie die G.-P.-Zonen in Aluminiumlegierungen auch im α -Eisen entstehen. Es handelt sich um intermetallische Verbindungen (Kristallstruktur ähnlich Fe_3Al) oder Legierungskarbide oder -nitride (Kristallstruktur ähnlich Fe_3N). Eine wichtige Voraussetzung für die Festigkeitserhöhung ist, daß sie durch Teilchen hervorgerufen wird, die von Versetzungen umgangen und nicht abgesichert werden (4). Falls letzteres bei kleinen Teilchen der Fall ist, führt das zu „grober“ Gleitverteilung (Abb. 7 und 10) mit seinen nachteiligen Auswirkungen auf die Duktilität (Abschnitt 4).

Es zeigt sich, daß die Anwendung eines einzelnen Härtungsmechanismus meist nicht ein brauchbarer Weg ist, in die Nähe der theoretischen Festigkeit zu gelangen. Falls es auf diese Weise gelingt, dann auf Kosten der Duktilität.

3. Die Kombination der Grundmechanismen

Das älteste Beispiel für die Kombination mehrerer Härtungsmechanismen ist die Härtung von

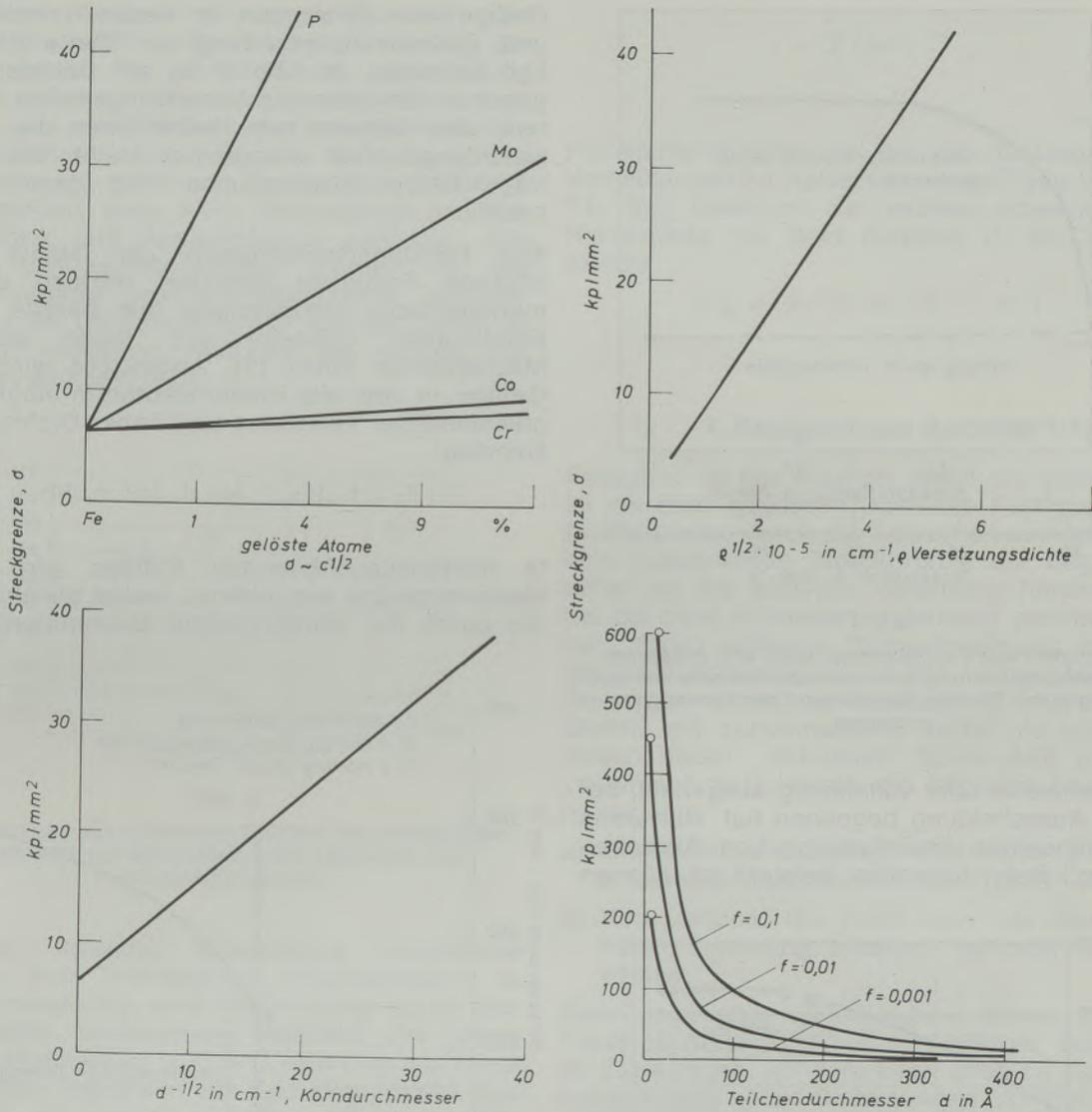


Abb. 2

Härtung von α -Eisen durch verschiedene Grundmechanismen
 Mischkristallhärtung durch substituierte Atome
 Härtung durch Versetzungen (Kaltverfestigung)
 Härtung durch Korngrenzen
 Maximale Härtung durch Teilchen (berechnet)

Fe-C-Legierungen durch martensitische Umwandlung (Abb. 3). Mischkristallhärtung durch interstitielle C-Atome wirkt in Kombination mit $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ Versetzungen, die während der martensitischen Umwandlung entstehen (8). Es werden also null- und eindimensionale Hindernisse kombiniert (deren Beträge allerdings nicht genau additiv zu sein brauchen):

$$\sigma \equiv \sigma_{\perp} + \Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_1 \quad [3 a]$$

Falls der Martensit bei tieferen Temperaturen gebildet wird, enthält er außerdem noch eine große Zahl sehr dünner Zwillinge, so daß auch zweidimensionale Hindernisse vorhanden sind:

$$\sigma \equiv \sigma_{\perp} + \Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 \quad [3 b]$$

Abb. 3 zeigt, daß oberhalb von 0,1 Gewichtsprozenten C die Mischkristallhärtung die Härtung durch Gitterdefekte überwiegt.

In vielen Legierungen, die nicht die Möglichkeit der Umwandlungshärtung bieten, ist versucht worden, mechanische Verfestigung durch Versetzungen mit Ausscheidungshärtung zu kombinieren. Eine solche Behandlung wird als thermo-mechanisch bezeichnet:

$$\sigma \equiv \sigma_{\perp} + \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_3 \quad [3 c]$$

Das Verfahren war aber häufig nicht erfolgreich. Um die Teilchen zu erzeugen, muß die Legierung bei etwa $0,5 T_M$ wärmebehandelt werden. Die vorher erzeugten Versetzungen sind oft

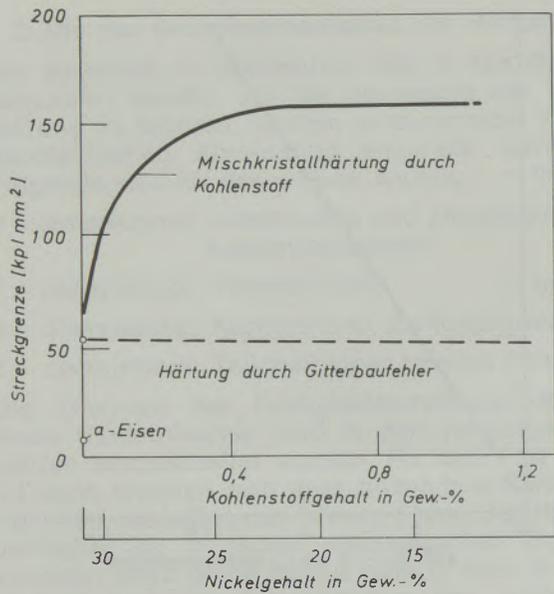


Abb. 3

Die Festigkeit von Fe-C-Martensit setzt sich zusammen aus Mischkristallhärtung durch gelöste C-Atome und aus Härtung durch Defekte, die während der Umwandlung entstehen

schon teilweise oder vollständig ausgeheilt, bevor die Ausscheidung begonnen hat. Nur wenn die gegenseitige Beeinflussung von Ausscheidung und Rekristallisation bekannt ist, können

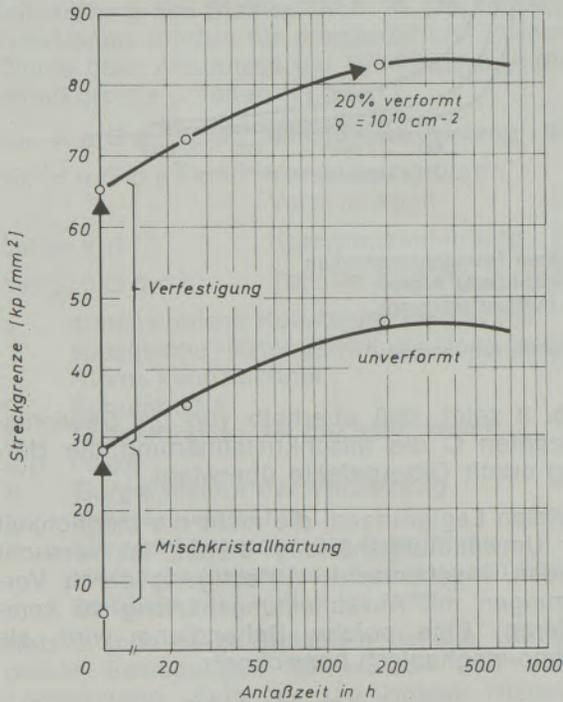


Abb. 4

Thermo-mechanische Behandlung einer Ni-Cr-Al-Legierung (Superlegierung). Härtung durch erhöhte Versetzungsdichte und Ausscheidungshärtung sind etwa additiv, da sich die Dichte und Verteilung der Versetzungen bei Glühen bei 750 °C kaum ändert

Gefüge erzeugt werden, in denen Versetzung und Ausscheidungshärtung zur Gesamtfestigkeit beitragen. In Abb. 4 ist ein Beispiel angegeben, bei dem die Versetzungsdichte während des Glühens zum Herbeiführen der Ausscheidungen fast unverändert bleibt. Die Beiträge beider Mechanismen sind dann etwa additiv.

Alle Härtungsmechanismen der Stähle mit höchster Festigkeit benutzen Härtung durch martensitische Umwandlung (die bereits eine Kombination darstellt) und fügen weitere Mechanismen hinzu (9). Angestrebt wird ein Gefüge, in dem alle Hindernisarten in möglichst gleichmäßiger Verteilung und hoher Dichte vorkommen:

$$\sigma \approx \sigma_1 + \Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3 \quad [3d]$$

In martensitaushärtenden Stählen wird das Martensitgefüge ausgehärtet, wobei gleichzeitig die durch die martensitische Umwandlung er-

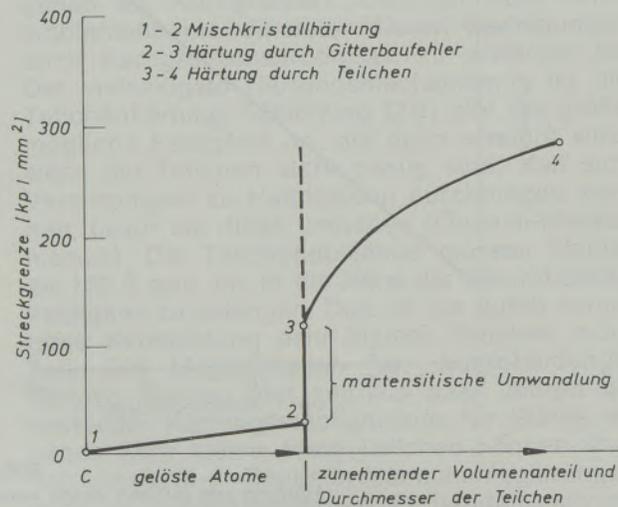


Abb. 5

Beiträge der Grundhärtungsmechanismen zur Streckgrenze eines martensit-aushärtenden Stahls (Fe + 28 At % Ni + 12 At % Al)

zeugten Defekte im Material liegen bleiben, da sie durch die Teilchen an der Umordnung gehindert werden. In Abb. 5 ist die Festigkeit eines solchen Stahls aufgeschlüsselt worden nach den Beiträgen, welche die einzelnen Härtungsmechanismen dazu liefern. Die Formgebung des Stahls soll im martensitischen Zustand erfolgen. Deshalb muß der größte Anteil der Härtung durch Ausscheidung erzeugt werden. Deshalb müssen Zwischengitteratome in martensitaushärtenden Stählen vermieden werden, da sie zu hoher, unerwünschter Mischkristallhärtung führen würden. Die Härtung muß also durch intermetallische Verbindungen hervorgerufen werden.

Für den Austenit-Verformprozeß wird der Austenit sowohl verformt als gleichzeitig gealtert, bevor die martensitische Umwandlung durch weiteres Abkühlen herbeigeführt wird. Dabei wird nicht einfach die Versetzungsdichte im Martensit erhöht. Da die Verformung des Austenits bei erhöhter Temperatur, $\sim 500^\circ\text{C}$, durchgeführt wird, kann Segregation an Versetzungen und Ausscheidung auftreten. Alle diese Gefügekomponenten werden in das Martensitgitter gesichert. Metastabile Teilchen, die bei der Umwandlung von stabilen Teilen im Austenit entstehen, sind für die Härtung besonders wirksam (Abb. 6).

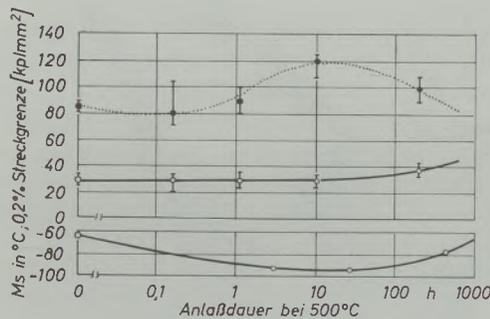


Abb. 6

Die Wirkung des isothermen Glühens des metastabilen Austenits auf Streckgrenze des Martensits und Martensittemperatur

Bei der neuesten Entwicklung höchstfester Stähle, den TRIP-Stählen (transformation induced plasticity), wird Verfestigung durch martensitische Umwandlung während der plastischen Verformung in einer Legierung, die schon eine feine Dispersion von Karbiden enthält, ausgenützt. Es handelt sich also nicht um eine Methode zur Erhöhung der Streckgrenze, sondern darum, daß die Zugfestigkeit erhöht wird, da infolge des hohen Verfestigungskoeffizienten Bruch durch Einschnürung vermieden wird.

Eine quantitative Analyse der Streckgrenze, die von der Wirkung einer größeren Zahl von Grundmechanismen der Härtung herrührt, ist noch nicht möglich. Sie erfordert die Kenntnisse der Kräfte, die notwendig sind, Versetzungen durch ein Gefüge mit verschiedenartigen Hindernissen zu bewegen.

Die Methode, die Beiträge der einzelnen Mechanismen einfach zu addieren, ist nur eine grobe Näherung:

$$\sigma = \sum_i^n \Delta\sigma_i$$

[4 a]

Eine rechnerische Auswertung experimenteller Ergebnisse (Gefüge, Streckgrenze) ergab eine bessere Übereinstimmung mit der Beziehung [2 c]:

$$\sigma = \sum_i^n (\Delta\sigma_i^2)^{1/2}$$

[4 b]

Für starke Hindernisse, die ein Ausbiegen der Versetzungen zu Halbkreisen erzwingen [Gl. 2 a, 2 b, 2 c], bestimmt der mittlere Abstand aller Hindernisse mit dem Abstand d_i die Streckgrenze:

$$\sigma \leq c (d_1^{-1} + d_2^{-1} + \dots d_i^{-1})$$

[4 c]

4. Festigkeit und Duktilität

Festigkeit ist nur nützlich, wenn sie verbunden ist mit einer gewissen Duktilität. Festigkeit und Duktilität sind durch die Tatsache verknüpft, daß eine zunehmende Streckgrenze die Legierung näher an die kritische Spannung heranbringt, bei der zwei Atomebenen getrennt werden können. Diese kritische Normalspannung ist von der Größenordnung, die in [Gl. 1 c] gegeben ist. Deswegen nimmt die Duktilität in allen Werkstoffen mit zunehmendem Verhältnis σ/σ_{th} ab. Neben dieser „normalen“ Sprödigkeit gibt es „anomale“ Sprödigkeit, die folgende Ursachen haben kann:

- Gleitstufen, die plastische Verformung in den Kristalliten herbeiführen, sind „grob“ verteilt,
- Korngrenzen, die nicht oder nur bei sehr hoher Spannung plastisch verformt werden können.

Eine ungünstige Kombination dieser beiden Faktoren führt nicht nur zu niedriger Duktilität im Zugversuch, sondern kann auch zu geringer Lebensdauer unter Bedingungen für Werkstoffermüdung oder Spannungskorrosion führen (10) (Abb. 10).

Es gibt zwei Ursachen für eine grobe Gleitverteilung im Stahl (4). Sie sind alle auf Schwierigkeiten für Versetzungen beim Verlassen ihrer primären Gleitebene zurückzuführen (Abb. 8). Eine niedrige Stapelfehlerenergie macht es notwendig, daß dissoziierte Versetzungen zusammengedrückt werden müssen, bevor sie quer gleiten können. Grobe Gleitverteilungen in austenitischem, rostfreiem Stahl ($\gamma_{SF} \approx 10 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$)

ist darauf zurückzuführen. Eine völlig andere Ursache mit der gleichen Wirkung ist das Abscheren von kleinen kohärenten Teilchen (7), (10). In einer Ebene, in der sich eine Versetzung bewegt hat, ist der Querschnitt aller Teilchen verringert und folglich auch die kritische Schubspannung. Das führt zu einer Konzentration von Versetzungen auf diesen Ebenen. Alle parallelen Ebenen bleiben dagegen unverformt. Diese Versetzungsaufstauungen sind identisch mit Spannungskonzentrationen. Die Spannungsspitzen sind bei gegebener „makroskopischer“

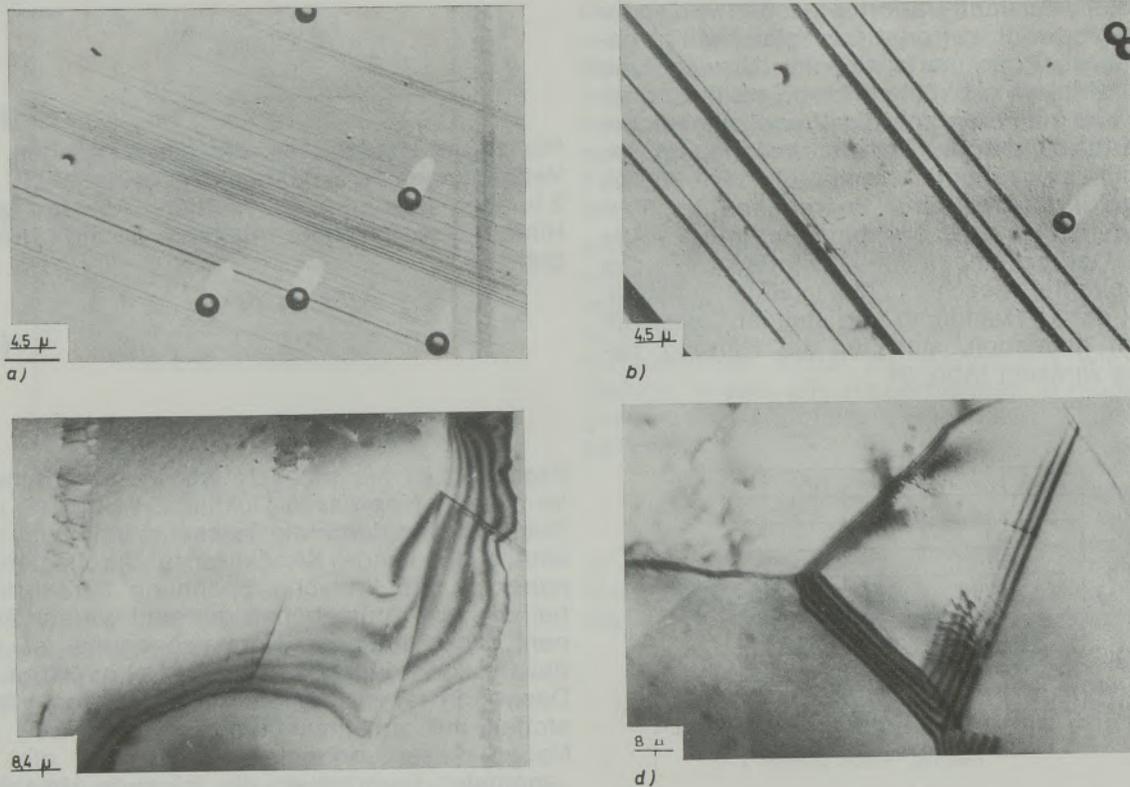


Abb. 7

Beispiele für verschiedene Gleitverteilung und verschiedene Wechselwirkung von Versetzungen und Korngrenzen

- A Feine Gleitverteilung in einem homogenen Mischkristall
- B Grobe Gleitung in Legierung mit kohärenten Teilchen mit einem Durchmesser von 90 Å
- C Versetzungsaufstau an Korngrenzen. Die Bedingungen A und C begünstigen Duktilität von hochfesten Stählen
- D Duktile Wechselwirkung von Korngrenzen und Versetzungen durch Bildung und Bewegung von Korngrenzenversetzungen

Verformung umso höher, je ausgesprochener die Neigung zu grober Gleitverteilung ist. Die Gleitverteilung ändert sich mit dem Ausscheidungszustand einer Legierung. In einem homogenen Mischkristall wird sie durch die Stapelfehlerenergie bestimmt. Wenn sich kohärente Teilchen bilden, wird die Verteilung sehr schnell grober. Oberhalb einer bestimmten Teilchen-

größe müssen die Teilchen von Versetzungen umgangen werden [Gl. 2 d]. Das führt zu Verfestigung der Gleitebenen und wieder zu feinerer Gleitverteilung. Es existiert aber ein Größenbereich der Teilchen, in dem geringe Verformung hohe Spannungskonzentrationen erzeugen kann.

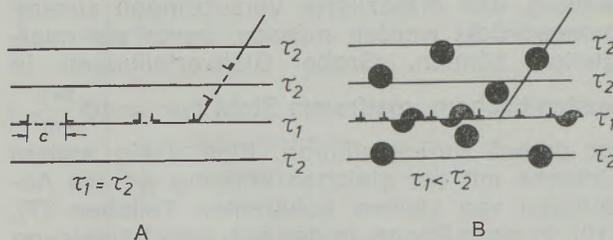


Abb. 8

- A Homogener Mischkristall mit niedriger Stapelfehlerenergie. Zum Quergleiten müssen die Teilversetzungen zusammengedrückt werden
- B Kristall mit Teilchen, die abgesichert werden. Die kritische Schubspannung wird in derjenigen Gleitebene erniedrigt, durch die eine Versetzung gelaufen ist

Die zweite Bedingung steht in Zusammenhang mit der Notwendigkeit der Wechselwirkung von Versetzungen und Korngrenzen in vielkristallinen Werkstoffen. Die Korngrenze selbst kann sich dabei plastisch oder spröde verhalten. Falls sich Versetzungen zu einer Korngrenze aufstauen, kann die Spannung durch Bildung und Bewegung von Korngrenzenversetzungen innerhalb der Korngrenze (6) relaxiert werden. Der Burgersvektor dieser Versetzungen wird durch die Struktur der Korngrenze bestimmt, ihre Beweglichkeit hängt vom Segregationszustand ab (Abb. 9). Die Neigung zur Segregation hängt von der Wechselwirkungsenergie zwischen Korngrenze und Atom ab. Diese ist für α -Fe und C sehr groß. Der Segregationsgrad und damit z. B. der k-Wert [Gl. 2 c] hängt deshalb bei Kohlenstoffstählen sehr stark von der Wärmebehandlung ab.

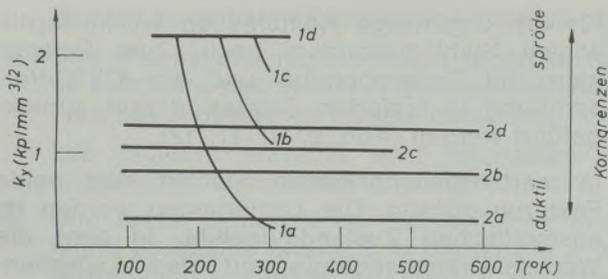


Abb. 9

k-Werte (Gl. 2 c) von α -Eisen (1) und Kupfer-Zinklegierungen (2), gemessen bei verschiedener Temperatur und nach verschiedenen Probenbehandlungen

In Austenit ist die Wechselwirkungsenergie dagegen sehr niedrig. Deshalb ist auch die Neigung zu Korngrenzensprödigkeit, verglichen zu ferritischen Stählen, sehr viel geringer.

Falls Versetzungen sich an einer „weichen“ Korngrenze aufstauen, wird die Spannung durch Bewegung von Korngrenzenversetzungen und die Bildung von Versetzungen im benachbarten Korn relaxiert. Falls die Korngrenze „hart“ ist, können die Aufstauungen schließlich hart genug werden, um die Korngrenze aufzureißen.

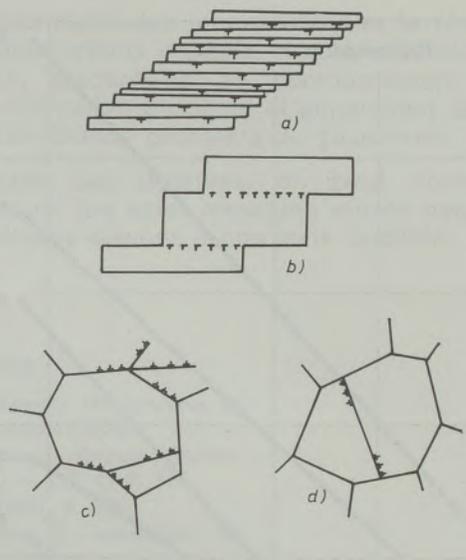


Abb. 10

Möglichkeiten der Gleitverteilung und der Wechselwirkung von Versetzungen mit Korngrenze

- a) feine Gleitung
- b) grobe Gleitung
- c) „weiche“ Korngrenze
- d) „harte“ Korngrenze

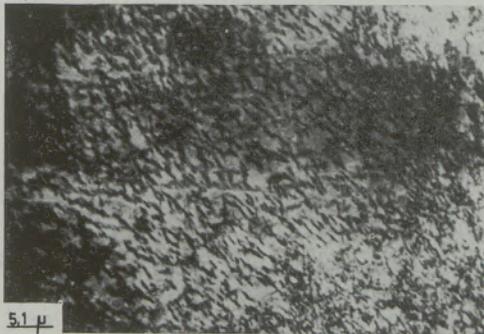
Die Bedingungen a) und c) begünstigen Duktilität, b) und d) begünstigen Sprödigkeit von hochfesten Stählen



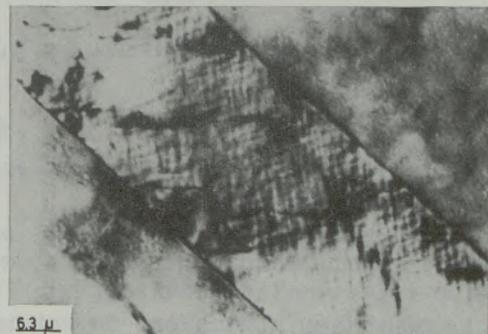
a)



c)



b)



d)

Abb. 11

Beispiele für Gefüge von martensit-aushärtenden Stählen

(Fe + 24 At % Ni + 8,6 At % Al + 3,2 At % Ti + 0,12 At % C)

- A Versetzungen ($\rho \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) im Martensit
- B Ausscheidung der hexagonalen Phase $(\text{Fe, Ni})_3(\text{Al, Ti})$ an den Versetzungen des Martensits (Anlaßtemperatur 450 °C)
- C Elektronenbeugungsbild, aus dem hervorgeht, daß sich daneben kohärent die geordnete krz-Phase vom Typ Fe_3Al bildet
- D Martensitkristall in Austenit in der Legierung, die bei 500 °C im austenitischen Zustand gegläht und dann umgewandelt wurde

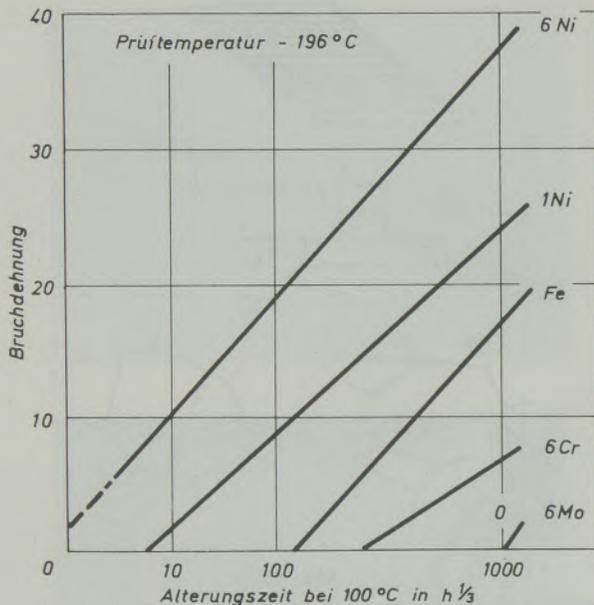


Abb. 12

Bruchdehnung von α -Eisen-Legierungen nach Abschrecken und Altern bei 100°C, Gehalt an interstitiellen Atomen $\sim 0,015$ At %. Die Legierungen werden duktil, wenn die interstitiellen Teilchen eine Größe von 30 bis 40 Å erreichen, da dann feine Gleitung auftritt

Die Kombination von grober Gleitung und spröder Korngrenze ist die Voraussetzung für „anomale“ Sprödigkeit. Die Wahrscheinlichkeit

für die ungünstige Kombination ist in ferritischem Stahl besonders hoch. Zum Beispiel kann die Tieftemperatur- und die 475°C-Ver sprödung in legierten Stählen darauf zurückgeführt werden (Abb. 9, 10, 11, 12).

In martensitaushärtenden Stählen sind beide Faktoren günstig. Die Legierungen werden im austenitischen Zustand geglüht, in dem die Wechselwirkungsenergie mit den Zwischen gitteratomen klein ist und deshalb auch die Neigung zu Segregation an Korngrenzen. Während der martensitischen Umwandlung ändert sich diese Situation nicht. Die gitterinvariante Sche rung führt zu einer gleichmäßigen Verteilung von Versetzungen. Die verhältnismäßig niedrige Festigkeit des Martensits schließt aus, daß sich während der Martensitbildung Spannungs konzentrationen entwickeln können.

Wird der Martensit gealtert, bilden sich Aus scheidungsteilchen sowohl an Versetzungen als auch kohärent in den dazwischen liegenden Be reichen. Außer der Ausscheidungshärtung be wirken diese Teilchen, daß die Versetzungen im Gitter festgehalten werden, bis diese überaltert sind. Das gleiche gilt für alle Korngrenzen. Die Möglichkeit der Segregation an diesen Korn grenzen ist aber sehr gering, da die große Zahl der Versetzungen die interstitiellen Atome bin den werden, soweit diese sich nicht in den Aus scheidungsteilchen befinden.

5. Zusammenfassung

Die folgenden Bedingungen sind günstig für hohe Festigkeit in martensitaushärtenden Stählen:

1. Inkohärente Teilchen an Versetzungen und kohärente metastabile Teilchen dazwischen führen zu sehr kleinem Hindernisabstand.
2. Gleichmäßig verteilte Versetzungen heilen bei der Alterung nicht aus, bleiben als Hin dernisse erhalten.

Die folgenden Faktoren sind günstig für gute Duktilität:

3. Geringe Neigung im Austenit und geringe Möglichkeit im Martensit für Segregation an Korngrenzen. Es entstehen duktile Korn grenzen.
4. Inkohärente Teilchen und das Versetzungs netz im Gefüge führen zu Umgehungs mechanismen der Gleitversetzung und ver hindern daher grobe Gleitverteilung.

Auf dieser Grundlage ist zu verstehen, warum martensit-aushärtende Stähle hohe Streckgrenzen mit hoher Duktilität verbinden.

Summary

The following conditions are favourable for high strength in maraging steels:

1. Incoherent particles at dislocations and coherent metastable particles in between result in a very small obstacle spacing.
2. Evenly distributed dislocations do not heal out during aging and remain as obstacles.

The following fact are favourable for a good ductility:

3. Little tendency in austenite and a small

possibility in martensite for segregation on grain boundaries. Ductile grain boundaries are created.

4. Incoherent particles and the dislocation net in the structure result in by-passing mechanism of the sliding dislocation and consequently inhibit coarse distribution of slip.

Based on those characteristics it is comprehensive why maraging steels combine high yield strength with high ductility.

Résumé

Les conditions suivantes favorisent l'obtention d'une résistance élevée dans les aciers maraging:

1. Des particules incohérentes placées sur les dislocations et des particules cohérentes métastables placées entre celles-ci con-

- duisent à une très faible distance d'inhibition.
2. Des dislocations régulièrement réparties ne se referment pas au cours du vieillissement, mais sont conservées comme obstacles.
Les facteurs suivants sont favorables à l'obtention d'une bonne ductilité:
 3. Une faible tendance de l'austénite et une faible possibilité offerte à la martensite à la ségrégation aux joints de grains. Il se forme des joints de grains ductiles.
 4. Les particules incohérentes et le réseau de dislocations dans la structure conduisent à un mécanisme de contournement de la dislocation glissante et empêchent ainsi une distribution grossière du glissement.
- D'après ces données, on peut comprendre pourquoi les aciers maraging allient des limites élastiques élevées à une forte ductilité.

Literaturverzeichnis

1. Peckner, D. (ed); The Strengthening Mechanisms in Metals; Reinhold Publ. Corp., London (1964).
2. Steel Strengthening Mechanisms; Climax Molybdenum Comp. (1970), a) S. 1, b) S. 179, c) S. 173.
3. Fleischer, R. L.; Acta Met. **10** (1962), S. 835.
4. Lütjering, G., u. E. Hornbogen; Z. Metallkde. **59** (1968), S. 29.
5. Keh, A. S., Y. Nakada u. W. C. Leslie; in: Dislocation Dynamics, McGraw-Hill, New York (1968), S. 381.
6. Bairo, G., u. E. Hornbogen; in: Quantitative Relation Between Properties and Microstructure; Israel Univ. Press (1969), S. 457.
7. Gleiter, H., u. E. Hornbogen; Mat. Sci. Engg. **2** (1968), S. 285.
8. Winchell, P. G., u. M. Cohen; Trans AIME **55** (1962), S. 347.
9. Floreen, S.; Met. Rev. **13** (1968), S. 115.
10. Klein, H. P.; Z. Metallkde. **61** (1970), S. 564, 573; Radex-Rundschau (1970), S. 218.

DK 669.14.018.298.3 : 669.15'24'25'28'295'71 : 620.172.2. : 620.187.3

Ein extrafester Maraging-Stahl mit 250 kp/mm² Zugfestigkeit

Von H. S c h e i d l, Kapfenberg

Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Gebr. Böhler & Co. AG,
Edelstahlwerk Kapfenberg

Grenzen der höchstfesten niedriglegierten Vergütungsstähle; Aushärteschaubild des extrafesten martensitaushärtenden Stahles 18 Ni 350; lichtmikroskopische Gefügebilder dieses Stahles bei verschiedenen Aushärtetemperaturen; Nachweis der Nitrierbarkeit; Festigkeitseigenschaften und Austenitgehalt in Abhängigkeit vom Aushärtegrad, Umwandlungskinetik, Nachweis der hauptsächlich aushärtenden Phase η -Ni₃Ti an elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahmen einer Modelllegierung; Untersuchung der Ausscheidungskinetik beim 18 Ni 350 mittels Differential-Thermoanalyse.

Limits of high-strength low alloyed heat-treatable steels; aging curves of the extra-strong maraging steel 18 Ni 350; optical micrographs of this steel at several aging conditions; proof of nitriding; variation of tensile properties and amount of austenite with aging temperature; transformation kinetics, proof of the main hardening precipitate η -Ni₃Ti by electron microscopic transmission technics at a model alloy; study of aging reactions of the 18 Ni 350 maraging steel by differential thermo analysis.

Limites des aciers de traitement faiblement alliés hautement résistants; courbes de durcissement de l'acier maraging super-résistant 18 Ni 350; micrographies optiques de la structure de cet acier à différentes températures de durcissement; mise en évidence de la nitruration; caractéristiques de résistance et teneur en austénite en fonction du degré de durcissement; cinétique de transformation, mise en évidence de la principale phase de durcissement par précipitation η -Ni₃Ti au moyen de micrographies électroniques de transmission d'un alliage modèle; étude de la cinétique de précipitation de l'acier 18 Ni 350 par analyse thermique différentielle.

Grenzen der höchstfesten niedriglegierten Vergütungsstähle

Ist es mit den martensitaushärtbaren Stählen 18 Ni 250 Böhler * UHF 10 und 18 Ni 300 Böhler * UHF 12 möglich, den Festigkeitsbereich von 175 bis 225 kp/mm² zu erfassen (1), (2), so können mit dem Stahl 18 Ni 350 im Extremfall Streckgrenzenwerte über 250 kp/mm² erzielt werden.

Im untersten Festigkeitsbereich von 175 bis 200 kp/mm² kommen des öfteren die höchstfesten niedriglegierten Vergütungsstähle 300 M, AISI 4340 u. a. zum Einsatz, bei denen die Umwandlung in der unteren Zwischenstufe oder in der Martensitstufe erfolgt. Infolge der hohen Umwandlungsspannungen ist der gehärtete bzw. nur schwach angelassene Zustand mit den relativ hohen Festigkeitswerten für die Produktion nicht ohne weiteres ausnützlich.

Die in Abb. 1 dargestellten Vergütungsschaubilder wurden an Hand von Stabmaterial aus Laborschmelzen gewonnen und weisen dabei extrem gute Werte auf, die für eine Produktion in dieser Höhe nicht zugesagt werden können. Im Vergleich zu den martensitaushärtbaren Stählen besitzen sie dabei ein wesentlich schlechteres Streckgrenzenverhältnis. Die am häufigsten verlangte Vergütungsstufe liegt z. B. beim Stahl 4340 mit einer Zugfestigkeit von 105 bis 120 kp/mm² gegenüber der Maximalfestigkeit von 175 bis 200 kp/mm² sehr nieder.

Auf Grund der erhöhten Sicherheit gegen Sprödbruch ist es bei der Gruppe der martensitaushärtbaren 18%igen Ni-Stähle möglich, sie bei der jeweiligen Maximalfestigkeit einzusetzen,

wobei mit dem Stahl 18 Ni 350 selbst bei einer Streckgrenze von 250 kp/mm² noch ausgezeichnete Zähigkeitseigenschaften erreicht werden.

Der 18 %-Nickel-350-Maraging-Stahl

Chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften

Die nominelle Zusammensetzung (3-6) dieses Stahles lautet: 17,5 Ni, 12,5 Co, 3,75 Mo, 1,7 Ti, 0,15 Al, Rest Fe, bei den für die martensitaushärtbaren Stähle üblichen geringsten Gehalten an Stahlbegleitelementen.

Würde gegenüber dem 18 Ni 300 allein der Titan-gehalt bei unveränderter Matrix von 18 % Ni, 9 % Co und 5 % Mo auf 1,7 % geändert werden, käme es infolge des hohen Titangehaltes zu einem Absinken des M_s-Punktes in die Nähe der Raumtemperatur und zu keiner vollständigen Martensitbildung.

Durch Absenken der stark martensitpunkt-drückenden Elemente Mo von 5 % auf 3,75 % und Ni von 18 % auf 17,5 % sowie einen Ausgleich vor allem für den verringerten Mo-Gehalt durch einen auf 12,5 % angehobenen Kobalt-gehalt wird der M_s-Punkt auf ähnlicher Höhe wie beim 18 Ni 300 bei ca. 200 °C gehalten und eine vollkommene Martensitbildung oberhalb Raumtemperatur ist möglich.

Mit einer Charge der angegebenen chemischen Zusammensetzung wurden folgende mechanischen Werte im voll ausgehärteten Zustand erreicht:

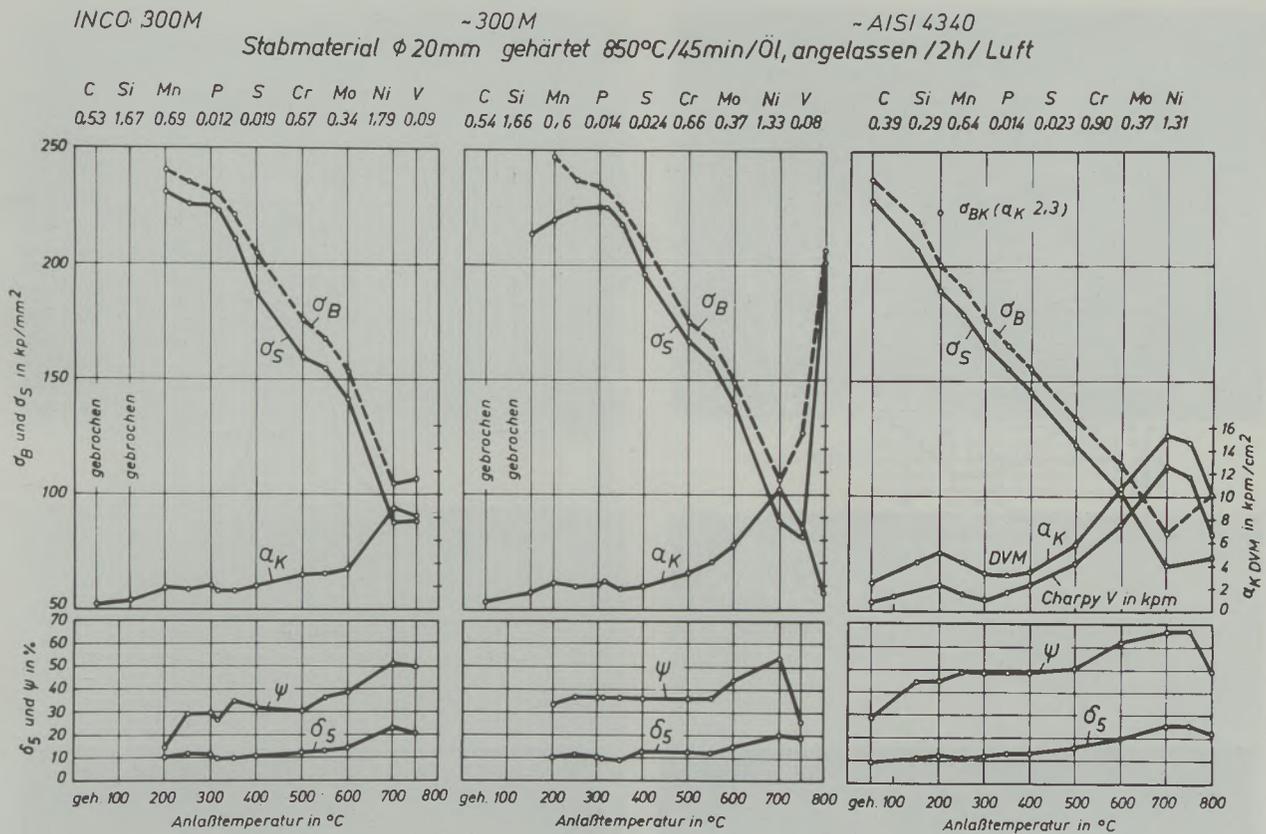


Abb. 1
 Vergütungsschaubilder der Stähle INCO 300 M ~ 300 M ~ AISI 4340

C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Co	Al	Ti	(%)
0,007	0,07	0,03	0,001	0,007	3,88	18,22	12,60	0,49	1,71	

σ_s kp/mm ²	σ_B kp/mm ²	δ_5 %	ψ %	HV 20 kp/mm ²	HRC	Stabmaterial 820 °C/1 h/L + 510 °C/3 h/L
254,0	258,0	7,0	35	726	60,0	

Dieser Stahl hat dabei trotz seiner 60 HRC noch ausgezeichnete Zähigkeitseigenschaften. In Abb. 2 wird ein komplettes Aushärteschaubild einer Charge mit geringerem Titangehalt und etwas höherem Molybdängehalt mit einer Maximalfestigkeit von 245 kp/mm² gezeigt. An Hand der Festigkeitswerte dieser beiden Chargen konnte gezeigt werden, daß bei diesen komplexlegierten Stählen selbst größere Unterschiede in den einzelnen Elementen nicht zu katastrophalen Unterschieden in den mechanischen Werten führen und daß auch bei diesen Stählen die Herstellung gleichmäßiger Produkte möglich ist.

Überalterung des 18 Ni 350

In Abb. 3 sind die röntgenographisch bei Raumtemperatur gemessenen rückgebildeten Austenitgehalte in das Aushärteschaubild eines ~ 18 Ni 350 der angegebenen chemischen Zusammen-

setzung eingetragen. Das Maximum des Austenitgehaltes ergibt sich hierbei mit 33 % γ -Fe bei 650 °C Aushärte- bzw. Überalterungstemperatur, während im Aushärtemaximum nur ganz geringe Mengen von ca. 3 % Austenit vorliegen. Die Überalterung bei den Maraging-Stählen besteht aus einer Kombination von klassischer Überalterung, einem Unwirksamwerden der aushärtenden Teilchen infolge Überschreitens der kritischen Größe und einer Erweichung infolge Austenitbildung.

Dieses nach einer Aushärtebehandlung im Zweiphasengebiet bei 620–650 °C auftretende Maximum an rückgebildetem Austenit, der bei der Abkühlung auf Raumtemperatur beständig bleibt und nicht zu Martensit umwandelt, kann auf Grund des höheren Verfestigungsvermögens gegenüber dem Martensit bei der Kaltverformung von Drähten zur Festigkeitssteigerung ausgenützt werden (7), (8), indem man an die übliche

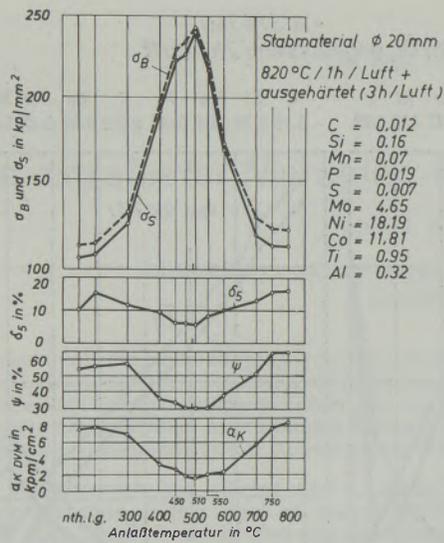


Abb. 2

Aushärteschaubild des Stahles ~ 18 Ni 350

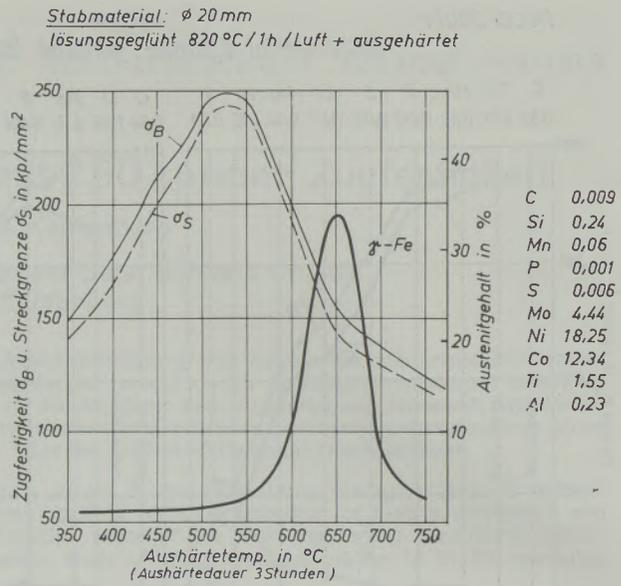
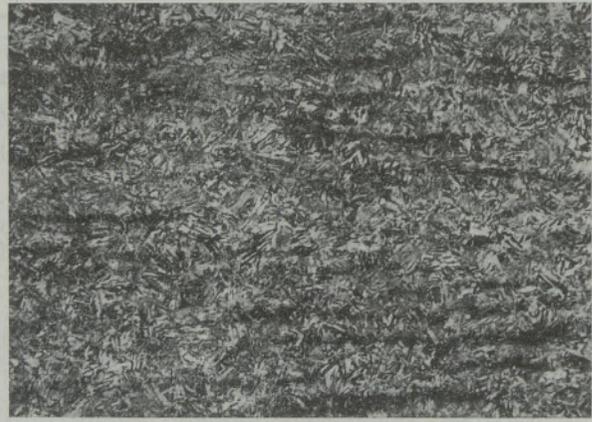


Abb. 3

Austenitgehalt bei RT von Stahl ~ 18 Ni 350



820°C / 1 h / L



820°C / 1 h / L + 510°C / 3 h / L



820°C / 1 h / L + 650°C / 3 h / L



820°C / 1 h / L + 750°C / 3 h / L

Abb. 4

Gefüge des Stahles ~ 18 Ni 350



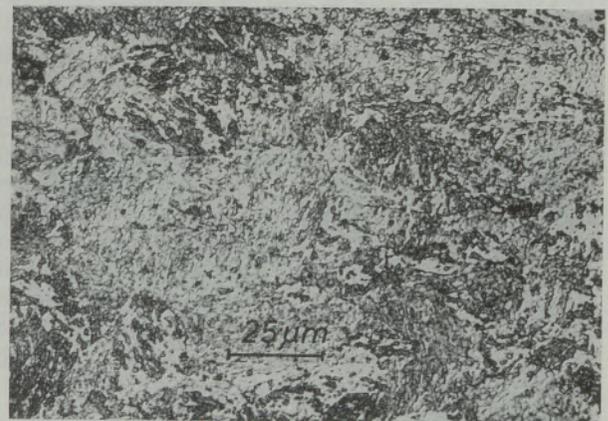
820 °C / 1 h / L



820 °C / 1 h / L + 510 °C / 3 h / L



820 °C / 1 h / L + 650 °C / 3 h / L



820 °C / 1 h / L + 750 °C / 3 h / L

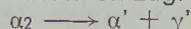
Abb. 5

Gefüge des Stahles ~ 18 Ni 350

Lösungsglühung die Überalterung in dem Bereich des Austenitmaximums vornimmt, anschließend zieht und maximal aushärtet. Auch zur Steigerung der Koerzitivkraft wird dieses Austenitmaximum bei den Maraging-Stählen ausgenützt (9), (10).

Licht- und elektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen

Während einer Überalterung im Zweiphasengebiet bei 650 °C (Abb. 4 u. 5) kommt es zu Mikrosegierungen. Die massive Blockstruktur des kohlenstoffarmen Nickelmartensits (11), (12) geht dabei in ein äußerst feines, perlitähnliches Gefüge über. Der Austenitanteil ist selbst in größeren Mengen, wie bei diesem Beispiel mit 33 %, schwer lichtmikroskopisch zu erkennen. Die austenitischen weißen Bereiche und die dunklen ferritischen Bereiche sind unmittelbar vermischt (13); es liegt dabei folgende diffusionskontrollierte Reaktion zugrunde:



Martensit (α_2) geht über in α' , eine Ni-arme, kubisch raumzentrierte Phase, und γ' , eine Ni-

reiche, kubisch flächenzentrierte Phase, die als Umwandlungsaustenit bezeichnet wird und bei der der höhere Ni-Gehalt den M_s -Punkt unter Raumtemperatur absenkt. Die Menge des Umwandlungsaustenits kann durch längere Haltezeiten in diesem Bereich oder durch wiederholte Temperaturzyklen weiter gesteigert werden (14). Titan ist auf Grund seines hohen Gehaltes von 1,7 % neben Mo, Co und Al der Hauptträger der Aushärtung. An einer Modell-Legierung 18 % Ni und 1 % Ti, Rest Fe, konnten mittels elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahmen (Abb. 6 bis 8) bis zu 100.000facher Vergrößerung hexagonale η -Ni₃Ti-Matrix-Ausscheidungen mit nadelförmiger Struktur und Widmannstätten'scher {110} Anordnung identifiziert werden (15).

Umwandlungsverhalten des 18 Ni 350

Abb. 9 zeigt eine Dilatometer-Aufheiz- und -Abkühlungskurve eines 18 Ni 300-Maraging-Stahles, die sich kaum von der des 18 Ni 350 unterscheidet. Aufheizgeschwindigkeit 2 °C/min, Halten bei 904 °C und Ofenabkühlung ebenfalls mit 2 °C/min. Der leichte Knick in der Aufheizkurve bei un-



Abb. 6

Modellegierung 18,37 Ni, 1,0 Ti, Rest Fe
Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme
20.000 : 1

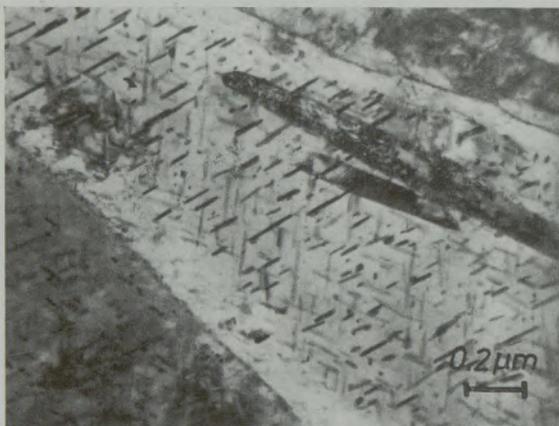


Abb. 7

Modellegierung 18,37 Ni, 1,0 Ti, Rest Fe
Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme
40.000 : 1

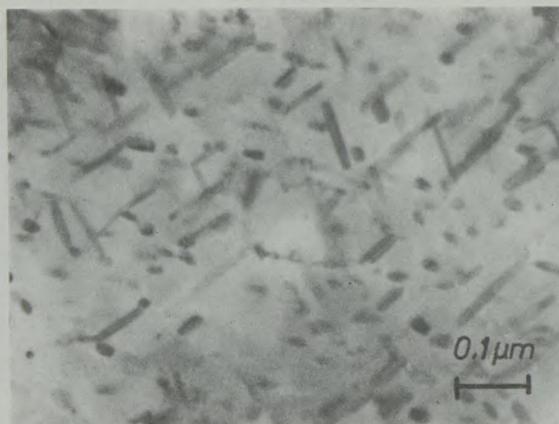


Abb. 8

Modellegierung 18,37 Ni, 1,0 Ti, Rest Fe
Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme
100.000 : 1

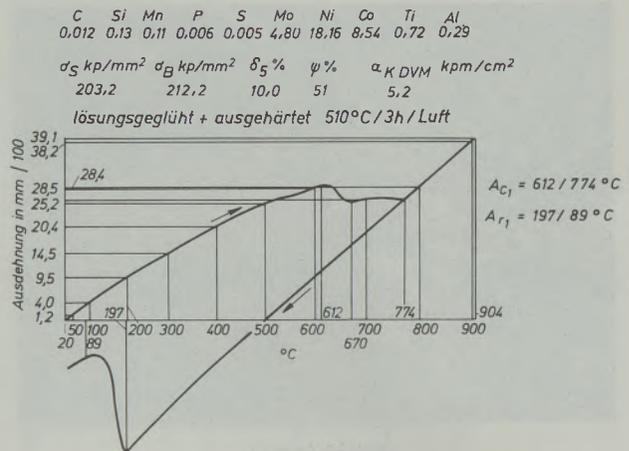


Abb. 9

Dilatometer-Kurve des Stahles 18 Ni 300

gefähr 520 °C wird der Ausscheidungsreaktion der Teilchen zugeschrieben. Die Kontraktion über 600 °C beruht auf der Martensit-Austenit-Umwandlung, die Ausdehnung bei der Abkühlung bei ca. 200 °C auf der Martensitbildung. Die bleibende Verkürzung der Probe wird dabei durch die längsgestreckten Mikrosteigerungen verursacht; eine Dilatometerprobe quer zur Verformungsrichtung würde hingegen eine bleibende Verlängerung ergeben (16). Dieses anisotrope Verhalten kann durch geeignete Homogenisierung weitestgehend abgebaut werden.

Maßliche Änderungen durch die Wärmebehandlung

Die ganze Gruppe der martensitaushärtbaren Stähle ist bei der Wärmebehandlung, dem Lösungsglühen als auch der Endaushärtung als sehr maßstabil zu betrachten. Bei der Aushärtung kommt es zu einer Kontraktion infolge Ausscheidung der Teilchen aus der Matrix, die bei der Überalterung noch durch den anwachsenden Anteil an Austenit zunimmt. Bei der Aushärtung auf Maximalfestigkeit, die ja in erster Linie zur Anwendung kommt, beträgt diese Maßänderung nur - 0,08 % (3).

Nitrierung

Die Oberflächenhärte und damit der Verschleißwiderstand kann ebenso wie bei den Marken Böhler * UHF 10 und UHF 12 auch beim 18 Ni 350 durch eine Gasnitrierung gesteigert werden (Abb. 10). Die Aushärtung der fertigen Teile kann zweckmäßigerweise gleichzeitig mit der Gasnitrierung durchgeführt werden (17). Bei einer Nitriertemperatur von 510 bis 520 °C und Nitrierzeiten von 20 bis 45 Stunden kommt es nur zu einer geringen Festigkeitseinbuße des Grundmaterials gegenüber der Maximalaushärtung.

Untersuchung der Ausscheidungskinetik mittels Differential-Thermoanalyse (DTA)

Für die Untersuchung der Ausscheidungskinetik wurde die DTA herangezogen (18); ihre hohe Empfindlichkeit ermöglicht den Nachweis kleinster Wärmetönungen, wie sie z. B. bei allen Ausscheidungs Vorgängen und bei der Rekristallisation auftreten. Die genaue Lage der Knickpunkte, die den Beginn einer exothermen oder endothermen Reaktion anzeigen, während die Spitzen bereits das Ende der jeweiligen Reaktion darstellen, wird sicherlich etwas durch die Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst.

Beim Abkühlen einer Probe des 18Ni350-Maraging-Stahles von 820 °C wird der Beginn der Umwandlung von Austenit zu Martensit durch eine deutliche exotherme Reaktion bei 210 °C angezeigt.

Die DTA-Kurven (Abb. 11 u. 12) zeigen, daß die Aushärtereaktionen in mehreren Stufen erfolgen: Erholung des Martensits bis ca. 400 °C, zwei Ausscheidungsreaktionen bei 425 °C und 545 °C mit Wiederauflösung der Teilchen der zuerst aufgetretenen Phase (19–21).

Ab 600 °C kommt es zur Bildung des Ni-reichen Austenits, gefolgt von einer diffusionskontrollierten Umwandlung bei 720 °C und schließlich Auflösung der ausgeschiedenen Teilchen bei 770 °C, gefolgt von einer exothermen Rekristallisationsreaktion bei ca. 900 °C.

Die Tieftemperatur-DTA-Versuche wurden dabei in erster Linie zur Sicherung der ersten exothermen Ausscheidungsreaktion bei 425 °C gefahren, denn bei der Tieftemperatur-DTA kann bereits mit einem gesicherten Verlauf der Nulllinie im untersten Temperaturbereich gerechnet werden; Kobalt beschleunigt die Ausscheidungsreaktion ähnlich wie eine Erhöhung des Molybdängehaltes, wobei angenommen wird, daß Kobalt

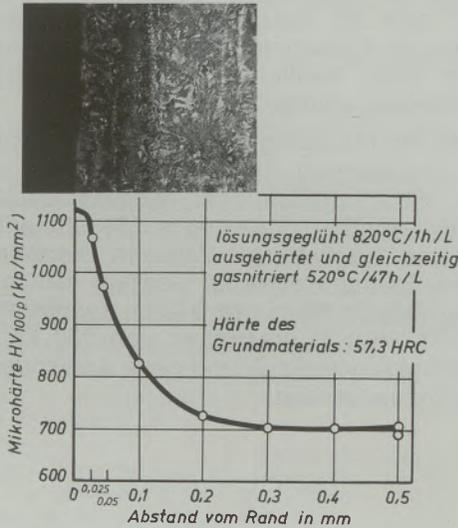


Abb. 10

Härtetiefenkurve der Nitrierschicht beim Stahl ~ 18 Ni 350

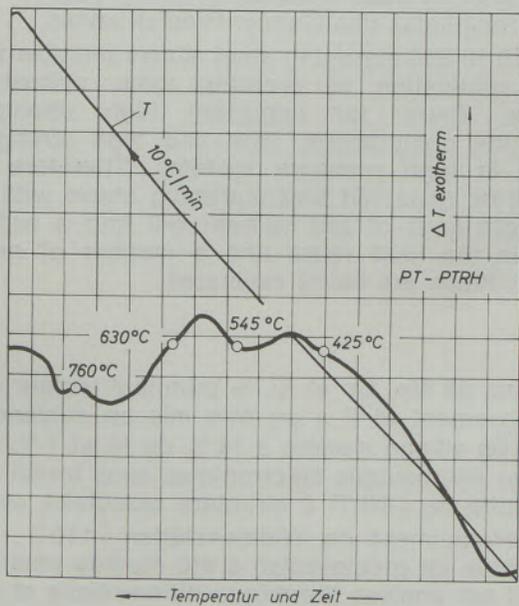


Abb. 11

DTA-Aufheizkurve des Stahles 18 Ni 350
 $\sigma_B = 250 \text{ kp/mm}^2$
Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min
Vergleichsprobe: Al₂O₃-Pulver

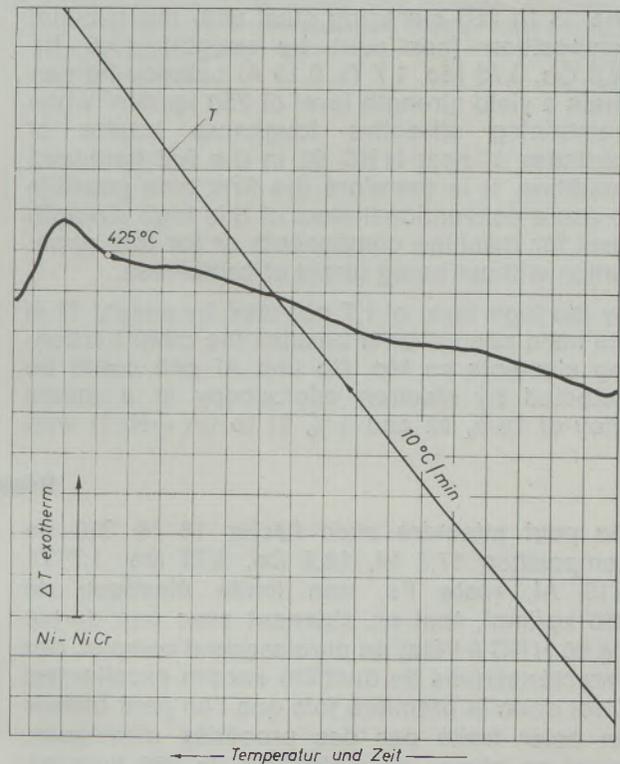


Abb. 12

Tieftemperatur-DTA
Aufheizkurve des Stahles 18 Ni 350
 $\sigma_B = 250 \text{ kp/mm}^2$

die Übersättigung des Molybdäns erhöht. Dies führt zu den vor dem Aushärtemaximum auftretenden molybdänreichen Ausscheidungen bei niedriger Aushärtetemperatur, die teilweise ähnlich den Guinier-Preston-Zonen wieder in Lösung gehen. Die zweite exotherme Ausscheidungsreaktion beruht auf der Summenwirkung der Ausscheidung von titan-, molybdän- und aluminiumhaltigen Teilchen.

Zusammenfassung

Mit dem Stahl 18Ni350 mit der Zusammensetzung 17,5 Ni, 12,5 Co, 3,75 Mo, 1,7 Ti, 0,15 Al, Rest Fe, kann eine Streckgrenze von 250 kp/mm² erreicht werden, wobei trotz der 60 HRC im voll ausgehärteten Zustand noch ausgezeichnete Zähigkeitseigenschaften erzielt werden. Es ist daher zum erstenmal möglich, einen konventionell hergestellten Stahl mit dieser Festigkeitsstufe von 250 kp/mm² als Konstruktionsteil oder Werkzeug sprödebruchsicher einzusetzen.

Titan ist auf Grund seines hohen Gehaltes von 1,7 % neben Mo, Co und Al der Hauptträger der Aushärtung und konnte an Hand einer Modell-Legierung 18% Ni und 1% Ti elektronenmikroskopisch eindeutig als η -Ni₃Ti-Matrixausscheidung mit nadelförmiger Struktur und Widmanstätten'scher {110} Anordnung identifiziert wer-

Herrn Prof. Dr. R. Mitsche und seinen Mitarbeitern, Herrn Doz. Dr. Maurer und Herrn Dipl.-Ing. Schäffer, möchte ich an dieser Stelle herzlichst für die mir am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanistischen Hochschule Leoben gebotene Möglichkeit zu elektronenmikroskopischen Untersuchungen danken. Ebenso sei Herrn Dipl.-Ing. Kolouch für die Aufnahme der DTA-Kurven herzlichst gedankt.

den. Mittels DTA konnte die Ausscheidungskinetik näher untersucht werden und gezeigt werden, daß es bereits vor dem Aushärtemaximum zur Ausscheidung einer Phase kommt, die sich aber, ähnlich einer Guinier-Preston-Zone, teilweise wieder auflöst.

Der 18Ni350-Maraging-Stahl zeigt vielversprechende Anwendung für Werkzeuge wie Preßstempel, Strangpreßstempel, Kolben, Büchsen sowie für wichtige höchstfeste Maschinenteile, Drähte und höchstfeste Teile in Hochdrucksystemen. Es kann erwartet werden, daß in den nächsten Jahren die martensitisch aushärtenden Stähle mit einer Zugfestigkeit von 250 kp/mm² eine breitere Anwendung und neue Anwendungsgebiete finden werden.

Summary

The 18 Ni 350 maraging steel with the nominal composition (per cent by weight) 17,5 Ni, 12,5 Co, 3,75 Mo, 1,7 Ti, 0,15 Al balance Fe can attain a yield strength level of 250 kp/mm² while maintaining attractive toughness in spite of hardness of near HRC 60 in the full hardened condition. It is therefore the first time possible to use a conventional steel at this high strength level for machine components or for tool application without being afraid of brittleness.

By the high level of 1,7 per cent by weight Ti is the main strengthener besides the other hardening elements as Mo, Co and Al and could be detected by electron microscopy in a model alloy of 18 % Ni and 1 % Ti to be η -Ni₃Ti with

needlelike structure showing the {110} Widmanstätten morphology of the matrix precipitates. By DTA aging reactions could be studied and it was shown that a precipitation occurs before the hardness peak followed by partly solution of the precipitates like Guinier Preston zones.

The 18 Ni 350 maraging steel shows promise for tool application as pressing tools, extrusion stems, liners, for important high strength machine components, wire and high strength parts in high pressure systems. Therefore it could be expected that maraging steels with a strength level of 250 kp/mm² will find a wider use in the next years and a number of new applications are being evaluated.

Résumé

On peut atteindre avec l'acier 18 Ni 350 de composition 17,5 Ni, 12,5 Co, 3,75 Mo, 1,7 Ti, 0,15 Al, reste Fe, une limite élastique de 250 kg/mm², tout en obtenant avec une dureté de 60 HRC à l'état de durcissement complet, des caractéristiques de ductilité encore excellentes. C'est donc la première fois que l'on peut utiliser un acier traité par des procédés classiques, ayant ce niveau de résistance de 250 kg/mm², comme pièce de construction ou comme outil ne présentant aucun risque de rupture fragile. En raison de sa forte teneur dans l'acier, le titane présent dans une proportion de 1,7 % est,

en plus de Mo, Co et Al, le principal facteur de durcissement et il a pu être mis en évidence, dans un alliage modèle à 18 % de Ni et 1 % de Ti, par microscopie électronique, sous forme de précipité de η -Ni₃Ti à structure aciculaire avec un arrangement de Widmanstätten {110}. La cinétique de précipitation a été étudiée plus en détail par analyse thermique différentielle et on a pu montrer qu'avant le maximum de durcissement, il y a précipitation d'une phase qui se redissout ensuite en partie à la manière d'une zone de Guinier Preston.

L'acier maraging 18 Ni 350 offre de bonnes per-

spectives pour la fabrication d'outils tels que les poinçons de presse, les outils de presse à filer, les pistons, les manchons et les pièces importantes de machines extrêmement sollicitées, les fils et les parties de systèmes soumis à de hautes

pressions. On peut donc s'attendre à ce que les aciers maraging à résistance à la traction de 250 kg/mm² trouvent dans les prochaines années une plus large utilisation et de nouveaux domaines d'application.

Literaturverzeichnis

1. Krainer, E., u. H. Scheidl; Über martensitaushärtbare hochfeste Stähle; Vortrag beim Arlberg-Kolloquium 1968.
2. Krainer, E., F. Kreitner, A. Kulmburg u. H. Scheidl; Höchsthafte Stähle für besondere Anwendungsgebiete; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Zg. 115 (1970), S. 317–328.
3. 18 % Nickel 350 Maraging Steel; Preliminary Data Sept. 1968. International Nickel.
4. Nagy, A.; Maraging Steels for Die. Casting Metal Progress Avil (1970), S. 70/71.
5. Tuffnell, G. W., u. R. L. Cairns; 18% Nickel 350 Maraging Steel; Transactions of the ASM, Vol. 61 (1968), S. 798 bis 806.
6. Henry, R. J., u. R. A. Cary; An Extra-Strong Maraging Steel; Metal Progress, Sept. (1969), S. 127–130.
7. Cairns, R. L.; Ultra High-Strength Maraging Steel Wire; Transactions of the ASM, Vol. 62 (1969), S. 244–256.
8. Nolan, Ch. J., u. T. E. Davidson; The Effects of Cold Reduction by Hydrostatic Fluid Extrusion on the Mechanical Properties of 18 % Nickel Maraging Steels; Trans. ASM, Vol. 62 (1969), S. 271–277.
9. Peters, D. T.; A Study of Austenite Reversion During Aging of Maraging Steels; Transactions of the ASM, Vol. 61 (1968), S. 62–73.
10. Zel'dovich, V. I.; u. V. D. Sadovskiy; Effect of Heat Treatment on the Magnetic Properties of Certain Alloys of the Systems Fe-Mn and Fe-Ni. Fiz. metal. metalloved. 20, No. 3 (1965), S. 406–411.
11. Marder, A. R., u. G. Krauss; The Morphology of Martensite in Iron-Carbon Alloys; Transactions of the ASM, Vol. 60 (1967), S. 651–660.
12. Marder, I. M., u. A. R. Marder; The Morphology of Iron-Nickel Massive Martensite; Transactions of the ASM, Vol. 62 (1969), S. 1–10.
13. Hall, R. C., Gn. N. Mc Innis u. S. Kluz; Austenite Formation in 18 % Nickel Maraging Steel; JISI October (1969), S. 1310–1313.
14. Goldberg, A.; Effects of Repeated Thermal Cycling on the Microstructure of 300-Grade Maraging Steel; Transactions of the ASM, Vol. 61 (1968), S. 26–36.
15. I.-Lin Cheng u. G. Thomas; Structure and Properties of the Fe-Ni-Co-Ti Maraging Steel; Trans. of the ASM, Vol. 61 (1968), S. 14–25.
16. Goldberg, A.; Morphology of Martensite Formation in a 300-Grade Maraging Steel; Transactions of the ASM, Vol. 62 (1969), S. 219–229.
17. Graae, A.; How to Nitride Maraging Steels; Metal Progress July (1967), S. 74–76.
18. Dichtl, H. J.; Einige Anwendungsbeispiele der Differential-Thermoanalyse (DTA) in der Metallkunde; Radex-Rundschau, Heft 3/4 (1967), S. 608–615.
19. Saul, G., I. A. Roberson u. A. M. Adair; The Effects of Thermal Treatment on the Austenite Grain Size and Mechanical Properties of the 18 Pct. Ni Maraging Steels.
20. Peters, D. T.; Precipitate Reversion in 18 Pct. Ni-Co-Mo Steels, Trans. of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 239, Dec. (1967), S. 1981–1988.
21. Peters, D., u. C. R. Cupp; The Kinetics of Aging Reactions in 18 Pct. Ni Maraging Steels; Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 236, Oct. (1966), S. 1420.

DK 669.14.018.29 : 621.039.5

Stähle für den Reaktorbau

Von U. Rösler und H. Cerjak, Erlangen *)

Bedeutung von Stahl für Reaktorbau; niedriglegierte Stähle für drucktragende Reaktorkomponenten: mechanische Eigenschaften, Strahlungsbeeinflussung, Sprödbbruchbeurteilung, Schweißbarkeit und Schweißplattierung; austenitische Stähle und Nickellegierungen: Korrosionsverhalten, Schweißbarkeit, Hochtemperatur-Strahlungsversprödung.

Application of steels for nuclear power stations; low-alloy steels for pressure-retaining reactor components: mechanical properties, radiation damage, brittle fracture analysis, weldability and weld deposition cladding; austenitic stainless steel: corrosion in water, high-temperature neutron embrittlement.

Importance de l'acier pour la construction de réacteurs; aciers faiblement alliés pour parties de réacteurs supportant des pressions: caractéristiques mécaniques, endommagement par irradiation, évaluation de la rupture fragile, aptitude au soudage et au revêtement par soudage; aciers austénitiques et alliages au nickel; corrosion, soudabilité, fragilisation par irradiation à haute température.

1. Einleitung

Nach Vorausschätzungen (1) werden im Jahre 2000 mehr als 80 % des Gesamtstrombedarfes in der Bundesrepublik Deutschland aus Kernkraftwerken gedeckt werden. Diese Zahl unterstreicht die rasch anwachsende Bedeutung der Kernenergie. Den weitaus größten Anteil an dieser Entwicklung haben heute die wassergekühlten Reaktoren. Es sind dies Leicht- und Schwerwasserreaktoren vom Druckwassertyp und Leichtwasserreaktoren vom Siedewassertyp. Etwa Mitte der achtziger Jahre werden die sogenannten „Schnellen Brüter“ an wirtschaftlicher Bedeutung gewinnen. Die größten heute gebauten Reaktoren weisen eine elektrische Leistung von ca. 1300 MW auf.

Stahl spielt beim Bau solcher Reaktoren eine wesentliche Rolle und stellt den größten Anteil der verwendeten Werkstoffe dar. So werden bei einem 1200-MWe-Druckwasserreaktor ca. 2000 t niedriglegierter Feinkornbaustahl für druckführende Komponenten eingesetzt. Die Sicherheitshülle, welche den gesamten Primärkreislauf umschließt, wiegt allein ca. 2500 t und in den Kerneinbauten des Reaktordruckgefäßes sind ca. 120 t austenitischer Stahl verarbeitet. Für die Dampferzeuger werden ca. 300 km Rohr aus einem hochnickelhaltigen austenitischen Stahl benötigt.

Am Beispiel eines Druckwasserreaktors werden die Anforderungen an den Stahl im Reaktorbau sowie die daraus abgeleiteten speziellen Auswahlkriterien erläutert.

In Abb. 1 ist die Funktionsweise eines Kernkraftwerkes mit Druckwasserreaktor schematisch dargestellt. Im Reaktordruckbehälter befindet sich der Reaktorkern. Dieser besteht aus mit Uranoxid gefüllten Brennstäben, welche zu Brennelementen zusammengefaßt sind. Das Kühlmittel Wasser, welches unter einem Druck

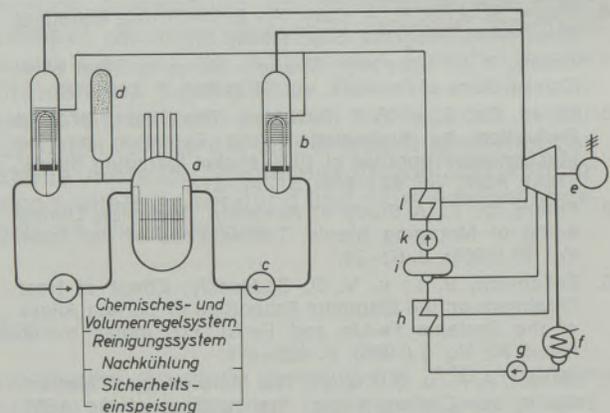


Abb. 1

Funktionsschema eines Kernkraftwerkes mit Druckwasserreaktor

- a Reaktor
- b Dampferzeuger
- c Umwälzpumpe
- d Druckhalter
- e Turbosatz
- f Kondensator
- g Kondensatpumpe
- h ND-Vorwärmer
- i Entgaser
- k Speisepumpe
- l HD-Vorwärmer

von ca. 160 atm steht, strömt durch diesen Kern und erwärmt sich dabei auf eine Austrittstemperatur von etwa 320 °C. Über Rohrleitungen wird es zum Dampferzeuger geführt, wo es die Wärme über U-Rohrbündel an das vom Primärkreis völlig getrennte Sekundärsystem abgibt. Über Pumpen wird das Kühlmittel in einem geschlossenen Kreislauf dem Reaktordruckgefäß wieder zugeführt. Zur Druckhaltung im System dient ein mit elektrischer Heizung und Sprüheinrichtung ausgestatteter Druckhalter. Der gesamte Primärkreislauf ist mit einer Sicherheitshülle umgeben, als zusätzliche Sicherheit gegen das Austreten von Radioaktivität an die Umwelt. — Im Sekundärteil des Dampferzeugers

*) Siemens Aktiengesellschaft, Reaktortechnik, Erlangen

Tabelle 1
Stähle für wassergekühlte Reaktoren

Stahltyp	Komponente	Anforderungen	Werkstoff-Beispiele
Niedriglegierte Stähle	Reaktordruckbehälter	Strahlungsbeständigkeit Durchvergütbarkeit für hohe Wandstärke Festigkeit, Zähigkeit Schweißbarkeit	ASTM — A 302 B ASTM — A 508, cl. 2 ASTM — A 533, gr. B, cl. 1 22 NiMoCr 37
	Schrauben für Reaktordruckbehälter	Festigkeit, Zähigkeit	AISI 4340 34 CrNiMo 6 26 NiCrMo (V) 146
	Dampferzeuger, Rohrleitungen, Druckhalter u. a.	Festigkeit, Zähigkeit Schweißbarkeit	wie bei Reaktordruckbehälter, zusätzlich 15 NiCuMoNb 5 15 NiMoV 34
	Sicherheitshülle	Schweißbarkeit ohne Wärmenachbehandlung Festigkeit, Zähigkeit	12 NiMoV 63 STE 47 STE 39
Hochlegierte Stähle	Kerneinbauten	Korrosionsbeständigkeit Schweißbarkeit Strahlungsbeständigkeit	X 10 CrNiNb 18 9 AISI 304 (L)
	Schweißplattierungen	Korrosionsbeständigkeit Schweißbarkeit Zähigkeit	X 2 CrNiNb 24 13 AISI 308 und 309
Hochnickelhaltige Stähle und Legierungen	Dampferzeugerrohre	Beständigkeit gegen selektive Korrosion Schweißbarkeit	X 10 NiCrAlTi 32 20 (Incoloy-800) NiCr 15 Fe (Inconel-600)
Sonderstähle für spezielle Anforderungen	Anforderungen hinsichtlich besonderer Dichtfunktionen, Federcharakteristik, Verschleißbeständigkeit, Magnetisierbarkeit usw. für spezielle Bauteile		

kommt es durch den dort herrschenden geringeren Druck zur Verdampfung des Sekundärwassers. Der dabei entstehende Dampf wird in die Turbine geleitet und über Kondensator und Speisewasserpumpe wieder in den Dampferzeuger zurückgeführt.

Die Tabelle 1 enthält eine Aufstellung der in einem Kernkraftwerk mit Druckwasserreaktor verarbeiteten Stahltypen. Außerdem sind die Anforderungen aufgeführt, welche bei den verschiedenen Komponenten an den Werkstoff Stahl gestellt werden.

2. Niedriglegierte Stähle

Der Anteil von niedriglegiertem Stahl beim Bau von Kernkraftwerken ist sehr groß. Die Gründe für seinen Einsatz sind vor allem die gute Relation von Festigkeit zu Preis. Die Voraussetzung zum Einsatz von niedriglegierten Stäh-

len im Primärkreislauf von wassergekühlten Reaktoren ist, daß die dem Kühlmittel ausgesetzte Oberfläche mit einer austenitischen korrosionsbeständigen Schicht versehen ist.

2.1 Stahl für den Reaktordruckbehälter

An den Stahl für Reaktordruckbehälter werden folgende Anforderungen gestellt. Gute Beständigkeit gegen Neutronenversprödung, ausreichende Festigkeit bei Betriebstemperatur, hohe Zähigkeit (Sicherheit gegen Sprödbruch), gute Durchvergütbarkeit (Gewährleistung der Festigkeit auch über größte Wandstärken), gute Schweißbarkeit. Die Korrosionsbeständigkeit gegen das Kühlmittel wird über eine austenitische Plattierung erzielt.

Der Reaktordruckbehälter nimmt hinsichtlich der Anforderungen eine Sonderstellung unter den Reaktorkomponenten ein. Er umschließt die

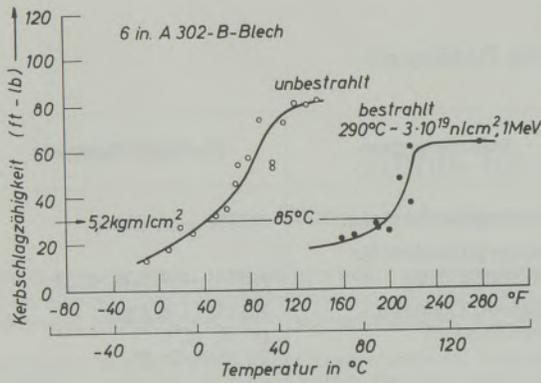


Abb. 2

Einfluß der n-Bestrahlung auf die Kerbschlagzähigkeit des Stahles A 302 B (20 MnMo 55) nach (3)

nukleare Wärmequelle und wird zusätzlich zu den durch Druck und Temperaturen bedingten Beanspruchungen noch einer Neutronen-Bestrahlung mit ihren Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von Stählen ausgesetzt. Bezüglich der physikalischen Grundlagen und Mechanismen der Strahlenschädigung von Stahl sind in der Literatur ausführliche Beschreibungen gegeben (2), (3), (4). Die beim Bau von Reaktordruckgefäßen wesentlichste Eigenschaftsänderung durch n-Bestrahlung ist die Verschiebung der Übergangstemperatur zwischen Zäh- und Sprödbbruch, gemessen z. B. am Kerbschlagbiegeversuch. In Abb. 2 ist die Verschiebung der α_k -T-Kurve am Beispiel des Stahls A 302 B (20 MnMo 55) durch n-Bestrahlung dargestellt. Dieser Verschiebung der Übergangstemperatur unterliegen grundsätzlich alle niedriglegierten Stähle. Aus dem Spektrum der zur Verfügung stehenden Stähle müssen solche ausgewählt werden, welche sowohl im unbestrahlten Ausgangszustand eine hohe Zähigkeit und möglichst tiefe Übergangstemperatur aufweisen als auch durch die n-Be-

strahlung eine nur geringe Verschiebung dieser Temperatur erleiden.

In Abb. 3 ist der Anstieg der Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Fluenz (Bestrahlungsdosis) für verschiedene Stähle aufgetragen. Daraus ist zu ersehen, daß die heute zum Bau von Reaktordruckgefäßen verwendeten Stähle gegenüber dem oberen Grenzwert sehr günstig liegen.

Eine besonders gute Eignung hinsichtlich der Verschiebung der Übergangstemperatur weisen Mn-, MnMo-, MnMoNi-, NiMoCr-Stähle auf. Besondere Beachtung bei der Auswahl und Verwendung dieser Stähle kommt den Begleitelementen zu. Heute ist bekannt, daß sich vor allem Kupfergehalte ungünstig auf die Verschiebung der Übergangstemperatur auswirken (5).

Da die Reaktordruckbehälter der heutigen Kernkraftwerke sehr dickwandig sind (im zylindrischen Teil etwa 250 mm, in den Flanschen bis zu 700 mm) und aus mehreren Einzelteilen zusammengesweißt werden müssen, sind bezüglich der Durchvergütbarkeit und der Schweißbarkeit der verwendeten Stähle hohe Anforderungen zu stellen. Unter diesen Gesichtspunkten haben sich besonders die Stähle des Typs MnMoNi und NiMoCr bewährt. Heute werden für den Bau von Reaktordruckgefäßen bevorzugt folgende beide Qualitäten eingesetzt: 22 NiMoCr 37 entsprechend der amerikanischen Bezeichnung ASTM A 508, cl. 2, und der Stahl ASTM A 533 grade B, cl. 1. In Tabelle 2 sind die Richtwerte der chemischen Analysen dieser Stähle zusammengestellt. Bei beiden Werkstoffen handelt es sich um Feinkornbaustähle, welche zur Erreichung ihrer Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften wasserabgeschreckt und angelassen sind. Diese Stähle wurden hinsichtlich ihrer charakteristischen Eigenschaften besonders gründlich untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Festigkeit selbst über größte Wandstärken von etwa 600 mm sich kaum ändert, während bei der Messung der Zähigkeit ein starker Abfall vom Rand zur Mitte der Wandstärken beobachtet wurde (6). Wie schon erwähnt, kommt der Beurteilung der Zähigkeit beim Reaktordruckgefäß wegen ihrer zusätzlichen Beeinflussung durch Neutronenstrahlung eine erhöhte Bedeutung zu. Als Kenngröße der Zähigkeit diene zunächst die Kerbschlagzähigkeit, gemessen an der ISO-V-Probe. Diese Meßgröße ermöglicht zwar durch empirischen Vergleich eine relativ gute Beurteilung der Herstellungsparameter, kann aber zur quantitativen Erfassung des Sprödbuchverhaltens nicht herangezogen werden. Das Bestreben nach exakterer Bruch sicherheitsbeurteilung führte in der Kernkraftwerkstechnik schon sehr früh zur Anwendung des Fallgewichtsversuchs nach Pellini mit der damit verbundenen Ermittlung der NDT-Temperatur als neuer Kenngröße des Sprödbuchverhaltens (7), (8). Das hieraus abgeleitete NDTT-Konzept liegt heute der Sicherheits-

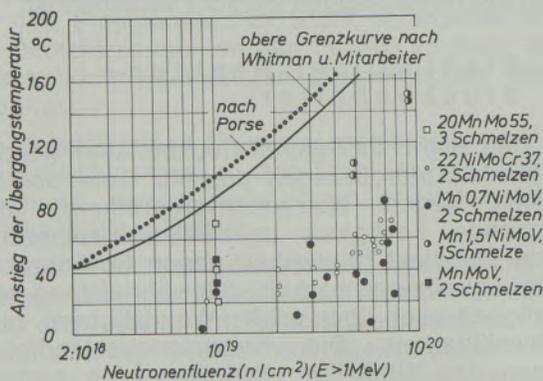


Abb. 3

Anstieg der Übergangstemperatur der Kerbschlagzähigkeit bei 290 bis 300 °C Bestrahlungstemperatur nach (5)

Tabelle 2

Komponente	Bezeichnung	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	Andere	$\sigma_{0,2}$ kp/mm ²		σ_B kp/mm ² RT	Bemerkungen
									RT	350 °C		
Reaktor- druckbehälter	20 MnMo 55 (A 302 B)	max. 0,25	0,15– 0,30	1,15– 1,50		0,45– 0,60			35		56–70	
	22 NiMoCr 37 *) (A 508, cl. 2)	max. 0,27	0,15– 0,35	0,50– 0,90	0,50– 0,90	0,55– 0,70	0,25– 0,45		35		56	
	A 533, gr. B, cl. 1	max. 0,25	0,15– 0,30	1,15– 1,50	0,40– 0,70	0,45– 0,60			35		56–70	
Schrauben für Reaktor- druckbehälter	AISI 4340	0,40	0,20	0,85	1,80	0,25	0,75		90	75	100–120	
	34 CrNiMo 6	0,30– 0,38	0,15– 0,35	0,30– 0,50	1,40– 1,70	0,20– 0,30	1,30– 1,60		84	70	100–115	
	26 NiCrMo (V) 146	0,30– 0,38	≤0,40	0,20– 0,50	3,0– 3,80	0,35– 0,55	1,20– 1,70	V ≤ 0,12	90	80	105–125	
Dampferzeuger, Rohrleitungen, Druckhalter u. a.	15 NiCuMoNb 5	max. 0,17	0,25– 0,50	0,80– 1,20	1,0– 1,30	0,25– 0,40		Cu 0,5–0,8 Nb ca. 0,02	mind. 44	mind. 36	62–77	
	15 NiMo V 34	0,10– 0,17	0,20– 0,40	1,20– 1,60	0,50– 0,70	0,30– 0,45		V ≤ 0,15	45	36	60–75	
	12 NiMo V 63	≤0,15	ca. 0,40	1,20– 1,50	1,20– 1,80	0,20 0,40		V ca. 0,15	50	43	65–82	
Sicherheitshülle	STE 39	max. 0,18	0,10– 0,50	1,10– 1,60				V 0,10–0,16	31–39		47–66	Festigkeitswerte je nach Wandstärke spezifiziert
	STE 47	max. 0,15	0,10– 0,50	1,10– 1,50	0,50– 0,70			V 0,08–0,18 Cu 0,50–0,70	40–47		50–74	Festigkeitswerte je nach Wandstärke spezifiziert
	WSTE 47	max. 0,20	max. 0,50	1,20– 1,70	0,40– 0,70			V 0,10–0,18 N ca. 0,015	43–47		58–75	Festigkeitswerte je nach Wandstärke spezifiziert
Kerneinbauten	X 5 CrNi 189 (≈ AISI 304)	≤0,08	≤1,0	≤2,0	8,0– 12,0		18,0– 20,0	Co, Ta max. 250 ppm	19	10,5	50–70	
	X 2 CrNi 189 (≈ AISI 304 L)	≤0,03	≤1,0	≤2,0	8,0– 12,0		18,0– 20,0	Co, Ta max. 250 ppm	18	9,5	45–70	
	X 10 CrNiNb 189 mod. (≈ AISI 347)	max. 0,06	1,0	2,0	9,0– 11,0		17,0– 19,0	Co, Ta max. 250 ppm Nb > 8,0	21	13,5	50–75	

*) In der BRD im allgemeinen mit folgenden Festigkeitswerten spezifiziert: RT: $\sigma_{0,2}$ 40 kp/mm², σ_B 58 kp/mm²; 350 °C: $\sigma_{0,2}$ 35 kp/mm², σ_B 52 kp/mm².

Komponente	Bezeichnung	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	Andere	$\sigma_{0,2}$ kp/mm ²		Bemerkungen
									RT	350 °C	
Schweißplattierung	X 2 CrNiNb 2413	0,02	≤ 1,0	≤ 2,0	13,0		24,0	Nb			
	X 5 CrNiNb 199 (~ W. Nr. 1.4551)	≤ 0,04	≤ 1,0	≤ 2,0	9,0		19,0	Nb			
	X 2 CrNi 2413 (~ AISI 309)	0,02	≤ 1,0	≤ 2,0	13,0		24,0				
	X 2 CrNi 2110 (~ AISI 308)	0,02	≤ 1,0	≤ 2,0	10,0		21,0				
Wärmetauscherrohre	X 10 NiCrAlTi 3220 (Incoloy-800)	max. 0,10	max. 1,0	max. 1,50	30,0– 35,0		19,0– 23,0	S max. 0,015 Al 0,15–0,60 Ti 0,15–0,60 Fe Rest	21	> 52,5	lösungsgeglüht
	NiCr 15 Fe (Inconel-600)	max. 0,15	max. 0,50	max. 1,0	Rest		17,0	S max. 0,015 Fe 6,0–10,0	18	50–65	lösungsgeglüht

beurteilung von Reaktordruckgefäßen zugrunde. In Abb. 4 ist das Spröbruchdiagramm eines Reaktordruckgefäßes dargestellt. In dieser Abbildung sind die zulässigen und effektiven Spannungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (9). Im rechten Teil sind die im Druckgefäß auftretenden Spannungen als Funktion der extremen Betriebszustände (Anfahren, Abfahren, Notkühlung) aufgetragen (Fahr-diagramm). Ferner sind die Grenzen des verbotenen Spröbruchbereichs eingetragen, d. h. jenen Bereich, welcher mit bzw. ohne Berücksichtigung der Strahlenversprödung und unter Vorhandensein von Anrissen zu einem Spröbruch führen kann. Dieser Bereich wird abgegrenzt durch die Messung der NDT-Temperatur nach Pellini. Damit kann der Betriebsbereich des Reaktordruckgefäßes für den unbestrahlten und den bestrahlten Zustand eingegrenzt werden. Es ist sichergestellt, daß die durch den Betrieb selbst bei Störfällen auftretenden Spannungen im Reaktordruckgefäß nie in den Bereich der Spröbruchgefahr kommen.

In jüngerer Zeit wird in zunehmendem Maße die aus der linear-elastischen Bruchmechanik abgeleitete Bruchzähigkeit (fracture toughness) als Kenngröße für die sicherheitstechnische Beurteilung und Auslegung von Reaktordruckgefäßen verwendet (10) bis (14). In der Bruchmechanik wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen einer Rißgröße, den herrschenden Spannungen und einem Werkstoffkennwert, dem sogenannten K_{Ic} -Wert, aufgestellt. Dieser kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} ist eine echte Werkstoffkenngröße, die unabhängig von der Probengeometrie, der Nennspannung und der Rißlänge ist, hingegen von dem Werkstoffzustand, der Wärmebehandlung, Bestrahlung, Verformungsrichtung und Temperatur abhängt. Eine hochentwickelte Meßtechnik erlaubt es, den K_{Ic} -Wert auch von Reaktorstählen zu bestimmen und diesen für die Spröbruchbeurteilung von Reaktorkomponenten einzusetzen. Die Abhängigkeit des K_{Ic} -Wertes von der Temperatur zeigt Abb. 5 (15). Aus diesem Diagramm kann man auch erkennen, daß die K_{Ic} -T-Kurve durch n-Bestrahlung nach rechts verschoben wird, ähnlich wie die a_k -T-Kurve (Abb. 2).

Die an den Grundwerkstoff gestellten Anforderungen hinsichtlich der oben genannten Eigenschaften müssen natürlich auch vom Schweißgut und den wärmebeeinflussten Zonen erfüllt werden. Unter diesem Gesichtspunkt kommt der Kenntnis der Schweißbarkeit des Grundwerkstoffs, vor allem aber der Auswahl der Zusatzwerkstoffe und der Optimierung der Schweißparameter, große technische Bedeutung zu. Als Schweißverfahren für Reaktordruckgefäße werden heute vorzugsweise die Unterpulver-Schweißung mit ein und zwei Drähten und für Längsnähte die Elektroschlackeschweißung, welche sich durch besonders hohe Wirtschaftlichkeit auszeichnet, verwendet.

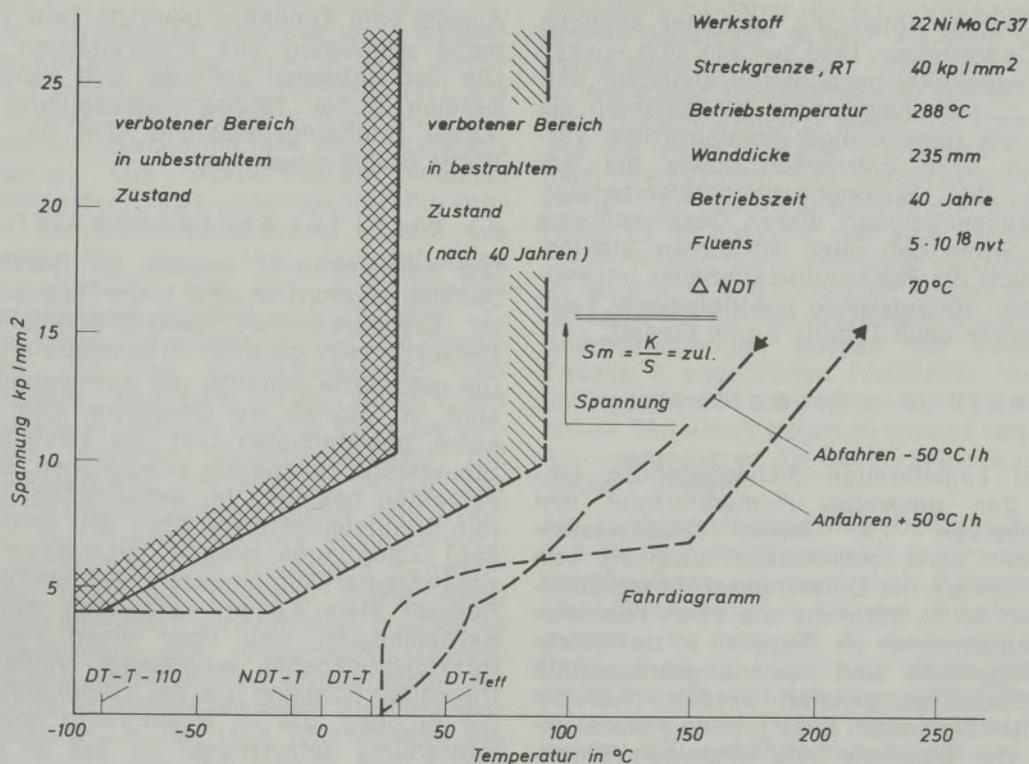


Abb. 4
Sprödbruchdiagramm für ein Reaktor-Druckgefäß nach (9)

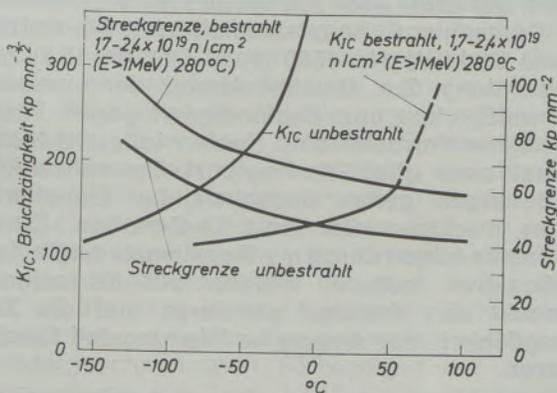


Abb. 5
Bruchzähigkeit (K_{Ic}) und Streckgrenze von Stahl A 533 grade B, cl. 1, in bestrahltem und unbestrahltem Zustand als Funktion der Temperatur nach (15)

2.2 Schraubenbolzen für Reaktor-Druckgefäße

An die Schraubenbolzen für Reaktor-Druckgefäße, welche die Verbindung zwischen dem Unterteil und dem Deckel darstellen, werden besonders hohe Anforderungen hinsichtlich Festigkeit und Zähigkeit gestellt. Durch den Übergang zu immer größeren Baueinheiten steigern sich auch die Anforderungen an die Festigkeit der Schraubenbolzen, um diese am Flansch überhaupt unterbringen zu können. Diese Schraubenbolzen haben einen Durchmesser von etwa 300 mm und eine Länge von

etwa 2,5 m. Trotz dieser ungewöhnlich großen Abmessungen erfolgt ihre Berechnung und Werkstoffprüfung nach den hergebrachten Abnahmevorschriften für Schrauben; so sind selbst für diese großen Wandstärken Kerbschlagzähigkeiten von 8 mkg/cm² zu gewährleisten. Neben den bisher zur Anwendung kommenden Stählen AISI 4340 und 34 CrNiMo 6 werden in jüngster Zeit derartige Schrauben auch aus dem 3,5% Ni-Stahl 26 NiCrMo (V) 146 hergestellt (Tabelle 2). Zur Erzielung einer höheren Gleichmäßigkeit und besseren Zähigkeit wird zur Herstellung auch das Elektro-Schlack-Umschmelzverfahren angewendet.

2.3 Stahl für Dampferzeuger, Druckhalter, Pumpengehäuse und Rohrleitungen

Diese Komponenten des Primärkreislaufes sind im Gegensatz zum Reaktor-Druckgefäß keiner Strahlung ausgesetzt. Ferner weisen sie in den meisten Fällen wesentlich dünnere Wandstärken (etwa 65 bis 120 mm) auf. Aus diesen Tatsachen ergibt sich hinsichtlich der Werkstoffwahl eine wesentlich größere Freiheit. Hauptsächliche Kriterien für die Auswahl der Stähle für diese Komponenten sind ausreichende Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften sowie eine gute Schweißbarkeit.

Da sämtliche Komponenten des Primärkreislaufes miteinander durch Schweißung verbun-

den sind, ist es notwendig, einander ähnliche Stähle zu verwenden. Dies bezieht sich sowohl auf die Festigkeitseigenschaften ähnlicher miteinander zu verschweißender Wandstärken als auch auf die gegenseitige metallurgische Verträglichkeit beim Schweißen sowie die Angleichung der Spannungsarmglühtemperatur. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte kommen neben den oben erwähnten Stählen, welche auch für Reaktordruckbehälter verwendet werden, vorzugsweise niedriglegierte Feinkornbaustähle nach Tabelle 2 zum Einsatz.

2.4 Stahl für die Sicherheitshülle

Die meist kugelförmige Sicherheitshülle umschließt den gesamten Primärkreislauf von Kernkraftwerken. Für einen Druckwasserreaktor mit einer elektrischen Leistung von 1200 MW beträgt der Durchmesser dieser Stahlkugel über 50 m. Während die oben beschriebenen Komponenten im Regelfall in der Werkstatt fertiggestellt und spannungsarmgeglüht auf die Baustellen geliefert werden, muß die Sicherheitshülle wegen ihrer großen Abmessungen auf der Baustelle aus einzelnen Blechsegmenten zusammengeschweißt werden. Dementsprechend steht bei dem Stahl für die Sicherheitshülle die Forderung nach extrem guter Schweißbarkeit ohne nachfolgende Wärmebehandlung im Vordergrund. Da der Verzicht auf eine Spannungsarmglühung nach dem Schweißen nur bis zu einer Wandstärke von 30 mm zugelassen ist, muß die Festigkeit des Stahls dementsprechend hoch sein. Außerdem ist die chemische Zusammensetzung nach den einschlägigen Vorschriften für Stähle ohne Wärmenachbehandlung in gewissen Grenzen zu halten. Ferner werden hohe Anforderungen an die Zähigkeit bei tiefen Temperaturen gestellt, da die Baustellenschweißung auch bei kalter Witterung möglich sein muß. Dickwandigere Bauteile in der Sicherheitshülle, wie Schleusenteile, werden in der Werkstätte vorgefertigt und nach dem Schweißen dort spannungsarm geglüht.

Die für Sicherheitshüllen vorzugsweise verwendeten Stähle sind in Tabelle 2 aufgeführt.

3. Hochlegierte austenitische Stähle

Um die Reinhaltung des Kühlmittels eines wassergekühlten Kernkraftwerkes von radioaktiven Stoffen zu gewährleisten, sind alle kühlmittebenetzten Oberflächen der Bauteile des Primärkreislaufes aus einem korrosionsbeständigen Werkstoff hergestellt. Drucktragende Komponenten werden aus Festigkeits- und Wirtschaftlichkeitsgründen überwiegend aus niedriglegiertem Baustahl hergestellt, der an der kühlmittebenetzten Oberfläche mit austenitischen Werkstoffen schweißplattiert ist.

Allseits vom Kühlmittel benetzte Teile bestehen meist vollwandig aus austenitischen Stählen. Die Kerneinbauten befinden sich außerdem im Bereich hoher Neutronenbestrahlung. Dieser hohen Strahlungsbelastung sind nur austenitische Stähle gewachsen.

3.1 Stahl für Kerneinbauten

Die Kerneinbauten, welche im Reaktordruckbehälter angeordnet sind, tragen und fixieren die zu Brennelementen zusammengefaßten mit Kernbrennstoff gefüllten Brennstäbe (16).

Die geforderte Stabilität der Kerneinbauten muß auch im Störfall die Geometrie des Reaktorkerns gewährleisten und die Einführung der Steuerstäbe zuverlässig ermöglichen. Die Kerneinbauten bestehen im wesentlichen aus zwei (die Brennelemente von oben und unten haltenden) Gitterplatten, welche durch einen zylindrischen Mantel (Durchmesser bei einem 1200-MW-Reaktor etwa 4,8 m) verbunden sind. Diese Kerneinbauten sind über einen Flansch im Reaktordruckgefäß aufgehängt. Außer seiner tragenden Funktion hat der zylindrische Mantel die Aufgabe, die im Reaktorkern entstehende γ -Strahlung aufzufangen, so daß er auch als sogenannter thermischer Schild wirksam ist. Als Werkstoff für diese Bauteile, welche allseitig vom Kühlmittel umströmt wird, wird austenitischer Stahl eingesetzt. Während in den USA vor allem der Stahl AISI 304 verwendet wird, kommt in Deutschland hauptsächlich der Nb-stabilisierte Stahl W. Nr. 4550 (X 10 CrNiNb 189) zur Anwendung. Zur Gewährleistung der sicheren Schweißbarkeit und Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion sind Kohlenstoff- und Niobgehalt nach oben hin begrenzt. Besondere Anforderungen gelten bezüglich der Einhaltung eines niedrigen Co- und Ta-Gehaltes. Diese Elemente bilden durch n- γ -Reaktionen langlebige radioaktive Isotope, welche als Korrosionsprodukt den Kreislauf aktivieren und die Zugänglichkeit der Anlage im Wartungsfall herabsetzen.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen ferritischen Stählen zeigen die austenitischen Stähle keine ausgeprägten Übergangstemperaturen zwischen Zäh- und Spröbruch und damit auch keine Verschiebung dieser Übergangstemperatur durch Neutronenbestrahlung. Da sich die austenitischen Kerneinbauten im Bereich höchster Neutronenstrahlung befinden, wurde auch die Auswirkung der Neutronenstrahlung auf die sonstigen mechanischen Eigenschaften austenitischer Stähle eingehend untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß sich zwar die Gleichmaßdehnung bei hohen Strahlendosen verringert, die Einschnürung jedoch hoch bleibt. Eine Spröbruchgefahr ist also nicht gegeben.

3.2 Austenitische Schweißplattierungen

Sämtliche kühlmittebenetzten Oberflächen

druckführender, aus ferritischen Baustählen bestehender Primärkreislaufkomponenten wassergekühlter Kernkraftwerke sind mit einer austenitischen Schweißplattierung versehen (17). Die in der Frühzeit der Kernenergietechnik angewendete Walzplattierung bzw. das punktweise Aufschweißen von austenitischen Blechen haben sich in der Praxis nicht bewährt. Sie wurden von der Schweißplattierung sowohl aus technischen als auch aus wirtschaftlichen Gründen abgelöst. Bei der austenitischen Schweißplattierung ergeben sich aus dem Zusammenspiel der Schweißparameter, der Zusatzwerkstoffe und des Grundwerkstoffes verschiedenartige Probleme. Die durch den Schweißvorgang bedingte Aufmischung des aufgebrauchten flüssigen Zusatzwerkstoffes mit dem Grundwerkstoff läßt sich bei Anwendung optimaler Schweißparameter durch eine Überlegierung des Zusatzwerkstoffes kompensieren, so daß selbst bei einer einlagigen Schweißplattierung über die gesamte Plattierstärke (etwa 4 mm) eine völlig gleichmäßige chemische Zusammensetzung des niedergeschmolzenen austenitischen Schweißgutes gewährleistet ist. Heute kommt in Europa vor allem die Einlagen-Bandplattierung, in den USA überwiegend die Mehrdraht-Plattierung, mit jeweils sehr hohen Plattierungsleistungen von etwa 0,3 bis 0,7 m²/h, zur Anwendung.

Die Hauptanforderungen an die austenitische Schweißplattierung von Primärkreislaufkomponenten sind Korrosionsbeständigkeit, d. h. die richtige chemische Zusammensetzung in der Oberfläche, einwandfreie Bindung zum Grundwerkstoff, Rißfreiheit der Plattierung, Duktilität der Plattierung auch nach längeren Spannungsarm-Glühzeiten sowie die Vermeidung unzulässiger Beeinträchtigungen des Grundwerkstoffes während des Herstellungsprozesses. Bei den heute zur Anwendung kommenden Einlagen-Verfahren werden Zusatzwerkstoffe mit etwa 22 bis 24 % Cr, 11 bis 13 % Ni und niedrigem Kohlenstoffgehalt zur Anwendung gebracht, welche im niedergeschmolzenen Schweißgut der Zusammensetzung des Typs 18/10 Cr/Ni entsprechen und damit die Anforderungen, welche an die austenitischen Schweißplattierungen gestellt werden, erfüllen — Tabelle 2.

4. Hochnickelhaltige Stähle und Legierungen für Dampferzeugerrohre

Dampferzeugerrohre stellen die Wärmeübertragungsfläche vom Primärkreislauf zum Sekundärkreislauf dar. Um die Wirtschaftlichkeit der Wärmeübertragung zu gewährleisten, beträgt die Wandstärke nur etwa 1 bis 1,5 mm. Da diese Rohre die einzige Trennung zwischen dem radioaktiv kontaminierten Primärkreislauf und dem Sekundärkreislauf darstellen, werden an ihre Dichtigkeit höchste Anforderungen gestellt. Das Hauptkriterium für die Auswahl des Rohr-

werkstoffs ist daher die Korrosionsbeständigkeit sowohl gegen das primär- als auch gegen das sekundärseitige Wasser. Unter den in Betracht zu ziehenden Korrosionsarten spielen vor allem der Lochfraß (Pitting) sowie die interkristalline und die transkristalline Spannungskorrosion, je nach Werkstofftyp und Verunreinigungsart des Primär- und Sekundär-Kühlmittels, eine wichtige Rolle. Es ist bekannt, daß sich die Korrosivität dieser Wässer durch geringste Verunreinigungen an Sauerstoff und Chloriden erheblich verschärfen kann. Für die hieraus resultierenden extremen Beanspruchungen werden vor allem die in Tabelle 2 angeführten Werkstoffe Inconel 600 und Incoloy 800 verwendet. Zur Erzielung einer hohen Sicherheit gegen Korrosion werden hohe Anforderungen an die Sauberkeit des Kühlmittelwassers gestellt.

Als fertigungstechnisches Detail sei erwähnt, daß die Dampferzeugerrohre in eine dicke kreisförmige Platte, die sogenannte Rohrscheibe, mit einer Dicke von etwa 600 mm und einem Durchmesser von etwa 3 m eingewalzt und zur Dichtung an die Plattierung dieser Rohrscheibe angeschweißt sind. Um eine einwandfreie Dichtschweißung der Rohre aus Inconel 600 oder Incoloy 800 gewährleisten zu können, wird die Schweißplattierung der Rohrscheibe aus Inconel 600 hergestellt.

5. Stähle für „Schnelle Brutreaktoren“

In den bisherigen Betrachtungen wurden die Stähle für die heute hauptsächlich gebauten wassergekühlten Reaktortypen diskutiert. In bereits sehr fortgeschrittenem Entwicklungsstadium befindet sich eine weitere Generation von Kraftwerksreaktoren, die sogenannten „Schnellen Brüter“. Bei diesen Reaktortypen wird neben der Energieerzeugung gleichzeitig wiederverwertbarer spaltbarer Brennstoff in größerer Menge erzeugt als bei der Kernreaktion zur Wärmezeugung verbraucht wird. Als Kühlmittel für diesen Reaktortyp wird vorzugsweise Natrium verwendet. Die Betriebstemperatur wird etwa 600 bis 650 °C betragen. Die sich bei diesen Reaktortypen ergebenden Werkstoffanforderungen und die daraus resultierende Werkstoffwahl sei im folgenden kurz zusammengefaßt.

Wegen der hohen Betriebstemperatur können nur hochwarmfeste Stähle, die auf Zeitstandfestigkeit ausgelegt sind, verwendet werden. Es sind vor allem die hochwarmfesten austenitischen Stähle vom Typ 16/13 CrNiNb sowie die Stähle AISI 304 und AISI 316 im Gespräch. Neben diesen austenitischen Typen wird auch der Einsatz des Stahles 10 CrMoNiNb 910 diskutiert, insbesondere als Werkstoff für Komponenten.

Die Anwendung des Kühlmittels Natrium bringt spezielle Anforderungen und Belastungen hin-

sichtlich der Korrosion mit sich. Hierbei dominieren spezielle Erscheinungsformen von selektiver Korrosion, besonders die Herauslösung bestimmter Elemente aus der Oberfläche von Stählen und der damit verbundene Massetransport.

Als weitere spezielle Betriebsbeanspruchung des Stahles, der zum Unterschied zu den wassergekühlten Reaktoren, wo die Brennelementhüllrohre aus Zircaloy bestehen, hier auch für die Brennelementhüllrohre vorgesehen ist, tritt die Hochtemperatur-Strahlungsversprödung auf. Es handelt sich hierbei um die Eigenschaft, daß

durch Kernumwandlung erzeugtes Helium bei höheren Temperaturen, ab etwa 500 bis 550 °C, zu Heliumbläschen zusammendiffundiert und diese Bläschen sich bevorzugt an den Korngrenzen abscheiden. Durch die Konzentration von Heliumbläschen an Korngrenzen kommt es im Bereich dieser Temperaturen zu einem starken Abfall der Duktilität, insbesondere der Bruchdehnung (18). In Abb. 6 ist dieser Effekt an Hand von Zugversuchen als Funktion der Prüftemperatur dargestellt. Die Dehnung nimmt als Funktion der Temperatur im bestrahlten Zustand ab. Bei etwa 500 bis 550 °C ist ein starker Abfall der Bruchdehnung festzustellen. Durch Neutronenbestrahlung bedingte Gitterfehler heilen bekanntlich durch Temperaturauslagerung aus. Diese Ausheilung ist durch die bei höherer Temperatur bedingte erhöhte Diffusionsmöglichkeit verursacht. Unterzieht man bestrahlten Austenit einer Glühung und prüft ihn erneut auf seine Festigkeits- und Zähigkeits-eigenschaften als Funktion der Temperatur, so stellt man fest, daß die Dehnung im unteren Temperaturbereich bis etwa 500 °C wieder an die Ausgangswerte im unbestrahlten Zustand anschließt. Ab etwa 550 °C kommt es hingegen zu einem starken Abfall der Bruchdehnung. Diese ist bedingt durch die vorhandenen Heliumbläschen an den Korngrenzen, die durch eine Glühung nicht aufgelöst werden können.

Diese kurze Skizzierung der wichtigsten Anforderungen an die Werkstoffe für „Schnelle Brüter“ zeigt, daß auch für die nächste Generation der Kernkraftwerke der Werkstoff Stahl eine zentrale Bedeutung hat. Seinem Verhalten unter extremen Belastungen werden noch umfangreiche Untersuchungen gewidmet sein.

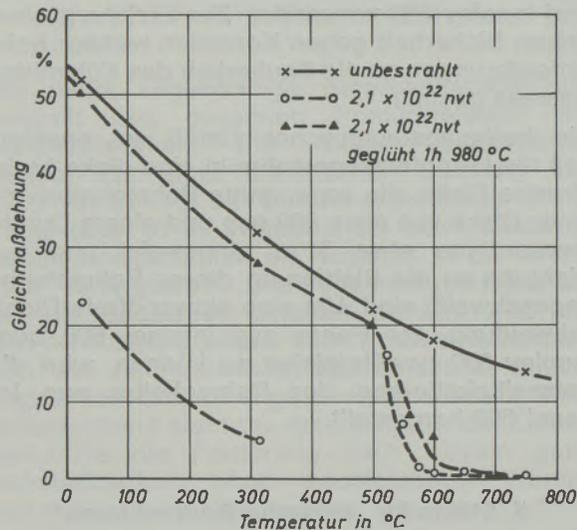


Abb. 6

Gleichmaßdehnung von bestrahltem und unbestrahltem austenitischem Stahl Typ AISI 347 (X 5 CrNiNb 189) als Funktion der Prüftemperatur nach (18)

Zusammenfassung

Kernkraftwerke gewinnen für die Stromversorgung zunehmend an Bedeutung. Im Vordergrund dieser Entwicklung stehen heute die wassergekühlten Reaktoren. Stahl stellt bei diesen Reaktoren den größten Anteil der verwendeten Werkstoffe dar. Am Beispiel des Druckwasserreaktors werden Anforderungen an den Werkstoff Stahl im Reaktorbau beschrieben und die Auswahl für die wesentlichsten Reaktorbauteile begründet.

Für druckführende Reaktorkomponenten (Reaktordruckbehälter, Dampferzeuger, Pumpen, Rohrleitungen) kommt vor allem niedriglegierter Feinkornbaustahl zur Anwendung. Hauptanforderungen an diese Stähle sind hohe Festigkeit, hohe Zähigkeit und Sicherheit gegen Sprödbruch, gute Durchvergütbarkeit für größte Wandstärken und gute Schweißbarkeit. Für den Reaktordruckbehälter, der die nukleare Wärmequelle umschließt, wird zusätzlich eine mög-

lichst geringe Anfälligkeit für Strahlungsschäden gefordert.

Alle kühlmittelbenetzten Oberflächen der Bauteile des Primärkreislaufes bestehen aus korrosionsbeständigen Werkstoffen. Druckführende Reaktorkomponenten werden mit austenitischen Werkstoffen schweißplattiert. Allseitig vom Kühlmittel benetzte Teile, wie die Kerneinbauten, werden vollwandig aus austenitischen Cr-Ni-Stählen hergestellt.

Für die Dampferzeugerrohre, die sowohl gegen primär- als auch gegen sekundärseitiges Wasser korrosionsbeständig sein müssen, werden die hochnickelhaltigen Werkstoffe Inconel 600 und Incoloy 800 verwendet.

Bei der nächsten Generation der Leistungsreaktoren, den sogenannten „Schnellen Brütern“, wird ebenfalls Stahl eine dominierende Rolle als Hauptkonstruktionswerkstoff spielen.

Summary

Nuclear power stations are of increasing importance for energy generation. Today, the

water cooled reactors are dominating in that development. Steel is the main structural mate-

rial for these reactors. For the example of a pressurized water reactor, the requirements for the used steels are described and the reasons for the selection of particular steels for main reactor components are given.

For pressure-retaining reactor components (pressure vessel, steam generator, pumps, pipes) fine grained low-alloy steels are used.

The main requirements on these steels are high strength, high ductility and safety against brittle fracture, good throughwall properties for heavy sections and good weldability. For nuclear pressure vessels a low sensitivity against radiation damage is required additionally.

All surface in the nuclear steam supplying system which are in contact with the coolant are made from stainless steels. Pressure-retaining reactor components are clad by weld deposition with austenitic stainless steel. Components which are completely surrounded by the coolant (i. e. the core-internals) are fully made of austenitic Cr-Ni steels.

Steam generator tubes which are in contact with primary and secondary coolant are made of the high-nickel alloys Inconel 600 or Incoloy 800.

For the next generation of nuclear power reactors, the fast breeders, steel also plays the important role of a structural material.

Résumé

Les centrales nucléaires prennent de plus en plus d'importance pour la production d'énergie. Les réacteurs refroidis à l'eau se trouvent à l'heure actuelle à l'avant-garde de ces réalisations. L'acier constitue la plus grande partie des matériaux utilisés pour la construction de ces réacteurs. D'après l'exemple du réacteur à pression d'eau, on décrit les exigences posées à l'acier destiné à la construction de réacteurs et on donne les raisons du choix de certains aciers pour les parties essentielles des réacteurs.

Pour les parties de réacteurs supportant des pressions (capacité de pression, générateur de vapeur, pompes, conduites tubulaires) on utilise principalement de l'acier de construction faiblement allié à grain fin. Les principales exigences posées à ces aciers sont une résistance élevée, une forte ductilité et une grande résistance à la rupture fragile, une bonne aptitude au traitement de trempe et revenu sur de grandes épaisseurs et une bonne soudabilité. Pour la capacité de pression du réacteur qui contient la source de

chaleur nucléaire, on exige de plus une sensibilité aussi faible que possible à l'endommagement par irradiation.

Toutes les surfaces des parties mouillées par les agents de refroidissement du circuit primaire, sont réalisés en matériaux résistant à la corrosion. Les parties du réacteur supportant des pressions sont revêtues d'acier austénitique par soudage. Les parties mouillées par des agents de refroidissement de tous côtés, comme les parties intérieures du noyau, sont entièrement réalisées en acier austénitique au Cr-Ni.

pour les conduites du générateur de vapeur, qui doivent résister à la corrosion aussi bien par l'eau du circuit primaire que du circuit secondaire, on utilise les aciers à haute teneur en nickel Inconel 600 et Incoloy 800.

Dans la prochaine génération de réacteurs nucléaires, appelés incubateurs rapides, l'acier jouera également un rôle dominant en tant que matériau de construction principal.

Literaturverzeichnis

- Mandel, H.; Atomwirtschaft 13 (1968), 23 ff.
- Diehl, J., u. A. Seeger; Moderne Probleme der Metallphysik; Springer-Verlag (1965).
- Steele, L. E.; Atomic Energy Review, Vol. 7, Nr. 2, IAEA, Wien (1969), 3-134.
- Kohl, H. K.; Neue Zürcher Zeitung, 20. Februar 1969, Fernaussgabe Nr. 50.
- Garzarolli, F., C. Leitz u. G. Sievers; 4. UN-Int. Conf. on the peaceful uses of Atomic Energy; A/CONF. 49/P/393.
- Cerjak, H., u. W. Debray; HSST-Program. 4. Annual Information Meeting, März 1970, Oak Ridge; Paper No. 7.
- Pellini, W. S., u. P. P. Puzak; Welding Research Council Bulletin; Ser. 88 (May 1963), 1.
- ASTM; E 208-269.
- Dorner, H.; Atomwirtschaft 15, Nr. 9/10 (Sept./Okt. 1970), 463-468.
- Heckel, K.; Einführung in die technische Anwendung der Bruchmechanik; Carl-Hanser-Verlag, München (1970).
- Wessel, E. T.; J. Eng. Fract. Mech. 1 (1968), No. 1, 77 ff.
- Proceedings of the Second International Conference on Fracture; Brighton (1969), Verl. Chapman and Hall Ltd.
- Spähn, H., u. H. W. Lenz; VGB-Fachauschuß Werkstoffe und Schweißtechnik, 25. 5. 1971, bei MPA Stuttgart.
- Blauel, H., J. F. Kalthoff u. E. Sommer; Materialprüfung 12 (1970), Nr. 3.
- Hunter, C. W., u. J. A. Williams; Nuclear Engineering and Design 17 (1971), 131-148.
- Knödler, D.; DVS-Bericht Nr. 15 (Nov. 1970), Schweißen in der Kerntechnik, 65-70.
- Cerjak, H., u. W. Debray; VGB-Werkstofftag 1971, 30. 11. 1971, Düsseldorf.
- Kangilaski, M., J. S. Perrin u. R. A. Wullaert; Irradiation Effects in Structural Alloys and Fast Reactors; ASTM-STP 457 (1969).

DK 539.42 : 620.178.311.81 : 539.219.3 : 546.11 : 669.14.018.295

Die Gefährdung hochfester Stähle durch Wasserstoff

Von G. Lange, Braunschweig

Verzögerter Bruch von hochfesten Stählen; Einfluß von Kerbschärfe und Wasserstoffgehalt auf die Belastbarkeit; Inkubationszeit, Ribbildung und -ausbreitung; Wirkung äußeren Druckwasserstoffs; Beständigkeit martensitaushärtender Stähle; Einfluß innerer Hohlräume auf Löslichkeit, Diffusion, Ausscheidungsdruck und Verteilung des aufgenommenen Wasserstoffs.

Delayed failure of high strength steel; influence of notch sharpness and hydrogen content; incubation period, crack initiation and propagation; effect of compressed hydrogen gas; resistance of maraging steel; importance of internal voids for solubility, diffusion and distribution of the hydrogen content.

Rupture retardée des aciers hautement résistants; influence de l'angle de l'entaille et de la teneur en hydrogène sur la charge supportée; durée d'incubation, formation et propagation des fissures; effet de l'hydrogène comprimé; résistance des aciers maraging; influence des lacunes internes sur la solubilité, la diffusion, la pression de dégagement et la distribution de l'hydrogène absorbé.

1. Verzögerter Bruch

Wasserstoff kann im Stahl bekanntlich eine Reihe von Schäden verursachen. Die wichtigsten Formen sind:

- allgemeine Versprödung durch aufgenommenen Wasserstoff;
- Versprödung und Ribbildung bei plastischer Verformung unter äußerem Druckwasserstoff;
- beim Abkühlen von Gußstücken spontan auftretende, begrenzte innere Sprödbrüche, sog. Flocken;
- entsprechend beim Abkühlen von Schweißnähten Risse in der wärmebeeinflussten Zone;
- Bildung von Beizblasen;
- Methanbildung und Randentkohlung unter Einwirkung von Druckwasserstoff bei höheren Temperaturen;
- verschiedene Korrosionsformen.

Bei hochfesten Stählen kann das Zusammenwirken von Wasserstoff und einem dreiaxigen Zugspannungszustand einen weiteren Schaden hervorrufen. Er wird als verzögerter Bruch (delayed failure) oder auch als statische Ermüdung (static fatigue) bezeichnet. Dabei bricht ein Bauteil bei relativ niedriger Nennspannung, nachdem es die Last bereits eine längere Zeit ertragen hat. Beobachtet wurde diese Erscheinung zuerst an hochfesten Flugzeugteilen, die zum Schutz gegen Korrosion kadmiert worden waren.

Troiano und Mitarbeiter (1) haben dieses Problem untersucht. Sie beluden unterschiedlich scharf gekerbte Zugproben aus niedriglegiertem, hochfestem Stahl*) elektrolytisch mit Wasserstoff. (Dieser Vorgang entspricht dem Beizen bzw. dem elektrolytischen Reinigen vor dem Kad-

mieren.) Dann wurden die Proben kadmiert und anschließend auf 150 °C erwärmt. Da der Kadmiüberzug die Wasserstoffeffusion stark hemmt, wird die Probe beim Warmauslagern nicht sofort wieder entgast. Der beim Beladen in die Randzone eingedrungene Wasserstoff verteilt sich vielmehr zunächst über das gesamte Volumen, ehe eine merkliche Gasabgabe einsetzt. Durch unterschiedliche Warmauslagerungsdauer (0,5 bis 24 h bei 150 °C) ließen sich verschiedene Wasserstoffkonzentrationen in den Proben einstellen.

Setzt man Proben gleichen Wasserstoffgehaltes und gleicher Kerbschärfe unterschiedlichen Lasten aus, so erhält man die charakteristische, statische Ermüdungskurve (Abb. 1). Ähnlich wie beim Dauerschwingversuch existiert eine untere kritische Spannungsgrenze (static fatigue limit), unterhalb derer kein Bruch eintritt. Obere Grenze

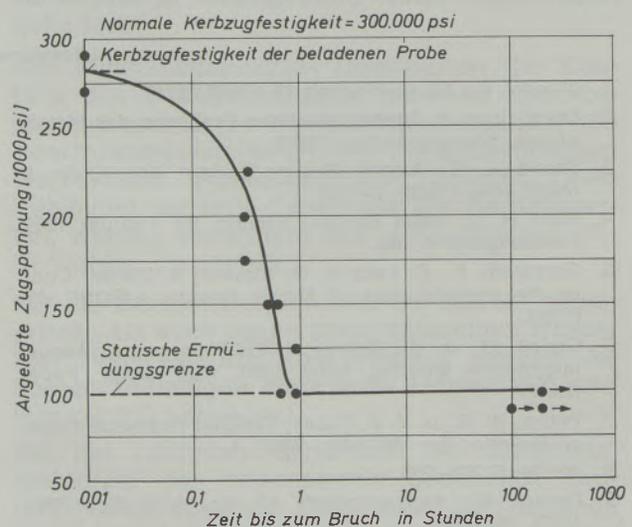


Abb. 1

Statische Ermüdung scharf gekerbter Proben nach Johnson, Morlet und Troiano (Stahl SAE-AISI 4340, elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, kadmiert, warmausgelagert 3 h bei 150 °C; Zugfestigkeit 230.000 psi $\hat{=}$ 162 kp/mm²)

*) SAE-AISI 4340 (0,4 % C; 0,82 % Mn; 0,29 % Si; 1,72 % Ni; 0,85 % Cr; 0,25 % Mo), vergütet auf 162 kp/mm² Zugfestigkeit.

ist die Kerbzugfestigkeit der beladenen Probe. Zum Vergleich ist die Kerbzugfestigkeit der unbeladenen Probe in Abb. 1 eingetragen.

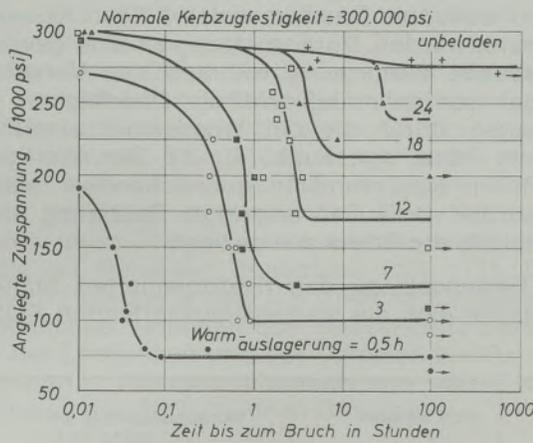


Abb. 2

Einfluß des Wasserstoffgehaltes (Warmauslagerungsdauer) auf die statische Ermüdung scharf gekerbter Proben nach Johnson, Morlet und Troiano (Stahl SAE-AISI 4340, elektrolitisch mit Wasserstoff beladen, kadmiert, warmausgelagert bei 150 °C; Zugfestigkeit 162 kp/mm²)

Den Einfluß des Wasserstoffgehaltes bei gleichartig gekerbten Proben zeigt Abb. 2. Mit abnehmendem Wasserstoffgehalt steigt die untere kritische Spannung an. Ebenso verlängert sich die Zeit bis zum Eintritt des Bruches. Überschreitet man beim Warmauslagern eine bestimmte Dauer – in Troiano's Versuchen sind es sieben Stunden –, so liefert der Kerbzugversuch das gleiche Ergebnis wie an einer unbeladenen Probe. Er erlaubt also keine Vorhersage über einen möglicherweise eintretenden statischen Ermüdungsbruch.

Der während der elektrolitischen Beladung aufgenommene Wasserstoff ließ sich nicht getrennt nachweisen. Er lag innerhalb der Analysengenauigkeit für die unbeladenen Proben, an denen $1,5 \pm 0,2 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g}$ gemessen wurden. Statt des zusätzlichen Wasserstoffgehaltes wird daher die Auslagerungsdauer angegeben. Die relativ große, bei der Stahlherstellung aufgenommene Menge verursacht keine Ermüdungsschäden. Für Schäden ist offenbar die geringe Wasserstoffmenge verantwortlich, die beim elektrolitischen Beladen in das Gitter diffundiert.

Der Einfluß des Kerbradius, bestimmt an Proben gleichen Wasserstoffgehaltes, läßt sich aus Abb. 3 entnehmen. Schärfere Kerben wirken wie höhere Wasserstoffkonzentrationen. Mit einem Ermüdungsbruch muß folglich gerechnet werden, wenn eine „kritische Kombination“ von Wasserstoffgehalt und Kerbschärfe erreicht wird.

Einen Hinweis auf den Mechanismus gibt die Stelle des ersten Anrisses. Wie vorzeitig entlastete und angeschliffene Zugstäbe zeigten, beginnt der Riß nicht im Kerbgrund, sondern an der Stelle des größten dreiachsigen Zugspannungs-

zustandes*). Diese liegt an der Grenze zwischen der plastisch verformten Randschicht, die durch das Fließen im Kerbgrund beim Belasten entsteht, und dem elastisch verformten Kern. Der Anriß tritt daher beim Spitzkerb dicht, beim Rundkerb tiefer unter der Oberfläche auf. Da allseitiger Zug die Wasserstofflöslichkeit im Eisengitter erhöht (2), diffundiert Wasserstoff verstärkt in die Zone des größten dreiachsigen Zugspannungszustandes. Hat er sich dort in hinreichendem Maße angereichert, bildet sich der Anriß. Man muß also annehmen, daß die Trennfestigkeit des Werkstoffes durch die Anreicherung von Wasserstoff herabgesetzt wird. Die zuvor gezeigte Abhängigkeit der für die Rißbildung erforderlichen äußeren Mindestspannung vom Was-

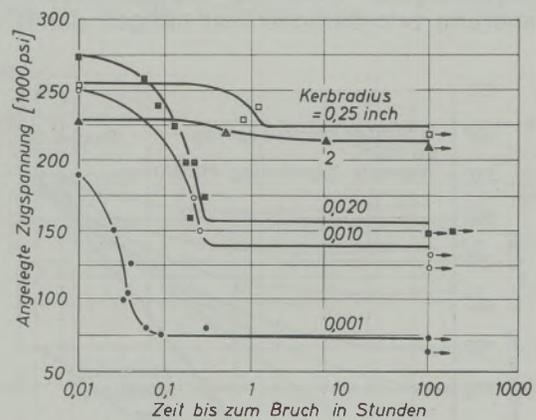


Abb. 3

Einfluß der Kerbschärfe auf die statische Ermüdung nach Johnson, Morlet und Troiano (Stahl SAE-AISI 4340, elektrolitisch mit Wasserstoff beladen, kadmiert, warmausgelagert 0,5 h bei 150 °C; Zugfestigkeit 162 kp/mm²)

serstoffgehalt und von der Kerbschärfe wird damit verständlich. Der Begriff der kritischen Kombination kann dahingehend erweitert werden, daß das von außen aufgebrachte Spannungsniveau, die zusätzliche Spannungsspitze infolge der Kerbe und der Abbau der Trennfestigkeit durch Wasserstoff in gewissen Grenzen gegeneinander ausgetauscht werden können.

Ehe sich ein Riß bildet, verstreicht eine gewisse Inkubationszeit. Diese benötigt der Wasserstoff, um in ausreichender Menge in die Zugzone zu diffundieren. Die Inkubationszeit nimmt bei gegebener Spannung mit steigendem Wasserstoffgehalt der Probe ab. Die Anreicherung ist möglich, weil der Wasserstoff auch bei Raumtemperatur ungewöhnlich schnell diffundiert ($D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ im ungestörten Eisengitter, $D \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ im realen Eisengitter mit inneren Hohl-

*) Ein anschauliches Maß für die Dreiachsigkeit ist die Lage des größten Mohrschen Spannungskreises. Je weiter der Mittelpunkt dieses Kreises zu größeren Zugspannungen verschoben ist, desto höher ist der Grad der Dreiachsigkeit.

räumen**). Der Vorgang ist reversibel. Die Inkubationszeit verstreicht erneut in vollem Umfang, wenn die Probe kurz vor der Rißbildung entlastet und warmausgelagert wird, so daß sich der Wasserstoff wieder verteilen kann.

Hat sich ein Riß in der wasserstoffangereicherten Zone gebildet, so breitet er sich nicht sofort weiter aus. Die durchschnittliche Wasserstoffkonzentration ist dafür offenbar zu gering. Sobald jedoch wieder genügend Wasserstoff in die jetzt vor der Spitze des Risses liegende Zone größten dreiaxigen Zugspannungszustandes diffundiert ist, wiederholt sich der Vorgang. Der Riß vergrößert sich also durch eine Folge von inneren Anrissen, die jeweils mit der Rißfront zusammenwachsen (Abb. 4). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit bzw. die zur kritischen Anreicherung erforderliche Zeit hängen damit von

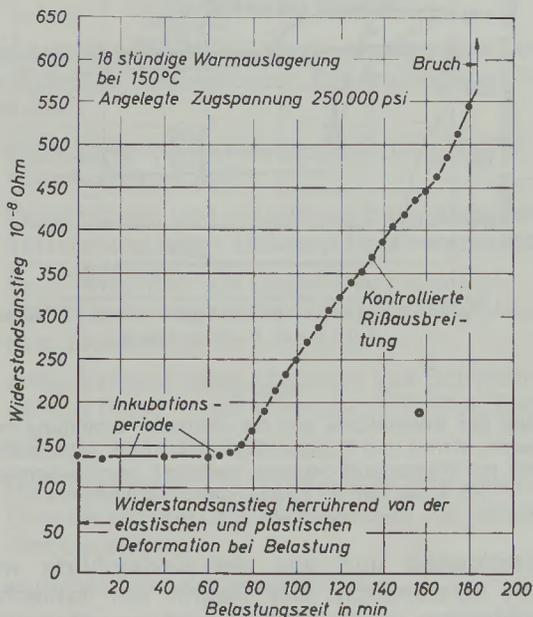


Abb. 4

Inkubationszeit und schrittweise Rißausbreitung, gemessen mittels Widerstandsanstieg infolge der Querschnitts-abnahme (nach Johnson, Morlet und Troiano)

der Wasserstoffkonzentration bzw. von der Warmauslagerungsdauer ab. Besonders lange dauert es bis zum Eintritt des Bruches, wenn nach der elektrolytischen Beladung überhaupt nicht warmausgelagert wird. In diesem Fall bleibt der Wasserstoff zunächst in der Randzone und muß größere Diffusionswege zurücklegen.

Der Restbruch erfolgt nahezu unabhängig von der äußeren Spannung und vom Wasserstoffgehalt, sobald die wahre Spannung einen bestimmten Wert überschreitet.

**.) Vergleichsweise haben Kohlenstoff und Stickstoff bei Raumtemperatur Diffusionskoeffizienten von ca. 10^{-17} cm²/sec.

In Ergänzung zu den Versuchen von Troiano beobachteten Hofmann und Vogt (3) den verzögerten Bruch auch dann, wenn gekerbte Proben aus niedriglegiertem, hochfestem Stahl unter äußerem Druckwasserstoff (ca. 100 atm) belastet wurden. Voraussetzung ist eine gewisse plastische Verformung während des Versuchs. Dabei werden neue, oxidfreie Oberflächen geschaffen, durch die der Wasserstoff eindiffundieren kann, vgl. auch (4), (5). Der Werkstoff fließt im Kerbgrund in ausreichendem Maße, wenn die von außen angelegte Spannung dicht unterhalb der Streckgrenze liegt.

Im Gegensatz zu den niedriglegierten Stählen erwiesen sich die martensitahärtenden Stähle

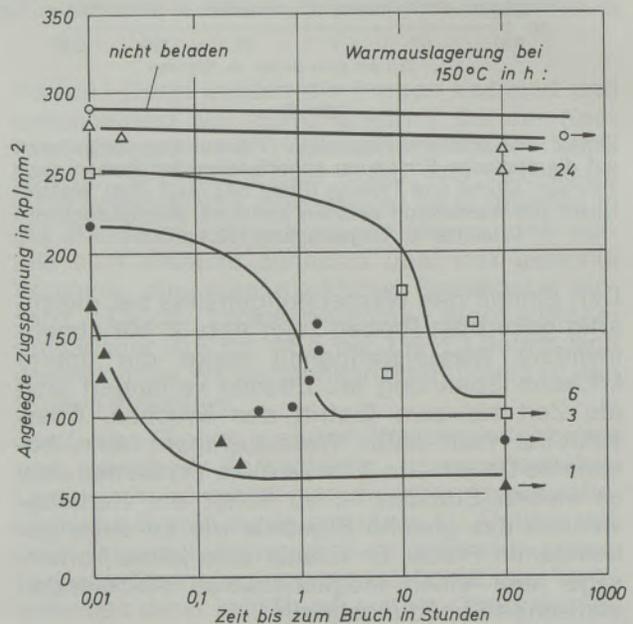


Abb. 5

Statische Ermüdung eines martensitahärtenden Stahles (18 % Ni, 204 kp/mm² Zugfestigkeit) nach Gray und Troiano. Wasserstoffgehalte nach starker elektrolytischer Beladung, Kadmieren und Warmauslagerung bei 150 °C: 1 h → 5,8 ppm; 3 h → 4,8 ppm; 6 h → 1,7 ppm

als wesentlich unempfindlicher gegen Wasserstoff (Abb. 5). Um ein entsprechendes Ermüdungsverhalten wie bei den niedriglegierten Qualitäten zu erzielen, sind erheblich längere Beladungszeiten erforderlich. Die Analyse bestätigt, daß dabei größere Mengen Wasserstoff aufgenommen werden (beispielsweise werden nach 21stündiger Beladung und einstündigem Warmauslagern ca. 6 Ncm³/100 g gemessen). Troiano und Mitarbeiter (6) nehmen an, daß die martensitahärtenden Stähle infolge ihrer Feinkörnigkeit, der fein verteilten Ausscheidungen und der hohen Versetzungsdichte zahlreiche innere Oberflächen enthalten, an denen der Wasserstoff als einatomare Schicht adsorbiert sei. Derartig abgebundener Wasserstoff schädige den Werkstoff nicht.

2. Einfluß innerer Hohlräume

Demgegenüber wurde bereits mehrfach vermutet, daß der Stahl stets kleine innere Hohlräume enthalte, in denen Wasserstoff molekular ausgeschieden sei, vgl. z. B. (7), (8). V i b r a n s (9) hat diese Annahme dahingehend erweitert, daß der molekulare Wasserstoff mit dem im Gitter gelösten im Gleichgewicht stehe. Damit folgt der Druck bzw. die Menge des Gases in den Hohlräumen den Konzentrationsänderungen des im Gitter gelösten Wasserstoffs. Der Verfasser konnte diese Theorie durch umfangreiche Versuche an Reineisen bestätigen (10), (11). Die inneren Hohlräume sind die Ursache für das ungewöhnliche Verhalten des Wasserstoffs bezüglich der Löslichkeit und der Diffusion bei Raumtemperatur. Während oberhalb von 400 °C die Gültigkeit des Sievertsschen Gesetzes

$$C_a = C_{a0} \sqrt{p} e^{-Q/RT} \quad [1]$$

für die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisengitter vielfach nachgewiesen wurde, nimmt der Werkstoff bei tieferen Temperaturen wesentlich größere Mengen auf, als aus der Extrapolation der Sievertsschen Formel zu erwarten wäre. Der Unterschied ist auf die inneren Hohlräume zurückzuführen, die sich mit molekularem Wasserstoff füllen. Die in ihnen enthaltene Menge ergibt sich aus dem Hohlraumvolumen und dem spezifischen Volumen des Wasserstoffs

$$C_m = \frac{V_{HR}}{v} \quad [2]$$

wobei sich v aus dem Gasgesetz für reale Gase

$$v = \frac{RT}{p} + a \quad [3]$$

berechnen läßt. Einzusetzen sind die Beladungstemperatur und der äußere Beladungsdruck. Diesem entspricht nach Formel [1] eine bestimmte Konzentration im Gitter, die ihrerseits mit dem Gasdruck in den Hohlräumen im Gleichgewicht steht, sobald sich die Probe gesättigt hat. Der Anteil des von den Hohlräumen aufgenommenen Wasserstoffs ist daher bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken besonders hoch. Umgekehrt kann der Einfluß der Poren bei höheren Temperaturen meist vernachlässigt werden, da sie dann nur relativ geringe Gasmengen enthalten. Meß- und Rechenwerte stimmen überein, wenn ein Hohlraumvolumen von 0,05 bis 0,1 % eingesetzt wird. Genau diese Zahlen ergeben sich, wenn man die Dichte der handelsüblichen Reineisensorten (7,866 bis 7,870 g/cm³) mit der Röntgendichte des Eisengitters (7,8750 g/cm³)

1) C_a (Ncm³/100g), $C_{a0} \approx 63$; p (atm); $Q = 6800$ cal/Mol. $R = 1,98$ cal/Mol grad.

vergleicht. Der Unterschied läßt sich nur durch Hohlräume erklären. Leerstellen und Versetzungen liefern einen vernachlässigbar kleinen Beitrag. Außerdem unterläge dort abgebundener Wasserstoff nicht dem Gasgesetz²⁾. Die Aufteilung des Wasserstoffes in einen atomaren und einen molekularen Anteil wurde über einen großen Druckbereich auch für Proben nachgewiesen, in denen durch Recken Porenvolumina bis zu 1 % erzeugt worden waren (Abb. 6).

In umgekehrter Weise wie die Löslichkeit wird die Diffusion von den inneren Hohlräumen beeinflusst. Extrapoliert man die Gleichung

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad [4]$$

mit den oberhalb von 400 °C bestimmten Zahlenwerten $D_0 \approx 10^{-3}$ cm²/sec und $Q \approx 2000$ bis

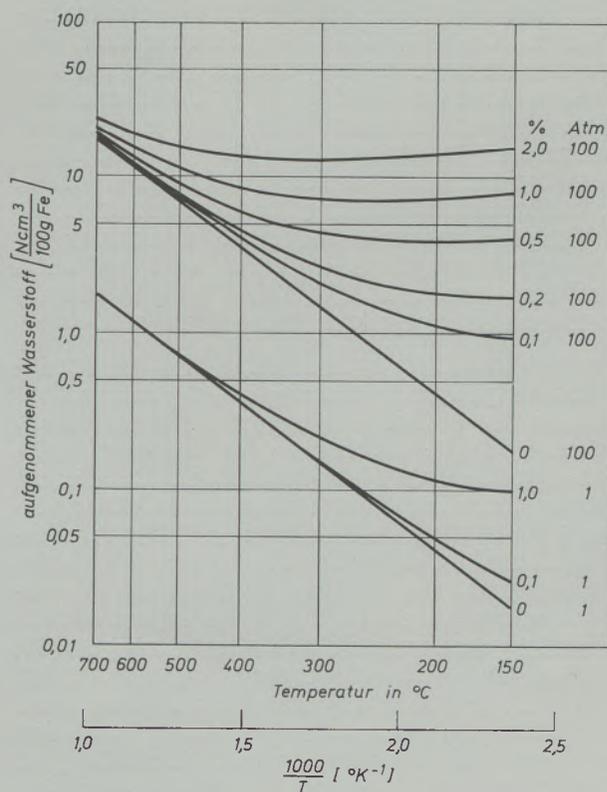


Abb. 6

Wasserstoffaufnahme von Reineisen mit unterschiedlichem Hohlraumvolumen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck. Die berechneten Kurven wurden experimentell bestätigt

3000 cal/Mol auf Raumtemperatur, so erhält man einen Diffusionskoeffizienten von ca. 10⁻⁵ cm²/sec. Gemessen werden dagegen etwa 10⁻⁷ cm²/sec. Diese zunächst überraschende, erhebliche Auswirkung eines so geringen Hohlraumvolumens von ca. 0,1 % ist darauf zurückzuführen,

2) Hinzu kommt, daß ein Wasserstoffatom aus energetischen Gründen nicht den Platz einer Leerstelle einnehmen wird.

Tabelle 1

Verteilung des Wasserstoffs auf das Gitter und die Hohlräume bei 0,1 % Hohlraumvolumen

	Menge in Ncm ³ /100 g		Druck in atm	
	Gitter	Poren	Gitter**)	Poren
Beladung 500 °C/100 atm	7,12	0,44	100	100
Abschrecken auf 20 °C	7,12	0,44	1,9 · 10 ⁴	38
Ausgleich bei 20 °C	0,02	7,54	1095	1095

**) Gleichgewichtsdruck.

daß fast der gesamte aufgenommene Wasserstoff in diesen inneren Poren ausgeschieden ist. Das in Tabelle 1 angegebene Beispiel soll die Verhältnisse veranschaulichen.

Wird eine Reineisenprobe mit 0,1 % Hohlraumvolumen bei 500 °C in Druckwasserstoff von 100 atm bis zur Sättigung beladen, so lösen sich im Gitter 7,12 Ncm³/100 g (Gl. [1]), während sich in den Poren nur 0,44 Ncm³/100 g molekularer Wasserstoff ausscheiden (Gl. [2] und [3]). Schreckt man die Probe auf Raumtemperatur ab, so bleibt diese Verteilung zunächst erhalten. Der Gleichgewichtsdruck, der nach Gleichung [1] von außen aufgebracht werden muß, um auch bei Raumtemperatur 7,12 Ncm³/100 g in Lösung zu halten, beträgt jedoch jetzt 1,9 · 10⁴ atm.

Die Hohlräume im Inneren haben für das Eisen-gitter die gleiche Bedeutung wie die äußere Umgebung der Probe. In ihnen ist der Wasserstoffdruck durch die Kontraktion des Gases beim Abschrecken auf 37,9 atm gesunken. Mit diesem Druck stünde eine Konzentration im Gitter von 0,003 Ncm³/100 g im Gleichgewicht. Der Wasserstoff diffundiert daher so lange in die Hohlräume, bis der zunehmende Druck in ihnen mit der abnehmenden Konzentration im Gitter ins Gleichgewicht gekommen ist. Wie Abschätzungen (11) zeigen, läuft dieser Vorgang außerordentlich rasch ab, so daß Effusionsverluste an die äußere Umgebung zu vernachlässigen sind³⁾. Nach dem Ausgleich verbleiben noch 0,02 Ncm³/100 g im Gitter, während sich in den Hohlräumen 7,54 Ncm³/100 g molekular unter einem Druck von 1095 atm ausgeschieden haben. Für die Geschwindigkeit, mit der die Probe das Gas an die Umgebung abgibt, ist jedoch nur das Konzentrationsgefälle im Gitter maßgebend. Über 99 % des ursprünglich aufgenommenen Wasserstoffs leisten dazu zunächst keinen Beitrag. Die Effusion verläuft entsprechend langsam. Daß sie überhaupt in nennenswertem Umfang stattfindet, beweist, daß der molekulare Wasserstoff die Hohlräume wieder verlassen kann. Sinkt die

Konzentration im Gitter, indem die Probe Wasserstoff nach außen abgibt, so überwiegt der im Hohlraum herrschende „Beladungsdruck“. Molekularer Wasserstoff wird daher aufgespalten und tritt in atomarer, diffusionsfähiger Form in das Gitter ein. An dieser Stelle erhebt sich zuweilen die Frage, woher die erhebliche Energie genommen werde, die für die Dissoziation des molekularen Wasserstoffs erforderlich ist. Die Antwort lautet, daß es sich bei diesem Vorgang um die übliche Wiedereinstellung eines gestörten chemischen Gleichgewichtes handelt: entnimmt man einen Stoff, so wird er durch Zerfall oder durch Synthese der anderen Reaktionspartner neu gebildet. Das Mengenverhältnis der Reaktionsteilnehmer hängt nur von der Gleichgewichtskonstanten ab (Gleichung [1] ist eine spezielle Form des Massenwirkungsgesetzes). Die notwendige Energie wird, wie bei jeder endothermen Reaktion, der Umgebung entzogen⁴⁾. Dagegen wird die Zeit, die der Vorgang benötigt, durch die Reaktionskinetik bestimmt. Beispielsweise könnte die Aufspaltung des molekularen Wasserstoffs an der Wand des Hohlraumes zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Effusion werden. Ein Vergleich gemessener Entgasungskurven mit dem später erläuterten Berechnungsverfahren von V i b r a n s zeigt jedoch, daß die niedrige Effusionsgeschwindigkeit allein durch die geringe Konzentration im Gitter erklärt werden kann. Lediglich bei stark abgesunkenem Wasserstoffdruck in den Hohlräumen scheint sich das Gleichgewicht nicht mehr rasch genug einzustellen. Die Rückreaktion wird jedoch nahezu vollständig unterbunden, wenn die Wände oxydiert oder anderweitig verunreinigt sind. (Aus diesem Grund kann Druckwasserstoff in Stahlflaschen aufbewahrt werden.)

Berechnet man aus dem zeitlichen Verlauf der Gasabgabe den Diffusionskoeffizienten, indem man in der Fick'schen Gleichung

$$\frac{\delta c_a}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c_a}{\delta x^2}$$

[5]

³⁾ Für den ungünstigen Fall, daß der Werkstoff ein Hohlraumvolumen von nur 0,05 % enthielte und die Poren den unwahrscheinlich großen Durchmesser von 1 µm aufwiesen, wären 99 % des ursprünglichen Konzentrationsgefälles nach 0,67 Sekunden abgebaut.

⁴⁾ Der Beitrag durch den Abfall des Gasdruckes ist gering.

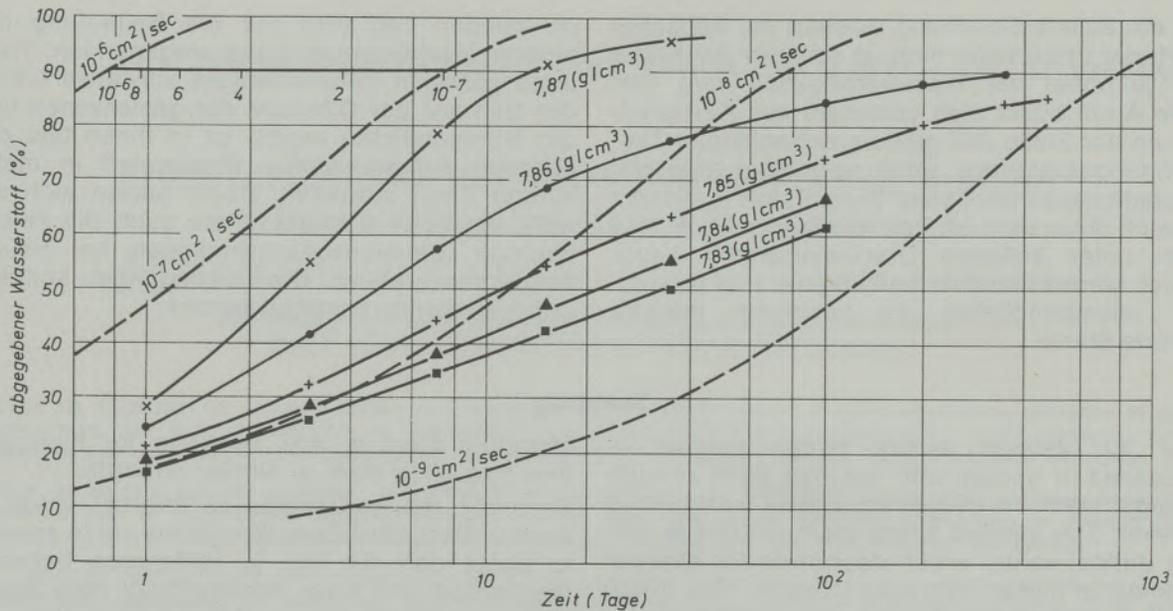


Abb. 7

Gemessene Wasserstoffabgabe von Reineisenproben unterschiedlichen Hohlraumvolumens (7,87 g/cm³ $\hat{=}$ 0,06 %; 7,86 $\hat{=}$ 0,19; 7,85 $\hat{=}$ 0,32; 7,84 $\hat{=}$ 0,44; 7,83 $\hat{=}$ 0,57). Lösungen des Fick'schen Gesetzes für verschiedene Diffusionskoeffizienten sind gestrichelt eingezeichnet

den Gesamtwasserstoff als Konzentrationsgefälle einsetzt, so ergibt sich ein viel zu kleiner Wert. Man hat dabei die Wirkung der Hohlräume dem Diffusionskoeffizienten angelastet. Die auf diese Weise ermittelten scheinbaren Diffusionskoeffizienten von etwa 10⁻⁷ cm²/sec sind im Grunde nur Bestimmungen des Hohlraumvolumens des verwendeten Probenmaterials. Der richtige Wert für die Diffusion im ungestörten Eisengitter beträgt bei Raumtemperatur zirka 10⁻⁵ cm²/sec.

Solange das Hohlraumvolumen 0,1 % nicht überschreitet, stimmt die Effusionskurve näherungsweise mit einer Lösung von Gleichung [5] überein, wenn hierbei auch der physikalisch nicht sinnvolle, scheinbare Diffusionskoeffizient einzusetzen ist. Bei größeren Porenvolumina lassen sich die gemessenen Kurven nicht mehr mit der Fick'schen Gleichung beschreiben (Abb. 7): die Lösungskurve kann zwar durch geeignete Wahl des Diffusionskoeffizienten parallel verschoben, nicht aber in ihrer Krümmung geändert werden. V i b r a n s erweiterte deshalb Gleichung [5] dahingehend, daß neben der Änderung der Wasserstoffkonzentration C_a auch die Änderung der Wasserstoffmenge in den Hohlräumen C_m berücksichtigt wird:

$$\frac{\delta C_a + \delta C_m}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C_a}{\delta x^2}$$

[6]

Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit behandelt den verzögerten Bruch (statische Ermüdung). Er tritt an

Durch Umformen folgt:

$$\frac{\delta C_a}{\delta t} = \frac{D}{1 + \frac{\delta C_m}{\delta C_a}} \cdot \frac{\delta^2 C_a}{\delta x^2}$$

[7]

$\delta C_a / \delta C_m$ hängt von der Wasserstoffkonzentration im Gitter, vom Hohlraumvolumen und von der Temperatur ab. Für D ist der tatsächliche Wert von 10⁻⁵ cm²/sec einzusetzen. Eilerbrock (12) hat diese Differentialgleichung numerisch gelöst. Das Ergebnis stimmt mit den Meßwerten gut überein. Lediglich bei weit fortgeschrittener Entgasung bleiben die experimentellen Werte gegenüber den berechneten etwas zurück. Wie bereits erwähnt, könnte sich hier die Rückreaktion an der Porenwand auswirken.

Die versprödende Wirkung des Wasserstoffs hängt eng mit seinem Löslichkeits- und Diffusionsverhalten zusammen. Die auftretenden Anomalien erschweren jedoch die Deutung, so daß die Versprödung bisher nur qualitativ beschrieben werden konnte. Es hat jedoch den Anschein, als fügten sich allmählich die widersprüchlichen Versuchungsergebnisse zu einem einheitlichen Bild zusammen.

gekerbten Bauteilen hochfester Stähle auf, wenn diese eine gewisse Menge Wasserstoff enthalten.

Für die äußere Spannung existiert ein kritischer Wert, der umso tiefer liegt, je schärfer die Kerbe und je höher der Wasserstoffgehalt sind. Der erste Anriß bildet sich unterhalb des Kerbgrundes an der Stelle des größten dreiachsigen Zugspannungszustandes, wenn nach einer gewissen Inkubationszeit genügend Wasserstoff in diesem Bereich diffundiert ist. Der verzögerte Bruch wird auch unter äußerem Druckwasserstoff beobachtet. Martensitaushärtende Stähle sind wesentlich unempfindlicher als hochfeste niedriglegierte Stähle.

Im zweiten Teil wird auf die Bedeutung der inneren Hohlräume im Eisen eingegangen. Trotz ihres geringen Volumenanteils von etwa 0,1 %, der sich aus der Differenz der gemessenen und der Röntgengichte ergibt, ist in ihnen fast der gesamte aufgenommene Wasserstoff in molekularer Form enthalten. Damit lassen sich sowohl die hohe Löslichkeit als auch die relativ niedrige Diffusionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur erklären. Die Überlegungen konnten durch Meßwerte bestätigt werden.

Summary

First the delayed failure (static fatigue) is discussed. It occurs with notched parts of high strength steel if a certain amount of hydrogen is present. The applied stress must exceed a certain critical value, which decreases for sharper notches or higher hydrogen content. The initial crack is formed below the notch surface at the point of maximal triaxial stress, if within the incubation period enough hydrogen has diffused into this area. Steel in contact with pressurized hydrogen gas may also show delayed failure.

Maraging steel is less sensitive for hydrogen than low alloy steel of similar strength.

Secondly the importance of internal voids in steel is discussed. Even though the voids amount to about only 0,1 Vol.-% (difference between mechanical and X-ray density) they hold nearly all the hydrogen content of the steel. In this way the high solubility as well as the relatively low diffusibility at room temperature is explained. Measurements confirm such influence of the voids.

Résumé

La première partie de ce travail traite de la rupture retardée (fatigue statique). Elle se produit dans les pièces de construction entaillées en acier hautement résistant, lorsque celui-ci contient une certaine quantité d'hydrogène. Il existe une valeur critique de la contrainte externe, qui est d'autant plus basse que l'entaille est aiguë et que la teneur en hydrogène est élevée. La première amorce de fissure se forme au-dessous du fond de l'entaille à l'endroit où l'état de contrainte de traction triaxiale est le plus fort lorsque, au bout d'un certain temps d'incubation, une quantité suffisante d'hydrogène a pénétré par diffusion dans cette zone. La rupture retardée est également

observée sous l'effet d'hydrogène comprimé venant de l'extérieur. Les aciers maraging sont nettement moins sensibles à ce phénomène que les aciers faiblement alliés à haute résistance. Dans la seconde partie, on discute l'importance des lacunes internes dans l'acier. Malgré leur faible volume, qui n'occupe que 0,1 % environ, et qui se détermine d'après la différence entre la densité mesurée et celle établie aux rayons X, elles contiennent presque la totalité de l'hydrogène absorbé sous une forme moléculaire. On peut ainsi expliquer aussi bien la solubilité élevée que la vitesse de diffusion relativement faible à température ambiante. Ce raisonnement a pu être confirmé par des mesures.

Literaturverzeichnis

1. Johnson, H. H., J. G. Morlet u. A. R. Troiano; Trans. Met. Soc. AIME **212** (1958), S. 528–536.
2. Oriani, R. A.; Trans. Met. Soc. AIME **236** (1966), S. 1368 u. 1369.
3. Hofmann, W., u. J. Vogt; Arch. Eisenhüttenwes. **35** (1964), S. 551–559.
4. Hofmann, W. u. W. Rauls; Arch. Eisenhüttenwes. **34** (1963), S. 925–931.
5. Fricke, E., H.-P. Stüwe u. G. Vibrans; Metallurgical Transactions, **2** (1971), S. 2697–2700.
6. Gray, H. R., u. A. R. Troiano; Metal Progress **85** (1964), S. 75–78.
7. Kazinczy, F. de; J. Iron Steel Inst. **177** (1954), S. 85–92.
8. Zapffe, C. A.; Trans. Amer. Soc. Metals **39** (1947), S. 190/191.
9. Vibrans, G. Arch. Eisenhüttenwes. **32** (1961), S. 667–673.
10. Lange, G., u. W. Hofmann; Arch. Eisenhüttenwes. **37** (1966), S. 391–397.
11. Lange, G.; Arch. Eisenhüttenwes. **40** (1969), S. 635–639.
12. Ellerbrock, H.-G., G. Vibrans u. H.-P. Stüwe; Acta Met. **20** (1972), S. 53–60.

DK 620.193.46 : 546.33 – 14 : 669.14.018.44 : 669.15'26'24 – 194 : 621.039.548.535

Erfahrungen über das Verhalten von Sonderstählen im Natriumloop bei hohen Temperaturen

Von E. Plöckinger, G. Rajakovics, A. Kulmburg, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke
Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft, Kapfenberg

Natrium als Kühlmittel für schnelle Brüter; Anforderungen an Brennstoffhüllrohre in natriumgekühlten schnellen Brütern; Beschreibung des Natriumkreislaufes in Seibersdorf; Korrosionsversuche mit verschiedenen hochwarmfesten Cr-Ni-Stählen im Natriumkreislauf; Untersuchung der Korrosionsproben mit Mikrosonde und Raster-Elektronenmikroskop.

Sodium as coolant for fast breeders; requirements placed on fuel cans in sodium cooled fast breeders; description of sodium loop at Seibersdorf; corrosion tests on various high temperature strength Cr-Ni-steels in sodium loop; examination of corrosion samples by means of microprobe analyser and scanning electron microscope.

Le sodium en tant qu'agent refroidissant pour incubateurs rapides; exigences posées aux enveloppes tubulaires pour combustibles; description du circuit du sodium à Seibersdorf; essais de corrosion avec des aciers au Cr-Ni hautement résistants à chaud, dans un circuit de sodium; étude des échantillons corrodés à la microsonde électronique et au microscope électronique à balayage.

1. Einleitung

Alkalimetalle werden in zunehmendem Maße als Wärmeübertragungsmedium eingesetzt, da sie ausgezeichnete Wärmeübertragungseigenschaften besitzen. Unter ihnen zeichnet sich Natrium durch eine besonders günstige Kombination der interessierenden Stoffwerte aus und wird daher

bevorzugt verwendet. Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung der für die Wärmeübertragung wesentlichen Werte von Luft und Wasser mit den Werten von Na und K. Die Eigenschaften der Alkalimetalle, insbesondere ihre starke Affinität zu Sauerstoff, erfordern besondere Maßnahmen bei ihrer Verwendung, die zu einer eigenen Technologie geführt haben.

Tabelle 1

Wärmeübergang verschiedener Kühlmedien
(Turbulente Strömung in Rohren)

$$\text{Wärmeübergangszahl } \alpha = \frac{0,116 \cdot 3600}{417} \cdot \left\{ 1 + \left(\frac{d}{L} \right)^2 \right\} \left(\frac{w^2}{d} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho \cdot c \cdot \lambda^2}{3600^2 \cdot \nu} \right)^{1/3} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{h}^\circ \text{C}} \right]$$

$$\left[\frac{1}{\text{m}^3} \right] \left[\frac{\text{kcal}}{\text{m}^3 \cdot \text{sec}^3 \cdot ^\circ \text{C}} \right]$$

Benennung	λ	C_p	ρ	ν	$\sqrt[3]{\frac{\lambda^2 \cdot \rho \cdot C_p}{\nu \cdot 3600^2}}$
Dimension	kcal/mh $^\circ$ C	kcal/kg $^\circ$ C	kg/m 3	m 2 /s	$\frac{\text{kcal}}{\text{m}^3 \cdot \text{sec}^3 \cdot ^\circ \text{C}}$
Luft	0,0332	0,245	0,745	$34,63 \cdot 10^{-6}$	0,00766
Wasser *	0,572	1,074	864,7	$0,158 \cdot 10^{-6}$	5,28
Natrium	69	0,318	910	$0,495 \cdot 10^{-6}$	59,8
Kalium	40	0,188	790	$0,35 \cdot 10^{-6}$	37,4

* Die Werte gelten für 200 $^\circ$ C, 1 at (Wasser bei Sättigungsdruck)

Die Entwicklung dieser Technologie erfolgt primär im Rahmen der Kerntechnik. Die „schnellen Brutreaktoren“ weisen aus kernphysikalischen Gründen sehr hohe Leistungsdichten in einer Größenordnung von 500 kW/dm^3 auf, so daß eine kontrollierte Wärmeabfuhr praktisch nur mit Hilfe von Flüssigmetallen möglich ist.

Die Anforderungen, die an die in natriumgekühlten schnellen Brutreaktoren eingesetzten Werkstoffe gestellt werden, sind hoch. Das gilt insbesondere für den Werkstoff der Hüllrohre (cans) der Brennelemente. Diese Rohre mit 6 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 0,38 mm (diese Werte gelten für den schnellen Na-Reaktor [SNR] des deutsch-holländisch-belgischen Projekts) müssen bei einer Temperatur von max. 730°C (hot-spot) einem hohen Innendruck auf Grund der Spaltgase und des Schwellens des Kernbrennstoffes widerstehen und sind sehr hohen Dosen an schnellen Neutronen ausgesetzt ($2,5 \cdot 10^{23} \text{ nvt}$).

Das am Hüllrohr mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 m/sec vorbeiströmende Natrium setzt das Hüllrohr zusätzlich einer starken Korrosionsbeanspruchung aus. Die große Heizflächenbelastung von ca. 250 W/cm^2 ergibt außerdem bei jedem Lastwechsel hohe, im allgemeinen in den plastischen Bereich reichende Wärmespannungen im Rohr.

Von einem für solche Hüllrohre geeigneten Werkstoff müssen also

- a) hohe Zeitstandfestigkeit und geringe Versprödungsneigung bei Temperaturen um 700°C ,
- b) möglichst geringe Veränderungen dieser Eigenschaften unter dem Einfluß höchster Dosen an schnellen Neutronen sowie möglichst große Beständigkeit gegenüber dem Kernbrennstoff und den bei der Kernreaktion entstehenden Produkten und
- c) sehr gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Natrium bei hohen Temperaturen

verlangt werden.

Die unter a genannten Eigenschaften sind von den in Frage kommenden Werkstoffen bekannt und brauchen im allgemeinen nicht näher untersucht zu werden.

Die Veränderungen dieser Eigenschaften unter Neutronenbestrahlung (Punkt b) werden in umfangreichen und kostspieligen Bestrahlungsprogrammen in den wenigen derzeit hierfür geeigneten Reaktoren für einige ausgewählte Werkstoffe untersucht.

Zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe im strömenden Natrium hoher Temperatur wurde von der Gebr. Böhler & Co. AG und der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie auf eigene Kosten ein Natrium-Hochtemperatur-Kreislauf im Reaktorzentrum Seibersdorf errichtet.

2. Beschreibung des Natrium-Hochtemperatur-Kreislaufes

Die Anlage dient für Werkstoffuntersuchungen im Temperaturbereich von 600 bis 800°C , weiterhin zur Erprobung von Neukonstruktionen, beispielsweise von Ventilen, und schließlich für grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiet des Wärmeüberganges. Um diese unterschiedlichen Aufgaben an einem Kreislauf bearbeiten zu können, wurde dieser als leicht umbaufähiger „Universalkreislauf“ konzipiert.

Die mit dem Kreislauf erzielbare Höchsttemperatur ist einerseits durch die Verwendung des Kreislaufes für Korrosionsuntersuchungen, andererseits durch die Festigkeitswerte der für den Bau verwendeten Werkstoffe bestimmt, wobei die Verwendung kobalthaltiger Stähle und Legierungen vermieden werden sollte.

Die wesentlichen Angaben sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Abb. 1 zeigt den Rohrschaltplan des Kreislaufes. Die Anlage besteht aus einem Haupt-, einem Reinigungs- und einem Gaskreislauf. Der Hauptkreislauf gliedert sich in einen selbständigen Niedertemperaturteil für Temperaturen bis 600°C und einen Hochtemperaturteil für Temperaturen bis 800°C .

Der Niedertemperaturteil ist aus dem Stahl X 10 CrNiNb 18 9 (W-Nr. 4550), der Hochtemperaturteil aus dem Stahl X 8 CrNiMoNb 16 16 (W-Nr. 4981) aufgebaut.

Zur Kontrolle sind in den Kreislauf eine Reihe von Meß-, Regel- und Schutzvorrichtungen ein-

Tabelle 2

Wesentliche Kennwerte des Hochtemperatur-Natriumkreislaufes
Böhler-SGAE in Seibersdorf

Rohrleitungsdurchmesser	20 mm
Na-Durchsatz (bei 3 kp/cm^2 Druckverlust)	20 kg/min
Maximale Temperatur in der Korrosionsteststrecke	800°C
Umgepumptes Na-Volumen	130 l

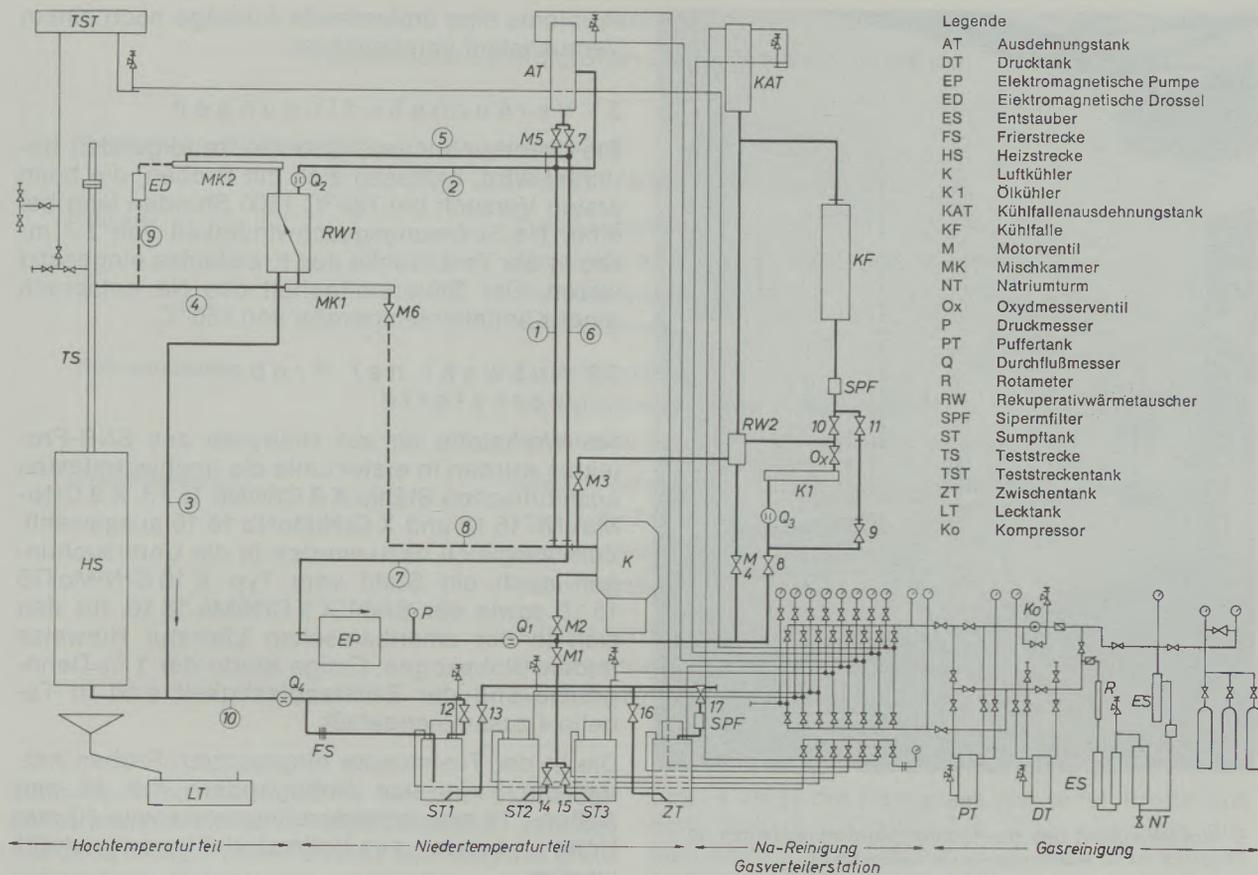


Abb. 1

Rohrschaltplan des Na-Hochtemperaturkreislaufes

gebaut. Abb. 2 zeigt die äußere Gesamtansicht des Kreislaufes. Auf der Verkleidung ist der Rohrschaltplan schematisch aufgezeichnet. Abb. 3 zeigt einen Teil des inneren Aufbaues.

Der 1965, also zu einem sehr frühen Zeitpunkt, getroffene Entschluß zum Bau der ersten derartigen Anlage der Welt hat inzwischen gute Früchte getragen. Im Rahmen der Korrosionsuntersuchungen für das SNR-Projekt wurden an dieser Anlage zuerst zwei Non-stop-Versuchsläufe bei 730–740 °C über je 1500 Stunden mit Natriumgeschwindigkeiten von 2,7 und 5,4 m/sec gefahren. Ein längeres Versuchsprogramm befaßte sich sodann mit der Entstehung sowie dem Detektieren des Siedens von Natrium im Brennstabkanal. Dabei wurden kurzzeitig Natriumtemperaturen bis etwa 940 °C erreicht.

Bis Herbst 1971 lief ein für 5000 h geplanter Non-stop-Lauf bei 700 °C, bei welchem Abschnitte von Brennstabhüllrohren unter hohem inneren Gasdruck dem sie mit 5 m/sec umströmenden Natrium ausgesetzt waren.

3. Versuchsprogramm

Bei der Beurteilung von Korrosionsversuchen in einem Na-Kreislauf muß eine große Anzahl von

Einflußgrößen berücksichtigt werden. Es ist zu erwarten, daß das Gefüge der Proben im Vergleich zum Ausgangszustand einerseits im Inneren durch die lange Verweilzeit auf Temperaturen über 650 °C verändert und andererseits durch das flüssige Na beeinflusst wird.

Die Gefügeänderungen der verwendeten Stähle unter dem Einfluß der angegebenen Temperatur und Zeit sind als weitgehend bekannt anzusehen. An den Grenzflächen zwischen den Kreislaufbauteilen bzw. den eingesetzten Proben einerseits und dem Natrium andererseits laufen komplizierte Korrosions- und Transportvorgänge ab, wobei aber zu erwarten ist, daß sich innerhalb des Kreislaufsystems nach einer bestimmten Versuchsdauer bei konstanten Versuchsbedingungen ein gewisser Gleichgewichtszustand einstellt.

Die im Inneren des Na-loops ablaufenden Vorgänge werden durch eine Reihe von Einflußgrößen bestimmt, deren wichtigste in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Im Rahmen der Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, sollte daher vor allem der Einfluß des flüssigen Na auf die Randzonen der in der Teststrecke eingesetzten Proben untersucht werden. Wegen des geringen zur Ver-

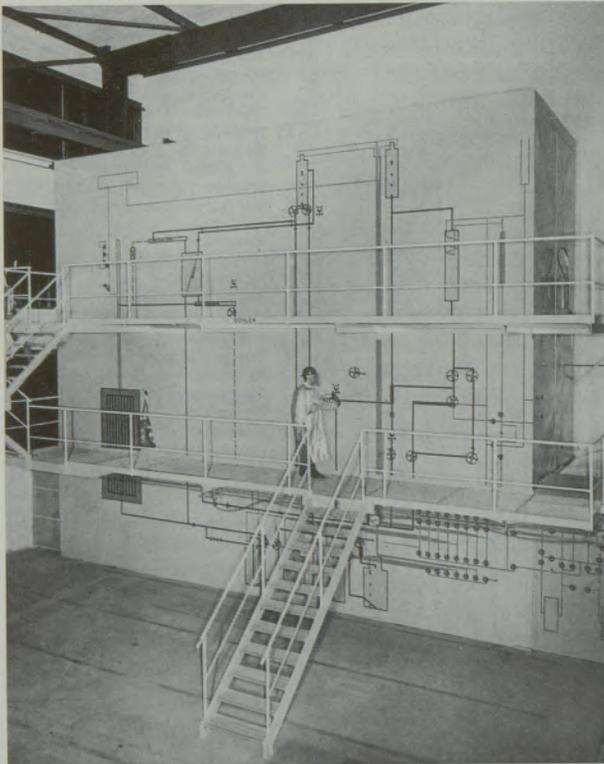


Abb. 2

Vorderansicht des Na-Hochtemperaturkreislaufes im Reaktorzentrum Seibersdorf

fügung stehenden Probenmaterials müssen die Ergebnisse dieses ersten Versuches aber als erster Schritt einer umfangreichen Versuchsserie gewertet werden, da bei der Fülle der Einflußgrößen und der Komplexität des gesamten

Problems eine umfassende Aussage nach einem Versuchslauf unmöglich ist.

3.1 Versuchsbedingungen

Die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, befassen sich mit Proben, die beim ersten Versuch bei 730 °C 1500 Stunden lang bei einer Na-Strömungsgeschwindigkeit von 2,7 m/sec in der Teststrecke des Kreislaufes eingesetzt waren. Der Sauerstoffgehalt des Na entsprach einer Kühlfalltemperatur von 150 °C.

3.2 Auswahl der Probenwerkstoffe

Als Werkstoffe für die Hüllrohre des SNR-Projektes wurden in erster Linie die hochwärmfesten austenitischen Stähle X 8 CrNiNb 16 13, X 8 CrNiMoVnb 16 13 und X CrNiMoNb 16 16 ausgewählt. Zum Vergleich dazu wurden in die Untersuchungen noch ein Stahl vom Typ X 10 CrNiMoTiB 15 15 sowie der Stahl X 5 CrNiMo 18 10, für den sich in der amerikanischen Literatur Hinweise finden, einbezogen. Einige Werte der 1 %-Dehngrenze und der Zeitstandfestigkeit sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die in der Teststrecke eingesetzten Proben hatten die Form von Hohlzylindern mit 19 mm Außen-, 15 mm Innendurchmesser sowie 10 mm Höhe und waren aus Vollmaterial herausgedreht worden.

4. Untersuchung des Probenmaterials

Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Probenmaterials mußten die Unter-

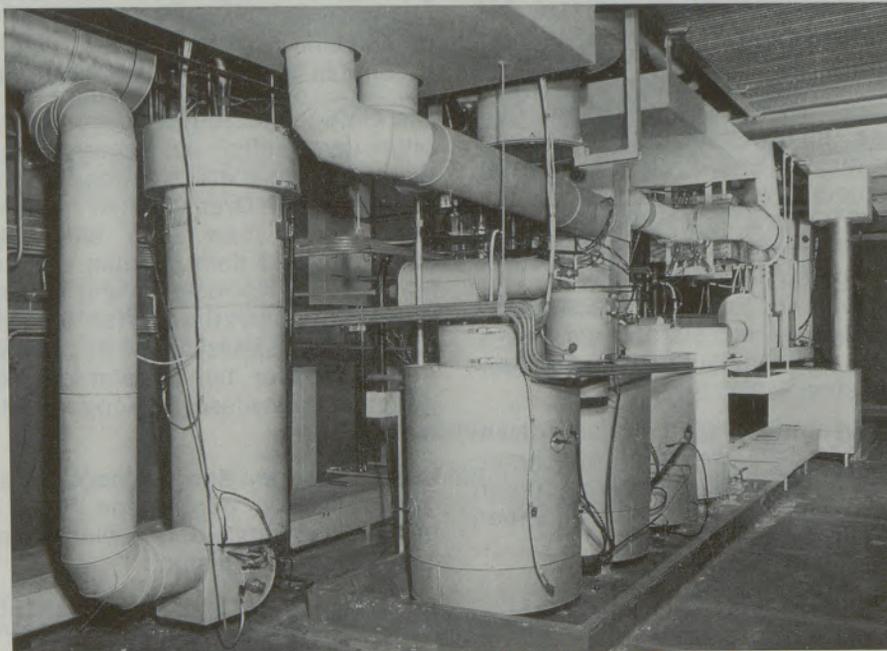


Abb. 3

Teilansicht des Natriumkreislaufes (unterste Bühne)

Tabelle 3
Wesentliche Einflußgrößen in einem Natriumkreislauf

Konstruktion des Kreislaufes	Geometrie Lage der Teststrecke im Gesamtkreislauf
Natrium	Zusammensetzung Temperatur bzw. Temperaturunterschiede im Kreislauf Strömungsgeschwindigkeit Versuchsdauer
Rohrwerkstoffe	Zusammensetzung Wärmebehandlungs- bzw. Gefügestand Verwendung artgleicher oder artfremder Werkstoffe
Probenwerkstoff	Artgleich mit Rohrwerkstoff: Lage in der Teststrecke Wärmebehandlungs- bzw. Gefügestand Probenoberfläche Artfremd mit Rohrwerkstoff bzw. anderen Proben: Zusätzlich noch gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Werkstoffe durch Transportvorgänge

suchungen so durchgeführt werden, daß möglichst wenig Material bei den Versuchen zerstört wurde und die Proben soweit wie möglich ohne aufwendige Präparation unmittelbar nach der Entnahme aus dem Na-loop untersucht werden konnten. Als Untersuchungsmethoden wurden daher die üblichen metallographischen Schlichtuntersuchungen, die Elektronenstrahl-Mikroanalyse sowie die Raster-Elektronenmikroskopie herangezogen.

4.1 Metallographische Untersuchungen

Abb. 4 zeigt die Randzone von einer Probe aus dem Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 und einer aus dem Stahl X 8 CrNiMoNb 16 16 nach dem Einsatz im Na-loop. Wie aus der Gegenüberstellung der Gefügebilder zu ersehen ist, lassen sich je nach dem verwendeten Ätzmittel zwei typische Arten von Gefügeänderungen in der Randzone feststellen:

1. Korrosionsangriff vorwiegend entlang der Korngrenzen;
2. Bildung von mehr oder weniger zusammenhängenden Zonen, die sich je nach Ätzung deutlich von der Grundmasse unterscheiden.

Tabelle 4
Ein-Prozent-Zeitdehngrenze und Zeitstandfestigkeit für 10.000 h
der untersuchten Stähle bei 700 und 750 °C

Kurzbezeichnung nach DIN 17006	Werkstoff Nr.	1 %-Zeitdehngrenze kp/mm ² für 10.000 h		Zeitstandfestigkeit kp/mm ² für 10.000 h	
		bei 700 °C	750 °C	bei 700 °C	750 °C
X 8 CrNiNb 16 13	4961	5	3,5	6,5	4,5
X 8 CrNiMoVNb 16 13	4988	7	—	9	—
X 8 CrNiMoNb 16 16	4981	6,5	4,3	8,5	5,5
X 10 CrNiMoTi 15 15	—	—	—	8,7 *	6,0 *

*) angeblich Wert für 100.000 h

Das oberste Bild zeigt, daß der Korrosionsangriff beim Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 praktisch nur an den Korngrenzen erfolgt, eine Zonenbildung ist nicht zu bemerken. Im Gegensatz dazu zeigt der Stahl X 8 CrNiMoNb 16 16 nach Ätzung auf Kornflächen (unteres Bild) eine Zone, die sich von der Grundmasse durch die dunklere Färbung deutlich abhebt. Nach Ätzung auf Korngrenzen (mittleres Bild)

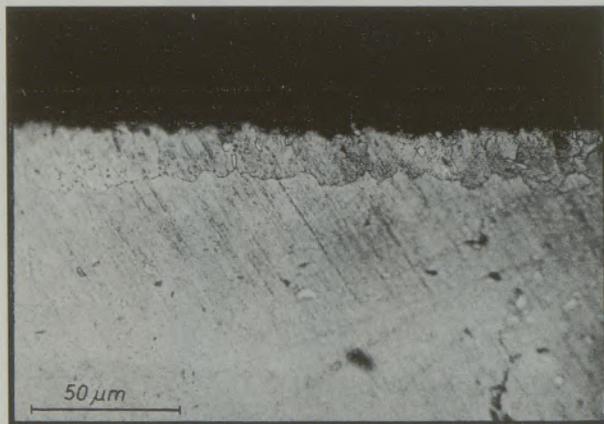
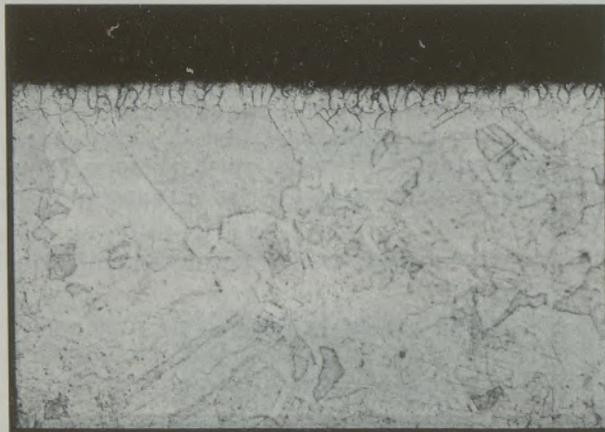
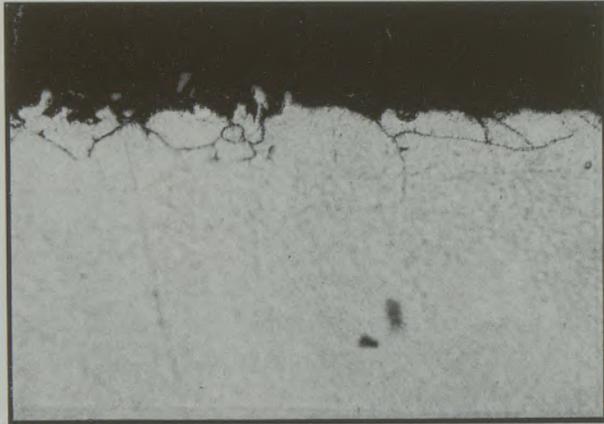


Abb. 4

Gefüge der Randzone von Proben aus den Stählen X 10 CrNiMoTiB 15 15 (oben) und X 8 CrNiMoNb 16 16 (Mitte: Korngrenzen-, unten: Kornflächenätzung) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf

hebt sich die Zone weniger deutlich ab, dafür werden jedoch die Korngrenzen der Randzone stärker angegriffen. Auffallend ist, daß bei allen untersuchten Stählen die Korngröße in der Randzone kleiner ist als im Probeninneren. Ursache dafür dürfte sein, daß die ringförmigen Proben aus dem Vollen herausgedreht wurden, so daß es in der durch die Bearbeitung kaltverformten Oberflächenschicht zu Rekristallisationsvorgängen kam. Wie aus dem mittleren Bild zu ersehen ist, sind die Körner der Randzone beim Stahl X 8 CrNiMoNb 16 16 als Stengelkristalle ausgebildet. Die Tiefe der Randzone liegt bei allen Stählen in der gleichen Größenordnung und beträgt 10 bis 30 µm. Ein Vergleich der untersuchten Stähle miteinander zeigt, daß der Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 stark zum Korngrenzenangriff neigt, die Stähle X 8 CrNiMoNb

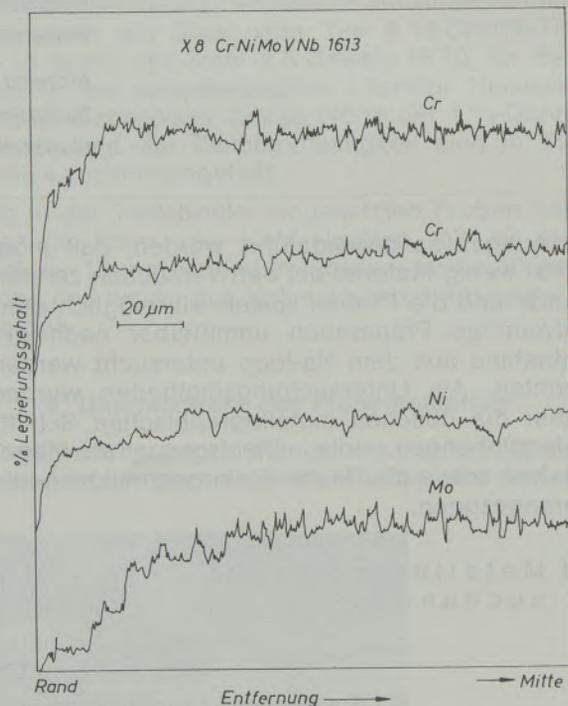


Abb. 5

Konzentrationsprofile von Cr, Ni und Mo in der Randzone einer im Na-Kreislauf eingesetzten Probe aus X 8 CrNiMoV Nb 16 13 (W-Nr. 4988), (qualitativ)

16 13 und X 8 CrNiMoNb 16 16 hingegen in dieser Hinsicht weniger empfindlich sind und mehr zur Zonenbildung neigen.

4.2 Untersuchungen mit der Mikrosonde

Die Gefügeausbildung in der Randzone läßt erwarten, daß in dieser neben Rekristallisationsvorgängen auch Änderungen der Zusammensetzung eingetreten sind.

Abb. 5 zeigt Konzentrationsprofile von Cr, Ni und Mo, welche mit der Mikrosonde an einer im Na-

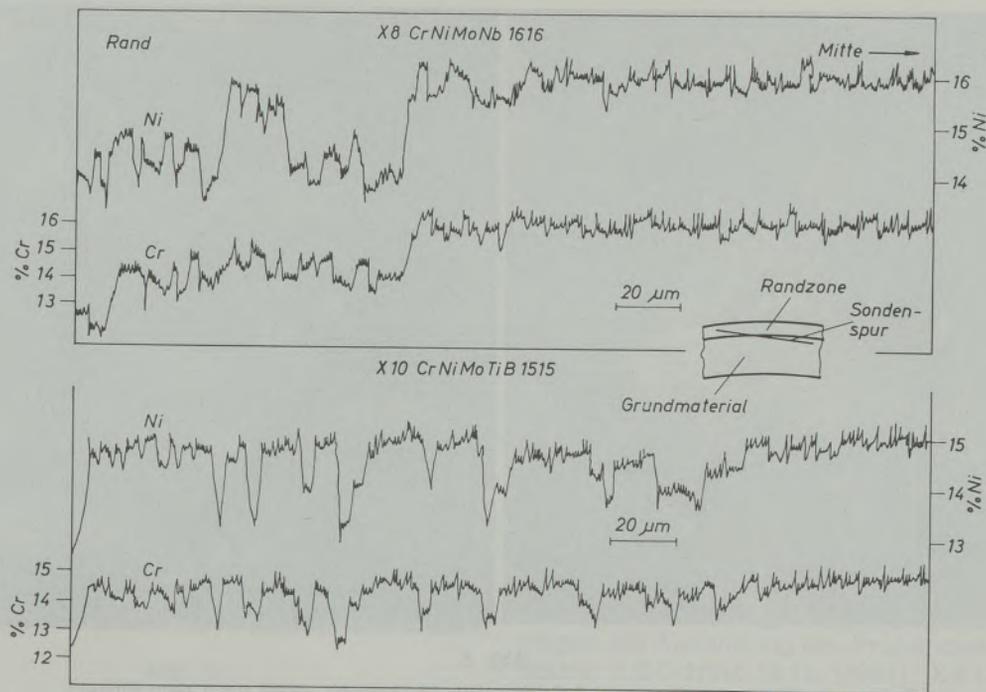


Abb. 6

Konzentrationsverlauf von Cr und Ni in der Randzone und im Grundmaterial von Proben aus den Stählen X 8 CrNiMoNb 16 16 (W-Nr. 4981) und X 10 CrNiMoTiB 15 15 (W-Nr. 4970) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf

loop eingesetzten Probe aus dem Stahl X 8 CrNiMoVNb 16 13 aufgenommen wurden. Bei dieser Probe ist eine Verarmung aller drei untersuchten Elemente feststellbar, die Tiefe der verarmten Zone beträgt etwa 20 μm und stimmt mit der metallographisch nachweisbaren Zonenbreite gut überein.

Um zu kontrollieren, ob die in der Randzone angezeigten Verarmungen der Legierungselemente nicht durch geometrische Effekte, z. B. durch Kantenabrundung, vorgetäuscht werden, wurde der Konzentrationsverlauf von Cr gleichzeitig mit den beiden einander gegenüberliegenden Spektrometern der Mikrosonde aufgenom-

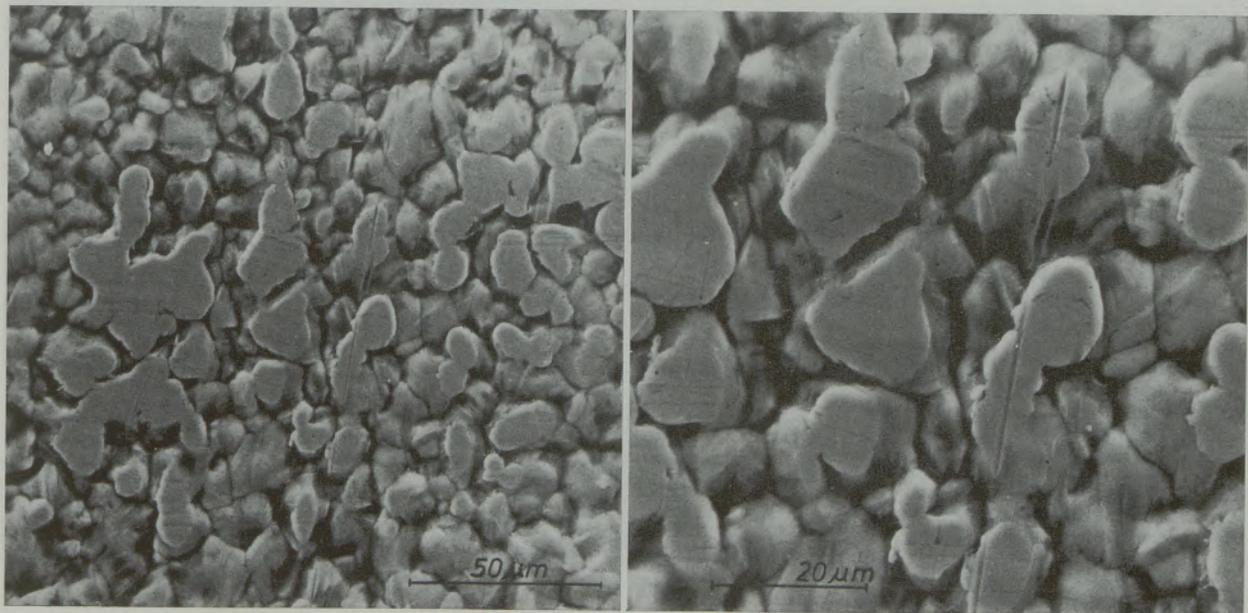


Abb. 7

Probenoberfläche des Stahles X 8 CrNiNb 16 13 (W-Nr. 4961) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf

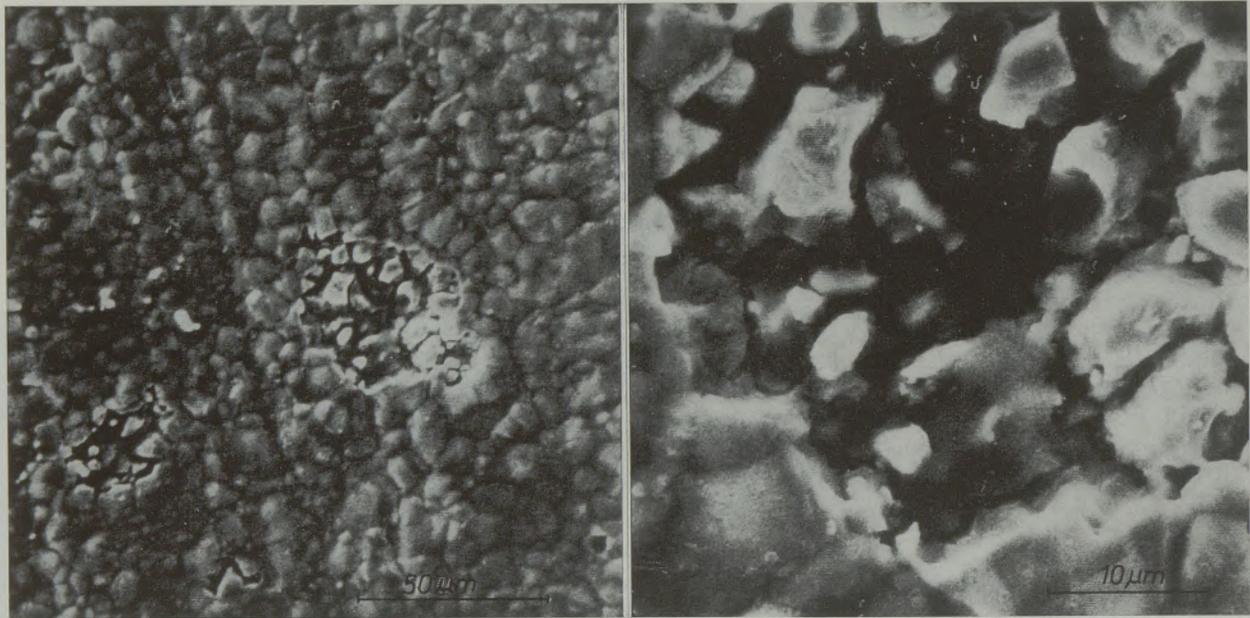


Abb. 8

Probenoberfläche des Stahles X 8 CrNiMoVNb 16 13 (W-Nr. 4988) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf

men. Aus dem Vergleich der beiden Kurven ist zu entnehmen, daß die Legierungsverarmung in der Randzone echt und nicht durch geometrische Effekte verursacht ist.

Die Auswertung der Konzentrationsprofile und Punktmessungen ergab, daß die Cr- und Ni-Gehalte bei fast allen Stählen in der Randzone um etwa 2–3% (abs. %) geringer sind als im Probeninneren bzw. im Vergleich zu den nicht eingesetzten Vergleichsproben.

Wie aus Abb. 4 zu ersehen war, zeigt der Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 im Vergleich zu den anderen Stählen keine ausgeprägte Zonenbildung im Randbereich. In Abb. 6 sind daher zum Vergleich die Konzentrationsprofile der Elemente Cr und Ni von Proben aus dem Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 und X 8 CrNiMoVNb 16 16 wiedergegeben. Die beiden Profile wurden, wie aus der im Bild gezeigten Skizze zu entnehmen ist, so gelegt, daß sie unter einem sehr flachen Winkel aus dem

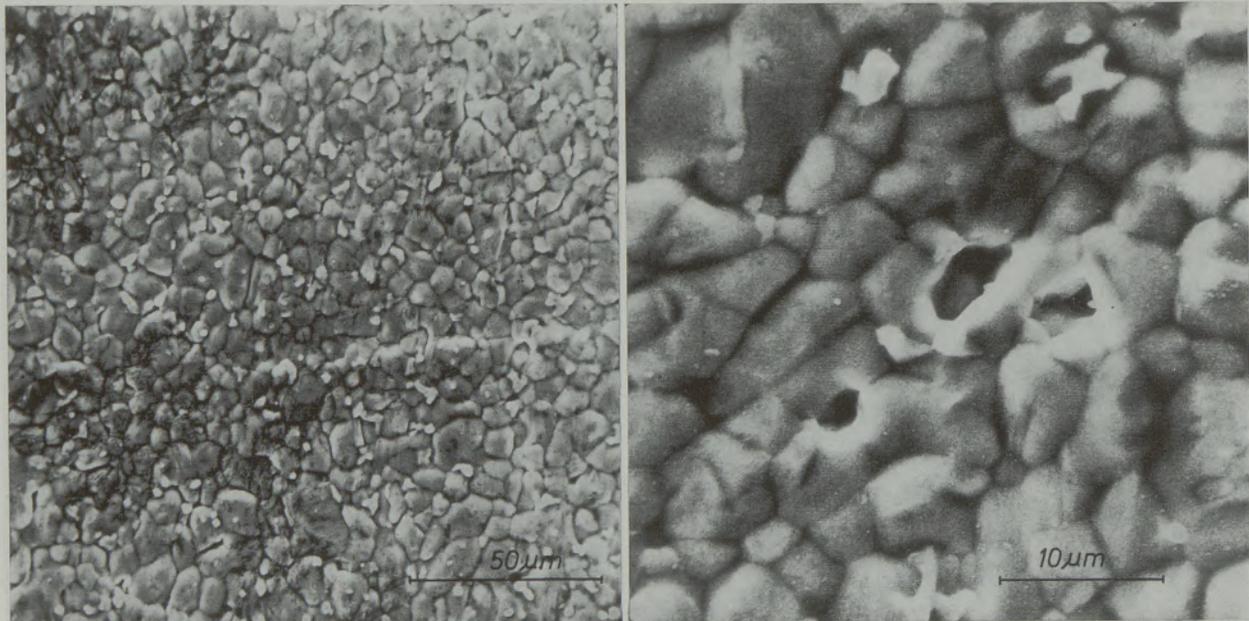


Abb. 9

Probenoberfläche des Stahles X 10 CrNiMoNb 16 16 (W-Nr. 4981) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf

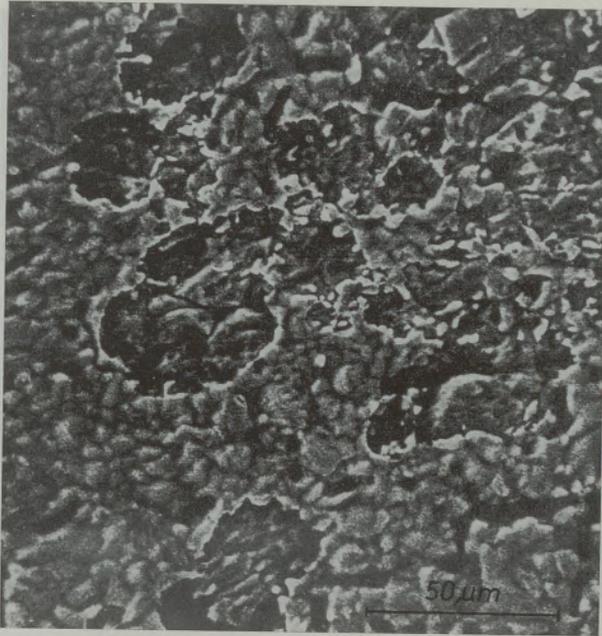


Abb. 10

Probenoberfläche des Stahles X 10 CrNiMoTiB 15 15 (W-Nr. 4970) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf

unbeeinflussten Grundmaterial in die verarmte Randzone eintreten. Auf diese Weise kann die Auflösung bei der Mikrosondenmessung bedeutend erhöht werden. Dem Vergleich der beiden Kurven ist zu entnehmen, daß beim Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 keine legierungsmäßig abgegrenzte Zone wie beim Stahl X 8 CrNiMoNb 16 16 feststellbar ist. Bei beiden Stählen ist aber in der Randzone ein deutlicher Abfall der Cr- und Ni-Gehalte im Bereich der Korngrenzen zu

beobachten, wobei der Abfall beim Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 wesentlich stärker ist als beim Stahl X 8 CrNiMoNb 16 16. Während nämlich bei diesem Stahl die Cr- und Ni-Gehalte im Korngrenzenbereich auf nur etwa 14 bzw. 12 % absinken, fallen sie bei jenen auf etwa 10 bzw. 6,5 % ab. Diese Ergebnisse decken sich, wie Abb. 5 zeigt, auch sehr gut mit denen der Gefügeuntersuchungen.

4.3 Untersuchungen mit dem Raster-Elektronenmikroskop

Die Untersuchungen an Quer- oder Schrägschliffen geben über den Korrosionsangriff nur ein ungenügendes Bild. Umfangreiche Aussagen über die Art des Korrosionsangriffes auf die Werkstoffoberfläche erhält man durch das Raster-Elmi. Wegen der großen Tiefenschärfe der Abbildung ist dieses Gerät für die Untersuchung rauher und stark zerklüfteter Oberflächen besonders geeignet. Die Abb. 7 bis 12 zeigen die Ausbildung der Probenoberfläche der Stähle X 8 CrNiNb 16 13 (4961), X 8 CrNiMoVNb 16 13 (4988), X 8 CrNiMoNb 16 16 (4981), X 10 CrNiMoTiB 15 15 und X 5 CrNiMo 18 10 (4401) nach dem Einsatz im Na-loop. Die Art des Korrosionsangriffes läßt sich für die einzelnen Stähle nach den bisher vorliegenden Untersuchungen wie folgt zusammenfassen (Tabelle 5):

Im Vergleich zu den im Na-loop eingesetzten Proben, bei welchen der Korrosionsangriff auf der Kornoberfläche und an den Korngrenzen sichtbar ist, zeigen die nicht im Na-loop eingesetzten Vergleichsproben bei der Betrachtung im Raster-Elmi lediglich die Bearbeitungsriefen vom Drehen.

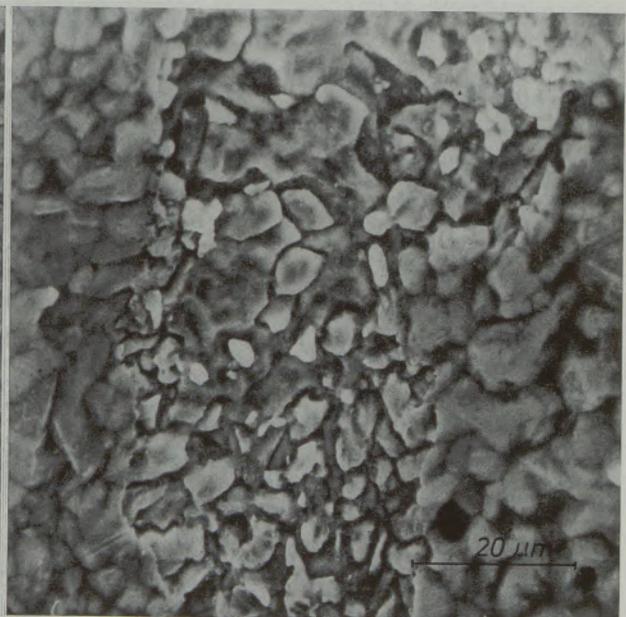
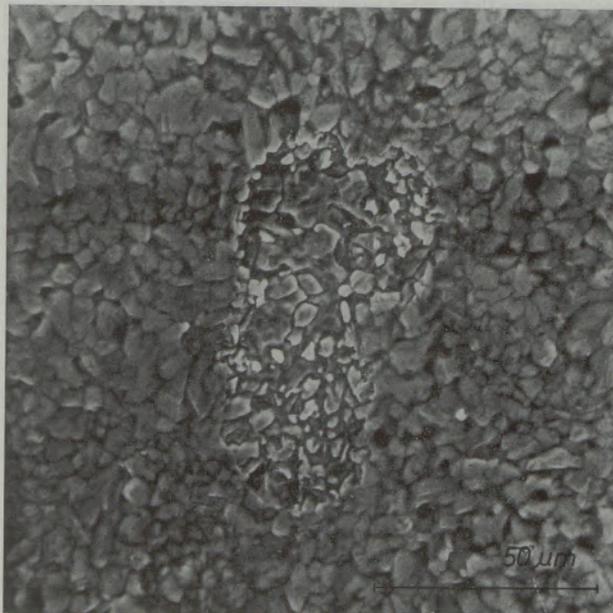


Abb. 11

Probenoberfläche des Stahles X 10 CrNiMoTiB 15 15 (W-Nr. 4970) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf



Abb. 12

Probenoberfläche des Stahles X 5 CrNiMo 18 10 (W-Nr. 4401) nach dem Einsatz im Na-Kreislauf

Tabelle 5

Zusammenfassende Darstellung der Untersuchungsergebnisse mit dem Raster-Elektronenmikroskop:
Charakterisierung des Korrosionsangriffes bei den einzelnen Stählen

Nr.	Stahl	Art des Korrosionsangriffes auf	
		Korngrenzen	Kornflächen
1	X 8 CrNiNb 16 13 (Abb. 7)	Ungleichmäßiger, stellenweise tiefgehender Angriff mit tiefen Löchern	Kornoberfläche praktisch nicht angegriffen, grobkörnig
2	X 8 CrNiMoVNb 16 13 (Abb. 8)	Gleichmäßiger, schwacher Korngrenzenangriff	Einzelne Lochfraßstellen, Ausmaß über mehrere Körner, nicht so tief wie bei 4
3	X 8 CrNiMoNb 16 16 (Abb. 9)	Gleichmäßiger, schwacher Korngrenzenangriff	Vereinzelt feine, seichte Poren, Ausmaß kleiner als durchschnittliche Korngröße
4	X 10 CrNiMoTiB 15 15 (Abb. 10 u. 11)	Stellenweise tiefe Poren, nicht zusammenhängende tiefe Rinnen	Stellenweise flächige Abhebungen, in diesen Bereichen starker Korngrenzenangriff, Ausmaß über viele Körner
5	X 5 CrNiMo 18 10 (Abb. 12)	Gleichmäßiger, mittlerer Korngrenzenangriff, stellenweise etwas tiefgehend	Kein unregelmäßiger Abtrag feststellbar
6	X 5 CrNiMoN 18 10	Gleichmäßiger, tiefgehender Korngrenzenangriff	Kein unregelmäßiger Abtrag feststellbar

Zusammenfassung

Der Korrosionsangriff von flüssigem Na bei 730 °C bewirkt bei den untersuchten Stählen neben einem Abtrag von der Werkstoffoberfläche in der Größenordnung von 10 bis 20 µm/Jahr

eine Veränderung des Gefüges und der Werkstoffzusammensetzung innerhalb einer Randzone von 10 bis 30 µm.

Mit Hilfe der Raster-Elektronenmikroskopie

konnte gezeigt werden, daß der Korrosionsangriff des Na sowohl an den Korngrenzen als auch an den Kornflächen erfolgt, wobei jedoch die Korngrenzen bevorzugt angegriffen werden. Durch die im Na-Kreislauf wirkenden Transportvorgänge kommt es in den Randzonen der Werkstoffe zu einer Verarmung an Cr, Ni und Mo, wie mit Hilfe der Mikrosonde nachgewiesen werden konnte. Von Interesse dabei ist, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen, z. B. beim Stahl X 8 CrNiMoNb 16 16, die gesamte Randzone in einer Tiefe von etwa 20 μm mehr oder weniger gleichmäßig an Cr, Ni und Mo verarmt ist, während beim Stahl X 10 CrNiMoTiB 15 15 nur die Korngrenzenbereiche an diesen Legierungselementen stark verarmt sind.

Bei den angeführten Untersuchungen handelt es sich um die ersten Ergebnisse einer umfangreichen Versuchsreihe. Verallgemeinernde Schlüsse auf die Eignung der verschiedenen

Werkstoffe für den Einsatz in einem Na-loop können daher vorerst noch nicht gezogen werden. Insbesondere ist zu beachten, daß im Kreislauf verschiedene Werkstoffe über das flüssige Na miteinander in Verbindung standen, wodurch eine gegenseitige Beeinflussung der Werkstoffe nicht auszuschließen ist. Zu bedenken ist aber auch, daß die Versuchsanlage zum Zeitpunkt dieses Versuchslaufes möglicherweise noch nicht im korrosionschemischen Gleichgewicht war.

Die Entwicklung von Werkstoffen für Hüllrohre, die den extremen Beanspruchungen in Na-gekühlten schnellen Brütern ausgesetzt sind, muß darauf abzielen, Legierung, Herstellung und Verarbeitung so abzustimmen, daß unter Voraussetzung der geforderten mechanischen Eigenschaften der Korrosionsangriff des Na möglichst gleichmäßig an den Kornoberflächen und Korngrenzen erfolgt.

Summary

The corrosive attack by liquid sodium at 730 °C resulted in the steels under investigation in a rate of corrosion of about 10–20 $\mu\text{m}/\text{year}$ and a change in the structure and composition of the material within a surface zone of 10–30 μm .

By means of the scanning electron microscope it was possible to demonstrate, that the corrosive attack of the sodium takes place both at the grain boundaries and the surface of the grains, whereby, however, a preferred attack at the grain boundaries takes place.

As was established by means of the microprobe analyser, the surface zones of the materials are depleted in respect to Cr, Ni and Mo by diffusion processes occurring within the sodium loop. It is interesting to note, that under the given test conditions, for instance, steel X 8 CrNiMoNb 16 16, the complete surface zone at a depth of about 20 μm is more or less uniformly depleted of Cr, Ni and Mo while in the case of steel X 10 CrNiMoTiB 15 15, only the grain boundaries have been strongly depleted of these alloyed elements.

The investigations under discussion represent the first results of an extensive series of investigations. General conclusions as to the suitability of the different materials for application in sodium loops cannot yet be drawn.

It must be noted especially that, within the loop, different materials have been interconnected via the liquid sodium whereby mutual influence of the materials cannot be excluded. It must be taken into consideration also, that the test loop at the time of the investigation may not have been in corrosive chemical equilibrium.

The development of materials for fuel cans, which are exposed to the extreme conditions in sodium cooled fast breeders, must be aimed at the balancing of the alloys and manufacturing processes and that under due consideration being given to the required mechanical properties, the corrosive attack of the sodium takes place at a uniform rate at the grain surface and boundaries.

Résumé

L'attaque corrosive par le sodium liquide à environ 730 °C, provoque, dans le cas des aciers étudiés, un enlèvement de surface d'un ordre de grandeur de 10–20 $\mu\text{m}/\text{an}$ et une modification de structure et de composition de l'acier dans une zone superficielle de 10 à 30 μm .

On a pu montrer, au moyen de la microscopie électronique à balayage, que l'attaque corrosive par le sodium se produit aussi bien aux joints de grains que sur la surface de ceux-ci, les joints de grains étant toutefois attaqués préférentiellement.

Par suite des phénomènes de transport agissant

dans le circuit du Na, il se produit dans les zones superficielles des aciers un appauvrissement en Cr, Ni et Mo, comme on a pu le démontrer au moyen d'une microsonde. Il est intéressant de constater que, dans les conditions d'essai appliquées, par exemple dans le cas de l'acier X 8 CrNiMoNb 16 16, l'ensemble de la zone superficielle est appauvri plus ou moins régulièrement, sur une profondeur d'environ 20 μm , en Cr, Ni et Mo, alors que dans le cas de l'acier X 10 CrNiMoTiB 15 15, seules les zones de joints de grains sont fortement appauvries en ces éléments d'alliage.

Les essais décrits ont donné les premiers résul-

tats d'un vaste programme de recherche. On ne peut par conséquent pas encore en tirer des conclusions générales sur l'aptitude de différents aciers à être utilisés dans un circuit de Na. Il faut surtout noter que dans le circuit, divers aciers se trouvaient en liaison entre eux au-dessus du Na liquide, et que par conséquent on ne peut exclure l'éventualité d'une interaction entre ces aciers. D'autre part, il ne faut pas oublier qu'au moment où l'on a procédé à l'expérimentation, l'installation d'essai n'était

peut-être pas encore à l'état d'équilibre du point de vue de la corrosion chimique.

La mise au point d'aciers pour enveloppes tubulaires, soumises à des sollicitations extrêmes dans les incubateurs rapides refroidis au Na, doit tendre vers un choix de l'alliage, de la production et de la transformation permettant de réaliser les caractéristiques mécaniques exigées et d'obtenir une attaque corrosive par le Na aussi régulière que possible à la surface des grains et aux joints de grains.



[This section contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and difficult to decipher.]

DK 669.784 : 669.13 : 669.15-196

Über den einheitlichen Aufbau der verschiedenen Kohlenstoffformen in Gußwerkstoffen auf Eisenbasis

Von R. Mitsche, Leoben

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung
Montanistische Hochschule Leoben

Neue Untersuchungen mit speziellen Verfahren und modernen Geräten haben ein einheitliches Bauprinzip aller Kohlenstoffformen in technischen Eisenlegierungen nachgewiesen.

New researches with special methods and modern instruments have revealed a base structure common for all types of elementary carbon in iron-carbon alloys.

Au cours de nouvelles recherches comportant l'emploi de méthodes spéciales et d'instruments modernes, on a mis en évidence une structure de base commune à toutes les formes de ségrégation de carbone élémentaire dans les alliages fer-carbone.

Der Kohlenstoff wird in Gußlegierungen auf Eisenbasis aus mehreren Gründen als wichtiges Legierungselement verwendet. Zunächst bewirkt der Kohlenstoff eine sehr starke Herabsetzung des Schmelzpunktes und erleichtert und verbilligt dadurch die Herstellung und das Vergießen sehr wesentlich und hat von diesem Gesichtspunkt aus vor allem auch eine wirtschaftliche Bedeutung.

In technischer Hinsicht beeinflusst der Kohlenstoff mehrere Eigenschaften der Gußwerkstoffe entscheidend. Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, in denen der Kohlenstoff als Eisenkarbid (Fe_3C) vorkommt, sind hart und verschleißfest, allerdings auch spröde. Liegt hingegen der Kohlenstoff in elementarer Form vor, so kann man einerseits durch Beeinflussung der metallischen Matrix, andererseits durch Regelung der Menge und Ausbildungsform des elementaren Kohlenstoffes eine Reihe von Eigenschaften, vor allem Festigkeit und Zähigkeit, in ziemlich weiten Grenzen verändern und dadurch eine ganze Reihe von technisch wichtigen Gußwerkstoffen herstellen.

Die wichtigste Gruppe, der Menge nach, ist das graue Gußeisen mit perlitischer oder ferritisch-perlitischer Grundmasse und Blattgraphit in sehr verschiedener Teilchengröße. Die Zugfestigkeit dieses Werkstoffes liegt in groben Grenzen zwischen 100 und 400 N/mm², allerdings weist er fast keine Dehnung auf, hat andererseits aber den sehr großen Vorteil einer relativ geringen Erstarrungsschwindung von etwa nur 1%. Wenn man bei gleichem Gesamtgehalt an elementarem Kohlenstoff die blättrige Ausbildungsform vermeidet und den Kohlenstoff mehr in Knoten- oder Kugelform erzeugt, so steigen die Festigkeitseigenschaften stark an, im besonderen aber erhält man Werkstoffe mit viel besserer Zähigkeit.

Während die Herstellung des Tempergusses, in

welchem der elementare Kohlenstoff knoten- bis kugelförmig vorliegt, schon ein sehr lange geübtes Verfahren darstellt, ist die betriebsmäßige Erzeugung von Gußeisen mit Kugelgraphit erst seit etwa zwei Jahrzehnten allgemein in Anwendung. Die beiden letztgenannten Werkstoffe unterscheiden sich im wesentlichen vor allem durch den Siliziumgehalt der metallischen Grundmasse, der beim Temperguß bei rund 1%, bei Sphäroguß zwischen 2 und 3% liegt. Die erreichbaren Festigkeits- und Zähigkeitswerte liegen bei beiden Werkstoffen in derselben Größenordnung und können außerdem durch Legierungszusätze und Wärmebehandlungen ziemlich weitgehend variiert werden. Auf alle



Abb. 1

Raster-Elektronenbild einer Temperkohle, durch Tiefätzung freigelegt; 6000fach

Fälle liegen sie bei vergleichbarer metallischer Grundmasse weit über den Eigenschaftswerten des üblichen Gußeisens mit Blattgraphit.

Es spielt also die Ausbildungsform des Kohlenstoffes eine wesentliche Rolle und es war daher sowohl vom grundsätzlichen, wie vom technischen Standpunkt aus wichtig, über den Aufbau der Graphitformen in den technischen Eisengußwerkstoffen ein klares Bild zu erarbeiten. Im Verlauf von systematischen Forschungsarbeiten, von denen einige wesentliche im Schrifttumsverzeichnis angeführt sind (1) bis (5), gelang es, vor allem durch den Einsatz moderner Untersuchungsverfahren (Isolierungen, Kaltverbrennung mit aktiviertem Sauerstoff) und Geräte (Elektronenmikroskop, Mikrosonde, Raster-Elektronenmikroskop, Emissionsmikroskop und anderen) nachzuweisen, daß alle Graphitformen aus hexagonalen Graphitblättchen mit Durchmessern von einigen Mikron und einer Dicke von einigen Zehntel Mikron aufgebaut sind und daß sich die zahlreichen Graphitformen im technischen Gußeisen nur durch die verschiedene Anordnung dieser Blättchen unterscheiden. (Eine ausführliche Darstellung der Verhältnisse ist in (5) gegeben). Als Beispiel wird in Abb. 1, Vergrößerung 6000fach, das Raster-Elektronenbild einer Temperkohle aus einem normalen Temperguß mit 0,2 % S gezeigt. Hierbei wurde die metallische Grundmasse durch chemische Abtragung (Tief-

ätzung 3 Stunden, bei Raumtemperatur, HCl : Alkohol : Wasser 2 : 2 : 1) entfernt und die Kugel so freigelegt. Der Aufbau der Knoten aus hexagonalen Blättchen ist völlig einwandfrei zu erkennen.

Obwohl nicht anzunehmen war, daß durch die angewandte chemische Behandlung auch der Graphit selbst angegriffen worden sei und das hexagonale Muster nur eine Ätzwirkung darstellen könnte, wurden zur Sicherstellung auch Untersuchungen an verschiedenen Graphiten durchgeführt, welche an Bruchflächen ohne irgendwelche weitere Behandlung frei vorlagen. Die Abb. 2, 3, 4, 5 zeigen in steigender Vergrößerung das Aussehen des Bruches eines Temperkohleknotens. Man erkennt insbesondere aus den starken Vergrößerungen die völlige Übereinstimmung mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen über das gemeinsame Aufbauprinzip aller Graphittypen in technischen Eisenguß-Legierungen.

Für vielseitige Unterstützung, vor allem in apparativer Hinsicht, danken wir auch an dieser Stelle den Herren Doz. P. Koss und Professor E. M. Hörl, Abteilung Metallurgie, Reaktorzentrum Seibersdorf, und Herrn Dr. F. Grasenick und seinen Mitarbeitern, Zentrum für Elektronenmikroskopie, Technische Hochschule Graz.

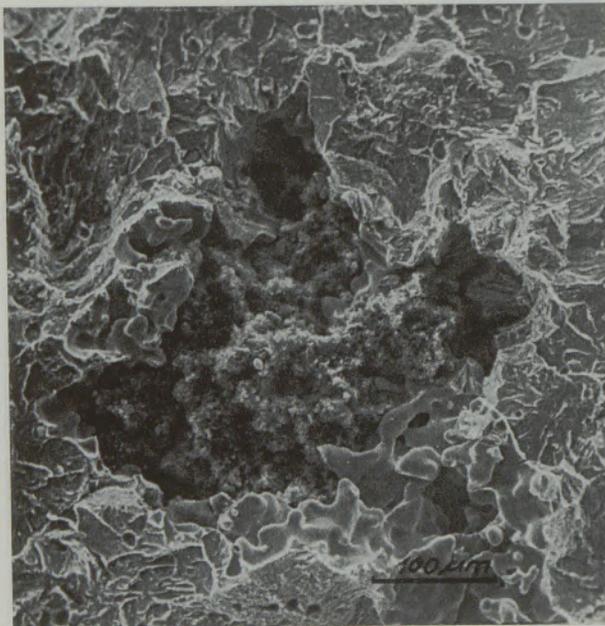


Abb. 2

Raster-Elektronenbild eines Bruches von Temperguß; in der Bildmitte Temperkohleknoten; 200fach

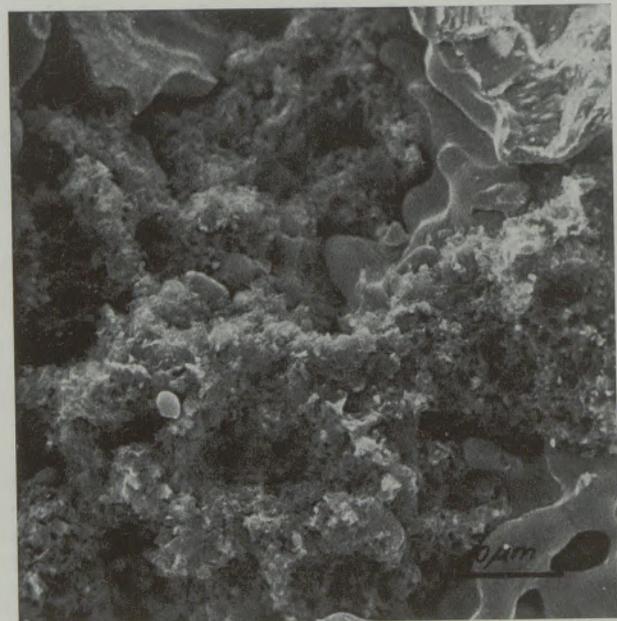


Abb. 3

Wie Abb. 2, stärkere Vergrößerung; 2000fach

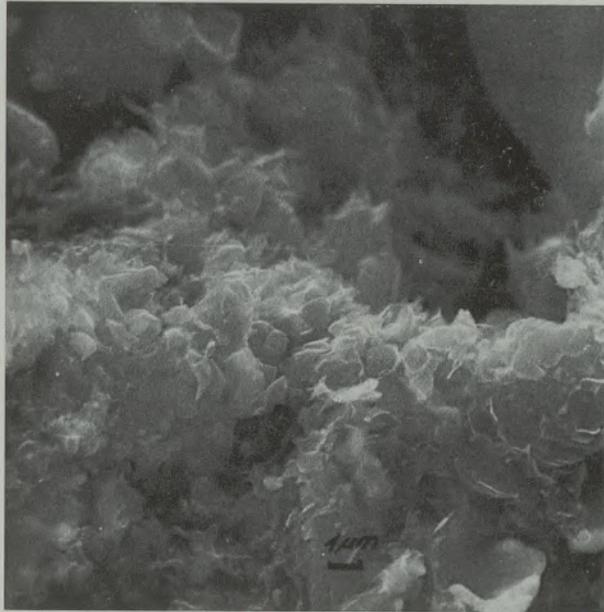


Abb. 4

Wie Abb. 2, noch stärkere Vergrößerung; nur noch Temperkohle sichtbar; 5000 fach

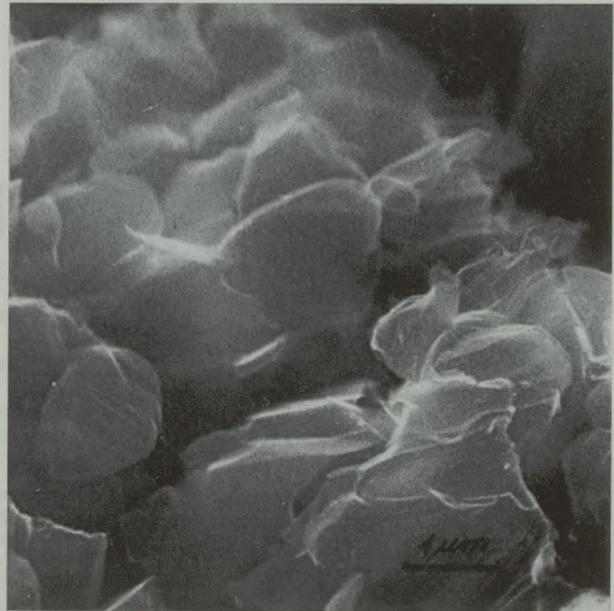


Abb. 5

Wie Abb. 2 bzw. Abb. 4, noch stärker vergrößert; 15.000fach

Zusammenfassung

Mit Hilfe neuer Untersuchungsmethoden sowie unter Anwendung moderner Beobachtungsinstrumente mit hohem Auflösungsvermögen konnte nachgewiesen werden, daß alle Ausscheidungsformen von elementarem Kohlenstoff

in technischen Eisenlegierungen (Blatt bzw. Kugelgraphit, Temperkohle) aus kleinen hexagonalen Kohlenstoffplättchen, Durchmesser einige Mikron, Dicke einige Zehntel Mikron, aufgebaut sind.

Summary

With the aid of new methods of investigation and the help of up to date instruments with high resolution power it has been proved that all types of elementary carbon in gray cast iron

(e. g. flake and nodular graphites) as well in malleable iron are built up from small hexagonal platelets of a few microns in diameter and a thickness of about one tenth of the diameter.

Résumé

En appliquant de nouvelles méthodes et en utilisant des instruments modernes à haut pouvoir de résolution, on a démontré que toutes les formes de ségrégation du carbone élémentaire, aussi bien dans les fontes grises (graphite

lamellaire ou sphéroïdal) que dans les fontes malléables, sont constituées de petites plaquettes hexagonales de quelques microns de diamètre et de quelques dixièmes de microns d'épaisseur.

Literaturverzeichnis

1. Mitsche, R., u. E. M. Onitsch-Modl; Versuch einer genetischen Morphologie des Kohlenstoffs im technischen Gußeisen; Gießerei, Techn.-wiss. Beihefte 9 (1952), S. 427.
2. Mitsche, R., u. G. Haensel; Über die Schlagzähigkeit von Sphäroguß; Gießerei-Nachrichten (Informationsblatt des Vereines Österr. Gießereifachleute), 8. Jg. (1961), Nr. 9, S. 30–33.
3. Mitsche, R., u. G. Haensel unter Mitarbeit von K. Maurer u. H. Schäffer; Elektronenmikroskopische und andere Untersuchungen an normalen und entarteten Kohlenstoffformen in Kugelgraphitgußeisen; 34. Internationaler Gießereikongreß, Paris, Oktober 1967.
4. Mitsche, R., E. M. Modl-Onitsch, H. J. Dichtl u. E. K. Müller; Beitrag zu den Ausbildungsformen des Graphits im technischen Gußeisen und ihre Entstehung; Gießerei-Forschung, Jg. 21 (1969), Heft 2.
5. Mitsche, R., G. Haensel, W. Geymayer u. F. Warbichler; Untersuchungen über Graphite in Gußeisen, in metallurgischen Schlacken und in Erzen; 37. Internationaler Gießereikongreß Brighton, September 1970, Bericht Nr. 7.

DK 669.131.7.017 : 669.017 : 620.184.6 : 620.187

DEC D 533

Mikrofraktometallographie mit Hilfe des Elektronenrastermikroskops I. Beobachtungen über die Graphitbildung im Gußeisen

Von O. S c h a a b e r, Bremen

Mitteilung aus dem Institut für Härtereitechnik, Bremen, Abhandlung 154

Mikrofraktometallographie als neuer Zweig der Metallographie; Sichtbarmachung und Untersuchung interessierender Gefügebestandteile durch geeignet geführten Bruch; Einsatz des Elektronenrastermikroskops; als Beispiel Untersuchung des Aufbaues und Zusammenhanges von Graphit mit der Eisenmatrix von Gußeisen.

Microfractometallography as a new branch of metallography; visualising and investigations on interesting structure components by suitably directed fracture; application of the scanning electron microscopy; as example investigations on the structure and relation between graphite and the ferrite matrix of cast iron.

La microfractométagraphie en tant que nouvelle branche de la métallographie; visualisation et étude des constituants de structure intéressants grâce à une fracture dirigée d'une manière appropriée; emploi du microscope électronique à balayage; exemple d'application à la structure et à la cohésion du graphite et de la matrice dans la fonte.

Die Mikrofraktometallographie (1) ist ein neuer Zweig der Metallographie, bei der die interessierenden Gefügebestandteile durch einen geeignet geführten Bruch sichtbar und gegebenenfalls einer weiteren Untersuchung zugänglich gemacht werden. Der Mechanismus, durch den bei dieser Präparationsmethode Gefügebestandteile durch eine teilweise „Freilegung“ erkennbar gemacht werden, beruht darauf, daß vielfach die Grenzfläche zwischen zwei Gefügebestandteilen, die sich durch Natur und/oder Orientierung unterscheiden, für die Entstehung und die Fortpflanzung eines Risses die energetisch günstigsten Voraussetzungen bietet und die Materialtrennung in diesem Fall daher entlang einer solchen Grenzfläche erfolgt. Die Methode, den Bruch zur Beurteilung des Aufbaues eines Werkstoffes heranzuziehen, ist sehr alt. Sie beschränkte sich jedoch bisher auf die mit dem bloßen Auge oder (bedingt durch die geringe Tiefenschärfe) verhältnismäßig niedriger Vergrößerung bereits erkennbaren „makroskopischen“ Unterschiede, wie Korngröße, Tiefe einer Einsatzschicht, Ausgang eines Dauerbruches usw.

Erst das Elektronenrastermikroskop mit seiner großen Tiefenschärfe und der Möglichkeit, einen Bruch in ausreichender Vergrößerung (bis über zehntausendfach) direkt (d. h. ohne den Umweg über eine Replika, wie beim Transmissionselektronenmikroskop, machen zu müssen) und mit einem dem visuellen Eindruck nahezu entsprechenden Kontrastmechanismus beobachten und abbilden zu können, hat die Voraussetzungen dafür geschaffen, das geschilderte Phänomen auch zur Darstellung des Mikrogefüges auszunutzen.

Im folgenden wird über Beobachtungen bei der Anwendung fraktometallographischer Methoden bei Gußeisen berichtet werden. Sie betreffen in

erster Linie den Graphit, seinen Aufbau und seinen Zusammenhang mit der Eisenmatrix. Bei den Schmelzen A und B handelte es sich um

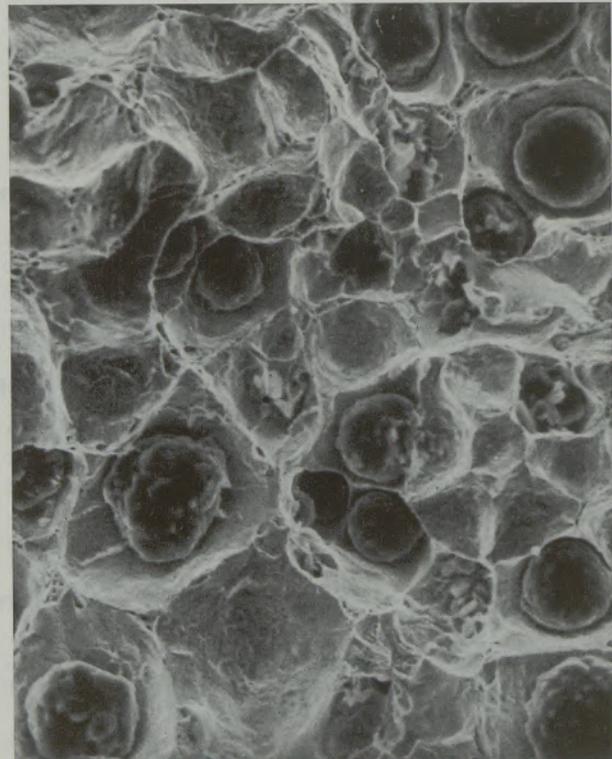


Abb. 1

GGG Schmelze A, Kerbschlagprobe „Blickrichtung“ senkrecht auf Bruchfläche; im Original 360 : 1
Die Zelle in Bildmitte unten zeigt zwei aneinandergrenzende Bezirke mit angedeuteten Sechsecken. Verschiedene der stehengebliebenen Wände der Zellen weisen „Mikrozellen“ auf. An mehreren der Graphitkugeln ist eine Art von Verbindungsstegen zu erkennen. Der Gefügebestandteil der Zelle in Bildmitte ist Zementit, erkennbar an der etwas größeren Helligkeit.

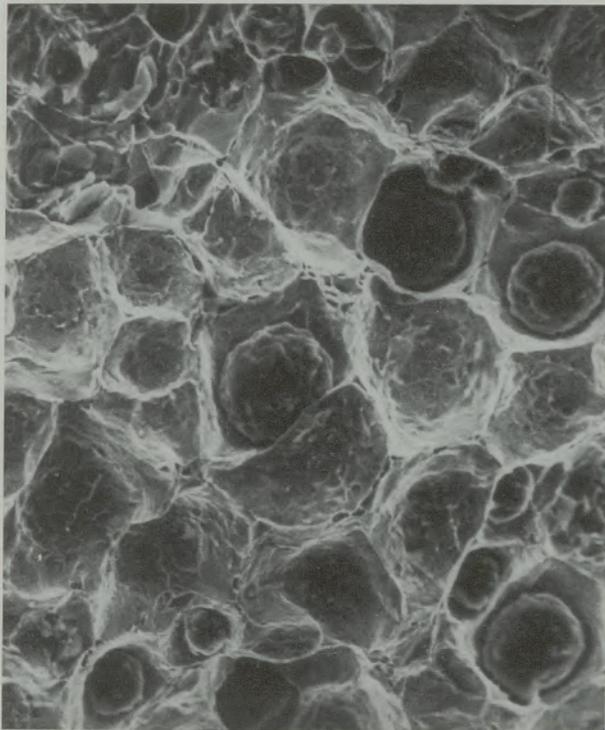


Abb. 2

GGG Schmelze A, „Blickrichtung“ senkrecht auf Bruchfläche, im Original 360 : 1
Eine große Zahl von Zellen zeigt die dunkleren Sechsecke

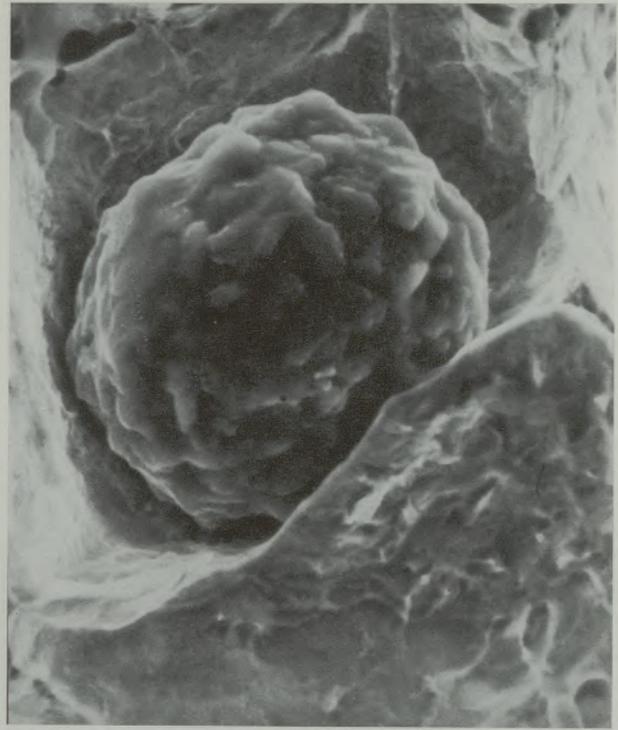


Abb. 3

Wie Abb. 2, jedoch Ausschnitt aus Bildmitte, im Original 1200 : 1
Oberflächenstruktur des Sphärolithen wahrscheinlich teilweise durch angelagerte Temperkohle bedingt

ein Gußeisen mit Kugelgraphit mit etwa 3,8 bis 4 % C, 2,2 bis 2,3 % Si, 0,6 bis 0,7 % Ni, 0,005 % S, 0,04 % Mg. Die Schmelze A enthielt etwa 95 % des Graphits als Sphärolithen, die Eisenmatrix bestand zu etwa 90 bis 95 % aus Ferrit. Abb. 1 zeigt in 360facher Vergrößerung¹ den Blick senkrecht auf einen Teilbereich des Bruches der Schmelze A, die auf Grund der makroskopischen Bruchbeurteilung als sehr zäh eingestuft worden war. Die Rasterelektronenmikrofraktographie zeigt in Übereinstimmung damit, daß die Ferritmatrix sich vor dem Bruch extrem verformt und die als charakteristisch für einen zähen Bruch angesehenen, als „Zellen“, „Waben“ oder „Vakuolen“ bezeichneten, Mikrohöhlräume gebildet hat. In den aufgerissenen Zellen liegen die Graphitkugeln anscheinend unversehrt wie in einer Art Schale². Es mag zunächst überraschen, daß der Graphit zumindest in dieser Vergrößerung keine Anzeichen einer Beanspruchung, wie starke Verformung, Risse oder dergleichen, zeigt. Aber man muß bedenken, daß in einem solchen „Verbundwerkstoff“, wie es das Gußeisen mit den in der Ferritmatrix eingelagerten Graphitkugeln darstellt, die Kräfte in erster Linie von dem Matrixpartner aufgenommen werden, der ja als einzige Kom-

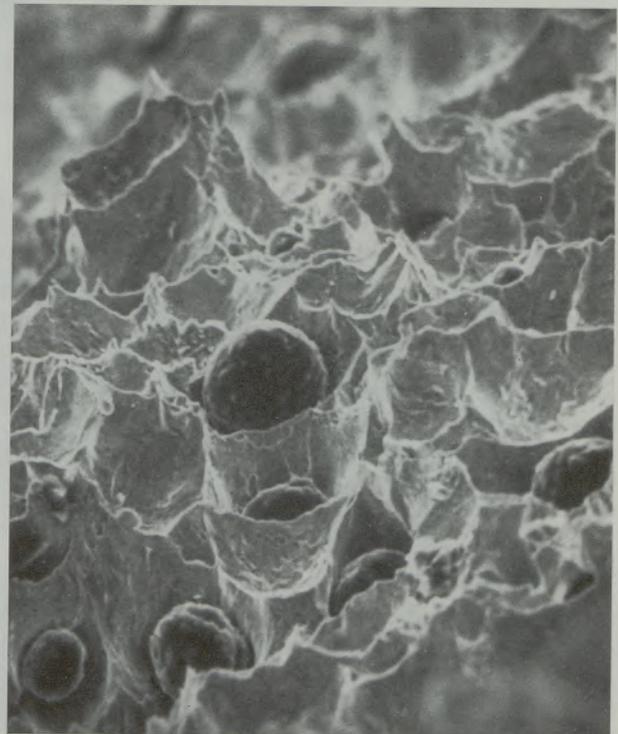


Abb. 4

GGG Schmelze A, „Blickrichtung“ streifend auf Bruchfläche (Probe 90° gekippt), im Original 330 : 1
Teil mit extrem hoher Verformung des Ferrits, Kerbschlagprobe entsprechend Abb. 1 und 2

¹ Die Vergrößerungsangabe bezieht sich auf das Schirmbild 10 × 10 cm².

² Auf die in der Bruchfläche der Zellwänden erkennbaren „Mikrohöhlräume“ wird aufmerksam gemacht.

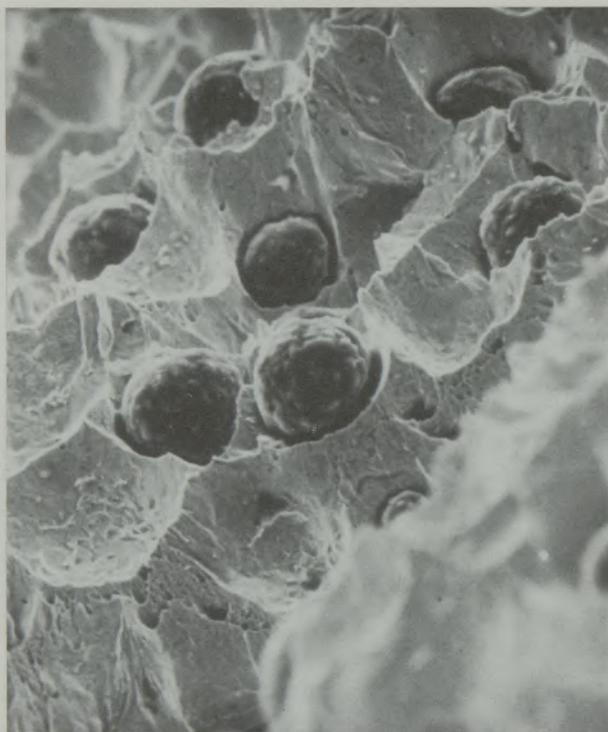


Abb. 5

GGG Schmelze B, „Blickrichtung“ wie Abb. 4,
im Original 330 : 1

ponente in sich zusammenhängt, also dem Ferrit. Selbstverständlich wird auch der Graphit der (elastischen) Verformung der Matrix folgen. Da sein E-Modul aber nur ein Vierzigstel desjenigen von Eisen beträgt, ist die Beanspruchung auch nur ein Vierzigstel derjenigen in der Eisenmatrix. Sie kann wahrscheinlich immer noch elastisch aufgenommen werden. Sobald sich aber der Ferrit plastisch zu verformen beginnt, fangen Versetzungen an, sich an Grenzfläche Ferrit/Graphit aufzustauen. Das führt dann als nächstes dazu, daß der Ferrit bei der weiteren Verformung (Einschnürung) sich vom Graphit trennt und sich allmählich zu den Zellwänden „einschnürt“. Die größte „Öffnung“ einer solchen Schale, also praktisch der größte Querschnitt der gebildeten Zelle, gemessen senkrecht zur Beanspruchungsrichtung, beträgt nahezu das Doppelte des Kugeldurchmessers. Die sphärolithfreie Zelle (die Graphitkugel ist entweder herausgefallen oder hängt in der anderen Bruchhälfte) an der unteren Bildrandmitte zeigt eine besondere Erscheinung: In ihrem tiefsten Punkt und an der linken Zellwand sind zwei zusammenhängende Bezirke abgebildet, innerhalb derer eine Reihe kleinerer Sechsecke zu beobachten ist. Offenbar hingen diese Be-

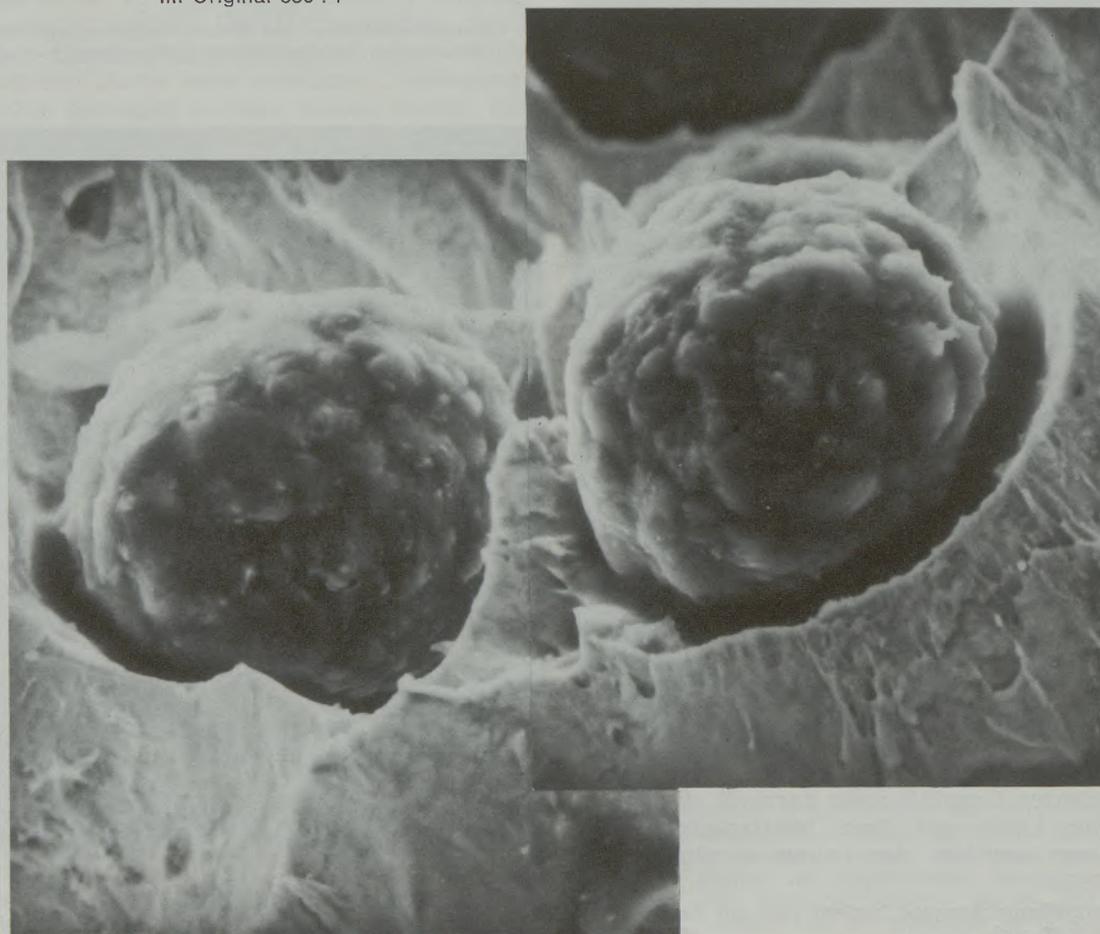


Abb. 6

GGG Schmelze B, wie Abb. 5, jedoch Ausschnitt aus Bildmitte, im Original 1200 : 1

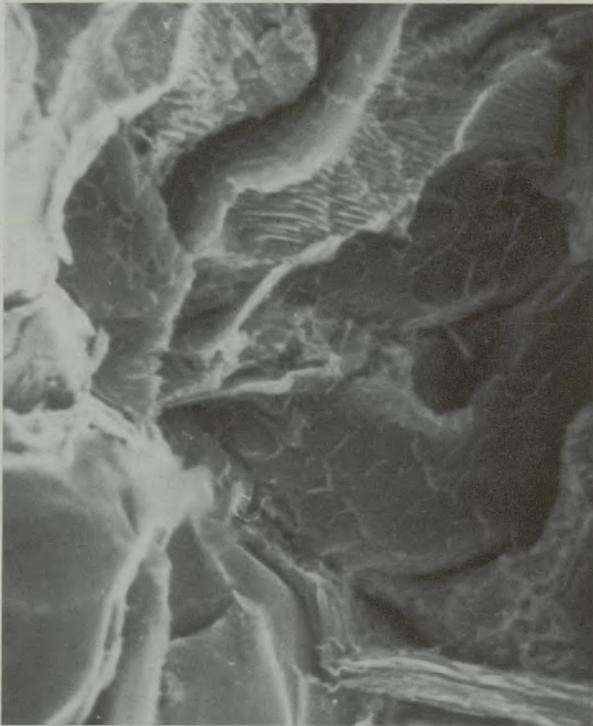


Abb. 7

GGL-Kerbschlagprobe, „Blickrichtung“ senkrecht auf Bruchfläche, im Original 1270 : 1 – Bruch 2 Minuten mit 2 % Nital geätzt

Die Wand des durch Herausbrechen einer Graphitlamelle entstandenen Hohlraumes (oberer Bildrand, etwas rechts der Mitte) zeigt Abdrücke einer hexagonalen Struktur. Rechts am Bildrand: Graphitlamellen.

zirke bis zum Loslösen der Sphärolithen mit dem Ferrit zusammen; wahrscheinlich hing die Kugel eine gewisse Zeitlang noch an der linken Seite und am „Boden“ mit dem Ferrit zusammen, dann löste sich die Kugel zunächst von der Seitenwand, zum Schluß auch vom Boden. Sollte diese Annahme zutreffen, so wären die Sechsecke als Abbildung einer hexagonalen Wachstumsstruktur des Graphits zu deuten. Bei einer Durchmusterung der Hohlräume ohne Kugel gewinnt man den Eindruck, weitere solche sechseckige Wachstumsfiguren, wenn vielleicht auch nicht so deutlich wie in der Zelle unten Mitte, erkennen zu können.

Die Sphärolithen selbst lassen nur an wenigen Stellen, und dann verhältnismäßig verschwommen, Andeutungen einer solchen hexagonalen Basisebene erkennen, wobei der Eindruck entsteht, als wären diese angedeuteten Sechsecke etwas größer als diejenigen, die im Ferrit sichtbar sind.

Die Abb. 1 stellt keine Einzelercheinung dar. Bei einer Durchmusterung von rasterelektronenmikroskopischen Bruchaufnahmen findet man immer wieder solche „Abbildungen“ einer hexagonalen Struktur, teils an den Wänden einer „Zelle“, wie in Abb. 2 und 4 (GGG, Schmelze A) und 5 (GGG, Schmelze B), aber auch an den Wänden der Hohlräume, die durch das Her-

aus„reißen“ einer Graphitlamelle entstanden sind. Abb. 7: Dieser Bruch war aus anderen Gründen (Darstellung des Perlits) 2 Minuten mit 2%iger alkoholischer Salpetersäure geätzt worden.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, diese Erscheinungen zu erklären:

a) Die sechseckigen Gebilde sind dünne, beim Bruch an der Eisenmatrix hängengebliebene Graphitschüppchen. Der Riß folgte an dieser Stelle nicht der Grenzfläche Ferrit-Graphit, sondern pflanzte sich entlang einer oberflächennahen, günstig gelegenen Basisebene des Graphits weiter.

Für diese Hypothese spricht, daß in den Abb. 1, 2, 4 und 5 die Sechsecke fast immer etwas dunkler als ihre Umgebung erscheinen, Abb. 7 zeigt diese Erscheinung nicht.

b) Es handelt sich um eine Art Abdruck von Oberflächenstrukturen des Graphits. Dabei muß nicht unbedingt vorausgesetzt werden, daß der Graphit primär aus der Schmelze ausgeschieden wurde; es ist ebenso denkbar bei aus der Zersetzung von Primärkarbiden gebildetem Graphit wie möglicherweise auch bei der Anlagerung von Temperkohle, daß der jeweils gleichzeitig ausgeschiedene Ferrit sich der Form des Graphits anpassen würde. Die Graphitkugeln bzw. -lamellen müßten dann an ihrer Oberfläche solche sechseckigen Strukturen erkennen lassen. Das ist bei den Graphitsphärolithen nur teilweise der Fall (Abb. 3 und 6), mit Sicherheit allerdings bei dem Lamellengraphit in Abb. 7. Bei einigen der Graphitkugeln ist nicht auszuschließen, daß außerdem an dem Primärgraphit noch Temperkohle angelagert ist.

c) An einzelnen Stellen der Grenzfläche Eisen-Graphit, an denen offenbar die Basisebene des hexagonalen Systems bei der Graphitkugel Tangentialebene ist bzw. bei der Lamelle mit der Oberfläche übereinstimmt, kommt es zu keiner Aufstauung von Versetzungen (diese pflanzen sich möglicherweise entlang der Basisebene des Graphits fort, vgl. a). Hier erfolgt daher zunächst keine Materialtrennung, vielmehr fängt der am Graphit haftende Ferrit an, sich zwischen dem Zellgrund und der Berührungsfläche mit dem Graphit einzuschnüren, ehe er an dieser Stelle abreißt. Das würde die Beobachtung erklären, daß die Sechsecke an den Zellwänden beim GGG kleiner erscheinen als die nur schwach erkennbaren Strukturen auf den Kugeln. Dies träfe natürlich nur im Falle eines „Abdruckes“ zu, Graphitschüppchen selbst müßten in gleicher Größe erhalten bleiben.

d) Eine Variante der Hypothese c) könnte von folgender Überlegung ausgehen: Die Bruchfläche ist der auf Zug beanspruchten Seite einer Schlagbiegeprobe zugeordnet. Die

Kugelform des Graphits läßt eine Aufstauung von Versetzungen an der Grenzfläche Graphit-Ferrit nur in einem Bereich als wahrscheinlich erscheinen, in dem der Winkel zwischen Tangentialebene der Kugel und der Zugrichtung einen gewissen Wert nicht überschreitet. Das heißt, jeweils an den in Zugrichtung liegenden Polen der Kugeln bleibt die Verbindung länger aufrechterhalten. Eine gewisse Orientierungsbedingung kann aber

auch hier möglicherweise eine zusätzliche Rolle spielen, sonst müßten immer im Zentrum des Zellbodens solche Sechsecke auftreten.

Mit diesen ersten Beobachtungen wurde eine Reihe von Fragen angeschnitten, die einer weiteren Nachprüfung in systematischen Untersuchungen bedürfen. Diese werden in Kürze in Angriff genommen werden.

Zusammenfassung

Der Einsatz der Mikrofraktometallographie zur Untersuchung des Aufbaues und des Zusammenhanges von Graphit mit der metallischen Grundmasse beim Gußeisen wird besprochen. Während sich die Ferritmatrix extrem vor dem Bruch verformt und charakteristische Mikrohöhlräume bildet, bleibt der Graphit unverformt. Im Bruchbild konnten sowohl auf der Oberfläche

des Graphites als auch in den Hohlräumen der Ferritmatrix, die von herausgebrochenen Graphitkugeln stammen, Sechsecke in Form von hexagonalen Strukturen gefunden werden. Die möglichen Ursachen für das Auftreten dieser hexagonalen Wachstumsstruktur des Graphites im Ferrit werden diskutiert.

Summary

The application of the microfractometallography for investigations on the structure and relations between graphite and the ferrite matrix with cast iron is discussed. Whereas ferrite matrix highly deforms before fracture and beside forms micro cavities, graphite remains unchanged. The fracture section showed on the surface of the

graphite as well as in the cavities of ferrite matrix which are derived from broken out graphite balls, hexagons in the way of hexagonal structures. The possible causes for the formation of these hexagonal structures of graphite in ferrite were discussed.

Résumé

On discute l'emploi de la microfractométagraphie pour l'étude de la structure et de la cohésion du graphite et de la matrice métallique dans la fonte. Alors que la matrice ferritique se déforme fortement avant la rupture avec apparition de microlacunes caractéristiques, le graphite ne subit pas de déformation. On a

trouvé dans l'image de fracture, aussi bien à la surface du graphite que dans les lacunes de la matrice ferritique (provenant de sphères de graphite détachées), des éléments de structure hexagonaux. On a examiné les causes possibles de la présence de cette structure de croissance hexagonale du graphite au sein de la ferrite.

Literaturverzeichnis

1. Schaaber, O.; Scanning Electron Microscopy; in Modern Tools and Techniques in Physical Metallurgy, herausgegeben von Weinberg, Marcel Dekker, New York, 1970, S. 453-513.

DK 661.655 : 661.863/.868 : 546.65

Über die Existenz und Mischbarkeit kubischer Dodekaboridphasen

Von K. Schwetz*, P. Ettmayer, R. Kieffer und A. Lipp

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der TH Wien und dem Hartstofflaboratorium der Elektroschmelzwerk Kempton GmbH, Kempton/Allgäu

Bildung und Stabilität der kubischen Dodekaboride vom UB_{12} -Typ in den Systemen der Übergangsmetalle mit Bor; Atomradius des Metalls als bestimmender Stabilitätsfaktor der Dodekaboride; lückenlose Mischbarkeit im festen Zustand der isotypen Dodekaboride; nur sehr begrenzte Löslichkeit an sich instabiler Dodekaboride (Hf, Th, Gd, Sm, La) in stabilen Dodekaboriden (U, Y, Dy).

Formation and stability of cubic dodecaborides of the UB_{12} type within the transition metal-boron systems; atomic radius of the metal as predominant factor governing the occurrence of a dodecaboride phase; complete solid solubility between isotypic dodecaborides; solid solubility of unstable dodecaborides of (Hf, Th, Gd, Sm, La) in stable dodecaborides (U, Y, Dy) very limited.

Formation et stabilité des dodécaborures cubiques de type UB_{12} dans les systèmes métaux de transition – bore; rayon atomique du métal comme facteur déterminant la stabilité des dodécaborures; complète solubilité à l'état solide entre les dodécaborures isotypiques; solubilité très limitée seulement des dodécaborures instables (Hf, Th, Gd, Sm, La) dans les dodécaborures stables (U, Y, Dy).

1. Einleitung

Ein Überblick über die Systeme der Metalle mit Bor lehrt (1), daß die Palette der Boridphasen ungewöhnlich reichhaltig ist. Verbindungen der Typen Me_4B ($Me = \text{Metall}$), Me_3B , Me_2B , Me_3B_2 , MeB , MeB_2 , MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} und neuerdings sogar extrem borreiche Verbindungen (2), (3) mit einer Zusammensetzung zwischen MeB_{66} und MeB_{99} wurden aufgefunden. Die refraktären Karbide, Nitride und Silizide weisen in dieser Hinsicht keine Analogien auf. Während in den borarmen Boriden die Boratome allseitig von Metallatomen umgeben sind, ähnlich wie in den Einlagerungsverbindungen, vereinigen sich die Boratome in den Verbindungen vom Typ Me_3B_2 zu Paaren, dann zu Zickzackketten (MeB), zu Doppelketten (Me_3B_4), hexagonalen Netzen (MB_2) und schließlich bei den borreichen Boriden (MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} , $MeB_{\leq 100}$) zu dreidimensionalen Netzwerken. In diesen Bornetzwerken liegen starke Bor-Bor-Bindungen vor; diese Verbindungen zeichnen sich durch hohe Härte und meist hohe Schmelzpunkte aus. Strukturell sind die borreichen Verbindungen durch das Auftreten von nahezu regulären ikosaedrischen Boratomgruppen gekennzeichnet, die miteinander in verschiedenster Weise verknüpft sein können. Diese Anordnung der Boratome wird in den borreichen Verbindungen der kleinatomen Elemente Be, C, O, Mg, Al, Si, S beobachtet, aber auch in den „Hektoboriden“ LnB_{66-100} ($Ln = \text{Lanthanidenmetall}$), in denen sogar 13 B_{12} -Ikosaeder zu einem $(B_{12})_{12}$ -Riesenikosaeder zusammentreten (4). Die kubischen MB_{12} -Phasen, die in den Systemen der Selten-

erdmamente mit Bor, aber auch in den Systemen Zr/B, U/B, Pu/B und Np/B beobachtet werden, enthalten als Bauelemente keine Borikosaeder, sondern kubooktaedrische B_{12} -Einheiten (5), wie in Abb. 1 a gezeigt, oder, anders betrachtet, Borkäfige aus 24 Boratomen, in deren Mittelpunkt die Metallatome eingeschlossen sind (Abb. 1 b). In der Tat vermittelt die Vorstellung des Borkäfigs das Verständnis für die Erfahrungstatsache, daß die Fähigkeit eines Metallatoms zur Bildung eines kubischen MB_{12} -Borids in erster Linie von seinem Atomradius bestimmt wird. Da die Bindungsabstände zwischen den Boratomen des Borkäfigs nur wenig geändert werden können, ohne daß es zu einer Zerstörung des Atomverbands kommt, können nur Atome innerhalb eines relativ kleinen Radienintervalls in diesen Borkäfigen Platz finden. Dieser Tatsache trägt auch die Radienregel nach H o r d und H u g h e s (1) Rechnung, die ganz allgemein für die Bildung von Borkäfigverbindungen, also auch für Boride vom Typ MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} und anscheinend auch für MeB_{66-100} (2), Gültigkeit hat. Nach dieser Radienregel sollten nur Metalle mit Metallradien $1,60 < R_M < 1,80 \text{ \AA}$ kubische Dodekaboride bilden können. In der Tat wird diese Regel, wie ein Blick auf Tabelle 1 lehrt, durch das Experiment gut erfüllt. Zur Voraussage von Dodekaboridphasen dürfen allerdings vor allem bei den Aktinidenmetallen nicht die aus den Metallgittern abgeleiteten Atomradien zugrunde gelegt werden, sondern die aus ihrem Valenzzustand abgeleiteten. Dementsprechend ist für Uran mit dem Atomradius $R_M = 1,74 \text{ \AA}$ für den Valenzzustand 4 ein Dodekaborid bekannt, nicht jedoch für Thorium ($R_M = 1,80 \text{ \AA}$), Plutonium und Neptunium bilden ebenfalls Dodekaboride, von Americium ($R_M = 1,73 \text{ \AA}$) und Curium ($R_M = 1,74 \text{ \AA}$) sind ebenfalls Dodekaboride zu erwar-

* Teilauszug aus der von der Fakultät für Naturwissenschaften der TH Wien approbierten Doktor-Dissertation des Herrn K. Schwetz.

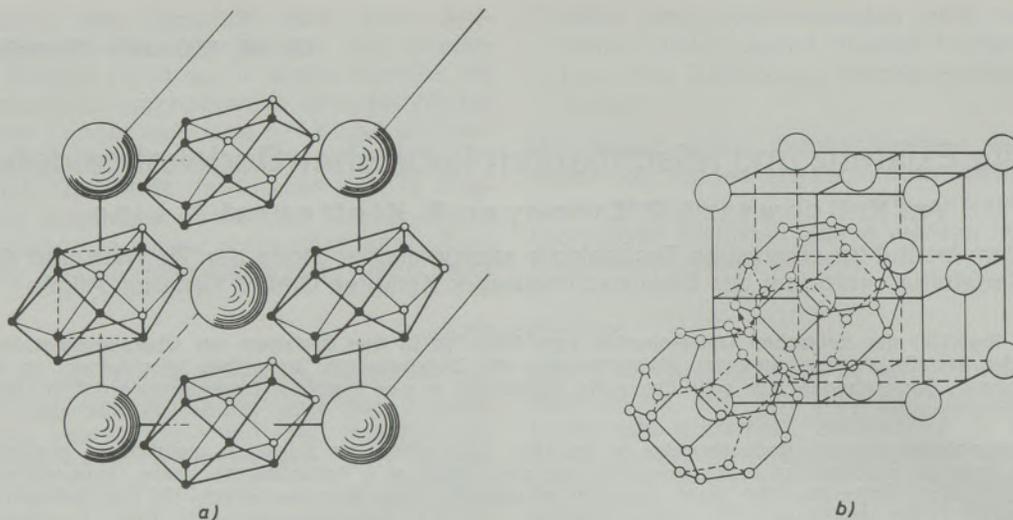


Abb. 1

Struktur der Dodekaboridphase vom UB₁₂-Typ (D2f)

- a) Strukturdeutung mit Bor-Kubooktaedern mit Metallatomen analog dem NaCl-Typ
 b) Strukturdeutung mit B₂₄-Käfigen, welche die Metallatome umgeben

ten, nicht aber von Californium ($R_M = 1,86 \text{ \AA}$). In den letzten Jahren wurde auch über Dodekaboride der Übergangsmetalle Wolfram und Molybdän berichtet, die sich jedoch strukturell von den kubischen Dodekaboriden unterscheiden. Auch die Frage nach der genauen Zusammensetzung dieser Phasen ist noch nicht geklärt. In der Literatur findet sich eine Reihe einander widersprechender Berichte darüber (6) bis (15). Nach dem von Nowotny (12) für diese Phasen angegebenen Strukturvorschlag ist das M/B-Verhältnis sicher kleiner als $1/4$, aber größer als $1/12$, und es wird eine Zusammensetzung gemäß $M_{2-x}B_9$ ($x \approx 1/6$) nahegelegt. Nach jüngsten Angaben russischer Autoren (16) soll auch im System Nickel-Bor eine kubische Dodekaboridphase existieren, die jedoch bisher noch nicht bestätigt worden ist. Auf Grund des kleinen Atomradius von Nickel ($1,24 \text{ \AA}$) ist sie eher unwahrscheinlich und konnte durch eigene Untersuchungen auch nicht bestätigt werden.

2. Eigene Untersuchungen

Die Systeme der Lanthaniden und Aktiniden sowie die der Übergangsmetalle der IV, V, VI Gruppe, des Mangans und der Eisenmetalle mit Bor wurden systematisch auf die Existenz von kubischen Dodekaboridphasen vom UB₁₂-Typ (D2f) untersucht.

Die Mehrzahl der für die Untersuchung benötigten Legierungen wurde in einem Laboratoriumslichtbogenofen unter gereinigtem Argon erschmolzen. Bei einigen Systemen wurde die Synthese durch Heißpressen in Bornitridformen durchgeführt. Als Ausgangsmaterial dienten jeweils die reinen Metalle bzw. Metallboride (>99%) und zongereinigt Bor (>99,99%).

Die Proben wurden röntgenographisch sowie metallographisch untersucht und die Knoop-Mikrohärte der Dodekaboridphasen bei 100 g Belastung ermittelt. Zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante wurden hohe Beugungswinkel mit Hilfe eines Röntgenzählrohr-Diffraktometers mit möglichst großer Genauigkeit vermessen und mit den Beugungslinien einer hochreinen Siliziumprobe als Eichstandard verglichen.

2.1 Binäre Dodekaboridphasen

Bei der systematischen Suche nach Dodekaboridphasen in den Systemen der Lanthaniden- und Aktinidenmetalle und in den Systemen der Übergangsmetalle mit Bor konnten keine neuen Dodekaboridphasen aufgefunden werden.

Die erhaltenen Ergebnisse (siehe Tabelle 2) stehen im Einklang mit der Radienregel von Hoard und Hughes (1). Es konnten weder für die relativ kleinatomigen Metalle Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co und Ni noch für die großatomigen Metalle La, Ce, Sm und Gd Dodekaboride erhalten werden. Die Dodekaboride der Metalle Zr, Y, Dy, Er und Yb weisen charakteristische Eigenfarben auf, nur UB₁₂ ist metallisch grau gefärbt. Während die Dodekaboride von Yttrium und der Seltenerdmetalle hellblau gefärbt sind, besitzt Zirkoniumdodekaborid eine rosa Färbung. Die Gitterkonstanten und die Mikrohärtewerte dieser Phasen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Gitterparameter der Dodekaboridphasen zeigen lineare Abhängigkeit von den Atomradien der Metalle, wie in Abb. 2 dargestellt ist. Es fällt auf, daß sich die Gitterparameter der Dodekaboridphasen wenig ändern; einer Zu-

Tabelle 1

Höhere Boride, geordnet nach fallendem Atomradius für zwölfache Koordination (Diboride von Metallen mit R_M^0 kleiner 1,45 Å sind nicht angegeben)

M	R_M^0 , Å	MB ₂	MB ₄	MB ₆	MB ₁₂	MB _{≤100}
Ba	2,23			+		
Sr	2,151			+		
Eu	2,035****)			+		
Ca	1,973		+	+		
Yb	1,938****)			+		
La	1,876		+	+		
Ce	1,825		+	+		
Pr	1,827		+	+		
Nd	1,822		+	+		+
Sm	1,802***)		+	+		+
Gd	1,804	+	+	+		+
Y	1,800	+	+	+	+	+
Th	1,798		+	+		+
Tb	1,781	+	+	+	+	+
Dy	1,775	+	+	+	+	+
Pu	(1,76)**)	+	+	+	+	+
Ho	1,766	+	+	+	+	+
Er	1,757	+	+	+	+	+
Tm	1,747		+		+	+
Yb	(1,74)*)		+		+	+
Lu	1,735	+	+		+	+
U	(1,73)**)	+	+		+	+
Sc	1,640	+			+	
Zr	1,603	+			+	
Hf	1,581	+				
Ta	1,483	+				
Nb	1,482	+				
Ti	1,463	+				

- ****) für metallische Wertigkeit $2,1 \pm 0,1$
 ****) für metallische Wertigkeit $2,0 \pm 0,1$
 ***) für metallische Wertigkeit $2,9 \pm 0,1$
 **) durch graphische Interpolation aus Abb. 2
 *) für metallische Wertigkeit 3,0 (interpoliert)

nahme des Atomradius von 10 % entspricht nur eine Änderung des Gitterparameters von 1 %.

2.2 Dodekaborid-Mischkristallphasen in quasibinären Schnitten MB₁₂-M'B₁₂

Die Dodekaboride der schweren Lanthanidenmetalle (Yttererdenmetalle), von Sc, Y, Zr, U, Np und Pu, gehören alle dem UB₁₂ Typ (D_{2h}) an. Die Ähnlichkeit der Gitterparameter läßt in allen quasibinären Schnitten MeB₁₂-Me'B₁₂ lückenlose Mischbarkeit im festen Zustand erwarten. Es

schien von Interesse, zu prüfen, inwieweit sich die an sich nicht stabilen Dodekaboride (HfB₁₂, ThB₁₂, GdB₁₂) aus den Grenzbereichen der Radienregel von Hoard und Hughes (1) durch Mischkristallbildung mit stabilen Dodekaboriden stabilisieren lassen.

Zur Herstellung der Dodekaborid-Mischkristalle wurden als Ausgangsprodukte bereits vorgebildete, im Lichtbogen erschmolzene Legierungen gemäß der Zusammensetzung „MB₁₂“ verwendet. Die zerkleinerten Legierungen wurden in den Verhältnissen 25–50–75 Mol.-% vermischt und im Lichtbogenofen unter gereinigtem Argon nochmals niedergeschmolzen. Zur Homogenisierung wurden die erhaltenen regulinischen Proben anschließend 12 Stunden in einem Tantalrohrfurn unter Schutzgasatmosphäre (200 Torr Argon) bei $1800 \pm 50^\circ\text{C}$ getempert.

2.2.1 ErB₁₂ – DyB₁₂, YbB₁₂ – DyB₁₂ und ZrB₁₂ – ErB₁₂

In den Legierungen auf diesen pseudobinären

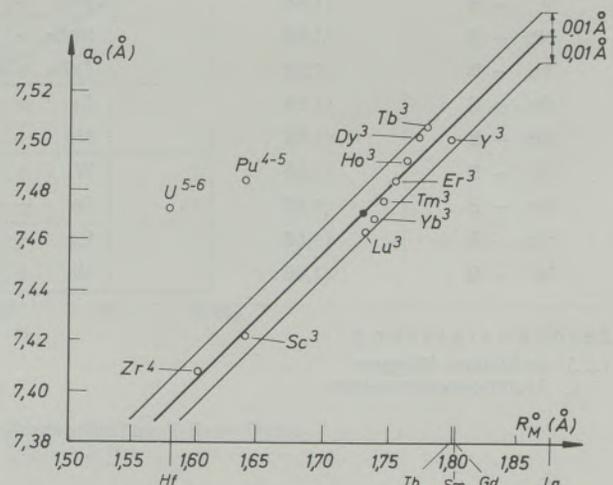


Abb. 2

Gitterparameter der Dodekaboridphasen in Abhängigkeit vom Atomradius des Metalls:

Die Ziffern neben den Elementensymbolen geben den Valenzzustand des Metallatoms an

Schnitten läßt sich auf Grund der röntgenographischen Untersuchung auf die Bildung von vollständigen Mischreihen (M, M')B₁₂ schließen. Der Verlauf der Gitterparameter geht aus Tabelle 4 und Abb. 3 hervor. Obwohl röntgenographisch nur die Dodekaboridmischkristalle nachweisbar waren, zeigten die Gefügebilder (siehe Abb. 4) geringe Mengen einer Hektoboridphase (vielleicht (M, M')B_{≤100}).

2.2.2 UB₁₂ – „HfB₁₂“

Da für den homologen Schnitt ZrB₁₂-UB₁₂ im Rahmen einer Untersuchung des Dreistoffsystems Zr-U-B lückenlose Mischbarkeit bestätigt worden war, wurde versucht, „HfB₁₂“ durch Mischkristallbildung mit UB₁₂ zu stabilisieren.

Tabelle 2

Phasenzusammensetzung in den Systemen M-B bei 92 At.-% Bor

System M - B	R^0_M (Å)	Ansatz	Herst.	gef. Phasen
La - B	1,876	LaB ₆ + 6 B	L	LaB ₆ + Bor
Ce - B	1,825	Ce + 12 B	L	CeB ₆ + Bor
Sm - B	1,802	Sm + 12 B	L	SmB ₆ + SmB _{≤100}
Gd - B	1,804	Gd + 12 B	L	GdB ₆ + GdB _{≤100}
Y - B	1,800	Y + 12 B	L	YB ₁₂ (+ YB _{≤100})
Th - B	1,798	Th + 12 B	L	ThB ₆ + ThB _{≤100}
Dy - B	1,775	Dy + 12 B	L	DyB ₁₂ (+ DyB _{≤100})
Er - B	1,757	Er + 12 B	L	ErB ₁₂ (+ ErB _{≤100})
Yb - B	1,74*	Yb + 4 B	L	YbB ₁₂
U - B	1,73*	U + 12 B	L	UB ₁₂
Zr - B	1,603	ZrB ₂ + 10 B	L	ZrB ₁₂ (+ ZrB ₂ + Bor)
Hf - B	1,581	HfB ₂ + 10 B	HP	MB ₂ + Bor
Ti - B	<1,58	TiB ₂ + 10 B	HP	MB ₂ + Bor
V - B	<1,58	VB ₂ + 10 B	HP	MB ₂ + Bor
Nb - B	<1,58	NbB ₂ + 10 B	HP	MB ₂ + Bor
Ta - B	<1,58	TaB ₂ + 10 B	HP	MB ₂ + Bor
Cr - B	<1,58	Cr + 12 B	HP	MB ₂ + Bor
Mo - B	<1,58	Mo + 12 B	L	M _{2-x} B ₉ + Bor
W - B	<1,58	W + 12 B	L	M _{2-x} B ₉ + Bor
Fe - B	<1,58	Fe + 12 B	HP	MB + Bor
Co - B	<1,58	Co + 12 B	HP	MB + Bor
Ni - B	<1,58	Ni + 12 B	HP	MB + Bor

Zeichenerklärung:

(...) in kleinen Mengen

L Lichtbogenschmelzen

HP Heißpressen

* graphisch interpoliert aus der Abhängigkeit
Gitterkonstante der Dodekaboride/Metallradius

Tabelle 3

Gitterkonstanten und Mikrohärtten der
synthetisierten Dodekaboride

MB ₁₂	a_0 (± 0,0002 Å)	HK ₁₀₀ (± 50 kp/mm ²)
ZrB ₁₂	7,4069	2580
YbB ₁₂	7,4690	2400
UB ₁₂	7,4700	2630
ErB ₁₂	7,4832	2390
DyB ₁₂	7,4989	2310
YB ₁₂	7,5008	2330

Eine Probe mit 25 Mol.-% „HfB₁₂“ ist fast homogen und besteht aus (U, Hf)B₁₂-Mischkristall nebst geringem Anteil an HfB₂- und β-(rhomboedrischem) Bor (siehe Abb. 5). In Legierungen mit 50 und 75 % „HfB₁₂“ ist eine starke Abnahme des Gitterparameters der Dodekaboridphase zu

Tabelle 4

Gitterparameter von (Er, Dy)B₁₂, (Yb, Dy)B₁₂
und (Zr, Dy)B₁₂

Legierung (Mol.-%)	a_0 (± 0,0002 Å)
75 ErB ₁₂ - 25 DyB ₁₂	7,4859
50 50	7,4912
25 75	7,4945
75 YbB ₁₂ - 25 DyB ₁₂	7,4834
50 50	7,4900
25 75	7,4957
75 ZrB ₁₂ - 25 ErB ₁₂	7,4279
50 50	7,4473
25 75	7,4644

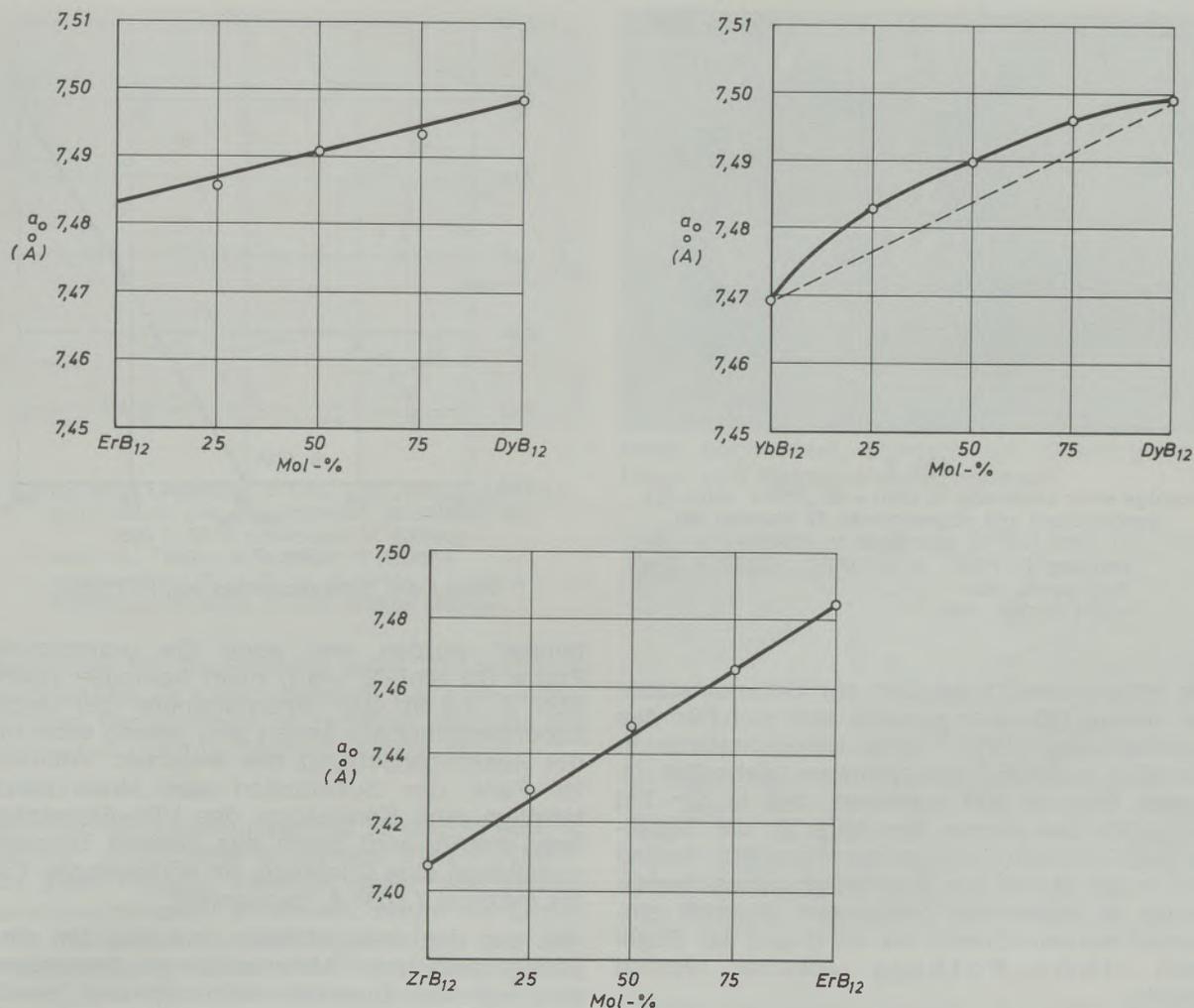


Abb. 3

Verlauf der Gitterparameter der Mischkristallreihen ErB_{12} – DyB_{12} ,
 YbB_{12} – DyB_{12} und ZrB_{12} – ErB_{12}



Abb. 4

Gefüge einer Legierung 25 ZrB_{12} – 75 ErB_{12} (Mol.-%),
 geschmolzen und abgeschreckt, 12 Stunden bei
 1800 ± 50 °C getempert, V: 100fach
 türkis: $(Zr, Er)B_{12}$, $a_0 = 7,4644 \pm 0,0002$ Å
 bläulich-weiß: $(Zr, Er)B_{100}$, in kleinen Mengen

beobachten, während gleichzeitig die Anteile der koexistenten Diborid- und Borphase zunehmen (siehe Abb. 6).

Aus der Mehrphasigkeit dieser Proben läßt sich folgern, daß hier die Zusammensetzung der Dodekaborid-Mischphase nicht mehr dem Mischungsverhältnis der Ausgangslegierung der Ansätze entspricht. Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) wurde daher die hafniumreiche Grenzzusammensetzung der Dodekamischphase ermittelt. Als Uranstandard diente reines UB_{12} , das durch Schmelzen im Lichtbogenofen erhalten worden war.

Die Mikrosonde ließ erkennen, daß die neben $(U, Hf)B_{12}$ vorliegende Diborid- und Borphase praktisch keinen Urangehalt aufweist. Aus der Analyse der Dodekaboridphase berechnet sich eine Zusammensetzung gemäß $U_{0,76}Hf_{0,24}B_{12}$. Bei 1800 °C lösen sich also maximal 24 Mol.-% „ HfB_{12} “ in UB_{12} , wobei der Gitterparameter von UB_{12} ($a = 7,47$ Å) auf $7,4510$ Å kontrahiert wird.



Abb. 5

Gefüge einer Legierung 75 UB₁₂ – 25 „HfB₁₂“ (Mol.-%), geschmolzen und abgeschreckt, 12 Stunden bei 1800 ± 50 °C getempert, V: 100fach
hellgrau: (U, Hf)B₁₂, a₀ = 7,4694 ± 0,0002 Å
dunkelgrau: Bor
weiße Nadeln: HfB₂

Mit Hilfe dieser Daten und der Gitterkonstante der reinen UB₁₂-Komponente läßt sich für das hypothetische „HfB₁₂“ eine Gitterkonstante in der Nähe von 7,38 Å extrapolieren (siehe Abb. 7). Dieses Beispiel läßt erkennen, daß in der Tat die Größe des starren Borkäfigs für die Stabilität des Dodekaboridkäfigs verantwortlich ist und daß in der Größe nur geringfügig abweichende Atome in wesentlich geringerem Ausmaß eingebaut werden können, als auf Grund der Regel nach Hume-Rothery erwartet werden könnte.

2.2.3 UB₁₂ – „ThB₁₂“

Die Untersuchungsergebnisse der Proben auf dem Schnitt UB₁₂ – „ThB₁₂“ zeigten analoges Verhalten wie UB₁₂ – „HfB₁₂“. Keine der Legierungen war im erschmolzenen Zustand einphasig. Obwohl sie 12 Stunden bei 1800 °C ge-



Abb. 6

Gefüge einer Legierung 25 UB₁₂ – 75 „HfB₁₂“ (Mol.-%), geschmolzen und abgeschreckt, 12 Stunden bei 1800 ± 50 °C getempert, V: 100fach

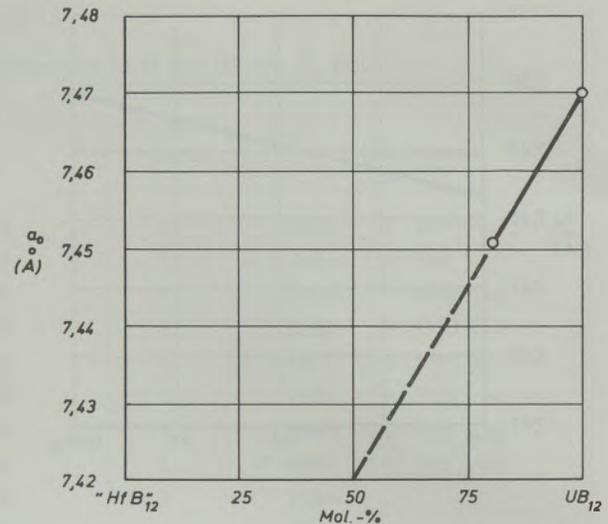


Abb. 7

Verlauf des Gitterparameters von (U, Hf)B₁₂

tempert wurden, war auch die uranreichste Probe (75 Mol.-% UB₁₂) nicht homogen (siehe Abb. 8 und 9). Der Gitterparameter der Dodekaboridmischphase ändert sich jedoch stark mit der Zusammensetzung des Ansatzes. Während im Falle der Substitution von Uran durch Hafnium eine Kontraktion der UB₁₂-Elementarzelle eintritt, wird durch das größere Thoriummetallatom eine Dilatation, im vorliegenden Fall bis maximal 7,5030 Å, beobachtet.

Wie aus den Gefügebildern und aus der röntgenographischen Untersuchung hervorgeht, sind mit der Dodekaboridmischphase jeweils noch zwei Boridphasen, eine Hexaborid- sowie eine Hektaboridphase im Gleichgewicht.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung dieser koexistenten Boridphase wurde der Schliff 25 UB₁₂ – 75 „ThB₁₂“ (siehe Abb. 9) mit der Mikrosonde untersucht. Als Uran- und Thoriumstandards wurden stöchiometrische Boride (UB₁₂ und ThB₆) verwendet.

Aus den für die beiden Metallkomponenten der Boridphasen erhaltenen Analysenwerten wurde die Zusammensetzung U_{0,89}Th_{0,11}B₁₂ für die weiße Dodekaboridmischphase, Th_{0,92}U_{0,08}B₆ für die scharlachrote Hexaboridphase und Th_{0,85}U_{0,15}B_{7,5,8} für die blaßrosafarbene Hektaboridmischphase bestimmt. Bemerkenswert ist, daß sich für die beiden ersteren Phasen exakte Dodeka- und Hexaborid-Stöchiometrien entsprechend 92,4 und 85,4 At.-% Bor (theoretisch 92,3 At.-% Bor für MB₁₂ und 85,6 At.-% für MB₆) ergaben.

Demnach lösen sich nur 11 Mol.-% „ThB₁₂“ durch Mischkristallbildung bei 1800 ± 50 °C in UB₁₂. Die Elementarzelle des UB₁₂ wird bis a = 7,5030 ± 0,0002 Å aufgeweitet.

2.2.4 YB₁₂ – „ThB₁₂“

Die Proben auf diesem Schnitt zeigen keinerlei



Abb. 8

Gefüge einer Legierung 75 UB_{12} – 25 „ ThB_{12} “ (Mol.-%), geschmolzen und abgeschreckt, 12 Stunden bei 1800 ± 50 °C getempert, V: 200fach
 weiß: $(U, Th)B_{12}$, $a_0 = 7,4840 \pm 0,0002$ Å
 scharlachrot: $(Th, U)B_6$, $a_0 = 4,1106 \pm 0,0002$ Å
 blaßrosa: $(Th, U)B_{76}$, in sehr kleinen Mengen

Anzeichen für die Existenz einer Dodekaboridmischphase. Es treten vielmehr bei allen untersuchten Legierungen im ternären Bereich nur Hexa- und Hektoboridmischkristalle auf.

2.2.5 YB_{12} – „ GdB_{12} “

Während die Legierungen mit 50 und 75 Mol.-% „ GdB_{12} “ analog wie im System YB_{12} – „ ThB_{12} “ nur zwei Phasen, nämlich Hexa- und Hektoboridmischphasen, aufweisen, zeigte die Legierung mit 25 Mol.-% „ GdB_{12} “ daneben noch geringe Mengen einer Dodekaboridmischphase ($a_0 = 7,5041$ Å). Der Gitterparameter dieser Dodekaboridmischphase ist aber nur geringfügig ($\Delta a = 0,0033$) größer als der von reinem YB_{12} ($a_0 = 7,5008 \pm 0,002$ Å). Daraus kann man schließen, daß YB_{12} nur ein sehr geringes

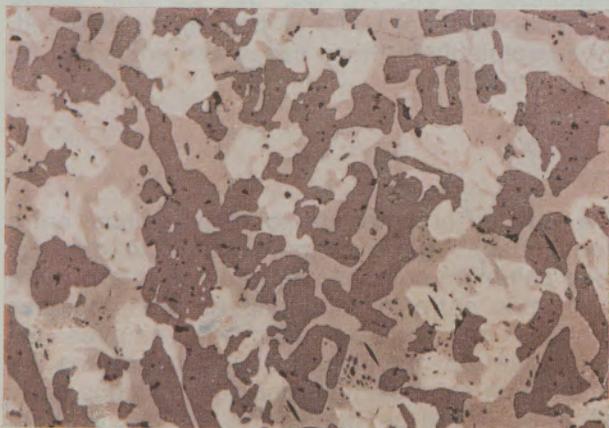


Abb. 9

Gefüge einer Legierung 25 UB_{12} – 75 „ ThB_{12} “ (Mol.-%), geschmolzen und abgeschreckt, 12 Stunden bei 1800 ± 50 °C getempert, V: 200fach
 weiß: $(U, Th)B_{12}$, $a_0 = 7,5030 \pm 0,0002$ Å
 scharlachrot: $(Th, U)B_6$, $a_0 = 4,1109 \pm 0,0002$ Å
 blaßrosa: $(Th, U)B_{76}$

Lösungsvermögen für „ GdB_{12} “ aufweisen dürfte.

2.2.6 DyB_{12} – „ LaB_{12} “

Die röntgenographische und metallographische Untersuchung der Legierung 75 DyB_{12} – 25 „ LaB_{12} “ (Mol.-%) zeigte das Vorliegen von drei Boridmischphasen (siehe Abb. 10). Der Gitterparameter der Mischphase $(Dy, La)B_{12}$ ist nur um $0,0014 \pm 0,0002$ Å größer als der von DyB_{12} .

Demnach zeigt DyB_{12} bei 1800 °C praktisch kein Lösungsvermögen für ein hypothetisches „ LaB_{12} “.

In den Legierungen mit 50 bzw. 75 Mol.-% „ LaB_{12} “ wird die Dodekaboridmischphase nicht mehr beobachtet, sondern ein Gemenge aus Hexa- und Hektoboridmischphasen.



Abb. 10

Gefüge einer Legierung 75 DyB_{12} – 25 „ LaB_{12} “ (Mol.-%), geschmolzen und abgeschreckt, 12 Stunden bei 1800 ± 50 °C getempert, V: 200fach
 hellblau: $(Dy, La)B_{12}$, $a_0 = 7,5003 \pm 0,0002$ Å
 dunkelblau: $(Dy, La)B_6$, $a_0 = 4,1240 \pm 0,0002$ Å
 bräunlich/weiß: $(Dy, La)B_{100}$

2.2.7 DyB_{12} – „ SmB_{12} “

Die geschmolzenen und getemperten Legierungen auf diesem Schnitt bestehen bei 50 und 75 Mol.-% „ SmB_{12} “ aus einem Gemisch der Hexa- und Hektoboridphase, während die Legierung mit 25 Mol.-% „ SmB_{12} “ daneben noch eine Dodekaboridmischphase aufweist.

Bemerkenswert ist, daß der Gitterparameter dieser mit „ SmB_{12} “ gesättigten $(Dy, Sm)B_{12}$ -Phase ($a = 7,5003 \pm 0,0002$ Å) identisch mit dem der an „ LaB_{12} “ gesättigten $(Dy, La)B_{12}$ -Phase ist. Diese Beobachtung legt die Deutung nahe, daß sich die Elementarzelle des DyB_{12} -Wirtgitters durch Mischphasenbildung bei 1800 °C unabhängig von der Art des eintretenden Substituenten nur bis maximal $7,5003$ Å ausdehnen läßt.

3. Diskussion

Das Auftreten von kubischen Dodekaboridphasen mit UB_{12} -Struktur wird wesentlich vom

Atomradius des Metalls bestimmt. Die Radienregel von Hoard und Hughes (1) wird mit erstaunlicher Präzision erfüllt. So bildet beispielsweise Zirkonium mit dem Atomradius $R_M^0 = 1,603 \text{ \AA}$ ein Dodekaborid, Hf mit $R_M^0 = 1,581 \text{ \AA}$ jedoch keines. Auch Tb mit $R_M^0 = 1,781 \text{ \AA}$ bildet ein Dodekaborid, das benachbarte Gd mit $R_M^0 = 1,804 \text{ \AA}$ hingegen nicht. Bei den Aktinidmetallen ist die Radienregel scheinbar nicht gut erfüllt, wenn man die aus dem Metallgitter berechneten Atomradien benützt. Interpoliert man aus den gemessenen Gitterparametern der Dodekaboride von U und Pu auf die Atomradien der Metalle, so erhält man für U einen Radius $R_M = 1,735 \text{ \AA}$, für Pu: $R_M = 1,76 \text{ \AA}$. Nach Zachariasen (17) entspräche dies für U

einem Valenzzustand 4, für Pu einem Valenzzustand von etwa 3,5. Wenn man auch für die anderen Aktinidenmetalle einen Valenzzustand von 3 bis 4 im Dodekaborid voraussetzt, kann man für die Elemente Am und Cm die Existenz von Dodekaboriden voraussagen, während Cf wahrscheinlich kein Dodekaborid zu bilden vermag.

Während isotype Dodekaboride lückenlose Mischbarkeit im festen Zustand zeigen, wobei der Verlauf der Gitterkonstante mehr oder minder von der Geraden abweicht, zeigen die binär nicht existenten Dodekaboride der Elemente knapp außerhalb des Radienbereiches nach Hoard und Hughes erstaunlich geringe Löslichkeit in den stabilen Dodekaboriden.

Zusammenfassung

Die meisten Systeme der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und Aktiniden mit Bor wurden auf das Auftreten von kubischen Dodekaboridphasen vom UB_{12} -Typ überprüft. Es konnten keine neuen Dodekaboridphasen gefunden werden und die Gültigkeit der Radienregel von Hoard und Hughes wurde bestätigt. Auch die Dodekaboride der Aktinidenmetalle stehen im Einklang mit der Radienregel, wenn man einen Valenzzustand des Metallatoms zwischen 3 und 4 annimmt.

Außerdem wurde die Bildung fester Lösungen

zwischen isotypen Dodekaboriden untersucht. Vollständige Löslichkeit im festen Zustand konnte zwischen den stabilen isotypen Dodekaboriden in den pseudobinären Schnitten beobachtet werden. Die Stabilisierung von an sich nicht existenten Dodekaboriden aus den Grenzbereichen der Radienregel von Hoard und Hughes (Hf, Th, Gd, Sm, La) durch Mischkristallbildung mit stabilen Dodekaboriden von U, Dy, Y wurde versucht. Es zeigte sich, daß Mischkristallbildung nur in geringem Ausmaß eintritt.

Summary

Most of the systems of the transition metals, the lanthanides and actinides with boron have been checked for the occurrence of a cubic dodecaboride phase of the UB_{12} type. No new dodecaboride phases have been found and the validity of the atomic radii rule of Hoard and Hughes could be confirmed. The dodecaborides of the actinide metals fit into the radii rule, if a valence state of the metal atom of 3 to 4 is assumed.

Furthermore the formation of solid solutions

between isotypic dodecaborides has been examined. Complete solid solubility could be ascertained between stable isotypic dodecaborides. Stabilization by formation of solid solutions of unstable binary dodecaborides from the fringe of the radii rule, such as the dodecaborides of Hf, Th, Gd, Sm, La with stable dodecaborides of U, Dy, Y has been attempted. Solid solubility in these cases has proved to be very limited.

Résumé

On a vérifié, sur la plupart des systèmes de métaux de transition, les lanthanides et les actinides, avec le bore, l'existence d'une phase cubique de dodécaborure du type UB_{12} . On n'a pas pu trouver de nouvelles phases de dodécaborures et la validité de la règle des rayons de Hoard et Hughes a été confirmée. Les dodécaborures des actinides sont également en accord avec cette règle, si l'on prend un état de valence de l'atome métallique compris entre 3 et 4.

De plus, la formation de solutions solides entre les dodécaborures isotopiques a été étudiée. Une solubilité complète à l'état solide a pu être constatée entre les dodécaborures isotopiques stables dans les sections pseudo-binaires. On a essayé de stabiliser les dodécaborures instables en soi provenant des zones limites de la règle de Hoard et Hughes (Hf, Th, Gd, Sm, La) en les mettant en solution solide dans les dodécaborures stables de U, Dy, Y. La solubilité est dans ce cas très faible.

Literaturverzeichnis:

1. Hoard, J. L., u. R. E. Hughes; in E. L. Muetterties (Hsgr.): „The Chemistry of Boron and its Compounds“, J. Wiley and Sons, Inc., N. Y. (1967).

2. Schwetz, K. A., P. Etmayer, R. Kieffer u. A. Lipp; *J. Less-Common Metals* **26** (1972), S. 99.
3. Spear, K. E., u. G. I. Solovyev; *Solid State Chemistry, im Druck*.
4. Richards, S. M., u. J. S. Kasper; *Acta Cryst.* **25** (1969), S. 237.
5. Bertaut, F., u. P. Blum; *Compt. rend.* **229** (1949), S. 666.
6. Chretien, A., u. J. Helgorsky; *Compt. rend.* **252** (1961), S. 742.
7. Rudy, E., F. Benesovsky u. L. Toth; *Z. Metallkunde* **54** (1963), 6, S. 345.
8. Rudy, E., u. St. Windisch; *Techn. Report AFML-Tr-65-2 Part. I. Vol. III* (1966).
9. Rudy, E.; *Techn. Report AMFL-Tr-65-2 Part V. Compendium* (1969).
10. Galasso, F., u. A. Paton; *Trans. Met. Soc. of. AIME* **236** (1966), S. 1751.
11. Romans, P. A., u. M. P. Krug; *Acta Cryst.* **20** (1966), S. 313.
12. Nowotny, H., H. Haschke u. F. Benesovsky; *Monatsh. Chemie* **98** (1967), S. 547.
13. Portnoi, K. I., V. M. Romashov, Yu. V. Levinskii u. I. V. Romanovich; *Prosh. Met.* **5** (1967), S. 75 (53).
14. Portnoi, K. I., Yu. V. Levinskii, V. M. Romashov, O. A. Mordovin u. M. Kh. Levinskaya; *Izv. AN, UdSSR Metallurgy* **4** (1967), S. 171.
15. Telegus, V. S., u. Yu. B. Kuzma; *Porosh. Met.* **2** (1968), S. 68.
16. Portnoi, K. I., V. M. Romashov, V. M. Chubarov, M. Kh. Levinskaya u. S. E. Salibekov; *Porosh. Met.* **2** (50), S. 15 (1967).
17. Zachariasen, W. H., in G. T. Seaborg, J. J. Katz (Ed): „The Actinide Elements“, McGraw Hill, N. Y. (1954), p. 769.

DK 539.219.3 : 532.614.3 : 621.7.015 : 669.131.6.056.9 : 669.245'26'781'782 : 666.17.032 : 543.423.8.062

Diffusions- und Grenzflächenvorgänge in und an Ni-Cr-B-Si-Legierungen

Von O. Knotek, Aachen, und H. T. Steine, Lausanne

Untersuchung der Deck- und Oberflächenschichten von Ni-Cr-B-Si-Legierungen, gebildet bei Temperaturen von 600 bis 800 °C; Beobachtung der Diffusionsvorgänge in den Übergangszonen von aufgeschweißten Ni-Cr-B-Si-Legierungen in Stahl und Gußeisen bei erhöhten Temperaturen.

Investigations on surface layers and surface zones of Ni-Cr-B-Si-alloys formed at temperatures of 600–800 °C; observation of the diffusion in the transition zones steel and cast iron to the welded on Ni-Cr-B-Si-alloys at elevated temperatures.

Etude des couches de couverture et des couches superficielles d'alliages de Ni-Cr-B-Si formées à des températures de 600–800 °C; observation des phénomènes de diffusion dans les zones de transition d'alliages de Ni-Cr-B-Si soudés à de l'acier et de la fonte à des températures élevées.

1. Einleitung

Ni-Cr-B-Si-Legierungen weisen eine hohe Verschleißfestigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber verschiedenen Medien auf. Sie dienen daher in steigendem Maße als Zusatzwerkstoff für die Auftragsschweißung. Vornehmlich werden sie als verdünte Metallpulver mittels Sauerstoff-Azethylen-Brenner verarbeitet.

Durch das bekannte Ni-B-Eutektikum (4 Gew.-% Bor, 1140 °C) zeigen die in der Technik verwendeten Ni-Cr-B-Si-Legierungen einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt um 1150 °C bei einem weiten Solidus-Liquidus-Bereich. Hierdurch wird gewöhnlich eine leichte Ausführung der Auftragung ermöglicht.

Während des Durchganges durch die Autogenflamme oxydieren Bor und Silizium an der Oberfläche der Pulverkörner. Die gebildeten, schmelzflüssigen Oxide lösen nach dem Auftreffen auf die Metalloberfläche weitere dort befindliche auf und können dann als Schlacke durch das länger zähflüssig bleibende Bad an die Oberfläche der Auftragung gelangen. Hierdurch wird eine einwandfreie Bindezone zwischen Grundwerkstoff und Auftragung gewährleistet (1).

Bor und Silizium bilden mit Nickel und Chrom verschiedene Borid- und Silizidphasen, die für die ermittelte Verschleißfestigkeit verantwortlich sind. Um die Einsatzgebiete einzelner Ni-Cr-B-Si-Legierungen gegeneinander und gegenüber anderen Auftragswerkstoffen besser abgrenzen zu können, ist es notwendig, Vorgänge an den Grenzflächen Auftragung–Grundwerkstoff und Auftragung–Einsatzmedium zu untersuchen. Mit den nachstehenden Versuchsergebnissen soll ein Beitrag hierzu geleistet werden.

Auftragungen an Werkzeugen für die Hohlglas-erzeugung stellen ein wichtiges Anwendungsgebiet für Ni-Cr-B-Si-Legierungen dar. Grauguß hat sich aus verschiedenen Gründen, die hier nicht besprochen werden sollen, als bester

Werkzeuggrundwerkstoff erwiesen. Es wurde daher neben Stahl auch Grauguß in die Untersuchungen von Diffusionsvorgängen an der Grenzfläche Auftragung–Grundwerkstoff einbezogen. Die an der Glasformenoberfläche auftretenden Temperaturen sollen max. 700 °C betragen, während sich im Inneren durch die Kühlung niedrigere Temperaturen (um 500 °C) einstellen (2). Der Temperaturbereich der Diffusionsuntersuchungen in den Auftragungen wurde daher mit 600–800 °C und für die Übergangszonen mit 500 °C festgelegt.

2. Versuchsergebnisse

Alle nachstehend gezeigten Verteilungen der verschiedenen Elemente wurden mittels Mikrosonde ermittelt. Leider war so eine Bestimmung der Borverteilung nicht möglich.

Um das Verhalten von Auftragungen an Luft und die Bildung von schützenden Deckschichten zu beobachten, wurden die aufgetragenen Proben bei den entsprechenden Temperaturen jeweils 60 Stunden in Luft erhitzt. Die Diffusion über die Grenzfläche Auftragung–Grundwerkstoff hinweg konnte bereits nach einer zweistündigen Erwärmung auf 500 °C bestimmt werden.

Abb. 1 und 2 geben die Verteilung von Chrom und Silizium in der Auftragung einer Legierung mit 10,5 % Cr; 4,0 % Si; 2,8 % B; 3,5 % Fe; Rest Ni nach 60 Stunden wieder. Bei 600 °C zeigt sich eine Anreicherung von Silizium an der Oberfläche, die bei höheren Temperaturen einer Erhöhung des Chromgehaltes Platz macht.

Die Zusammensetzung der Deckschichten bei 600 °C und 700 °C ändert sich entsprechend (Abb. 3, 4 und 5). Während sie zunächst aus Oxiden von Silizium und Chrom besteht, bildet sich bei 700 °C eine Deckschicht aus Chromoxiden aus, in die weitere Oxide von Silizium, Eisen und Nickel eingelagert sind. Da SiO₂ be-

kanntlich nur eine geringe Löslichkeit für Chromoxide aufweist, ist hierdurch die hervorragende Beständigkeit der Auftragungen gegenüber geschmolzenem Glas gegeben. Bei 800 °C und darüber ist keine geschlossene Deckschicht mehr

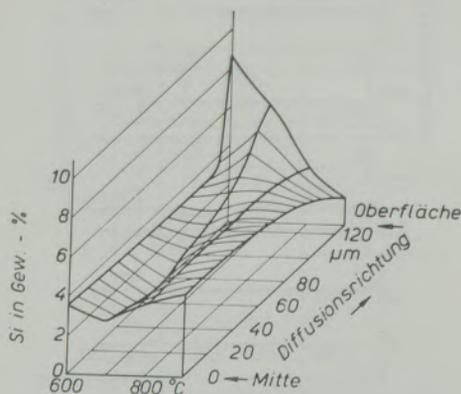


Abb. 1

Si-Verteilung nach 60 h

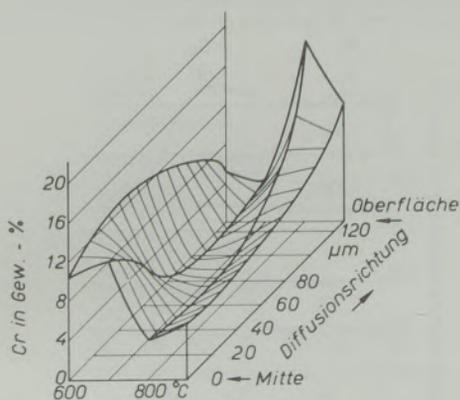


Abb. 2

Cr-Verteilung nach 60 h

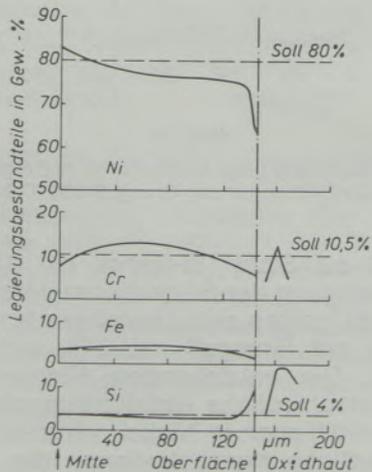


Abb. 3

Verteilung der Legierungs-Elemente im Auftragswerkstoff 600 °C/60 h

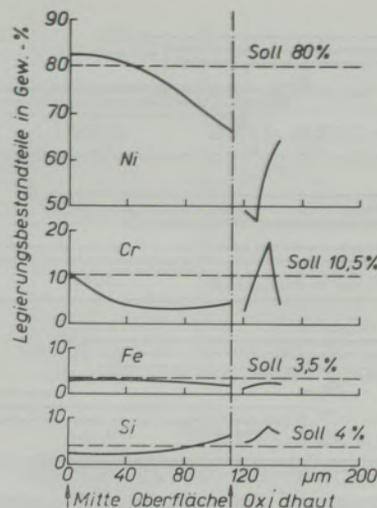


Abb. 4

Verteilung der Legierungs-Elemente im Auftragswerkstoff 700 °C/60 h

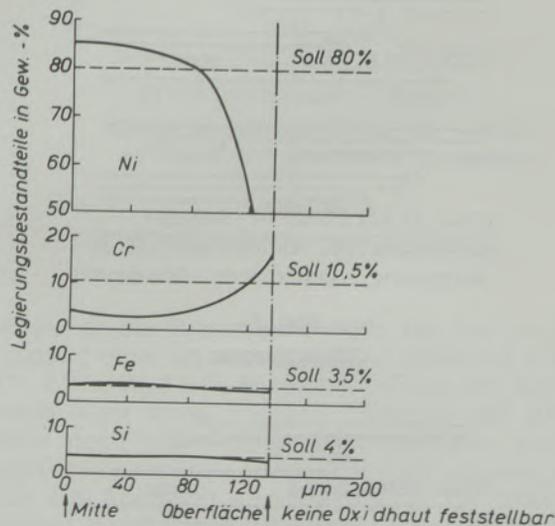


Abb. 5

Verteilung der Legierungs-Elemente im Auftragswerkstoff 800 °C/60 h

festzustellen. In diesem Temperaturbereich ist der Einsatz von Ni-Cr-B-Si-Legierungen zum Schutz gegen flüssige Gläser weniger zu empfehlen.

Der Diffusionsweg von Nickel, Chrom, Silizium und Eisen, Silizium, Mangan in Auftragungen unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. im Grundwerkstoff nach zweistündigem Halten bei 500 °C ist in Abb. 6, 7 und 8 dargestellt. Eine Berechnung der einzelnen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von weiteren, anwesenden Elementen ist im Gange. Hierüber kann erst später berichtet werden. Legierungen mit wechselnden Chrom-(0,5–11%) , Silizium (2,5–3,7%) und Bor-(1,5–2,5% B-) Gehalten ermöglichen das Berechnen.

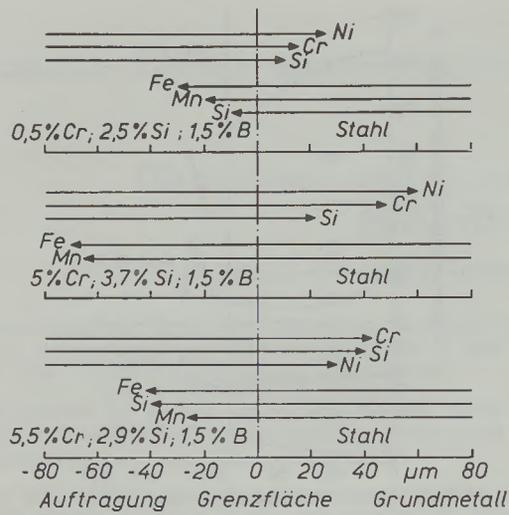


Abb. 6
Diffusionszonen

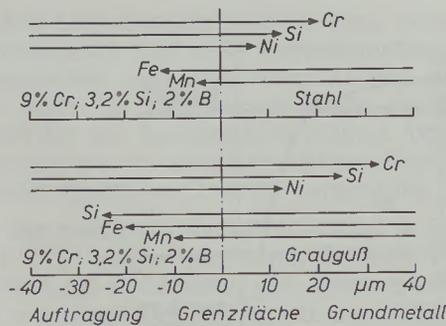


Abb. 7
Diffusionszonen

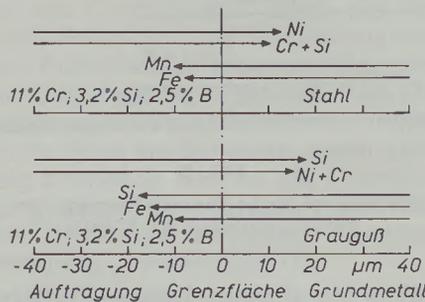


Abb. 8
Diffusionszonen

Nach der Messung der Diffusionswege der einzelnen Elemente in den Diffusionszonen: Grundwerkstoff-Auftragung wurde auch ihre Verteilung zwischen Grenzfläche Grundwerkstoff und Oberfläche bestimmt (Abb. 9, 10 und 11). D_G und D_0 kennzeichnen jeweils den Beginn der Einflußzone von Grundwerkstoff und Oberfläche in der Auftragung.

Auffallend sind große Unterschiede der Siliziumverteilung (Abb. 12 und 13). Während bei Auf-

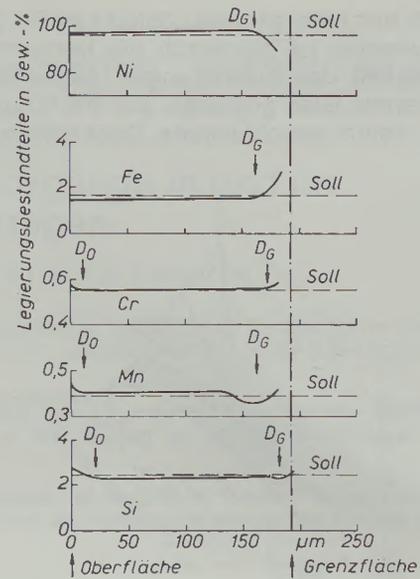


Abb. 9

Verteilung der Legierungs-Elemente im Auftragswerkstoff Ni-Cr-B-Si-Legierung/Grauguß 500 °C/2 h

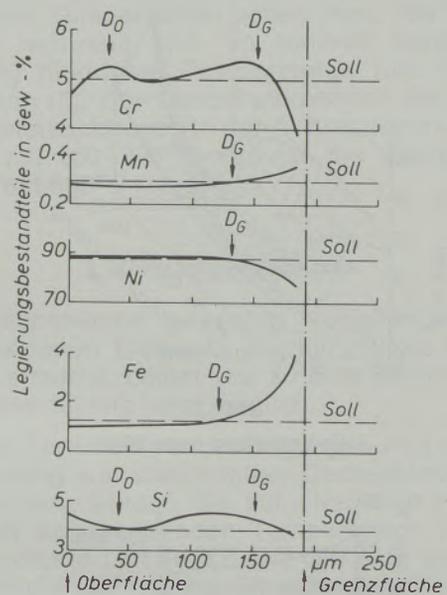


Abb. 10

Verteilung der Legierungs-Elemente im Auftragswerkstoff Ni-Cr-B-Si-Legierung/Grauguß 500 °C/2 h

tragungen auf Stahl (Si-Gehalt ca. 0,3%) ein stetiger Übergang der Siliziumkonzentration festzustellen ist, zeigen sich Unstetigkeiten bei Auftragungen auf Grauguß mit 2% und 3% Si (Abb. 13). Die entstehenden Minima können durch unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Siliziumdiffusion in Nickel, verursacht durch unterschiedliche Konzentrationen der weiteren vorhandenen Elemente, erklärt werden. Dies ist auch für die Kohlenstoff- und Siliziumdiffusion in Eisen bekannt (3). Die Siliziumanreicherung, die hierdurch bei bestimmten Konzentrationen wei-

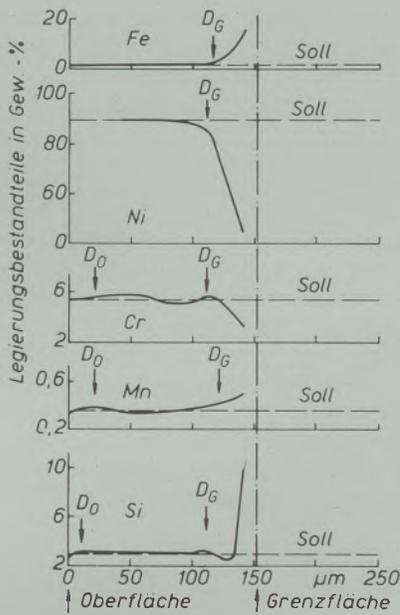


Abb. 11

Verteilung der Legierungs-Elemente im Auftragswerkstoff Ni-Cr-B-Si-Legierung/Grauguß 500 °C/2 h

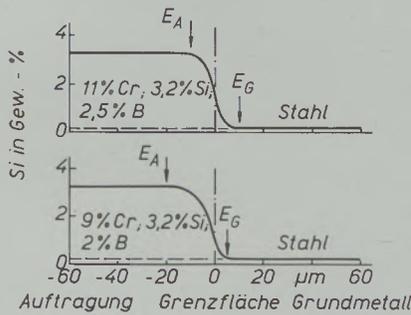


Abb. 12

Si-Verteilung in der Übergangszone

terer Elemente auftreten kann, führt unter Umständen zur Ausbildung einer Eisen-Silizium-

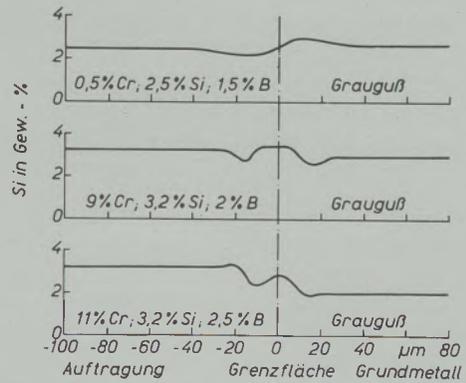


Abb. 13

Si-Diffusion in der Übergangszone

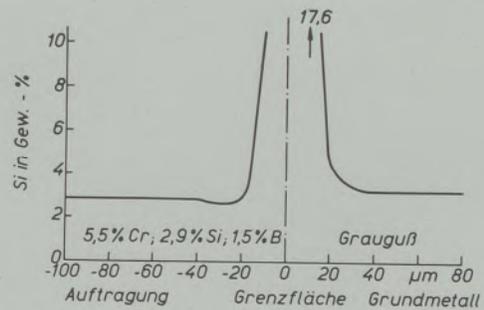


Abb. 14

Si-Diffusion in der Übergangszone

Phase an der Grenzfläche (Abb. 14). Bei der Auftragung einer an sich üblichen Legierung (5,5 % Cr; 2,9 % Si; 1,5 % B; Rest Ni) bildet sich bereits nach einer zweistündigen Erhitzung auf 500 °C eine noch nicht näher beschreibbare, spröde Eisensiliziumphase in der Übergangszone aus, die zur Ablösung der Auftragung auf Grauguß führen kann. Diese genannte Legierung ist also z. B. für die Herstellung von Werkzeugen für die Hohlglaserzeugung wenig geeignet.

Zusammenfassung

Verschleißfeste Ni-Cr-B-Si-Legierungen werden u. a. zur Auftragung von Werkzeugen für die Hohlglaserzeugung eingesetzt. Die Werkzeugoberfläche erreicht während der Verarbeitung Temperaturen um 700 °C. Über die Natur der sich an der Oberfläche der Auftragungen zwischen 600 und 800 °C ausbildenden verschleißmindernden Deckschichten bzw. Zusammensetzungen konnten durch Mikrosondenuntersuchungen Aussagen gemacht werden.

Bei auch auf Temperatur beanspruchten Übergangszonen zwischen Grundwerkstoff und Auftragung interessiert die wechselseitige Diffusion von Legierungselementen. Mikrosondenuntersuchungen konnten Diffusionswege und sich ergebende Konzentrationsverteilungen angeben und das Auftreten einer in der Übergangszone von Auftragungen an Grauguß verspröden wirkenden Phase erklären.

Summary

Wear resistant Ni-Cr-B-Si-alloys are used for hardfacing tools in the glassindustry. During glassforming the surface temperature of the

tools goes up to around 700 °C. At 600–800 °C various surface layers are formed and changes in the contents of Ni, Cr, Si and Fe can be

determined by micro probe analysis in the surface of the welded alloys.

At elevated temperatures diffusion of the elements can be observed in the transition zone: base metals-Ni-Cr-B-Si-alloys. Microprobe-

analysis was used to determine the various contents of the diffusing elements. The formation of an embrittling iron-silicon-phase could be observed in the transition zone cast iron to one Ni-Cr-B-Si-hardfacing alloy.

Résumé

Les alliages de Ni-Cr-B-Si résistant à l'usure sont utilisés, entre autres, pour le rechargement d'outils destinés à la production de verre creux. Au cours du travail, la surface de l'outil atteint des températures voisines de 700 °C. On a pu énoncer des données concernant la nature des couches de couverture ou des compositions formées à la surface des dépôts de rechargement, en faisant appel à la microsonde électronique.

Il est intéressant d'étudier la diffusion à direc-

tion variable des éléments d'alliage dans les zones de transition entre le métal de base et le métal de rechargement qui subissent également une contrainte thermique. Des études à la microsonde ont permis d'indiquer les voies suivies par la diffusion et les distributions de concentrations ainsi obtenues; on a pu également expliquer la présence, dans la zone de transition entre le métal d'apport et la fonte grise, d'une phase fragilisante.

Literaturverzeichnis

1. Knotek, O., u. H. T. Steine; Les réactions dans le couches des poudres métalliques projetées — 6.^e Conférence Internationale de Metallisation (1970), Teil D, Nr. 6.
2. Knotek, O., H. R. Eschnauer u. H. T. Steine; Grenzflächenvorgänge zwischen Ni-Cr-B-Si-Legierungen und Glas — Glastechnische Berichte (1970), S. 53–56.
3. Darken, L. S.; Trans. AIME 1948, Techn. Publ. 2311; s. a. W. Seith: Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1955).

DK 620.186 : 548.1 : 513.3 : 66.017 : 53.087.24

Stereometrische Gefügeeinflüsse auf die Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe

Von G. Ondracek, Karlsruhe

Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Anzahl, Größe, Form, Orientierung und Verteilung der Phasenbestandteile in mehrphasigen Werkstoffen bestimmen ihre Eigenschaften; wie dieser Einfluß entsteht, welche Rolle er technisch spielen kann und wie er quantitativ erfaßbar ist, wird in der vorliegenden Arbeit kurz geschildert.

Number, size, shape, orientation and distribution of phase parts determine the properties of multiphase materials; how it comes to that effect, what technical relevance it has and the method to describe it quantitatively are described in brief in the present paper.

Le nombre, la grosseur, la forme, l'orientation et la répartition des constituants de phases dans les matériaux à plusieurs phases déterminent les caractéristiques de ces derniers; on examine brièvement l'origine de cette influence, le rôle technique qu'elle peut jouer et la manière de la décrire quantitativement.

Die in der Vergangenheit in der Technik dominierenden mehrphasigen Werkstoffe waren entweder Metalle oder keramische Werkstoffe. Es gibt zahlreiche Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf die Eigenschaften dieser Werkstoffe und es gibt solche Untersuchungen, die den Einfluß der Konzentration der Phasen wiedergeben (1). In Abb. 1 ist dies für zwei-phasige Ag-Cu-Legierungen in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm demonstriert.

Die Änderung der Eigenschaften im Zwei-phasengebiet erfolgt dabei scheinbar linear, wogegen jedoch folgende Überlegung spricht:

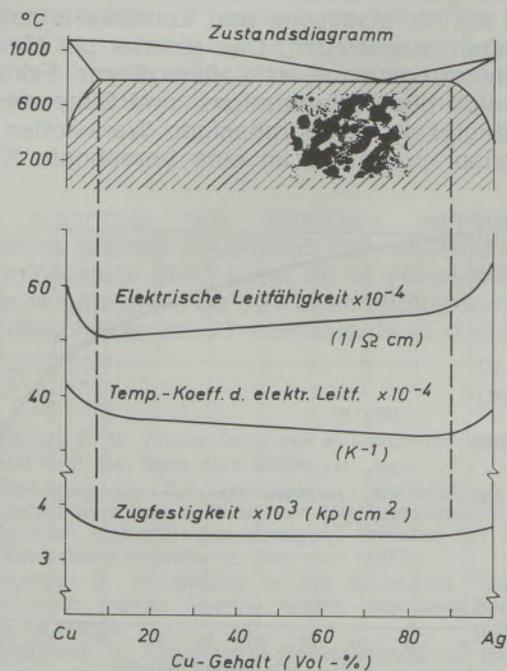


Abb. 1

Eigenschaftsverlauf und Zustandsdiagramm

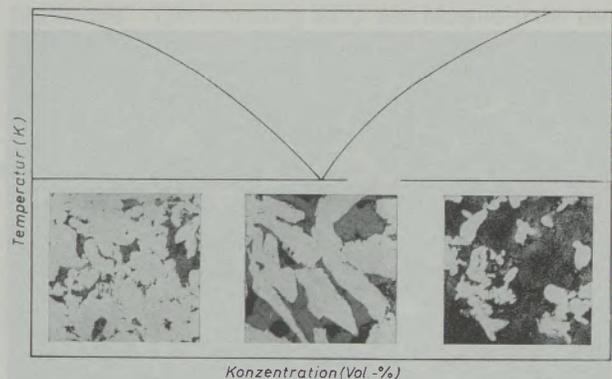


Abb. 2

Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur in mehrphasigen Gefügen

Es muß einen Konzentrationsbereich für jede der beiden Phasen geben, in dem eine Phase kontinuierlich auftritt (Matrixphase) und die andere (Dispergenterphase) diskontinuierlich in sie eingelagert ist (Einlagerungsstruktur) (2). Wie in Abb. 2 gezeigt ist, tritt diese Struktur im Konzentrationsbereich zweimal auf. Es muß aber ebenso einen Bereich geben, in dem beide Phasen kontinuierlich auftreten (Durchdringungsstruktur, siehe Abb. 2). Daß sich der Wechsel zwischen diesen beiden Grundtypen in der Konzentrationsfunktion intensiver Eigenschaften (3) nicht ausdrückt, also ein linearer Zusammenhang („Mischungsregel“) vorliegt, ist unwahrscheinlich.

Eine weitere Überlegung ist diese: Über welchen Teil des Konzentrationsbereiches zwei Phasen Durchdringungs- bzw. Einlagerungsstruktur bilden, ist variabel. Es hängt von der Geometrie und der geometrischen Anordnung der Phasen ab, also von dem stereometrischen Aufbau des Gefüges. Dieser nun kann quantitativ erfaßt werden (4), da er durch fünf Faktoren bestimmt

wird: die Anzahl und die Größe (das Produkt aus beiden entspricht der Konzentration), die Form, die Orientierung und die Verteilung der Phasen (2). Diese wiederum sind durch die Technologie festlegbar. Pulvertechnologisches Verfahren ermöglichen es, die durch die Pulvercharakteristika festgelegte Größe und Form der Partikel auch während der Verdichtung zu erhalten. Die Wahl bestimmter Verdichtungsverfahren verhindert (z. B. isostatisches Drucksintern) oder ermöglicht (z. B. Strangpressen) die Herstellung orientierter Strukturen. Geeignete Bedingungen im Misch- oder besser Kombinationsprozeß der Phasen sorgen für den gewünschten Verteilungsgrad (5). Beispielsweise kann man die Pulverteilchen einer Phase mit der anderen beschichten und dann isostatisch verdichten. Das Ergebnis ist eine Einlagerungsstruktur, deren eine Phase in sehr geringer Konzentration vorliegt und dennoch die Matrix bildet (sogenannte idealisierte Strukturen (6), siehe Abb. 3.

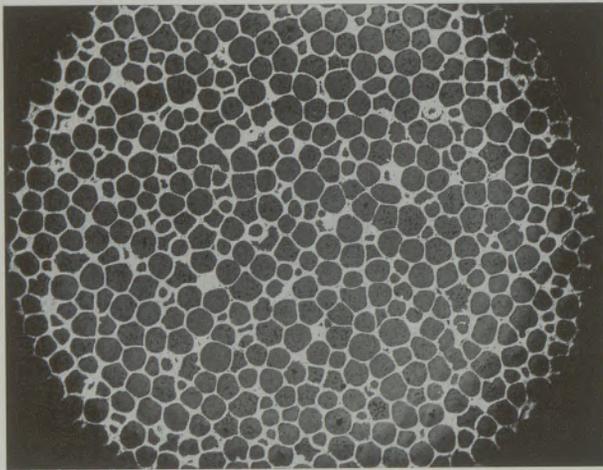


Abb. 3
Cermetgefüge mit idealisierter Struktur

Wie bereits erwähnt, wird der Einfluß der stereometrischen Parameter in Eigenschaftsfunktionen metallischer und keramischer Systeme im allgemeinen nicht sichtbar. Dies nun liegt daran, daß sich die Eigenschaften der Phasen nur geringfügig unterscheiden. Anders dagegen wird die Situation z. B. bei Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen (Cermets) (9). Hier weisen die Phasen in ihren Eigenschaften Unterschiede bis zu mehreren Größenordnungen auf und die Konzentrationsfunktionen zeigen keinen linearen Zusammenhang (Abb. 4, 5). Der Extremfall tritt dann ein, wenn die Eigenschaft, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit einer Phase, „unendlich“ klein wird. Dies ist für poröse Werkstoffe gegeben, wenn man die Poren als zweite Phase betrachtet. Es ist daher sinnvoll, den Stereometrie- und Konzentrationseinfluß auf die Eigenschaften mehrphasiger Gefüge an Cermets zu untersuchen, was auch geschieht. Dabei zeigt sich, daß beispielsweise die Form

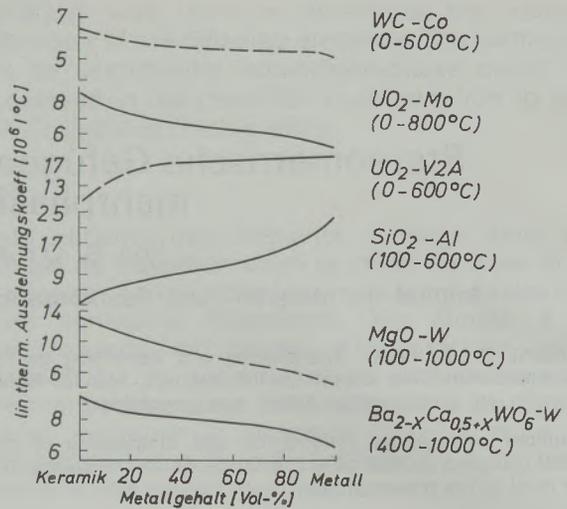


Abb. 4
Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Cermets (10)

und die Orientierung der Phasenteilchen im Gefüge physikalisch deutbare Effekte hervorrufen, die den Eigenschaftsverlauf bestimmen (8). Im Falle der mechanischen Eigenschaften von Cermets mit Einlagerungsstruktur verursacht die dispergierte Phase Kerbspannungen, deren Größe von der Form abhängig ist. Im Falle der Feldeigenschaften, zu denen die elektrische Leitfähigkeit gehört, tritt durch Influenz eine Feldüberlagerung und infolgedessen eine – wieder formabhängige – Entelektrisierung auf. Jene Formfaktoren nun, welche die Eigenschaftsänderung mit der Phasengestalt beschreiben, lassen sich aus stereometrischen Messungen im Gefüge bestimmen (2). In Abb. 6 sind sie für elastische und Leitfähigkeitseigenschaften aufgetragen. Das gleiche gilt für den Orientierungsfaktor. Mit Hilfe dieser Faktoren läßt sich die Konzentrations- und Stereometrieabhängigkeit in mehrphasigen Werkstoffen berechnen. In Abb. 5 ist eine berechnete Kurve

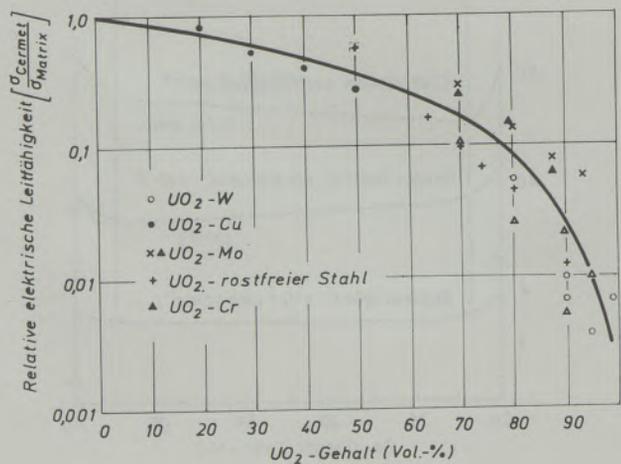


Abb. 5
Relative elektrische Leitfähigkeit von Cermets (7)

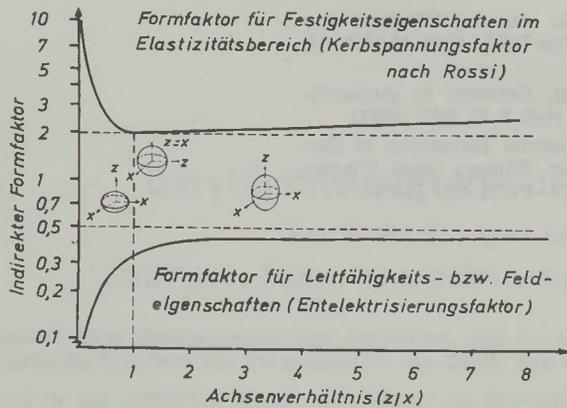


Abb. 6

Indirekte Formfaktoren für Festigkeitseigenschaften im Elastizitätsbereich (oben) und Feldeigenschaften (unten) (4)

durch die Meßwerte für Cermets gelegt, die Metallmatrix haben. Einige davon besitzen idealisierte Gefügestrukturen, d. h. sie hatten auch dann noch metallische Matrix, wenn die Metallphase bereits in geringer Konzentration vorlag. Der Widerstand einer Cermetkombination

mit metallischer Matrix ergibt sich beispielsweise aus der Gleichung [4,8]

$$\frac{1 - \cos^2 \alpha_D}{F - 1} \frac{\cos^2 \alpha_D}{2F}$$

$$Q_C = Q_M (1 - C_D)$$

Q_C = Widerstand des mehrphasigen Materials

Q_M = Widerstand der metallischen Matrix

C_D = Volumskonzentration der dispergierten keramischen Phase

$\cos^2 \alpha_D$ = Orientierungsfaktor der dispergierten Phase

F = Formfaktor der dispergierten Phase

Diese Gleichung gilt auch für poröse Sintermetalle.

Neben dem an sich interessanten Aspekt der Erfassung von stereometrischen Effekten in Mehrphasenwerkstoffen eröffnet sich hier ein Zugang zu den oft genannten „Wunsch-Werkstoffen“, den vorausberechneten „Taylor-Made-Materials“. Gleichzeitig wird die Möglichkeit der quantitativen Voraussage des Erreichbaren die Gefahr der Enttäuschung zu großer Erwartungen vermeiden helfen.

Zusammenfassung

Die Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe hängen außer von der Temperatur auch von der Konzentration und der Geometrie bzw. geometrischen Anordnung der Phasen im Gefüge ab. Der Zusammenhang zwischen diesem stereo-

metrischen Gefügebau und verschiedenen Eigenschaften läßt sich quantitativ erfassen bzw. berechnen. Wie dies möglich ist, wird in Kürze dargestellt.

Summary

The properties of multiphase materials are determined not only by the temperature, but also by the concentration as well as the geometry and the geometrical arrangement of the phases

present. The function between this stereometric microstructure and various properties can be measured and calculated. How to do that is the content of the present brief paper.

Résumé

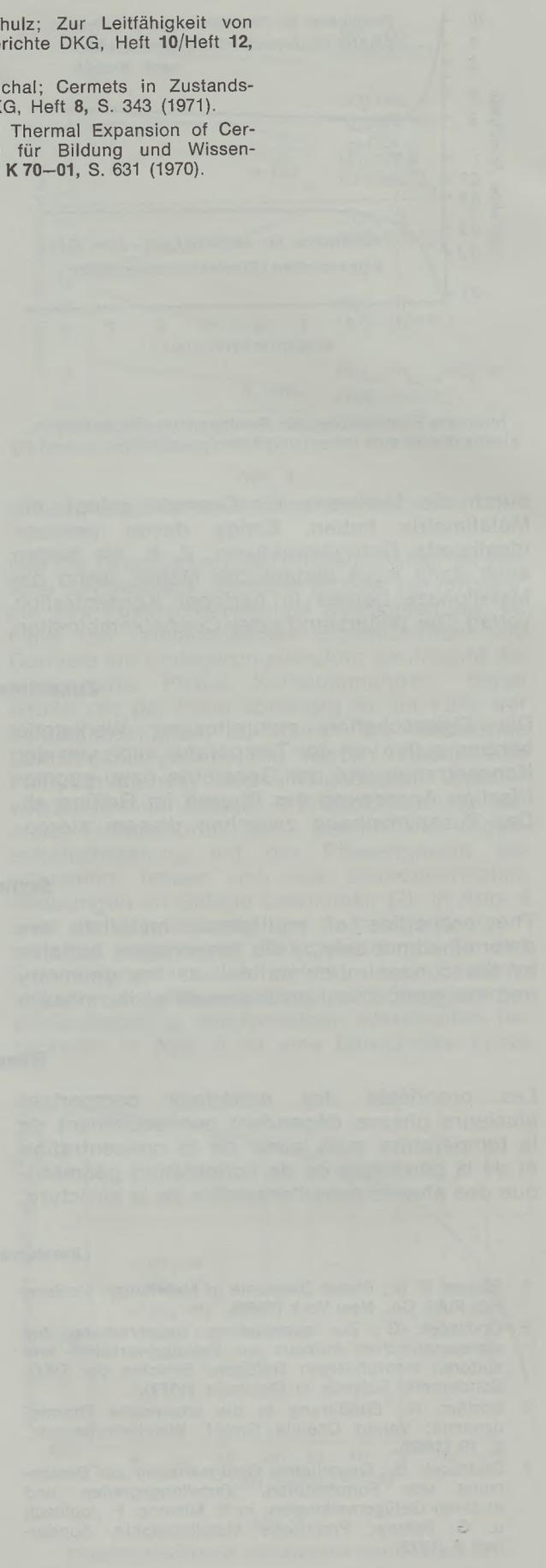
Les propriétés des matériaux comportant plusieurs phases dépendent non seulement de la température mais aussi de la concentration et de la géométrie ou de l'orientation géométrique des phases dans l'ensemble de la structure.

On peut mesurer ou calculer la relation entre cet arrangement de structure stéréométrique et différentes propriétés des matériaux. On décrit brièvement dans l'article la manière d'effectuer cette détermination quantitative.

Literaturverzeichnis

1. Rhines, F. N.; Phase Diagrams in Metallurgy; McGraw Hill Publ. Co., New York (1956).
2. Ondracek, G.; Zur quantitativen Beschreibung des stereometrischen Aufbaus von Verbundwerkstoff- und anderen mehrphasigen Gefügen; Berichte der DKG, Sonderband Science in Ceramics (1972).
3. Kortüm, G.; Einführung in die chemische Thermodynamik; Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., S. 19 (1960).
4. Ondracek, G.; Quantitative Gefügeanalyse zur Bestimmung von Formfaktoren, Verteilungsgraden und anderen Gefügemerkmalen; in R. Mitsche, F. Jeglitsch u. G. Petzow, Praktische Metallographie, Sonderheft 3 (1972).
5. Nazaré, S., u. G. Ondracek; Zur Technologie von Cermets; High Temperatures – High Pressures, Vol. 3 (1972).
6. Bumm, H., F. Thümmel u. P. Weimar; Herstellung und Eigenschaften von Cermets mit idealisiertem Gefüge durch isostatisches Heißpressen beschichteter Teilchen, Proceedings; II. Europ. Symp. über Pulvermetallurgie, Stuttgart, Band 1 (1968).
7. Nazaré, S., G. Ondracek u. F. Thümmel; Relations between Stereometric Microstructure of Cermets and porous Materials; in H. H. Hausner, Modern Development in Powder Metallurgy, Vol. 5, p. 171, Plenum Press, New York (1971).

- 8. Ondracek, G., u. B. Schulz; Zur Leitfähigkeit von Cermets, Teil I und II; Berichte DKG, Heft 10/Heft 12, S. 427/S. 525 (1971).
- 9. Ondracek, G., u. K. Splichal; Cermets in Zustandsdiagrammen; Berichte DKG, Heft 8, S. 343 (1971).
- 10. Nazare, S., G. Ondracek; Thermal Expansion of Cermets; Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, Forschungsbericht K 70-01, S. 631 (1970).



DK 669.725

Berylliumwerkstoffe mit extremen Eigenschaften

Von F. Aldinger und G. Petzow, Stuttgart

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

Übersicht über Eigenschaften des Berylliums, die im Hinblick auf eine Anwendung für leichte Konstruktionen und für spezielle Probleme der Wärmetechnik, der Optik, des Instrumentenbaues und der Kerntechnik interessant sind.

Survey on the properties of beryllium which are interesting with regard to the use for light weight constructions and specific problems of thermal insulation, optics, instruments and the nuclear energy field.

Revue des propriétés du béryllium, présentant de l'intérêt en construction légère et pour des problèmes spéciaux se rapportant à la technique de la chaleur, à l'optique, à la réalisation d'instruments et à la technique nucléaire.

Die Geschichte der technischen Anwendung des Berylliums ist kurz und durch Folgen von Erwartungen und Enttäuschungen auf sehr verschiedenen Gebieten gekennzeichnet.

Erst Mitte der vierziger Jahre gelang es, auf pulvermetallurgischem Wege feinkristalline Berylliumteile herzustellen. Die Versuche, technische Berylliumsorten durch Gießen zu verarbeiten, schlugen in Ermangelung eines wirksamen Kornfeinungszusatzes fehl (1) bis (3). Wegen seiner ausgezeichneten kernphysikalischen Eigenschaften (geringe Neutronenabsorption, gute Moderationsfähigkeit für schnelle Neutronen) dominierten in den fünfziger Jahren die Versuche, Beryllium großtechnisch in Kernreaktoren, insbesondere nichtstationärer Bauart, anzuwenden (4) bis (6). Es ist jedoch bis heute nicht gelungen, die sehr nachteilige Forminstabilität (Schwellen) des Berylliums unter Neutronenbestrahlung bei Temperaturen oberhalb von etwa 600 °C unter Kontrolle zu bekommen.

Von Anfang an, in verstärktem Maße aber seit etwa 1960, ist Beryllium als Konstruktionsmaterial für die Luft- und Raumfahrt interessant (7) bis (10). Hier macht sich eine andere Eigenart des Berylliums nachteilig bemerkbar, nämlich seine Verformungsanisotropie (11) bis (15). Beryllium ist in der Basisebene sehr leicht, in Richtung der c-Achse jedoch praktisch überhaupt nicht verformbar, wodurch sich letztlich seine für Metalle ungewöhnliche Sprödigkeit erklärt. Die mangelhafte Verformungsanisotropie ist durch homöopolare Bindungsanteile im hexagonalen Kristallgitter bedingt. Da die Löslichkeit des Berylliums für andere Elemente verhältnismäßig gering ist, bestehen wenig Aussichten, die Bindungsverhältnisse durch Zusätze entscheidend im Sinne eines Anisotropieabbaues zu beeinflussen. Die Enttäuschung über fehlende Möglichkeiten, die natürlichen Nachteile des Berylliums auf metallkundlichem Wege auszuschalten, ist noch immer sehr groß. Doch vollzieht sich zunehmend ein Umdenkprozeß, der die ausgezeichneten Eigen-

schaften in den Mittelpunkt stellt und das schlechte Dehnungsverhalten durch werkstoffgerechtes Konstruieren zu kompensieren versucht (15). Außerdem gelingt es bei polykristallinen Beryllium-Werkstücken durch verfahrenstechnische Maßnahmen immer besser, die genannten Nachteile auszuschalten. So ist es z. B. in Blechen möglich, durch eine geeignete Textur in der Blechebene Verformungswerte von 5 bis 12 % zu erzielen, senkrecht dazu sind sie dann jedoch < 1 %.

Ähnlich wie es für andere Metalle und Legierungen zutrifft, z. B. Aluminium oder Messing, wird auch unter Beryllium eine ganze Gruppe verschiedener Berylliumsorten verstanden, deren Eigenschaften mehr oder weniger voneinander abweichen, bedingt durch unterschiedliche Herstellung und Verarbeitung. Die Entwicklung der „Materialgruppe Beryllium“ kommt schnell voran. Viele der heutigen Qualitäten haben nur wenig Ähnlichkeit mit solchen, die noch vor wenigen Jahren gebräuchlich waren. Sie verfügen über einige hervorstechende Eigenschaften, die besonders auch in ihrer Kombination auf dem Werkstoffgebiet einmalig sind.

Trotz der genannten „angeborenen Nachteile“, zu denen zweifellos auch noch seine Giftigkeit kommt, bleibt Beryllium ein attraktiver Werkstoff, an dessen Entwicklung nach wie vor sehr intensiv gearbeitet wird. Freilich vollzieht sich die Forschung auf diesem Gebiet häufig unter Ausschluß der Öffentlichkeit, da viele Anwendungen auf militärischem Sektor liegen. Trotzdem ist viel über Beryllium geschrieben worden, und allein in der westlichen Welt waren diesem außergewöhnlichen Werkstoff im letzten Jahrzehnt fünf internationale wissenschaftliche Tagungen gewidmet (11) bis (15).

Eigenschaften des Berylliums

Die Tabelle 1 enthält Angaben, die für handelsübliche Berylliumsorten typisch sind. Einige der besonders interessierenden Eigenschaften sind

Tabelle 1
Eigenschaften des Berylliums

Schmelzpunkt	[°C]	1284
Siedepunkt	[°C]	2507 – 2970
Umwandlungspunkt	[°C]	≈ 1250
Gitterparameter (hex. d.; 20 °C)	[Å]	a = 2,2863 c = 3,5830 c/a = 1,5671
(krz; 1250 °C)	[Å]	a = 2,550
Verdampfungsenthalpie (900 – 1280 °C)	[cal/g]	8380 ± 40
Spez. Gewicht	[g/m ³]	1,848
Elastizitätsmodul	[10 ³ kp/mm ²]	31
Poissonsche Zahl		0,024 – 0,030
Supraleitfähigkeit (amorpher Film)	[°K]	< 7
Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen (0,025 eV)	[Barn/Atom]	0,009
Streukoeffizient für Neutronen	[Barn/Atom]	6,1
Brinell-Härte	[kp/mm ²]	106 – 200
Streckgrenze (2 Gew.-% BeO, stranggepreßt)	[kp/mm ²]	28
Zugfestigkeit (in Längsrichtung, 20 °C)	[kp/mm ²]	50
Dehnung	[%]	5
Spez. Wärme (20 °C)	[cal/grd]	0,425
Wärmeleitfähigkeit	[cal/cm · sec · grad]	0,43
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	[10 ⁻⁶ /grad]	11,6
Wechselfestigkeit (10 ⁸ Lastspiele)	[kp/mm ²]	28

in Abb. 1 graphisch dargestellt und werden mit denen anderer Werkstoffe für Luft- und Raumfahrt verglichen. Beryllium ist also ein hochschmelzendes Leichtmetall mit einem hohen Elastizitätsmodul, nicht besonders ausgeprägter

Zugfestigkeit, aber guter Wechselfestigkeit sowie mit einer vorteilhaft hohen spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit. Die lineare thermische Ausdehnung ist verhältnismäßig klein, so daß Verbindungen mit Titanlegierung

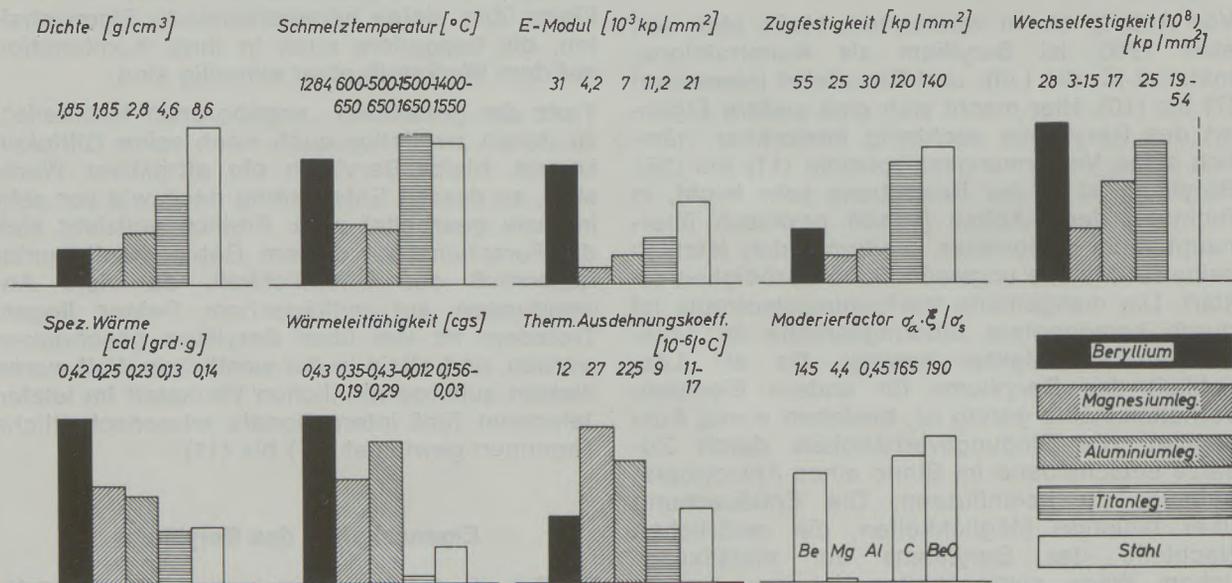


Abb. 1

Vergleich einiger Eigenschaften des Berylliums mit denen anderer Werkstoffe

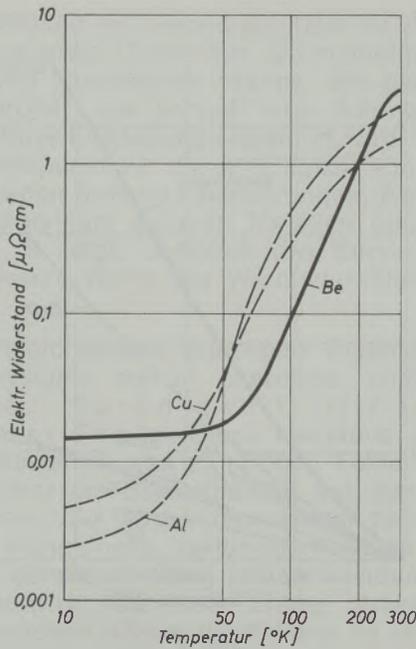
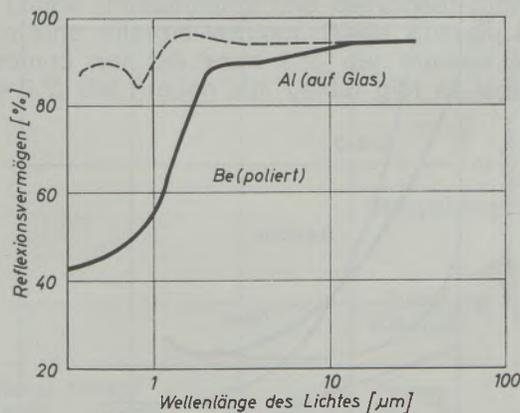


Abb. 2

Elektrischer Widerstand von Beryllium, Aluminium und Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur

gen und Stählen in Konstruktionen keine Schwierigkeiten bereiten. Von den festen Werkstoffen sind Beryllium und seine Verbindungen neben Graphit die einzigen wirklich attraktiven Moderatormaterialien (Abb. 1, letztes Teilbild). Dabei hat Beryllium noch den Vorzug, daß durch eine n, 2n- und γ , n-Reaktion die Neutronenflußdichte erhöht wird.

Der elektrische Widerstand von Beryllium ist zwischen etwa 40 und 200°K z. T. erheblich kleiner als der von Kupfer und Aluminium (Abb. 2). Das Reflexionsvermögen des Berylliums ist vor allem im Infrarot-Bereich bemerkenswert hoch (Abb. 3). Für Röntgenstrahlen ist



— Al (auf Glas)
— Be (poliert)

Abb. 3

Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens von poliertem Beryllium und Aluminium

Beryllium dagegen sehr durchlässig, und schon relativ langwellige γ -Strahlen machen Beryllium zur Neutronenquelle (γ , n-Reaktion). Ähnlich wie Aluminium bildet Beryllium in Luft und in Wasserdampf auf der Oberfläche eine festhaltende Oxidschicht, die bis zu ca. 600°C vor jeder weiteren Oxydation schützt. Über 600°C wächst die Oxidschicht, und erst oberhalb 700°C setzt eine das Werkstück zerstörende Oxydation durch „break-away“ ein.

Der entscheidende Vorteil des Berylliums gegenüber anderen Werkstoffen beruht jedoch auf einigen Eigenschaftskombinationen. Sehr vielversprechend sind verschiedene gewichtsbezogene Eigenschaften, insbesondere der gewichtsbezogene Elastizitätsmodul. Diese für die Steifigkeit eines Bauteiles verantwortliche Eigenschaft ist, wie aus Abb. 4 hervorgeht,

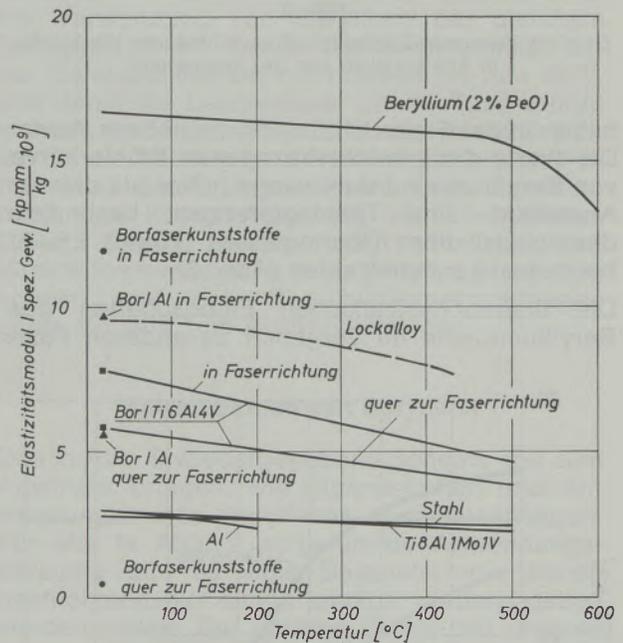


Abb. 4

Gewichtsbezogener Elastizitätsmodul verschiedener Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

über den ganzen betrachteten Temperaturbereich um den Faktor 6 größer als bei den konkurrierenden Konstruktionsmaterialien Stahl, Aluminium und Titanlegierungen. Lockalloy, eine Berylliumlegierung mit 38 Gewichtsprozent Aluminium, kommt der angegebenen Berylliumqualität am nächsten. Einige borfaserverstärkte Verbundwerkstoffe mit Kunststoff, Aluminium bzw. einer Titanlegierung als Matrix halten selbst in Faserrichtung keinem Vergleich mit Beryllium stand. Die Darstellung in Abb. 4 gibt die eindrucksvolle Überlegenheit von Beryllium für steife Konstruktionen wieder. Auch für die gewichtsbezogene Zugfestigkeit ist eine deutliche Überlegenheit des Berylliums über andere vergleichbare Werkstoffe festzustellen (Abb. 5). Nur die borfaserverstärkten Verbundwerkstoffe

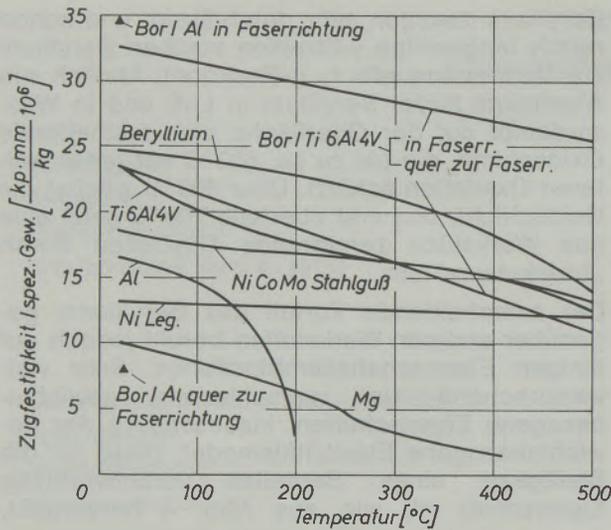


Abb. 5

Gewichtsbezogene Zugfestigkeit verschiedener Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

haben in der Faserrichtung etwas höhere Werte. Die Werte der gewichtsbezogenen Wöhlerkurve von Beryllium sind durchwegs höher als die der Aluminium- und Titanlegierungen; besonders deutlich ist diese Überlegenheit (Faktor 2,5–3) bei hohen Lastspielzahlen (Abb. 6).

Die thermophysikalischen Eigenschaften des Berylliums sind im Vergleich zu anderen Fest-

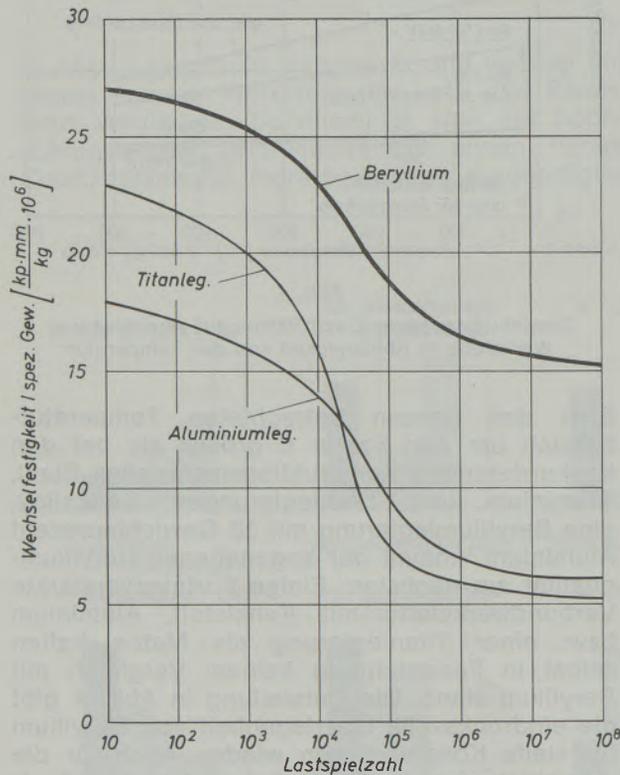


Abb. 6

Gewichtsbezogene Wechselfestigkeit von Beryllium und Titan- bzw. Aluminiumlegierungen

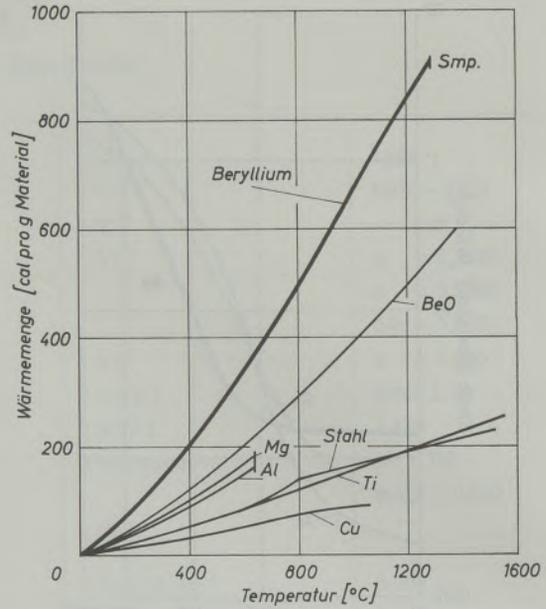


Abb. 7

Wärmekapazität verschiedener Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

körpern ebenfalls sehr günstig. In Abb. 7 ist dargestellt, welche Temperaturerhöhung in einem Gramm Material durch eine zugeführte Wärmemenge bewirkt wird. Eine Wärmemenge von z. B. 200 cal bedingt für Titan oder Stahl eine Temperaturerhöhung auf 1300°C , Magnesium, Aluminium und Kupfer vermag sie anzuschmelzen, Beryllium dagegen erwärmt sie nur auf knapp 400°C . Es „erträgt Wärmestöße“ also wesentlich besser. Im Zusammenhang mit der „Wärmevernichtung“ ist auch die Wärme-

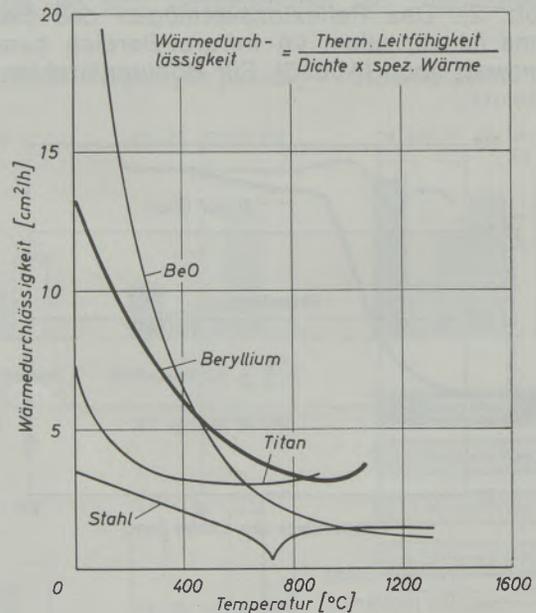


Abb. 8

Wärmedurchlässigkeit von Beryllium bei verschiedenen Temperaturen

durchlässigkeit von Bedeutung. Das ist eine zusammengesetzte Größe aus Wärmeleitfähigkeit, Dichte und spezifischer Wärme. Sie gibt Auskunft darüber, wie schnell eine Wärmemenge vom Ort ihrer Entstehung abgeführt wird, ist also ein Anhaltspunkt für die Anfälligkeit von Werkstoffen gegen örtliche Überhitzungen. Auch hier ist das Beryllium anderen Metallen überlegen, wie Abb. 8 zeigt. Lediglich das Berylliumoxid weist bessere Werte der Wärmedurchlässigkeit auf.

Den vergleichsweise günstigen Eigenschaften des Berylliums stehen allerdings ungünstige gegenüber: Sprödigkeit, Giftigkeit und hoher Preis. Diese Nachteile werden oft überbewertet, was zu großen Fehleinschätzungen über die Brauchbarkeit des Berylliums führen kann. So wird immer wieder behauptet, daß die mangelhafte Verformbarkeit von Beryllium bei der Bearbeitung und Anwendung Probleme aufwirft, die einer breiten Anwendung entgegenstehen. Diese Vorstellung ist überholt. Die technologischen Probleme bei der Berylliumherstellung und -verarbeitung dürften weitgehend beherrscht werden, da Beryllium heute in Form von Blöcken, Stäben, Strangpreßteilen, Blechen, Folien (0,025 mm) und Drähten (ϕ 0,05 mm) erhältlich ist. Die Dehnungswerte für texturfrees Material sind ca. 2 bis 3 % und für texturbefahftetes (Strangpreßteile, Bleche etc.) ca. 5 bis 12 % in der Längsrichtung und 0,5 bis 1 % in der Dickenrichtung. Das sind Werte, die Beryllium deutlich von wirklich spröden Materialien unterscheiden. Es gibt heute eine Vielzahl von Teilen in der Luft- und Raumfahrt, die so konstruiert werden können, daß Werkstoffe mit derartigen Dehnungswerten keine Duktilitätsprobleme aufwerfen.

Beryllium und die meisten seiner Verbindungen können in Form von Lösungen, trockenem Staub und Dämpfen bei einem bestimmten Personenkreis zu schwerwiegenden Erkrankungen der Lunge (Pneumonitis und Beryllose) führen, wenn eine Allergie vorliegt. Diese Allergie tritt allerdings nur bei etwa 2 % der Männer und etwa 3 % der Frauen auf. Leider gibt es jedoch

bis jetzt keinen geeigneten Test für diese Allergie. Durch geeignete Sicherheitsmaßnahmen bei der Handhabung des Berylliums kann die Gefahr einer Krankheit zwar völlig vermieden werden, dennoch sind viele Vorurteile geblieben, die nicht gerechtfertigt sind und nur schwer abzubauen sind.

In Tabelle 2 sind die Preise von 1968, die noch heute als Anhaltspunkte dienen können, eingetragen. Im Vergleich dazu sind die angegebenen, die bei einem hundertfachen Umsatz zu erwarten wären. Die aus Tabelle 2 hervorgehende Kostensituation ist nicht besonders günstig. Sie erscheint allerdings fast immer in ganz anderem Licht, wenn Rentabilitätsbetrachtungen durchgeführt werden. Zum Beispiel können bei einem Wettersatelliten, der für eine Arbeitsdauer von 180 Tagen vorgesehen ist und mit einem Kostenaufwand von 20 Millionen Dollar gebaut wird, bei Verwendung von Beryllium bei gleichem Startgewicht die Menge des Brennstoffes, der zur Bahnstabilisation erforderlich ist, um 50 % und damit die Lebensdauer um 90 Tage erhöht werden. Selbst bei einem Kilopreis von 5000 Dollar für die benötigten Berylliumteile ergibt sich bei einem Sechsjahresprogramm des Satelliten noch eine Kosteneinsparung von 60 Millionen Dollar. Dieses Beispiel zeigt drastisch, daß direkte Preisvergleiche recht problematisch sein können und erst Rentabilitätsbetrachtungen echte Vorteile zum Ausdruck bringen.

Anwendungen von Beryllium

Das in Abb. 9 wiedergegebene Schema soll zum Ausdruck bringen, wie Eigenschaften und Anwendungen des Berylliums zusammenhängen. Für alle in Abb. 9 aufgeführten Anwendungsbereiche gibt es viele Beispiele, von denen nachfolgend nur einige wenige wiedergegeben werden sollen. Die geringe Dichte bei brauchbarer Festigkeit, verhältnismäßig hohem Schmelzpunkt und guter Oxydationsbeständigkeit ist die Basis für alle Anwendungen des Berylliums in Bauteilen, die sehr leicht sein müssen oder hohen Beschleunigungs- oder

Tabelle 2

Berylliumproduktion und -preise

	Pulver 200 mesh	Heiß- gepreßte Blöcke	Blech		Draht		Strangpreß- teile
			3 mm	0,5 mm	ϕ 0,5 mm	ϕ 0,05 mm	
Menge to/Jahr (1968)	50 – 75	45 – 70	1 – 2		0,05		–
Preis \$/kg	150 – 200	150 – 220	550	1700	900	5700	1500
Preis \$/kg (100facher Umsatz)	75 – 100	75 – 110	220	500	440	2750	200

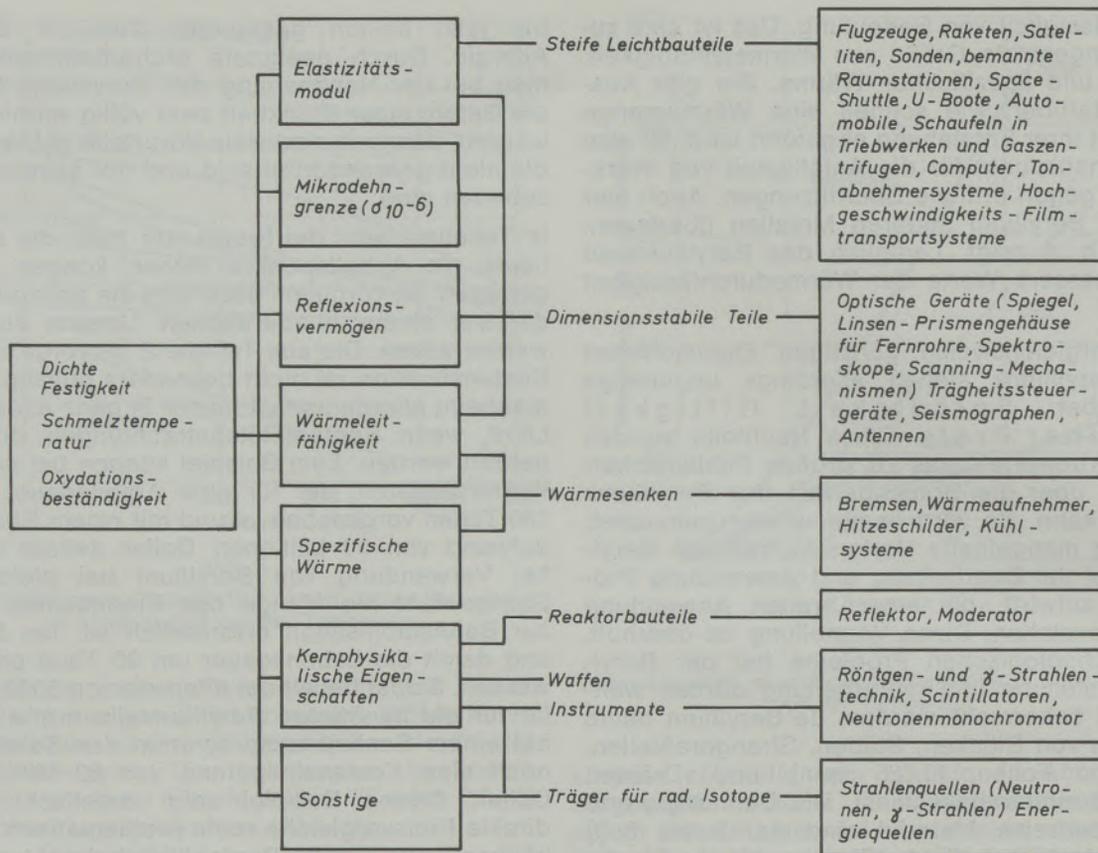


Abb. 9

Technisch wichtige Eigenschaften des Berylliums und ihre Anwendungen

Fliehkräften ausgesetzt werden sollen oder zur Verlagerung des Schwerpunktes des Gesamtsystems beitragen sollen. Hinzu kommt der hohe Elastizitätsmodul, der den leichten Konstruktionen die hohe Steifigkeit verleiht. Als Beispiel für steife Leichtbauteile ist in Abb. 10 das Seitenruder einer F-4C (Phantom) der McDonnell Douglas Aircraft Corp. dargestellt, das sich bewährt hat. Das Ruder ist bei 100prozentiger Austauschbarkeit um 11,5 kg leichter als in Aluminiumbauweise.

Ein weiterer Anwendungsbereich des Berylliums sind die sogenannten dimensionsstabilen Teile. Dabei wird neben dem Elastizitätsmodul, die geringe Mikroplastizität, das gute Reflexionsvermögen und die gute Wärmeleitfähigkeit des Berylliums ausgenutzt. Der hohe Elastizitätsmodul führt zu minimalen elastischen Formänderungen unter Belastung und zu einer höheren Resonanzfrequenz der Bauteile, so daß z. B. die Rotorumdrehungszahl (~ 60.000 U/min) eines Trägheitssteuerungssystems (Abb. 11) und damit die Rotationszeit wesentlich erhöht werden kann (ca. 2 Jahre). Die Spannung, bei der kleinste plastische Verformungen ($10^{-6}\%$) auftreten, ist bei Beryllium relativ hoch ($1,5$ kp/mm²), so daß keine Mikrodehnungen unter Eigenbelastung zu befürchten sind. Die guten Wärmeeigenschaften verhindern das Auf-

treten von thermischen Spannungen. Damit ergeben sich für nicht erdgebundene Präzisionsgeräte fast ideale Eigenschaften, vor allem in der Infraroptik, wo die Spiegel zur Verkleinerung der Eigenstrahlung auf tiefe Temperaturen gebracht werden. Unterhalb 40° K ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Beryllium gleich null, so daß durch thermische Schwankungen überhaupt keine Formänderungen auftreten.

Die in den Abb. 7 und 8 dargestellten Eigenschaftsabhängigkeiten eröffnen dem Beryllium die Anwendung als Wärmesenken in Bremsanlagen, Raketennasen, Hitzeschildern oder als Unterlage für Teile, in denen kurzzeitig große Wärmemengen entstehen oder langfristig ein verhältnismäßig großer Temperaturgradient aufrecht erhalten werden muß. Letzteres trifft z. B. für den auf dem Mond arbeitenden thermoelektrischen Generator SNAP-27 zu. Der Generator enthält ein Plutonium-238-Brennelement mit einer Arbeitstemperatur von ca. 600° C und ein Kühlsystem für die Kaltlötstellen der Thermosäule aus Berylliumblechen ($\sim 200^{\circ}$ C), die zur Erhöhung der Wärmeabstrahlung mit einer Keramikschiicht überzogen sind.

Die günstigen kernphysikalischen Eigenschaften kommen außer als Reflektor und Moderator in Reaktoren in Instrumenten der Neutronen-



Abb. 10

Seitenruder der F-4C der McDonnell Douglas Aircraft Corp.
(Photo: McDonnell Douglas Aircraft Corp., USA)

Röntgen- und γ -Strahlentechnik sowie als Träger für radioaktive Isotope für Strahlen- und Energiequellen zur Anwendung. Infolge der hohen

Bildungsenthalpie des Oxids mit nahezu 6000 kcal/kg wird Beryllium in Form von Feinstpulver auch als Festtreibstoff für Raketen verwendet.

Angaben über die Aufteilung des Berylliums auf die genannten Anwendungsgebiete sind schwer erhältlich, da viele Anwendungen geheim sind und ein Teil des produzierten Berylliums von den Regierungen der Beryllium erzeugenden Länder gelagert wird. In Tabelle 3 sind zwei Schätzungen für die Jahre 1968 und 1970 wiedergegeben, die in den Vereinigten Staaten von Amerika gültig sind. Es ist eine abnehmende Tendenz in der Kerntechnik und eine Zunahme in der Verwendung als Konstruktionsmaterial in der Luft- und Raumfahrt festzustellen.



Abb. 11

Berylliumteile eines Trägheits-Steuerungsgerätes
(Photo: Speedring, USA)

Tabelle 3

Übersicht über den Berylliumverbrauch in den Jahren 1968 und 1970
in den USA

Anwendungsbereich	Berylliumverbrauch in %	
	1968	1970
Kerntechnik (Waffen, Reaktoren)	45	15
Wiedereintritts-Raumfahrzeuge (Hitzeschilder + Wärmeaufnehmer)	15	45
Instrumente (Trägheitssteuerungssysteme, Computer)	21	20
Optik	5	4,5
Konstruktionsteile in Luft- und Raumfahrt (Konstruktionen, Flugzeugbremsen, Raketennasen, Antennen)	6	15
Düsenmotoren	< 1	< 1
Treibstoffe	< 8	?

Zusammenfassung

Beryllium hat eine ganze Reihe hervorstechender Eigenschaften, wie z. B. niedrige Dichte, hohen Elastizitätsmodul, hohen Schmelzpunkt,

gute Oxydationsbeständigkeit in trockener und feuchter Luft, brauchbare Festigkeit, hohe spezifische Wärme, gute Wärmeleitfähigkeit, gutes

Reflexionsvermögen im Infrarotgebiet, hohes Moderationsvermögen für schnelle Neutronen und einen kleinen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen. Vor allem die Kombination dieser Eigenschaften, insbesondere der auf das spezifische Gewicht bezogenen Größen, ist im Vergleich zu anderen Werkstoffen hervorragend. So ist Beryllium ein ausgezeichnete Konstruktionswerkstoff für die Luft- und Raumfahrt, im Boots- und Fahrzeugbau und überall dort, wo Bauteile sehr leicht sein müssen, hohen Beschleunigungs- oder Fliehkräften ausgesetzt sind oder zur Verlagerung des Schwerpunktes

beitragen sollen. Für einige Anwendungen in optischen Geräten und als Werkstoff für Trägheitssteuersysteme, Wärmesenken und Instrumente der Neutronen-, Röntgen- und γ -Strahlentechnik erscheint Beryllium unersetzbar.

Einem größeren Anwendungsumfang des Berylliums stehen der hohe Preis und die giftige Wirkung von feinverteiltem Beryllium auf die menschliche Lunge entgegen. Diese Nachteile sind überbewertet worden und haben zu Vorurteilen geführt, die nur sehr schwer wieder abgebaut werden.

Summary

Beryllium exhibits quite a few excellent properties such as low density, high Young's modulus, good oxidation resistance in dry and humid air, high specific heat, good thermal conductivity, good reflectivity for infra-red-radiation, high fast neutron moderation power and a small absorption cross section for thermal neutrons. Especially the combination of these properties, first of all the magnitudes related to the specific weight, is superior to all other materials. For example beryllium is an excellent material for aerospace constructions and for all applications

where parts have to be as light as possible and where accelerating and centrifuging forces are acting. Furthermore beryllium is used in optical devices, in inertial guidance systems, heat sinks and instruments for X-rays, neutron- and γ -radiation. A much larger volume of application of beryllium is objected by the high price and the toxicity of finely dispersed beryllium for human lungs. These disadvantages have been leading to prejudices which are rather difficult to decrease.

Résumé

Le béryllium possède un certain nombre de propriétés remarquables, telles que par exemple une faible densité, un module d'élasticité élevé, un point de fusion élevé, une bonne résistance à l'oxydation à l'air sec ou humide, une résistance mécanique suffisante, une chaleur spécifique élevée, une bonne conductibilité thermique, un bon pouvoir réfléchissant dans l'infrarouge, un pouvoir de modulation élevé pour les neutrons rapides et une petite section de capture pour les neutrons thermiques. La combinaison de ces propriétés est exceptionnelle par rapport aux autres matériaux, surtout lorsqu'il s'agit de valeurs considérées en fonction du poids spécifique. Le béryllium est donc un excellent matériau de construction pour l'industrie aéronautique et spatiale, la construction navale et automobile et pour tous les

domaines où les pièces doivent être très légères, où elles sont soumises à des forces d'accélération et à des forces centrifuges élevées ou bien lorsqu'elles doivent contribuer au déplacement du centre de gravité. Pour certaines applications dans les appareils d'optique, ainsi que comme matériau pour systèmes de commande d'inertie, refroidisseurs et instruments destinés à la technique des rayonnements (neutrons, X, gamma), le béryllium est irremplaçable.

Mais son prix élevé et son action toxique sur le poumon de l'homme lorsqu'il se trouve à l'état de fines particules, s'opposent à l'expansion des domaines d'application du béryllium. Ces inconvénients ont été surestimés en laissant des préjugés qu'il est maintenant difficile de déraciner.

Literaturverzeichnis

1. White, D. W., u. J. E. Burke; *The Metal Beryllium*; ASM, Cleveland, Ohio (1955).
2. Darwin, G. E., u. J. H. Buddery; *Beryllium*; Butterworth Scientific Publication, London (1960).
3. Hausner, H. H.; *Beryllium: Its Metallurgy and Properties*; University of California Press, Berkeley and Los Angeles (1965).
4. Stacy, J. T.; *Beryllium and Its Alloys*; in *Reactor Handbook*, Vol. 3, AECD-3647 (1955).
5. Beaver, W. W., u. D. W. Lillie; in C. R. Tipton, Jr., *Reactor Handbook*, Vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York (1960).
6. Hausner, H. H.; *Beryllium as a Moderator and Reflector for Nuclear Reactor*; in *Atomic Energy Review*, Vol. 1,

- No. 2, International Atomic Energy Agency, Wien (1963).
7. Hanes, H. D., et al.; Physical Metallurgy of Beryllium; DMIC-Report **230** (1966).
 8. Koda, Y., S. Morozumi, K. Shiraishi, K. Kida, K. Tsuya u. R. Mishima; „The Present State of Power Reactor and Research on Beryllium in Japan“; Beryllium Research and Discussion Group, Japan, July **1966**.
 9. Extracts on Soviet Beryllium and Beryllium Alloys; DMIC Technical Note, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio (**1969**).
 10. Bleymaier, J. S., u. M. Weiss; SAE - 680648, Okt. **1968**.
 11. The Metallurgy of Beryllium; Proceedings of an International Conference, London (1961), Institute of Metals, Monograph and Report Series No. **28**, Chapman & Hall Ltd. (1963).
 12. Conference on Beryllium; Gatlinburg, USA (**1963**).
 13. AIME Conference on Beryllium; Philadelphia, USA (**1964**).
 14. Conférence Internationale sur la Métallurgie du Béryllium, Grenoble (**1965**), Presses Universitaires de France, Paris.
 15. Proceedings of the Beryllium Conference; Arlington, Virginia (**1970**), Report of the National Materials Advisory Board, NMAB-272 (**1970**).

DK 669.296.017 : 669.5'6'1'26'24 : 669.017

DEC D 533, E 182

Untersuchung des Zirkoniums und Zircalloy 2 mit Hilfe der Farbmatallographie

Von E. Stagno und M. G. lenco, Genua

Anwendung der Farbmatallographie bei der Untersuchung von Zirkon und Zircalloy 2; Eignung dieses Verfahrens zur Differenzierung von Phasen und zum Nachweis unterschiedlicher Kristall-Orientierungen und chemischer Heterogenitäten; Zusammenhang zwischen Reliefbildung und Umklappvorgang bei der β/α -Umwandlung; Erblichkeitsphänomene und ihre Beeinflussung durch thermische Behandlungen.

Application of colour metallography for investigations on zirconium and zircalloy 2; suitability of this method to differentiate the phases and to prove the different crystal orientation and chemical heterogeneity; relations between formation of relief and process of turnover with the β/α conversion; phenomons of heredity and how they are influenced by thermic conditions.

Application de la métallographie en couleurs à l'étude du zircon et du Zircalloy 2; utilité de cette méthode pour la différenciation de phases et pour la mise en évidence de différentes orientations cristallines ainsi que des inhomogénéités chimiques; relation entre la formation du relief et le phénomène de basculement accompagnant la transformation β/α ; phénomènes héréditaires et action des traitements thermiques sur ces derniers.

Die Alpha-Phase des Zirkons hat bei Raumtemperatur eine sechseckige (1) kompakte (2) Struktur mit einem Achsenverhältnis $c/a = 1,593$. Bei 862 °C wandelt sich das Zirkon allotropisch in die kubisch-raumzentrierte β -Phase um. Die β/α -Umwandlung verläuft immer vollständig, und es ist unmöglich, durch rasches Abschrecken die β -Phase bei Raumtemperatur zu erhalten (3). Bei unseren Untersuchungen haben wir uns sowohl der konventionellen als auch der Farbmatallographie bedient. Die Farbmatallographie erlaubt bekanntlich, die unterschiedliche Orientierung der vorhandenen Phasen und eine eventuell vorliegende chemische Heterogenität zu erkennen und hat sich als besonders empfindliche Methode erwiesen, um die starke Anisotropie des Zirkons und seiner Legierungen zu studieren.

Weiters wurde die Reliefbildung beobachtet und untersucht, welche die direkte Folge des Umklappmechanismus zu sein scheint, durch den die β/α -Umwandlung erfolgt (4); weiters wurden die Erblichkeitsphänomene des Zirkons und Zircalloy 2 untersucht und die Veränderung desselben durch anschließende thermische Behandlungen studiert.

Verwendetes Material

a) Unlegiertes Zirkon:

Das untersuchte Zirkon wurde durch Elektronenstrahl-schmelzen aus Zirkonschwamm erhalten. Das Material hatte die folgende Zusammensetzung:

	p. p. m.						
C	<0,1	Be	<0,5	Co	<5	B	2
Si	50	Cr	20	Cu	10	Pb	5
Sn	10	Ni	25	Al	50	Mo	<10
V	10	Ag	10	Fe	100	Mn	5

Der Gehalt an Gasverunreinigungen ist sehr niedrig. Die Wärmebehandlungen wurden in inerter Gasatmosphäre im α - und β -Bereich durchgeführt.

b) Legierung Zircalloy 2:

Eine Legierung folgender Zusammensetzung wurde untersucht: Sn 1,5 %, Fe 0,10 %, Cr 0,12 %, Ni 0,06 %.

Verunreinigungen:

	p. p. m.						
Al	40	Co	0,5	B	0,2	C	300
Cd	0,3	Cu	25	Hf	120	Mn	20
Mo	40	N	50	Pb	60	Si	70
Ti	40	V	40	W	35		

Die Wärmebehandlungen wurden ebenfalls in inerter Gasatmosphäre im α -, $\alpha + \beta$ - und β -Bereich durchgeführt.

Die Proben wurden mechanisch gereinigt, elektrolytisch geätzt und anschließend bei 550 °C an Luft oxydiert.

Struktur des Rohguß-Zirkoniums

Die Struktur des Barren, die vollständig aus der α -Phase besteht, zeigt in der äußeren Zone große, meist plattenförmige Körner und im Inneren globulare Kristalle (Tafel I/3309 und 3250).

Die Unterschiede in der Größe der Kristalle in der äußeren Zone und im Zentrum sind erheblich. Im Inneren einiger Körner sind Keime festzustellen. Die Heißoxydation verstärkt die Anisotropie des Zirkons, so daß die unterschiedlichen Orientierungen der α -Phase durch die verschiedenen Farben sichtbar werden (Tafel IV/5692 und 5672).

Die Farbmetallographie hebt auch die Erblchkeitsphänomene, die bei der β/α -Umwandlung des Zirkons auftreten, hervor. Solche Phänomene lassen sich durch das Auftreten von Familien oder Anordnungen von Körnern mit ähnlicher Farbe und daher ähnlicher Orientierung erkennen. Jede Kornfamilie mit gleich orientierten Kristallen stammt aus einem einzelnen β -Korn.

Allotrope β/α -Umwandlung

Die β/α -Umwandlung des Zirkons ist martensitisch und erfolgt durch einen Umklappvorgang. Diffusionsauswirkungen werden nicht beobachtet. Der Umwandlungsverlauf wurde für das Zirkon von Burgers (5) und für das Titan von Cahn und Barrett (6) insbesondere mit physikalischen Untersuchungsmethoden studiert.

Sowohl beim Titan als auch beim Zirkon wurde festgestellt, daß die Umwandlung von einer Reliefbildung an der Oberfläche begleitet wird, welche die direkte Folge des Umklappens zu sein scheint (4).

Dieses Relief läßt sich, so weit es das Zirkon anlangt, in seiner Erscheinung metallographisch verstärken. Zu diesem Zweck wurde die Probe des Rohguß-Zirkons nach elektrolytischer Reinigung in inerter Gasatmosphäre in das β -Gebiet erhitzt und nach einiger Zeit schnell abgekühlt (4). Die Proben wurden anschließend nach einer Oxydation im Schräglicht untersucht. Das Relief zeigt sich als geradlinige, parallele Streifen und steht mit der Orientierung der α -Körner in engem Zusammenhang; die Streifen erscheinen im Inneren der Kristalle anders orientiert (Tafel I/3382). Manchmal können in einem Kristall zwei Bereiche von Streifen mit unterschiedlichen Orientierungen beobachtet werden, von denen einer kontrastreicher erscheint.

Entsprechend der Literatur (6) ist das kräftigere Relief mit dem Umklappmechanismus eng verbunden, während das schwächere von einem Laufphänomen verursacht wird, welches den Umklappmechanismus begleitet.

Die Farbmetallographie hat sich als besonders empfindliches Verfahren erwiesen, um diesen Reliefeffekt zu studieren.

In den oxydierten Proben erscheinen die Streifen viel deutlicher, haben von Korn zu Korn eine unterschiedliche Farbe und bestätigen, daß ihre Orientierung mit derjenigen der α -Körner verbunden ist (Tafel IV/5730). Die Streifen haben außerdem eine größere Oxydationsgeschwindigkeit gegenüber dem Korn, in dem sie liegen, und erweisen sich daher als Spannungszonen (Tafel IV/5734).

Einfluß der thermischen Behandlungen

Glühen im α -Bereich (820 °C/2 Std., Abkühlungs-

geschwindigkeit 140 °C/Std.) verändert stark die Struktur des Rohgusses, welche dadurch zur Gänze polygonal wird (Tafel I/3403). Nach einer Oxydation können noch Kornfamilien von ähnlicher Farbe und daher ähnlicher Orientierung beobachtet werden (Tafel IV/5779).

Im Inneren und an den Korngrenzen der verschiedenen Körner sind nadelige Niederschläge, wahrscheinlich Wasserstoffverbindungen, zu sehen, welche gelb sind und daher nicht so oxydieren wie die Kristalle (Tafel IV/5781).

Durch Glühen im β -Bereich (980 °C/2 Std., Abkühlungsgeschwindigkeit 140 °C/Std.) entsteht eine aus verschiedenen orientierten Kornfamilien bestehende Struktur von α -Kristallen. Jede Kornfamilie behält die Orientierung des β -Korns, aus dem sie stammt. Die α -Kristalle im Inneren einer Familie sind weitgehend gleich orientiert.

Diese Tatsache kann bereits im Schräglicht festgestellt werden (Tafel I/3523), wird jedoch durch die Oxydation deutlicher sichtbar. Die Struktur der oxydierten Proben besteht aus Kornfamilien mit unterschiedlicher Farbe; die α -Kristalle, die jede Kornfamilie aufbauen, haben die gleiche Farbe (Tafel V/5929).

Einige Kristalle zeigen eine deutliche Farbungleichmäßigkeit, die auf eine Heterogenität der festen Lösung hinweist.

Durch Härten aus dem β -Bereich (980 °C/2 Std., Abschrecken in Wasser) entsteht eine nadelige Struktur. Man kann unterschiedlich orientierte Kornfamilien aus α -Kristallen erkennen. Die Größe dieser Kornfamilien ist viel kleiner als von jenen, die nach dem Glühen auftreten (Tafel I/3325).

In den oxydierten Proben haben die Kristalle der Kornfamilien die gleiche Farbe (Tafel V/5932).

Ein Erhöhen der Härtetemperatur auf 1100 °C verfeinert die strukturellen Elemente und verstärkt den Reliefeffekt (Tafel II/3552).

Durch das Abschrecken aus dem β -Bereich verbleiben im Material Spannungen, die eine schnelle Neukristallisation beim Erhitzen in den α -Bereich verursachen (3). Nach dieser Behandlung entsteht eine Struktur aus polygonalen, geradlinig begrenzten Kristallen. Schräglicht, vor allem aber das Oxydieren, zeigt, daß die einzelnen Kristalle unterschiedlich orientiert sind (Tafel II/3414; Tafel V/5807).

In den oxydierten Proben sind die Kristalle unterschiedlich gefärbt; es fehlt das Auftreten von Kornfamilien.

Im Inneren der Körner sind zahlreiche Niederschläge, wahrscheinlich Wasserstoffverbindungen, zu sehen; diese gehen fast alle nach einem weiteren Härten aus dem β -Bereich in Lösung, treten aber wieder während eines nachfolgenden Glühens im α -Bereich auf.

Zircalloy 2

Zircalloy 2 ist eine Legierung mit 1,5 % Sn

(α -stabilisierendes Element) und kleinen Zusätzen von Fe, Ni und Cr (β -stabilisierende Elemente); der Gehalt der letzteren liegt zwischen 0,23 und 0,32 %.

In Anwesenheit kleiner Gehalte von Fe, Ni und Cr beeinflusst das Sn sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen günstig die mechanischen Eigenschaften des Zirkons und erhöht auch in Anwesenheit von Stickstoff seine Korrosionsbeständigkeit (7). Zircalloy 2 wird vor allem in der Kernindustrie verwendet. Wie aus Abb. 1 zu sehen ist, besteht das Gefüge von Zircalloy 2 bei Raumtemperatur aus der dichtgepackten hexagonalen α -Phase und der Verbindung Zr_4Sn .

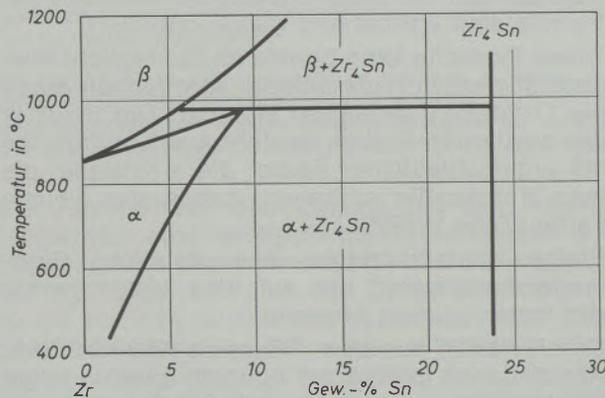


Abb. 1

Zirkonreiche Ecke des Zustandsschaubildes Zr-Sn

Struktur des Rohgusses Zircalloy 2

Die Struktur besteht aus nadelförmigen α -Kristallen (Tafel II/3268; Tafel V/5704), deren Begrenzungen durch das Auftreten von Ausscheidungen, wahrscheinlich von der Zusammensetzung Zr_4Sn (8) sichtbar werden (Tafel V/5706). Bereits im Hellfeld und im Schräglicht, insbesondere aber nach der Oxydation, sind Familien von α -Kristallen zu sehen, die eine unterschiedliche Farbe aufweisen, die von der verschiedenen Orientierung der β -Kristalle, aus denen sie entstehen, herrührt. Die zu jeder Kornfamilie gehörenden α -Lamellen weisen die gleiche Farbe und damit die gleiche Orientierung auf.

Einfluß einer thermischen Behandlung im α -Bereich (750 °C/2 Std., Abkühlgeschwindigkeit 140 °C/Std.).

Durch eine solche Wärmebehandlung wird die Größe der Familien verkleinert und ihre Disorientierung vergrößert. Die Grenzflächen zwischen den einzelnen Familien aus α -Elementen treten gegenüber dem Rohguß deutlicher hervor, während sie zwischen den einzelnen α -Lamellen schwächer werden. Dies weist darauf hin, daß die Einzelfamilien als α -Körner betrachtet werden können (Tafel II/3486; Tafel V/

5864). In den Grenzflächen zwischen den Lamellen findet sich immer Zr_4Sn (Tafel II/3490).

Glühen im $\alpha + \beta$ -Bereich:

Eine Wärmebehandlung von 2 Std. bei 920 °C und einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 140 °C/Std. führt zu einer nadeligen Struktur aus α -Phase, die teilweise aus der β -Phase stammt, teilweise aber nicht umgewandelt wurde (Tafel II/3612; Tafel VI/5979). Gleich orientierte Lamellen können noch beobachtet werden.

Glühen im oberen Temperaturbereich des $\alpha + \beta$ -Gebietes:

Ein Glühen von 2 Stunden bei 980 °C und gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit verstärkt die Struktur einer Kornform, erhöht die Disorientierung der α -Elemente und schwächt die Erblichkeitsphänomene (Tafel III/3611; Tafel VI/5997).

Glühen im β -Bereich:

Ein Glühen von 2 Stunden bei 1100 °C und einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 140 °C/Std. vergrößert erheblich die Abmessungen der α -Elemente (Tafel III/3501).

Nach einer Oxydation erkennt man Familien von α -Lamellen mit ähnlicher Farbe (isorientiert; Tafel VI/5918). Die Ungleichmäßigkeit in der Farbe weist auf eine Heterogenität in der festen Lösung hin.

Härten aus dem $\alpha + \beta$ -Bereich:

Ein Glühen von 2 Stunden bei 940 °C und Abschrecken in Wasser führt zu einer nadeligen Struktur von meist α -Lamellen, die sich martensitisch aus den β -Kristallen gebildet haben. Familien von gleichorientierten Elementen sind vorhanden (Tafel III/3524; Tafel VI/5933).

Härten aus dem β -Bereich:

Ein Abschrecken von 1100 °C/2 Std. im Wasser führt zu einer Struktur aus nadeligen Elementen. Die Begrenzungsflächen der β -Kristalle sind deutlich zu sehen, die α -Lamellen fügen sich oft zu Familien zusammen (Tafel III/3469; Tafel VI/5857).

Ein Anlassen nach dem Härten (24 Stunden bei 350 °C und Abkühlen in Luft) vergrößert die Abmessungen der α -Elemente, betont ihre Disorientierung und schwächt die Beziehung in der β/α -Orientierung (Tafel III/3513; Tafel VI/5884).

Das Anlassen vermehrt die Ausscheidung in den Grenzflächen (Tafel III/3517). Nach der Literatur (9) verursacht diese Ausscheidung keine erhebliche Härtesteigerung.

Abschließende Betrachtungen

Die Farbmatallographie betont die Anisotropie des Zirkoniums und erlaubt, die Kristalle durch ihre Farbe voneinander zu unterscheiden. Ähn-

lich wie bei den Stählen ermöglicht sie eine Untersuchung der Erblichkeitsphänomene bei der β/α -Umwandlung; jede Familie mit gleicher Farbe und gleich orientierten α -Kristallen stammt dabei aus einem einzelnen β -Korn.

Die Farbmetallographie hat sich außerdem als sehr brauchbar erwiesen, um die Reliefbildung, die mit der β/α -Umwandlung auftritt (4), studieren zu können.

Es läßt sich zeigen, daß das Relief, welches in Form von geraden und parallelen Streifen erscheint, in einem engen Verhältnis zur Orientierung der α -Körner steht; die Streifen nehmen von Korn zu Korn eine unterschiedliche Farbe an. Außerdem haben sie eine höhere Oxydationsgeschwindigkeit als das Korn, in welchem sie liegen, und weisen daher auf Spannungszonen hin. Durch ein Glühen des Rohgusses im α -Bereich werden die strukturellen Eigenschaften stark verbessert. Das Glühen führt zu einer polygonalen Struktur mit ausreichend disorientierten Körnern, so daß die Erblichkeit in der β/α -Umwandlung zwar erheblich vermindert, jedoch nicht vollkommen aufgehoben wird.

Die Erblichkeit wird dann beseitigt, wenn dem Glühen im α -Gebiet ein Härten aus dem β -Bereich vorangegangen ist. Die nach dieser Behandlung erhaltene Struktur besteht aus ein-

wandfrei disorientierten vieleckigen Kristallen, die jedoch wegen der schnellen Neukristallisation im α -Bereich (3) erhebliche Abmessungen besitzen.

Auch bei Zirkon-Legierungen läßt sich die Farbmetallographie zum Studium der Kristallanisotropie und der Erblichkeitsphänomene verwenden. Beide Erscheinungen werden durch eine thermische Behandlung verändert, und zwar durch ein Glühen im β -Bereich verstärkt, durch ein Glühen im α -Bereich und im $\alpha + \beta$ -Bereich geschwächt.

Das Glühen im α -Bereich verkleinert weiters die Abmessungen der Familien und erhöht die Disorientierung der α -Elemente, welche jedoch im wesentlichen ihre plattenförmige Struktur beibehalten.

Ein Glühen aus dem oberen Temperaturbereich des $\alpha + \beta$ -Gebietes führt zu einer Verminderung der Abmessungen der Familien und verstärkt die Ausbildung einer kornförmigen α -Struktur.

Die Autoren danken Herrn Prof. A. Scortecchi für die fachliche Betreuung dieser Arbeit. Weiters gilt der Dank Herrn Ing. B e g h i für das in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte Probematerial.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungsergebnisse an Zirkonium und Zircalloy 2 berichtet, die durch die Verwendung von Schrägllicht und durch die Farbmetallographie gewonnen werden konnten.

Die Farbmetallographie erlaubt es, die vorhandenen Phasen besser zu differenzieren und die unterschiedliche Orientierung der Kristalle und ihre chemische Heterogenität nachzuweisen. Weiters wurde die Reliefbildung beobachtet und

untersucht, welche die direkte Folge des Umklappmechanismus zu sein scheint, der die β/α -Umwandlung begleitet. Das Relief konnte mit der Kristallorientierung in Zusammenhang gebracht werden.

Erblichkeitsphänomene bei der β/α -Umwandlung konnten sowohl beim Zirkon als auch beim Zircalloy 2 nachgewiesen werden; ihre Änderungen durch thermische Behandlungen wurden untersucht.

Summary

The presented paper deals with results of investigations on zirconium and zircalloy 2 which could be obtained by oblique illumination and colour metallography.

The colour metallography allows to differentiate between the existing phases and to prove the different orientation of crystals and their chemical heterogeneity. Further the formation of relief was observed and investigated which

seems to be the direct consequence of the turn over mechanism accompanying the β/α conversion. There has been found a relation between relief and crystal orientation. Phenomena of heredity could be proved with the β/α conversion with zirconium as well as with zircalloy 2. Their changes resulting from thermic treatment were investigated.

Résumé

On rend compte de travaux sur le zirconium et le Zircalloy 2, effectués en lumière oblique par métallographie en couleurs. Cette méthode permet de mieux différencier les phases en présence et de mettre en évidence l'orientation et l'inhomogénéité chimique des cristaux. On a ensuite observé et étudié la formation du relief, qui semble être la conséquence directe du

mécanisme de basculement accompagnant la transformation β/α . Le relief a pu être mis en relation avec l'orientation des cristaux.

Des phénomènes héréditaires ont pu être découverts aussi bien pour le zircon que pour le Zircalloy 2, au cours de la transformation β/α ; l'influence des traitements thermiques sur ces phénomènes a été étudiée.

Literaturverzeichnis

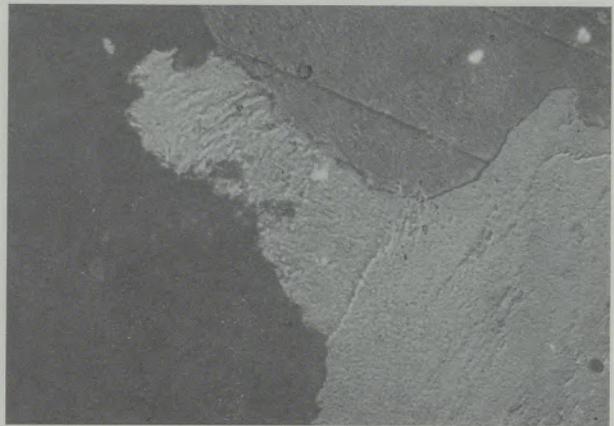
1. Russel, R. B.; J. Metals **6** (1954), S. 1045.
2. Vogel, R.; W. Tonn. — Z. Anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), S. 292.
3. Langeron, J. P., u. P. Lehr; Révue de Metallurgie **55** n° 10 (1958).
4. Langeron, J. P. u. P. Lehr; Mémoires scientifiques Rev. Métallurgie LVI, n° 3 (1959).
5. Burgers, W. G.; Physica **1** (1943), S. 561.
6. Williams, A. J., B. W. Cahn, C. S. Barret; Acta Metallurgica **2** (1954), S. 117.
7. Herenguel, J.; Métallurgie special — Tome 111 — Le Zirconium et ses alliages (1962).
8. Parnaudeau, Y., J. Simon u. P. Laurent; Mémoires scientifiques Rev. Metall., LK, n° 11, 1963.
9. Lustman-Kerze; Metallurgy of Zirconium (1955), S. 508.

(Bildtafeln I—VI siehe nächste Seiten)

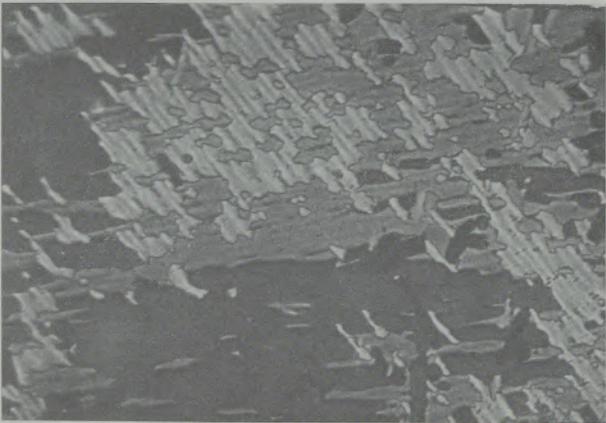
Tafel I



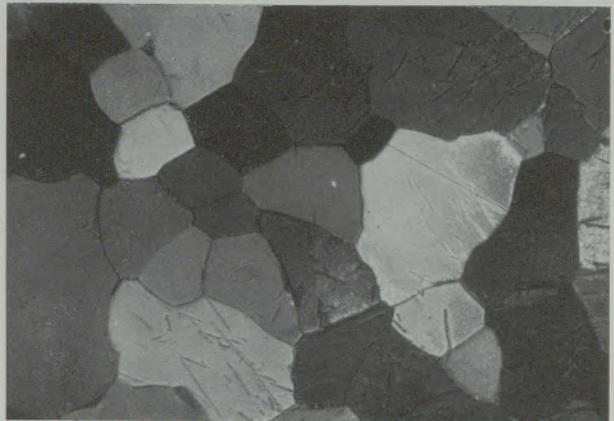
3309 Rohguß-Zirkonium (äußere Zone des Barrens),
 α -Phase meist plattenförmig (pol. Licht) V = 100fach



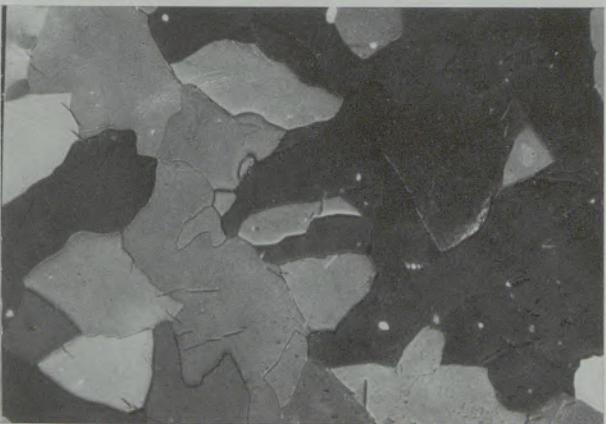
3250 Rohguß-Zirkonium (Zentrum des Barrens),
(pol. Licht) V = 100fach



3382 Oberflächenrelief in pol. Licht V = 100fach



3403 Im α -Gebiet wärmebehandeltes Zirkonium.
Die Struktur besteht vorwiegend aus polygonaler
 α -Phase (pol. Licht) V = 100fach

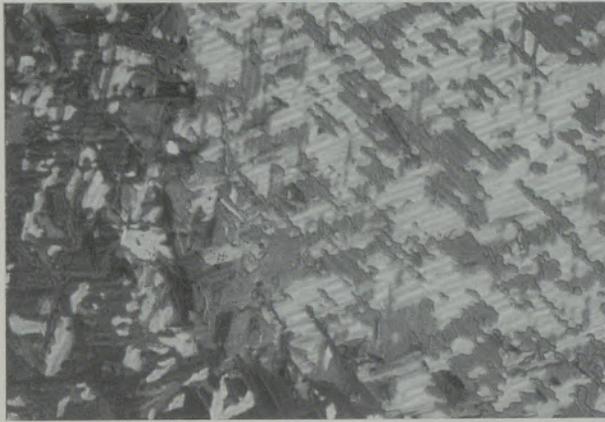


3523 Im β -Gebiet wärmebehandeltes Zirkonium (980 °C).
Die Struktur besteht aus verschieden orientierten
Familien aus α -Körnern (pol. Licht) V = 100fach

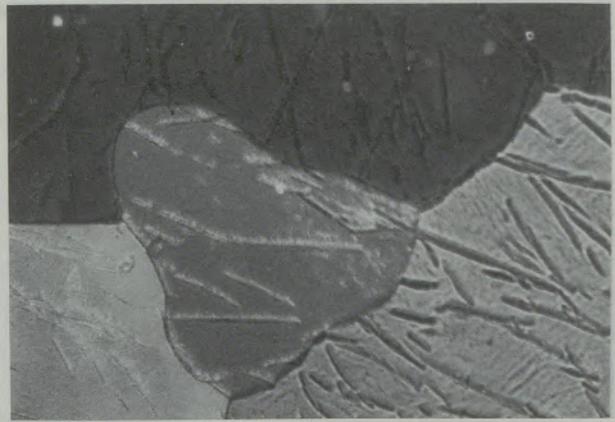


3325 Aus dem β -Bereich gehärtetes Zirkonium (980 °C).
Nadelige Struktur; verschieden orientierte
Familien aus α -Körnern (pol. Licht) V = 100fach

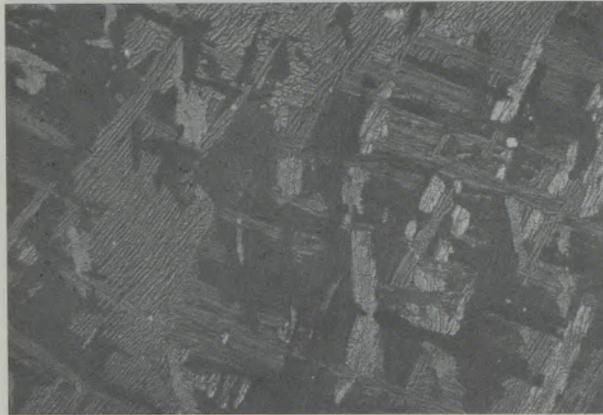
Tafel II



3552 $V = 100$ fach
Aus dem β -Bereich gehärtetes Zirkonium (1100°C).
Nadelige Struktur im Relief (pol. Licht)



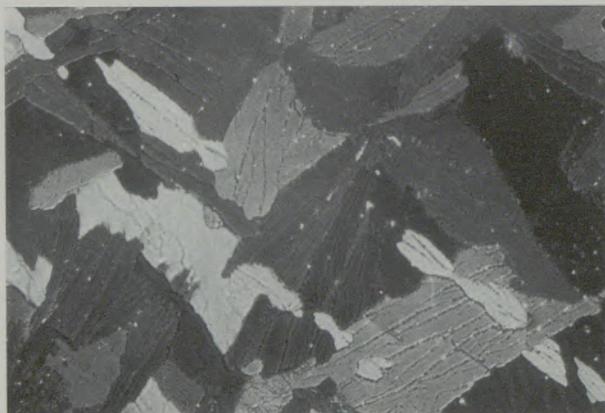
3414 $V = 100$ fach
Aus dem β -Bereich gehärtetes Zirkonium (980°C);
anschließend im α -Bereich (820°C) gegläht. Die Struktur
besteht aus polygonalen und disorientierten Körnern
(pol. Licht)



3268 $V = 100$ fach
Rohguß-Zircalloy 2
Nadelförmige α -Elemente, in Familien von verschiedener
Orientierung (pol. Licht)



3486 $V = 100$ fach
Im α -Bereich geglähtes Zircalloy 2 (750°C).
Die Struktur besteht aus nadelförmiger α -Phase
(pol. Licht)



3490 $V = 300$ fach
Bilddetail 3486
Die Grenzflächen der Lamellen sind von der Verbindung
 Zr_4Sn gekennzeichnet (pol. Licht)

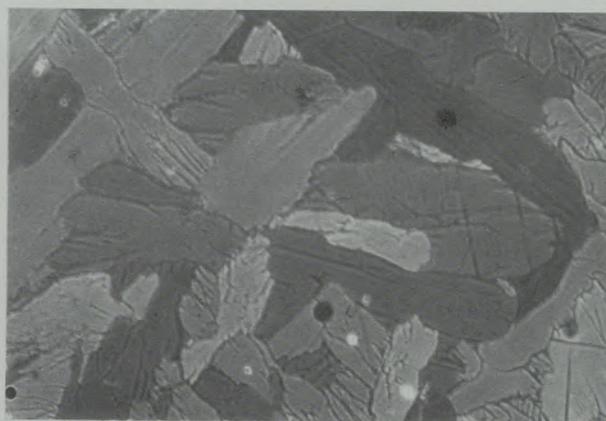


3612 $V = 100$ fach
Im $\alpha + \beta$ -Bereich geglähtes Zircalloy 2 (920°C).
Die Struktur ist noch nadelig und besteht aus α -Phase,
die teils aus der β -Phase stammt, teils nicht
umgewandelt wurde (pol. Licht)

Tafel III



3611 V = 100fach
 Im $\alpha + \beta$ -Bereich geglühtes Zircalloy 2 (980 °C).
 Geringere nadelige Ausbildung und Erhöhung der
 Disorientierung der α -Elemente (pol. Licht)



3501 V = 100fach
 Im β -Bereich geglühtes Zircalloy 2 (1100 °C).
 Die Abmessungen der α -Elemente vergrößern sich
 (pol. Licht)



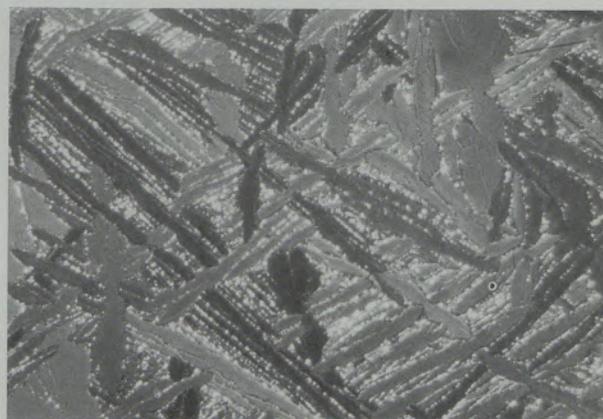
3524 V = 100fach
 Aus dem $\alpha + \beta$ -Bereich gehärtetes Zircalloy 2 (940 °C).
 Nadelige Struktur (pol. Licht)



3469 V = 100fach
 Aus dem β -Bereich gehärtetes Zircalloy 2 (1100 °C).
 Nadelige Struktur; die Erblichkeit in der β/α -Umwandlung
 ist deutlich zu sehen (pol. Licht)



3513 V = 100fach
 Zircalloy 2, aus dem β -Bereich (1100 °C) gehärtet und
 24 Stunden bei 350 °C geglüht. Vergrößerung der
 Disorientierung und der Abmessungen der α -Elemente
 (pol. Licht)



3517 V = 300fach
 Bilddetail 3513
 Ausscheidung in den Grenzflächen (pol. Licht)

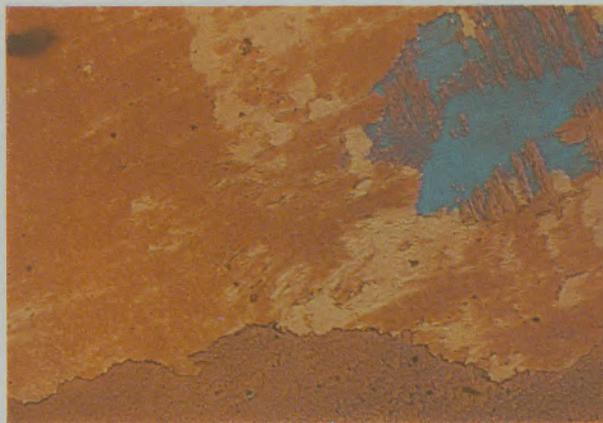
Tafel IV



5692

V = 100fach

Rohguß-Zirkonium (äußere Zone) nach Oxydierung bei 550 °C. Plattenförmige Struktur. Die verschiedenen Farben unterscheiden die verschiedenen α -Orientierungen



5672

V = 100fach

Rohguß-Zirkonium (Zentrum). Kornförmige Struktur



5730

V = 100fach

Relieffekt
Der enge Zusammenhang zwischen der Orientierung der Streifen und derjenigen der α -Körner ist deutlich. In einigen Körnern sind Streifen mit verschiedenen Orientierungen zu sehen



5734

V = 300fach

Bilddetail 5730
Die Streifen weisen eine größere Oxydationsgeschwindigkeit auf als das α -Korn, in dem sie liegen



5779

V = 100fach

Im α -Bereich geglühtes Zirkonium (820 °C). Polygonale Struktur; Kornfamilien mit ähnlicher Farbe sind noch vorhanden



5781

V = 500fach

Bilddetail 5779
Im Inneren und an den Grenzflächen der Körner auftretender gelber, nadelförmiger Niederschlag; wahrscheinlich Wasserstoffverbindungen

Tafel V



5929

V = 100fach

Im β -Bereich geglähtes Zirkonium (980 °C).
Im Inneren jeder Familie weisen die α -Körner die gleiche Farbe auf, was eine ähnliche Orientierung bestätigt



5932

V = 100fach

Aus dem β -Bereich gehärtetes Zirkonium (980 °C).
Nadelige Struktur; Kornfamilien von ähnlicher Farbe treten auf



5807

V = 100fach

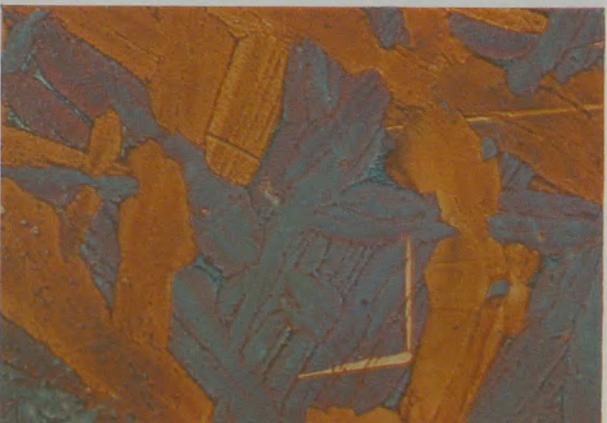
Aus dem β -Bereich gehärtetes Zirkonium (980 °C) und im α -Gebiet (820 °C) gegläht. Unterschiedlich orientierte große polygonale Körner; reichlicher Niederschlag an Wasserstoffverbindungen



5704

V = 100fach

Rohguß-Zircalloy 2
Nadelige α -Elemente



5706

V = 500fach

Bilddetail 5704
Die Grenzflächen werden von Zr_4Sn betont;
die α -Lamellen bilden Familien



5864

V = 100fach

Im α -Bereich geglähtes Zircalloy 2 (750 °C).
Die Abmessungen der Familien verkleinern sich;
ihre Disorientierung nimmt zu

Tafel VI



5979 V = 100fach
 Im unteren $\alpha + \beta$ -Bereich geglühtes Zircalloy 2 (920 °C).
 Die Struktur besteht aus α -Kristallen, teilweise gebildet
 aus β , teilweise nicht umgewandelt



5997 V = 100fach
 Im oberen $\alpha + \beta$ -Bereich (980 °C) geglühtes Zircalloy 2.
 Die höhere Temperatur verursacht eine stärkere
 Disorientierung zwischen den α -Lamellen



5918 V = 100fach
 Im β -Bereich (1100 °C) geglühtes Zircalloy 2.
 Die Erbslichkeitsphänomene der β/α -Umwandlung
 werden verstärkt



5933 V = 100fach
 Im $\alpha + \beta$ -Gebiet (940 °C) geglühtes Zircalloy 2.
 Zum Teil α -Lamellen, aus der martensitischen
 Umwandlung der β -Phase stammend



5857 V = 100fach
 Aus dem β -Bereich (1100 °C) gehärtetes Zircalloy 2.
 Die Orientierung der α -Lamellen steht in engem
 Zusammenhang mit derjenigen der β -Körner,
 aus denen sie stammen



5884 V = 100fach
 Im β -Bereich (1100 °C) geglühtes Zircalloy 2
 und 24 Stunden bei 350 °C angelassen.
 Die α -Elemente haben sich vergrößert und zeigen
 stärkere Disorientierungen

DK 678.01 : 678.046.3 : 624.01 : 691 — 419.7

DEC H 3

Extreme Entwicklungen und Einsatzmöglichkeiten der Kunststoffe in Verbundwerkstoffen

Von R. Taprogge, Hamburg

Trends in der Werkstofforschung; Notwendigkeit gezielter Werkstoffentwicklung; allgemeine Vorteile der Verbundwerkstoffe; Einsatzmöglichkeiten und -grenzen von Kunststoffen; Eigenschaften neuartiger Verstärkungswerkstoffe; kritischer Vergleich verschiedener Verbundwerkstoffe und konventioneller Konstruktionswerkstoffe.

Trends in the research of materials; necessity of planned development; general advantages of composite materials; application and limits for plastic; properties of the new fibre reinforced plastics; critical comparison among the various composite materials and the conventional construction materials.

Tendances de la recherche sur les matériaux; nécessité d'un développement dirigé des matériaux; avantages des matériaux composites; possibilités d'application et limites des matières plastiques; propriétés des nouveaux matériaux de renforcement; comparaison critique de divers matériaux composites et de matériaux de construction classiques.

Die ständig steigenden Leistungen hochentwickelter technischer Systeme stellen auch an die verwendeten Werkstoffe immer höhere Anforderungen, die von dem Angebot an konventionellen Werkstoffen nicht mehr oder nur in begrenztem Maße erfüllt werden können. Man kann sich daher nicht mehr damit begnügen, aus der vorhandenen Palette gebräuchlicher Werkstoffe die bestgeeigneten herauszusuchen und die Verwirklichung technischer Entwicklungen zurückzustellen, wenn noch kein passender Werkstoff vorhanden ist, sondern ist vielfach gezwungen, parallel mit der Konzipierung neuer technischer Systeme gleichzeitig eine gezielte Werkstoffentwicklung zu betreiben. Insbesondere in den vergangenen zwei Jahrzehnten ist somit auch deutlich eine Abkehr von den früher üblichen Verfahren, Werkstoffe zu entwickeln und zu verwenden, zu entdecken. Während bis dahin in der Regel die technischen Konstruktionen den vorhandenen Werkstoffen angepaßt wurden und die Werkstoffentwicklung selbst nicht in sehr engem Kontakt mit der Lösung neuartiger technischer Probleme stand, ist in letzter Zeit mehr und mehr eine Anlehnung der Werkstofforschung an die Anforderungen im technischen Einsatz zu erkennen. Am deutlichsten zeigt die Entwicklung der Raumfahrttechnik die Notwendigkeit und den Erfolg einer Hand in Hand mit der Systementwicklung gehenden gezielten Werkstofforschung. Hier wurden bereits im Stadium der Vorplanung der Flugkörper, der Antriebselemente und aller sonstigen erforderlichen Zubehör- und Hilfseinrichtungen die Beanspruchungen an die Konstruktionen und damit die einzusetzenden Werkstoffe erfaßt und eine systematische, mit Hilfe der Netzplantechnik auch terminlich befristete Auswahl oder Neuentwicklung geeigneter Werkstoffe ausgelöst. Nicht zuletzt diesem Anreiz haben die USA ihre führende Stellung auf dem Gebiet extrem leistungsfähiger Werkstoffe zu verdanken. Bei dem Prozeß der Anpassung der Werk-

stoffeigenschaften an die Anforderungsprofile im Einsatz traten immer stärker Verbundwerkstoffe mit Faserverstärkung in den Vordergrund, die aus der Kombination von zwei oder mehr Werkstoffen unterschiedlicher Eigenschaften eine auf den jeweiligen Verwendungszweck zugeschnittene Optimierung der Werkstoffdaten ermöglichen. Als Matrixwerkstoffe sind dabei besonders organische Werkstoffe wegen ihrer guten Verarbeitbarkeit und Haftung mit den Verstärkungswerkstoffen geeignet. Bei extremen Anforderungen, nicht nur in der Luft- und Raumfahrt, sondern auch auf allen anderen Gebieten der Technik, können vielfach konventionelle Werkstoffe nicht mehr eingesetzt werden, weil nicht alle geforderten Werkstoffeigenschaften vorhanden sind. Bei der Konstruktion und Dimensionierung hochentwickelter technischer Systeme wird an die eingesetzten Werkstoffe immer mehr die Optimierung folgender Eigenschaftskombinationen gefordert:

- hohe mechanische Festigkeit,
- hoher Elastizitätsmodul,
- hohe Temperaturbeständigkeit,
- niedriges spezifisches Gewicht,
- hohe Korrosionsbeständigkeit.

Hinzu kommen noch Forderungen nach einfacher Verarbeitbarkeit und niedrigen Rohstoffpreisen, sobald eine großtechnische Verwendung in Erwägung gezogen wird. Konventionelle metallische oder keramische Werkstoffe erreichen zwar eine oder mehrere der genannten Eigenschaften in der erforderlichen Größenordnung, sie können in der Kombination der Eigenschaften jedoch nicht mit den Verbundwerkstoffen konkurrieren. Beispielsweise sind mit Metallen hohe Festigkeiten und Elastizitätsmoduln zu erreichen, das spezifische Gewicht liegt hierbei jedoch so hoch, daß zahlreiche extreme Anwendungsfälle in der Luftfahrt oder auch in der übrigen Verkehrstechnik ausscheiden. Hohe Temperaturbeständigkeiten sind von

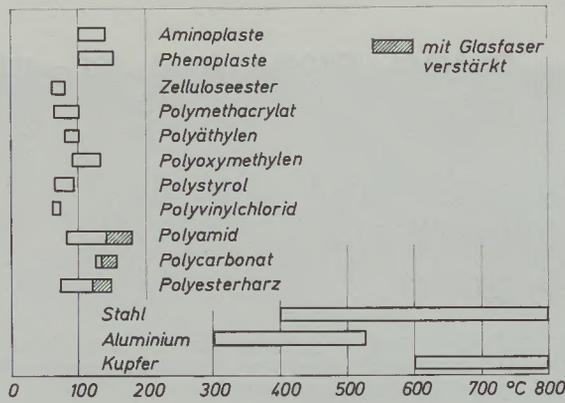


Abb. 1

Gebrauchsgrenztemperaturen einiger Kunststoffe und metallischer Werkstoffe

metallischen oder keramischen Werkstoffen ebenfalls zu erreichen, jedoch liegen dabei zu meist eine hohe Sprödigkeit oder andere nachteilige Eigenschaften vor, die eine sinnvolle Verwendung ausschließen.

Kunststoffe erfüllen zwar die Forderung nach einem niedrigen spezifischen Gewicht und hoher Korrosionsbeständigkeit und sind auch im allgemeinen einfach zu verarbeiten, haben jedoch für hohe mechanische Beanspruchungen eine zu niedrige Festigkeit und einen zu geringen E-Modul im unverstärkten Zustand. Die Normaltypen der Kunststoffe liegen zudem in ihrer thermischen Beständigkeit unter den entsprechenden Werten von Metallen (Abb. 1).

Mit der Vielfalt möglicher Kombinationen der zur Verwendung in Verbundwerkstoffen geeigneten

Werkstoffe steht hingegen eine Fülle von Variationen zur Verfügung, die eine gezielte Werkstoffentwicklung ermöglicht. Insbesondere sind zum Erzielen hoher spezifischer Festigkeits- und E-Modulwerte, d. h. auf das spezifische Gewicht bezogener mechanischer Werkstoffdaten, Verbundwerkstoffe mit faserartigen Verstärkungswerkstoffen geeignet, wobei in der Regel Kombinationen von leichten, zähen Matrixwerkstoffen mit relativ niedrigen Festigkeits- und E-Modulwerten und faserartigen Verstärkungswerkstoffen mit hoher Festigkeit und hohem E-Modul sowie geringem spezifischen Gewicht gewählt werden. Hierdurch lassen sich hochfeste Leichtbauwerkstoffe herstellen, die bei gleichen oder besseren mechanischen Eigenschaftswerten ein geringeres spezifisches Gewicht aufweisen und somit bei allen Konstruktionen, bei denen das Gewicht eine entscheidende Rolle spielt, konventionellen Werkstoffen überlegen sind.

Eine Auswahl möglicher Verstärkungs- und Matrixwerkstoffe für Faserverbundwerkstoffe wird in Tabelle 1 gegeben, in der die Matrixwerkstoffe in die hauptsächlich interessanten Gruppen Kunststoffe und Metalle aufgeteilt sind, während man die Verstärkungswerkstoffe sinnvoll in Fasern und Drähte sowie Whisker unterteilen kann. Von den hier vorgestellten Komponenten haben sich wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit sowie den vergleichsweise niedrigen Werkstoff- und Fertigungskosten vor allem die mit Glasfaser verstärkten Kunststoffe (GFK) einen seit Ende der vierziger Jahre stetig steigenden Anteil an den Konstruktionswerkstoffen erworben. Der Einsatz von Glasfasern als Ver-

Tabelle 1

Komponenten faserverstärkter Werkstoffe

Verbundwerkstoffe			
Matrixwerkstoffe		Verstärkungswerkstoffe	
Kunststoffe	Metalle	Fasern und Drähte	Einkristalle (Whisker)
Phenolharze	Kupfer	Glas	Saphir (Al ₂ O ₃)
Melaminharze	Silber	Quarz	Eisen
Polyesterharze	Aluminium	Asbest	Graphit
Epoxidharze	Nickel-Chrom	Kunststoffe	Siliziumkarbid
Siliconharze	Eisen	(Polyamide etc.)	Aluminiumnitrid
Acrylharze	Nickel	Wolfram	Nickel
Polyamide		Bor	Magnesiumoxid
Polyimide		Molybdän	Titandioxid
Polybenzimidazole		Tantal	Zirkoniumdioxid
		Eisen	Thoriumdioxid
		Beryllium	Bariumcarbid
		Kohlenstoff	
		Titan	
		Zirkonium	

stärkungswerkstoff für Kunststoffe in hochbeanspruchten Konstruktionen ist jedoch wegen den vergleichsweise niedrigen Festigkeits- und insbesondere E-Modulwerten dieser Verbundwerkstoffe gegenüber metallischen Konstruktionswerkstoffen begrenzt. Glasfasern haben immerhin nur einen Elastizitätsmodul von ca. 7300 kp/mm², d. h. ein Drittel von dem von Stahl. Besonders bei großflächigen Konstruktionen unter Knick- oder Beulbeanspruchungen müssen aufwendige konstruktive Maßnahmen, wie Stützkonstruktionen oder Sandwichbauweisen, verwendet werden, um diesen Mangel auszugleichen. Hauptsächlich im vergangenen Jahrzehnt war man daher an verschiedenen Forschungsstellen bemüht, metallische und keramische Verstärkungswerkstoffe mit hoher Festigkeit und hoher Temperaturbeständigkeit, insbesondere jedoch mit hohem Elastizitätsmodul, zu entwickeln und damit leichte Verbundwerkstoffe herzustellen, die den Metallen hinsichtlich ihres Festigkeits- und Verformungsverhaltens überlegen oder zumindest gleichwertig sind. Hier sind vor allem hochfeste Metalldrähte und -fasern, wie Stahlfasern und Borddrähte, sowie Kohlenstofffasern und gezüchtete Einkristalle, die sogenannten Whisker, zur Anwendung gekommen. Whisker-Werkstoffe reichen in ihren Festigkeitswerten bis nahe an die theoretisch mögliche Werkstofffestigkeit in Höhe von ca. 1/10 des E-Moduls heran und bieten sich daher besonders zur Entwicklung von Verbundwerkstoffen an, weisen jedoch in der schwierigen Herstellung und Verarbeitung technische und wirtschaftliche Probleme auf.

Einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften verschiedener Verstärkungswerkstoffe gibt Abb. 2, in dem Zugfestigkeit und Elastizi-

tätsmodul von marktgängigen und noch in der Entwicklung befindlichen Verstärkungsfasern und -whiskern aufgetragen sind. Hier fällt auf, daß die Fasern und Drähte hinsichtlich ihrer Festigkeit keine besonderen Unterschiede aufweisen und prinzipiell alle zur Erzielung einer hinreichenden Verstärkung geeignet sind, während die Whisker in den erreichbaren Grenzwerten um fast eine Größenordnung höher liegen. Wie bereits erwähnt, ist bei Verbundwerkstoffen häufig außer der hohen Festigkeit eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls erwünscht. Dazu sind neben den sehr teuren und in ihrer Verarbeitung schwierigen Whiskern insbesondere Kohlenstofffasern, Borddrähte und kontinuierliche Fäden aus SiC und Al₂O₃ geeignet. Letztere stehen jedoch erst in der Entwicklung und sind in der nächsten Zukunft noch nicht preiswert zu bekommen.

Da für die meisten Verwendungsfälle das Gewicht der Gesamtkonstruktion von Bedeutung ist, wird sich die Werkstoffauswahl nicht allein auf die Betrachtung der Festigkeits- und Steifigkeitswerte beschränken, sondern die auf das spezifische Gewicht bezogenen Kennwerte mit einbeziehen. Für die in Abb. 2 gezeigten Verstärkungswerkstoffe sind in der in Tabelle 2 gezeigten Anordnung zusätzlich die spezifischen Festigkeits- und E-Modulwerte eingetragen. Dabei sind Glasfasern, Kohlenstofffasern, Borddrähte, SiC-Fasern sowie wiederum die Whisker mit hoher spezifischer Festigkeit zu nennen, während bei der Betrachtung des spezifischen E-Moduls Kohlenstofffasern, Borddrähte, Berylliumdrähte, SiC-Fasern und Whisker aus SiC und Kohlenstoff herausragen. Von den technisch bereits verwendbaren Verstärkungswerkstoffen sind daher besonders die Kohlenstofffasern und

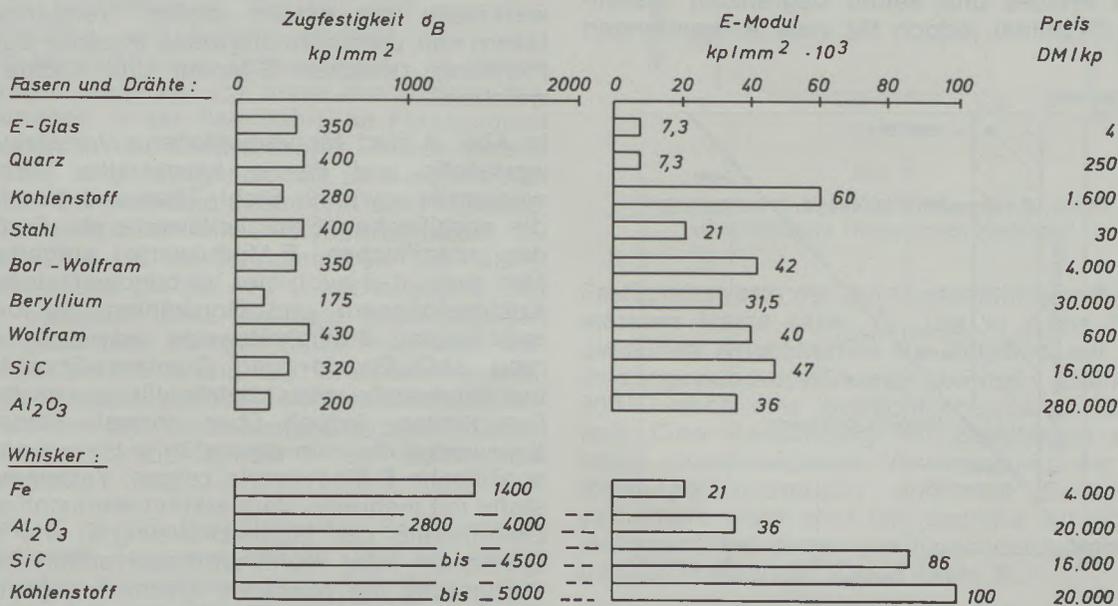


Abb. 2

Zugfestigkeit und E-Modul verschiedener Verstärkungswerkstoffe

Tabelle 2

Eigenschaftswerte verschiedener Verstärkungswerkstoffe

Werkstoffe	spez. Gewicht γ p/cm ³	Zugfest. σ_B kp/mm ²	spez. Zugfest. σ_B / γ cm · 10 ⁵	E-Modul E kp/mm ²	spez. E-Modul E / γ cm · 10 ⁷	Preis DM/kp
Fasern und Drähte:						
E-Glas	2,6	350	135	7.300	28	4
Quarz	2,6	400	154	7.300	28	250
Kohlenstoff	1,6 – 1,9	280	145 – 175	60.000	315 – 375	~ 800
Stahl	7,8	400	51	21.000	27	30
Bor - Wolfram	2,6	350	135	42.000	160	bis 3.000
Beryllium	1,84	175	95	31.500	170	30.000
Wolfram	19,3	430	22	40.000	21	600
Si C	3,2	320	100	47.000	145	16.000
Al ₂ O ₃	3,96	200	50	36.000	90	280.000
Whisker:						
Fe	7,8	1.400	180	21.000	27	4.000
Al ₂ O ₃	3,96	2.800	700	36.000	90	20.000
Si C	3,2	4.340	1.350	86.000	270	16.000
Kohlenstoff	1,9	bis 5.000	2.600	100.000	525	20.000

Bordrahte bereits in nennenswertem Umfang, vor allem in der Luft- und Raumfahrt, als Verstärkungswerkstoffe für Kunstharze und Leichtmetalle eingesetzt worden, da sie sowohl eine hohe spezifische Festigkeit als auch einen hohen spezifischen E-Modul besitzen. Beryllium hat zwar ähnlich gute Eigenschaften, scheidet wegen seiner schwierigen Herstellung, seines hohen Preises und seiner begrenzten thermischen Stabilität jedoch für viele Anwendungen

aus. Zur Beurteilung der Eignung für den praktischen Einsatz ist die Betrachtung der spezifischen Eigenschaften nicht nur der Verstärkungswerkstoffe, sondern besonders der damit hergestellten Verbundwerkstoffe wichtig.

Die mögliche Verbesserung der absoluten und der auf die Dichte bezogenen E-Modulwerte ist in Abb. 3 gezeigt, wobei deutlich die Verbundwerkstoffe mit extrem steifen Verstärkungsfasern von dem normalerweise linearen Zusammenhang zwischen E-Modul und Dichte abweichen.

In Abb. 4 sind für verschiedene Verstärkungswerkstoffe und daraus hergestellte Verbundwerkstoffe sowie für Stahl, Titan und Aluminium die spezifischen Festigkeitswerte als Funktion der spezifischen E-Modulwerte aufgetragen. Man sieht, daß auch hier Verbundwerkstoffe mit Kohlenstofffasern und Bordrahten die besten spezifischen Steifigkeitswerte aufweisen, während Al₂O₃-Epoxid- und Glasfaser-Epoxid-Verbundwerkstoffe zwar beträchtliche spezifische Festigkeiten, jedoch über normale Konstruktionswerkstoffe nur geringfügig hinausragende spezifische E-Modulwerte zeigen. Verbundwerkstoffe mit mehreren Verstärkungswerkstoffen zur Optimierung der Eigenschaftswerte, wie z. B. Glasfaser- oder Kohlenstoffaserverstarkung in Verbindung mit Whiskern, erscheinen geeignet, sowohl die mechanischen Festigkeits- und Steifigkeitswerte zu steigern als auch die interlaminaren Scherfestigkeiten, die bei unidirektio-

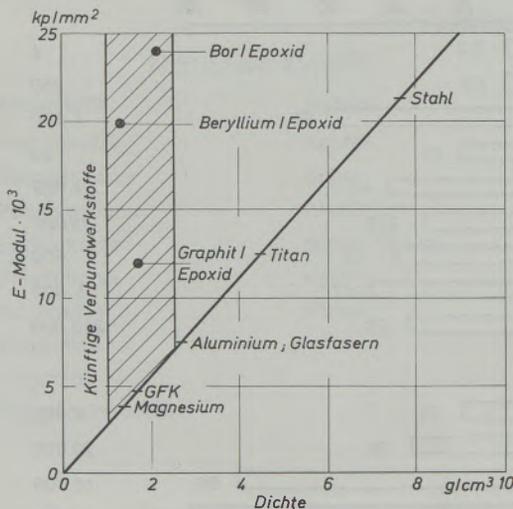


Abb. 3

E-Modul verschiedener Konstruktionswerkstoffe als Funktion der Dichte

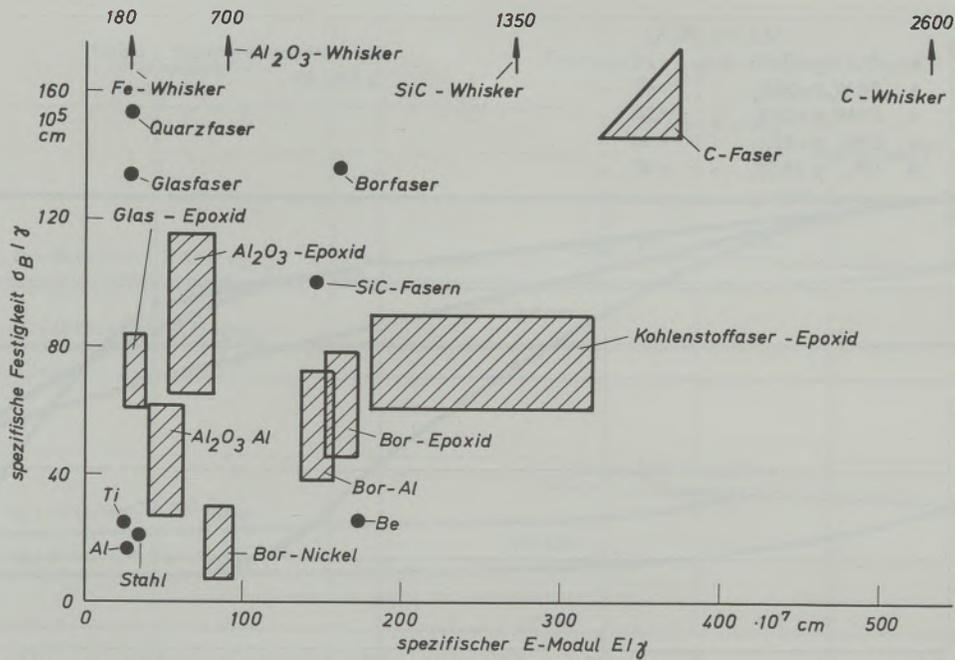


Abb. 4

Spezifische Zugfestigkeit verschiedener Verstärkungs- und Verbundwerkstoffe als Funktion des spezifischen E-Moduls

ner Verstärkung und hohem Volumenanteil an Verstärkungsfasern oft ungenügend sind, zu verbessern. Hier sind auch die Möglichkeiten zur Whiskerisierung kontinuierlicher Fäden zu nennen, d. h. eines Whiskerwachstums senkrecht auf den Fäden, wodurch die interlaminae Scherfestigkeit beträchtlich gesteigert werden kann.

Wichtig für den Einsatz von Konstruktionswerkstoffen ist neben guten mechanischen Eigenschaftswerten eine ausreichende thermische Beständigkeit, die bei den normalen Kunststoffen, wie bereits erwähnt, stark begrenzt ist. Zahlreiche Entwicklungen im letzten Jahrzehnt, angeregt vor allem durch hohe Anforderungen in der Raumfahrt, im Flugzeugbau und auch in der Elektrotechnik, lassen jedoch durchaus einen Vergleich mit zahlreichen NE-Metallen zu. Hier sind besonders die Polyimide, Polybenzimidazole und Polybenzothiazole zu nennen, die bis zu Temperaturen von 500 °C kurzzeitig und bis ca. 400 °C auch längere Zeit noch belastbar sind. Neueste Entwicklungen von sogenannten anorganischen Polymeren sollen sogar bis 800 °C und 1000 °C einsetzbar sein, jedoch ist dabei, wie bei vielen Hochtemperaturwerkstoffen, die hohe Temperaturbeständigkeit mit einer starken Zunahme der Sprödigkeit verbunden.

In Abb. 5 ist das Verhältnis des Schubmoduls bei höheren Temperaturen zu dem bei Raumtemperatur für verschiedene Kunstharze aufgetragen, bei dem Polyimid und Polybenzimidazol am besten abschneiden. Eine ähnliche Charakteristik ergibt sich bei dem Vergleich der

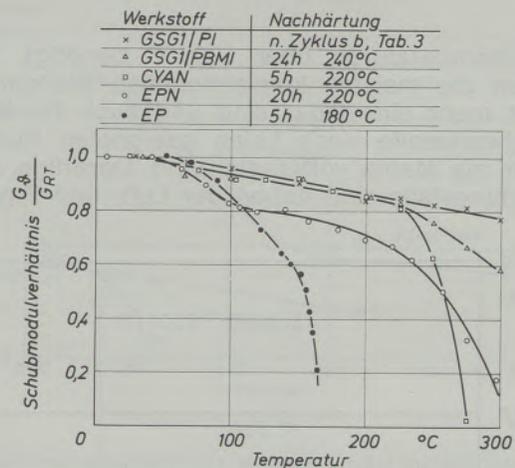


Abb. 5

Einfluß der Temperatur auf den Schubmodul verschiedener Harze (nach Kleinholz)

Festigkeitswerte der mit Glasseidengewebe verstärkten Harze (Abb. 6). Die in Abb. 7 dargestellten Kriechkurven für Polyimid mit Glasseidengewebeverstärkung zeigten auch bei 300 °C noch eine beträchtliche Langzeitfestigkeit. Eine Verstärkung mit Stahlfasern bringt keine einschneidende Verbesserung der Verformungscharakteristik und des Festigkeitsverhaltens, wohl aber ein Verbund mit Kohlenstofffasern, bei denen die Kriechdehnungen beträchtlich niedriger liegen (Abb. 8).

Für hochfeste Leichtbauwerkstoffe werden in zahlreichen extremen technischen Einsatzgebieten vor allem Werkstoffe für hohe Be-

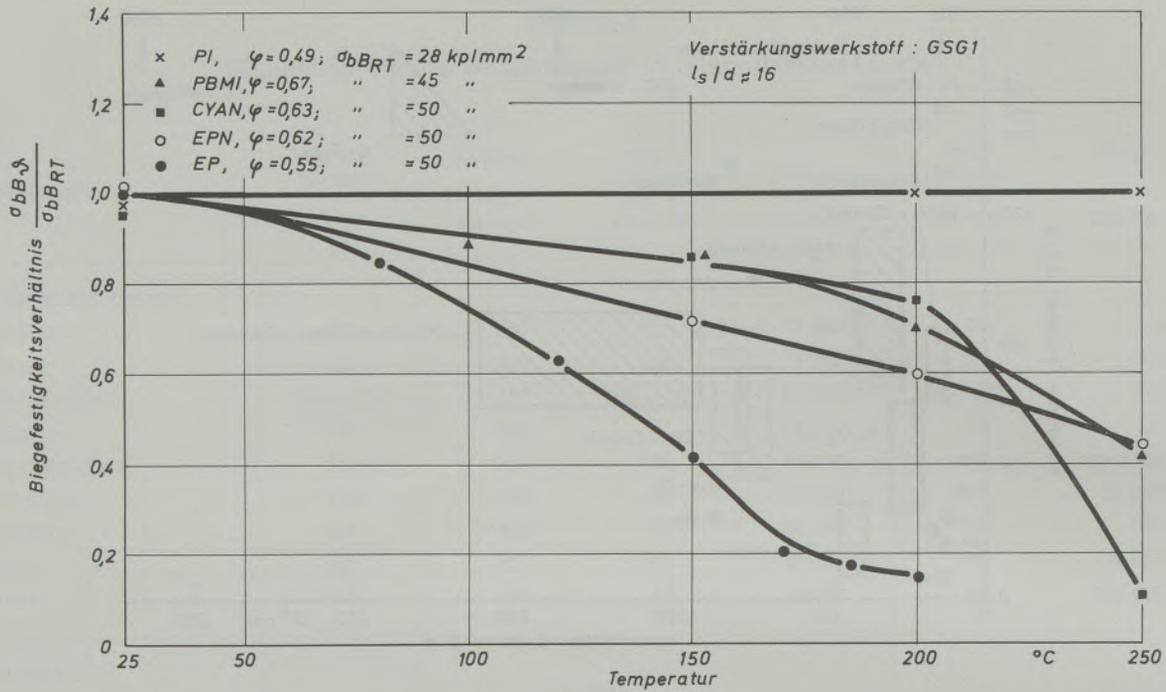


Abb. 6

Festigkeitsverhältnis verschiedener Harze als Funktion der Temperatur (nach Kleinholz)

triebstemperaturen über 1000 °C benötigt, bei denen die meisten konventionellen Werkstoffe nicht mehr einsetzbar sind und auch für Verbundwerkstoffe noch keine geeigneten Kunststoffe als Matrix vorhanden sind. Derartige Anwendungsfälle sind neben der Luft- und Raum-

fahrt in der normalen Technik hauptsächlich im Bereich der Energieerzeugung und -umwandlung vorhanden. Der Wirkungsgrad von Gasturbinen beispielsweise ließe sich mit der Erhöhung der Eintrittstemperaturen auf 1200 °C beträchtlich steigern, die Entwicklung von MHD-

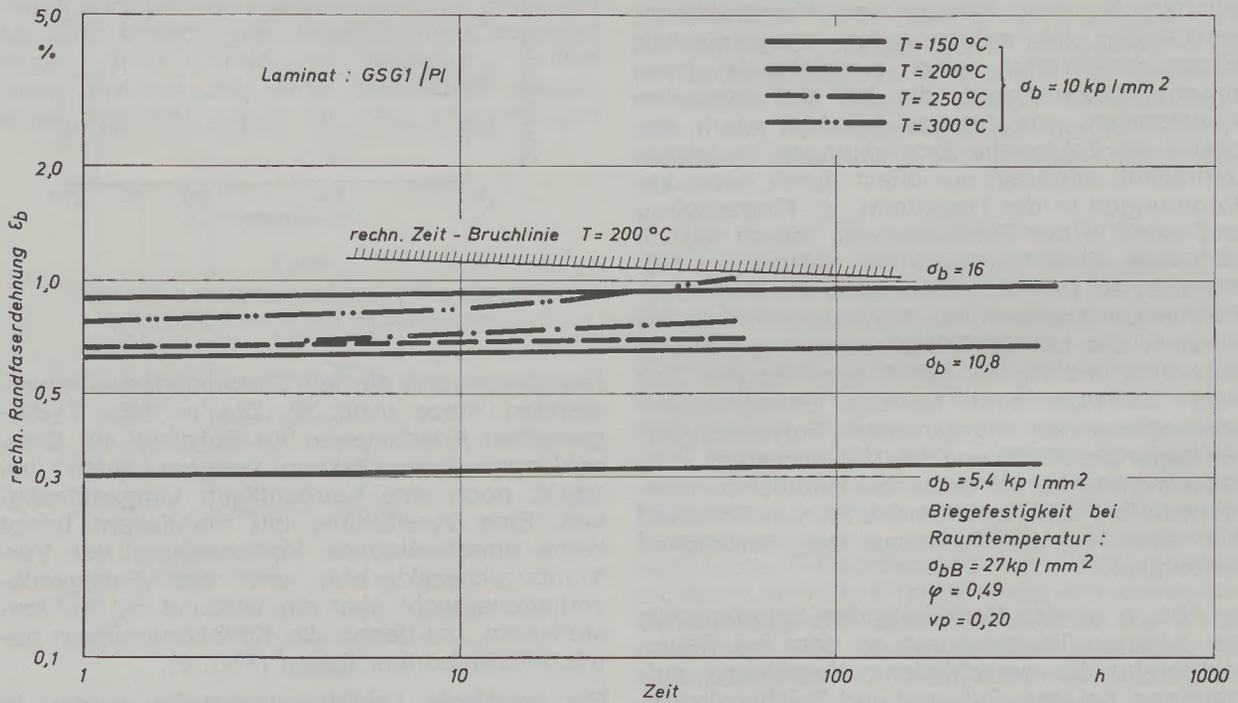


Abb. 7

Kriechen gewebeverstärkter Polyimide (nach Kleinholz)

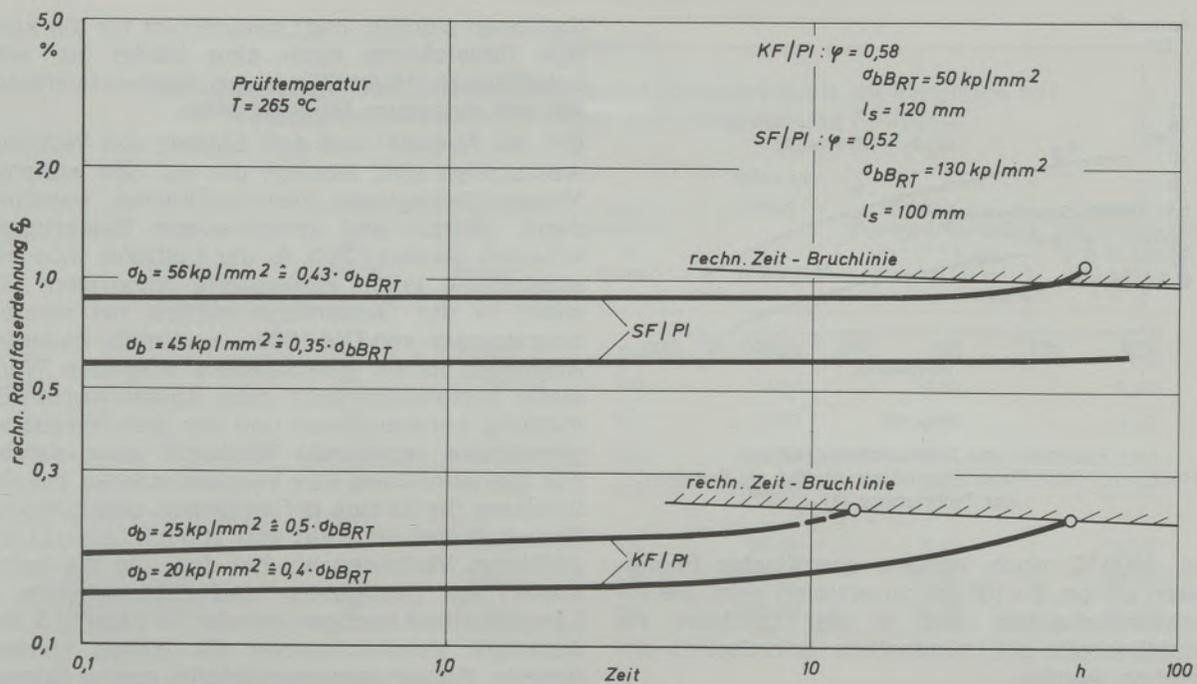


Abb. 8

Kriechen von Polyimiden mit Stahlfaser- und Graphitverstärkung (nach Kleinholz)

Generatoren zur direkten Erzeugung elektrischer Energie aus strömenden Verbrennungsgasen ist erst mit Werkstoffen realisierbar, die bei $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ noch eine nennenswerte Festigkeit aufweisen. Hochtemperaturreaktoren benötigen zum wirtschaftlichen Betrieb ebenfalls Hochtemperaturwerkstoffe mit relativ hoher Zeitstandfestigkeit. Von EIBNER (1) sind umfangreiche Untersuchungen über die Eignung von Faserverstärkungen und Matrixwerkstoffen zur Herstellung von Hochtemperatur-Verbundwerkstoffen angestellt worden, wobei sich aus der Skala möglicher Komponenten nur eine kleine Auswahl technisch sinnvoller Systeme ergab. Geeignet erscheinen grundsätzlich hochfeste keramische oder metallische Verstärkungswerkstoffe in Faser- oder Whiskerform in Verbindung mit einer hochschmelzenden, duktilen Metallmatrix. Hierbei spielen jedoch die Probleme der gegenseitigen Verträglichkeit der einzelnen Komponenten eine entscheidende Rolle für die praktische Verwendbarkeit, da bei den hohen Herstell- und Einsatztemperaturen zahlreiche Kombinationen wegen der eintretenden gegenseitigen chemischen Reaktionen nicht brauchbar sind. Weitere Einschränkungen ergeben sich aus der begrenzten Oxydationsbeständigkeit bei längerem Einsatz unter hohen Temperaturen. Als Abhilfe werden Oxydationsschutzschichten entwickelt, die jedoch gleichzeitig eine gute Haftung zur Matrix bewirken müssen. In Abb. 9 sind die Festigkeiten einiger Hochtemperatur-Verstärkungswerkstoffe als Funktion der Beanspruchungstemperatur aufgetragen, von denen Al_2O_3 -Whisker und Kohlenstoffasern am beständigsten sind. Kohlenstoffasern schei-

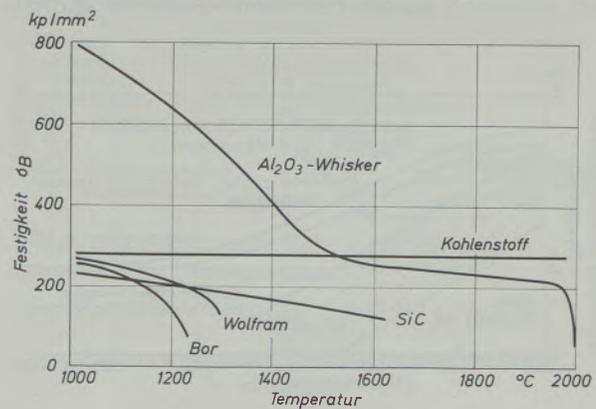


Abb. 9

Festigkeit verschiedener Hochtemperatur-Verstärkungswerkstoffe als Funktion der Temperatur

den wegen der schlechten Verträglichkeit mit Metall-Matrixwerkstoffen jedoch praktisch zumindest in ungeschütztem Zustand aus. Für Wolfram-Nickel-Verbundwerkstoffe und Al_2O_3 -Whisker-Nickelsysteme gibt EIBNER die in Abb. 10 dargestellten Festigkeitswerte im Bereich von 700 bis $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder, wobei Zeitstandfestigkeiten von ca. $\sigma_{B100h} = 15 \text{ kp/mm}^2$ bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ vom Wolfram/Nickel-Verbundwerkstoff erreicht werden. Die theoretisch erzielbaren spezifischen Zeitstandfestigkeiten von extrem temperaturbeständigen Verbundsystemen mit BeO und Al_2O_3 als Verstärkung und Niob als Matrix werden in Abb. 11 zusammen mit konventionellen Hochtemperaturwerkstoffen, wie Niob und Molybdän, dargestellt. Damit müßten bis zu Temperaturen

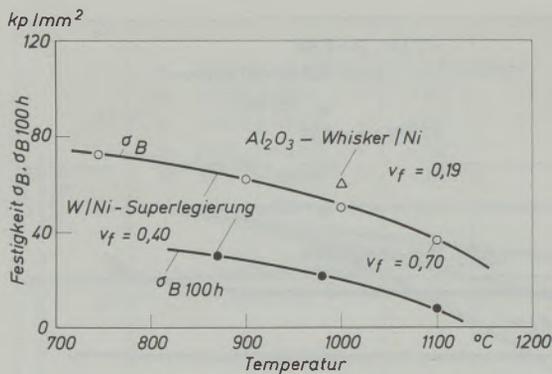


Abb. 10

Festigkeit und Zeitstandfestigkeit von Hochtemperatur-Faserverbundwerkstoffen als Funktion der Temperatur (1)

von 1600°C noch höhere spezifische Festigkeiten als ca. $2 \cdot 10^5 \text{ cm}$ zu erzielen sein, die für Turbinenschaufeln und in der Luftfahrt für Leichtbauteile als mindestens erforderlich angesehen werden.

Große Schwierigkeiten bereitet vor allem für Hochtemperaturwerkstoffe die Verarbeitungstechnik der Komponenten zu Verbundwerkstoffen. Während es bei normalen Glasfaser-Kunst-

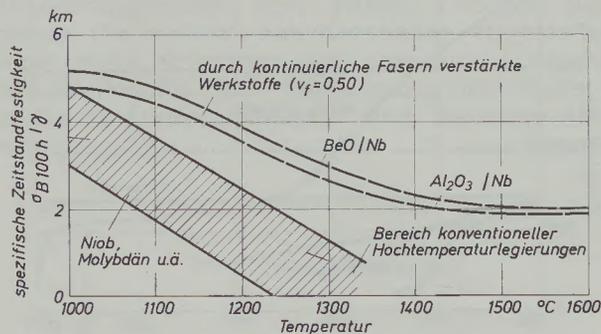


Abb. 11

Spezifische Zeitstandfestigkeit von Hochtemperaturwerkstoffen (1)

stoffen schwierig ist, großtechnisch eine wirtschaftliche Fertigung zu erstellen, stößt bei den Hochtemperatur-Verbundwerkstoffen zur Zeit noch die Herstellung kleiner Mengen auf Schwierigkeiten. Gebräuchlich sind hier das Schmelzinfiltrationsverfahren, bei dem die Matrix schmelzflüssig in Faserbündel oder ausgelegte Whiskervliese eingebracht wird, sowie das Faserbeschichtungsverfahren, bei dem zunächst die Fäden kontinuierlich mit dem Matrixmetall aus der Schmelze überzogen und anschließend zum Verbund verpreßt werden. Ähnlich läßt sich für rotationssymmetrische Teile auch das Faserwickelverfahren einsetzen. Da die bisher angewandten Herstell- und Verarbeitungsverfahren für Hochtemperaturverbundwerkstoffe zumeist nur im Labormaßstab

betrieben wurden, liegt gerade hier für die künftige Entwicklung noch eine Lücke zur wirtschaftlichen Herstellung von Verbundwerkstoffen mit extremen Eigenschaften.

Bei der Auswahl und dem Einsatz von Verbundwerkstoffen sind letztlich die auf den erzielten Nutzen bezogenen Werkstoffkosten entscheidend. Hierzu sind verschiedene Bewertungskriterien gebräuchlich. In der Luftfahrt wird beispielsweise jedes eingesparte Kilogramm Gewicht in der Gesamtkonstruktion mit Kostenersparnissen von DM 1000.- und mehr bewertet. Allgemein ist für verschiedene mögliche Werkstoffe systemanalytisch eine Kosten/Nutzen-Ermittlung durchzuführen und der sich daraus als günstigster ergebende Werkstoff auszuwählen. Für die Ermittlung von Vergleichsdaten zur Beurteilung der Kosten je Festigkeits- und E-Modul-Einheit bietet sich ein von Robbins (2) angeführtes Verfahren an, bei dem die Werkstoffkosten auf Festigkeits- und E-Modulwerte je Längeneinheit bezogen werden. In Tabelle 3 sind derartige Vergleichswerte für einige konventionelle Konstruktionswerkstoffe sowie Epoxidharz mit Kohlenstofffaser- und Glasfaserverstärkung angegeben. Es ist zu sehen, daß KFK wegen der hohen Faserkosten bisher noch nicht wirtschaftlich einzusetzen sind, wenn nicht den gewichtsspezifischen Eigenschaften der Vorzug gegeben wird. Da mit zunehmender Erprobung und der Erschließung weiterer möglicher Einsatzgebiete und damit steigender Herstellmengen eine sinkende Tendenz für die Preise aller hochfesten Verstärkungswerkstoffe zu erwarten ist, erscheint es interessant zu berechnen, bei welchen Werkstoffpreisen z. B. Epoxidharz mit Kohlenstofffaserverstärkung kostengünstig Vorteile zur Erzielung gleicher Festigkeits- oder E-Modulwerte bietet. Vergleichswerte für die in Tabelle 3 angeführten Konstruktionswerkstoffe sind in Tabelle 4 eingetragen. Daraus ist zu ersehen, daß vor allem im Vergleich mit Titan, aber auch zu Glasfaser-Epoxidharz keine unrealistisch hohe Preissenkung für Kohlenstofffasern erforderlich ist, um sie als Konkurrenzwerkstoffe interessant erscheinen zu lassen. Die geschätzte Preisentwicklung für einige hochfeste Verstärkungswerkstoffe ist in Abb. 12 eingetragen, aus der für Kohlenstofffasern zu entnehmen ist, daß sie am ehesten preisliche Vorteile bieten werden und bereits ab 1975 bis 1980 im Verbund mit Kunststoffen zu ernsthafter Konkurrenz mit konventionellen hochfesten Konstruktionswerkstoffen antreten können. Bei Whiskern als Verstärkungswerkstoffen ist der Zeitpunkt wirtschaftlicher Anwendung für einen verbreiteten technischen Einsatz wegen der vorliegenden Schwierigkeiten noch nicht exakt abzuschätzen, jedoch gilt auch hier prinzipiell die in Abb. 13 dargestellte Abhängigkeit der Werkstoffpreise von der produzierten Menge, die für die meisten Konstruktionswerkstoffe in der dargestellten Abhängigkeit als gültig angesehen werden kann. Sowohl für

Tabelle 3

Werkstoffkosten verschiedener Konstruktionswerkstoffe im Vergleich mit Verbundwerkstoffen, bezogen auf Festigkeit und E-Modul

Werkstoffe	Festigk. σ_B kp/mm ²	E-Modul E kp/mm ²	spez. Gewicht γ P/cm ³	Preis DM/kp	Kosten je Festigkeitseinheit und m Länge DM/10 ³ kp m	Kosten je E-Moduleinheit und m Länge DM/10 ⁶ kp m
Stahl	100	21.000	7,8	1,20	0,09	0,45
Stahl	60	21.000	7,8	0,80	0,10	0,30
Aluminium	25	7.000	2,7	2,60	0,28	1,00
Zink	28	7.400	6,6	2,15	0,51	1,90
Titan	94	11.000	4,5	52,00	2,50	23,40
Glasfaserverst. ¹⁾ Epoxidharz	50	5.000	1,8	30,00	1,10	10,80
KFK, hohe Festigk. ²⁾	110	12.000	1,6	800,00	11,60	107,00
KFK, hoher E-Modul ²⁾	80	21.000	1,5	800,00	15,00	61,00

¹⁾ 80 Vol. % Glas; ²⁾ 50 Vol. % Kohlenstofffaser

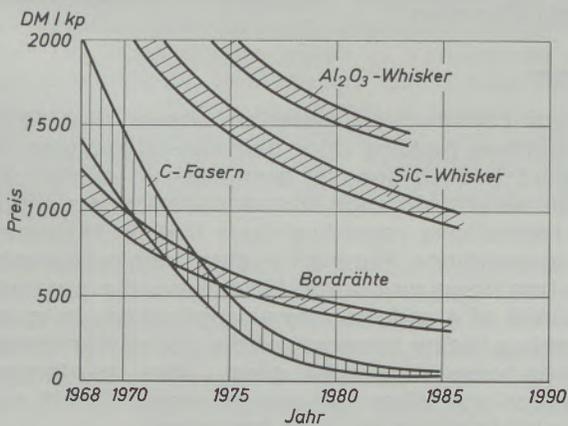


Abb. 12

Künftige Preisentwicklung von Kohlenstofffasern und anderen Verstärkungsfasern

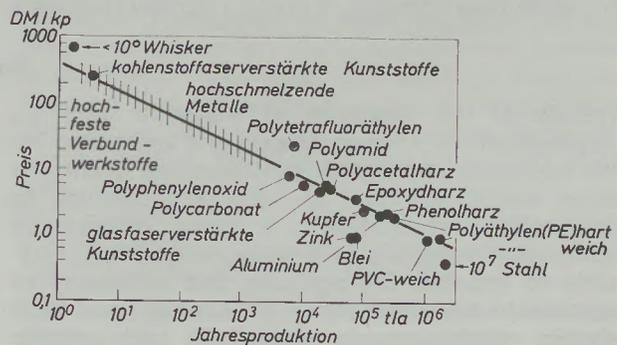


Abb. 13

Preise verschiedener Werkstoffe als Funktion der Jahresproduktion

Tabelle 4

Preise (DM/kp) für Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffe, bei denen die Kosten je Festigkeits- und E-Moduleinheit gleich denen anderer Werkstoffe sind

Werkstoffe	KFK-Epoxidharz hoher E-Modul		KFK-Epoxidharz hohe Festigkeit	
	Festigkeit	E-Modul	Festigkeit	E-Modul
Stahl, $\sigma_B = 100$ kp/mm ²	4,80	6,30	6,20	3,35
Stahl, $\sigma_B = 60$ kp/mm ²	5,30	4,20	6,90	2,25
Aluminium	15,00	14,00	19,30	7,50
Titan	133,00	328,00	172,00	175,00
Zink	27,00	26,60	35,00	14,20
Glasfaser-Epoxidharz	58,00	151,00	76,00	81,00

Whisker-Verbundwerkstoffe als auch alle anderen angeführten Verbundsysteme ist es bereits jetzt erforderlich, systematisch mögliche Einsatzgebiete zu analysieren und Kostengrenzen zu definieren, bei denen unter Berücksichtigung des Gesamtsystems eine wirtschaftliche Verwendung von Verbundwerkstoffen möglich wäre. Auf diese Weise können sich potentielle Hersteller, Verarbeiter und Anwender von Verbundwerkstoffen frühzeitig auf den Zeitpunkt ein-

stellen, an dem ein Übergang auf Verbundwerkstoffe sinnvoll ist. In der weiteren Arbeit des ITE werden die Möglichkeiten einer derartigen systemanalytischen Bewertung der Werkstoffwahl an konkreten Einsatzfällen untersucht und methodische Grundlagen zur Werkstoffwahl und -substitution erarbeitet, die sich nicht nur auf Verbundwerkstoffe beschränken, sondern prinzipiell für jedes Werkstoffauswahlproblem anzuwenden sind.

Zusammenfassung

Es werden Trends in der Werkstoffforschung und -entwicklung aufgezeigt und Beispiele für die Notwendigkeit gezielter Werkstoffsynthesen gegeben. Verbundwerkstoffe bieten in breiter Variation eine exakte Anpassung der Werkstoffeigenschaften an die Anforderungen im Einsatz. Die Eignung und Leistung von Verbundwerkstoffen, insbesondere mit Kunststoffmatrix, für Ansprüche in modernen Leichtbaukonstruktionen läßt sich mit hochfesten und hochsteifen Verstärkungswerkstoffen noch verbessern. Der Vergleich zu Verbundwerkstoffen mit Metallmatrix sowie konventionellen Konstruktionswerkstoffen

zeigt, daß faserverstärkte Kunststoffe entscheidende Vorteile hinsichtlich ihrer spezifischen, d. h. auf das Gewicht bezogenen, Eigenschaften bieten, jedoch hinsichtlich ihrer Temperaturbeständigkeit Beschränkungen im Einsatz unterworfen sind. Von den modernen Verstärkungswerkstoffen haben Kohlenstoffasern und Bor-drähte die größte Aussicht auf eine breitere technische Verwendung, jedoch läßt sich eine im Vergleich zu glasfaserverstärkten Kunststoffen und anderen Leichtwerkstoffen höhere Wirtschaftlichkeit in den nächsten Jahren noch nicht erkennen.

Summary

Trends in the research of materials and its development are being viewed and examples for the necessity of material synthesis are given. An exact accommodation of material properties to application requirements is being offered by composite materials in a wide variety. It is possible to improve the aptitude and efficiency of composite materials with high strength and high elastic reinforcements especially with plastic matrix demanded by modern light-weight constructions. The comparison of composite materials with metal matrix as well as conven-

tional construction materials shows that fibre reinforced plastics offer decisive advantages in regard to their specific properties in relation to their weight, although their application is subject to restrictions regarding their limit in temperature resistance. From all modern reinforcements carbon fibres and boron fibres have the greatest chance of a wide technical application. In spite of this a higher economy of the above mentioned fibres compared with glass fibre reinforced plastics and other light-weight materials will not be visible within the next few years.

Résumé

On donne un aperçu des tendances de la recherche et du développement dans le domaine des matériaux et on cite des exemples confirmant la nécessité d'une synthèse dirigée de matériaux nouveaux. Les matériaux composites offrent, dans une large gamme de variétés, une adaptation parfaite des propriétés du matériau aux exigences posées en exploitation. L'efficacité et la performance des matériaux composites, surtout à matrice en matière plastique, dans les constructions modernes légères, peuvent être encore améliorées grâce à des matériaux de renforcement extrêmement rigides. La comparaison avec des matériaux composites à matrice métallique et les matériaux de con-

struction classiques montre que les plastiques renforcés par des fibres présentent des avantages indéniables du point de vue de leur propriétés spécifiques, c'est-à-dire rapportées au poids, mais que du point de vue de leur résistance thermique, leur domaine d'application doit être limité. Parmi les matériaux de renforcement modernes, les fibres de carbone et de bore offrent le plus de perspectives d'un emploi étendu en technique, mais on n'entrevoit pas encore, dans les prochaines années, de possibilités économiques plus grandes lorsqu'on les compare aux plastiques renforcés par des fibres de verre ou à d'autres matériaux de construction légers.

Literaturverzeichnis

1. Elßner, G.; Aussichten für die Entwicklung technisch nutzbarer faserverstärkter Hochtemperaturwerkstoffe; Vortrag zur Tagung „Verbundwerkstoffe“ in Konstanz, 22. und 23. Oktober 1970.
2. Robbins, D.; Carbon Fibre Composites in General Engineering Practice; Vortrag zur International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications, London, 2. bis 5. Februar 1971.

DK 620.186 : 669.14 : 669.14.018.23

Vergleichende Messungen mit verschiedenen Bildanalysatoren in der quantitativen Gefügeanalyse

Von W. Bartholome, M. Fröhlike und H. J. Köstler, Neunkirchen/Saar

Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Neunkircher Eisenwerke AG, vorm. Gebrüder Stumm

Bestimmung der Mangansulfidverteilung und des oxidischen Reinheitsgrades in Automatenstählen, der mittleren Korngröße und des Ferrit-Perlit-Verhältnisses in Kohlenstoffstählen sowie der Freiflächenverschleißmarke an Drehstählen mittels der quantitativen Gefügeanalyse; Vergleichsmessungen mit 4 verschiedenen Geräten.

Determination of distribution of manganese sulphides and the oxide degree of purity in free cutting steel, of the average grain size and the ferrite-perlite-relation in carbon steel as well as the wear of top face on turning tools by means of the quantitative structure analysis; comparing measurement with four different instruments.

Détermination de la distribution du sulfure de manganèse et de la propreté en oxydes des aciers de décolletage, de la grosseur de grain moyenne et du rapport ferrite-perlite dans les aciers au carbone, ainsi que de l'usure des surfaces libres d'outils de tour, au moyen de l'analyse de structure quantitative; mesures comparatives effectuées avec quatre appareils différents.

Seit ihrer Einführung wurde die quantitative elektronische Bildanalyse bevorzugt bei der Untersuchung technischer Werkstoffe angewendet (1). Unter diesen waren es vorwiegend die Eisenwerkstoffe, bei denen die bisher eher qualitative, oftmals subjektive Beurteilung der Art, Form, Größe und Häufigkeit von Gefügekomponenten durch eine quantitative, statistisch gesicherte Analyse ersetzt werden sollte (2) bis (20).

Der Entwicklungsstand der heute angebotenen Geräte gestattet ihre Anwendung in der Grundlagenforschung. Um jedoch ihre Vorteile auch in der routinemäßigen Qualitätskontrolle von Eisenwerkstoffen hinsichtlich ihrer Gefügeparameter nutzen zu können, sind noch wesentliche Voraussetzungen zu erfüllen. Dabei muß der Tatsache Rechnung getragen werden, daß immer nur Gefügebilder analysiert werden. Da die Aufnahme des Gefüges lichtoptisch erfolgt, kann schon hier auf Grund systematischer Fehler keine vollständige Identität zwischen Objekt und Bild erwartet werden (21), (22). Ähnlich führen systematische Mängel bei der Umsetzung lichtoptischer in elektronische Signale zu Fehlanalysen.

Den Schwächen bei der genauen Erkennung der zu messenden Objekte und der Erzielung gut reproduzierbarer Analyseergebnisse zu begegnen, sollten die Gerätehersteller mehr Gewicht als der Erhöhung der Ausgabegeschwindigkeit von Meßergebnissen beilegen. Darüber hinaus sollte die Schaffung von Standards, z. B. für Grautonstufen oder für die Korrektur von Bildrandfehlern (23), gefordert werden, damit Geräte verschiedener Herkunft gleichwertige Ergebnisse liefern. Andererseits muß der Anwender bereit sein, bisherige Denkkategorien zu verlassen und der Logik der automatischen Bildanalysatoren zu folgen: Diese Forderung be-

zieht sich sowohl auf die Präparation der zu untersuchenden Objekte und die Verwendung optischer Zusatzeinrichtungen als auch auf das Erkennen der einen Gefügebestandteil charakterisierenden Merkmale, die analoge Programmierung der Analysatoren und die Wiedergabe der Meßergebnisse durch gesicherte mathematische Größen. Auf diese Weise kann dann auch eine Korrelation zwischen Gefügekomponenten und technologischen Kenndaten eines Werkstoffes besser hergestellt werden, als es z. B. mit Bildreihen möglich ist (24), (25).

Die vorliegende Arbeit soll an Hand von vergleichenden Messungen an Schlifflinien, die als Testproben dienen, Auskunft über die Aussagefähigkeit verschiedener Bildanalysatoren bei metallographischen Routineuntersuchungen liefern.

Aufgabenstellung und Versuchsergebnisse

Untersucht werden sollten:

1. die Größenverteilung von Mangansulfiden in Automatenstählen;
2. der oxidische Reinheitsgrad eines Automatenstahles;
3. die mittlere Korngröße in Stählen mit 0,075 %, 0,11 % und 0,16 % Kohlenstoff;
4. das Ferrit-Perlit-Verhältnis in Stählen mit 0,075 % und 0,43 % Kohlenstoff;
5. die Verschleißmarkengröße an Freiflächen von Drehstählen.

Die sechs derzeitigen Hersteller von Bildanalysatoren wurden unter eingehender Information über Art, Umfang und Ziel der Untersuchung zu Vergleichsmessungen eingeladen. Diese konnten schließlich an vier Geräten, die in dieser Arbeit mit A, B, C und D bezeichnet

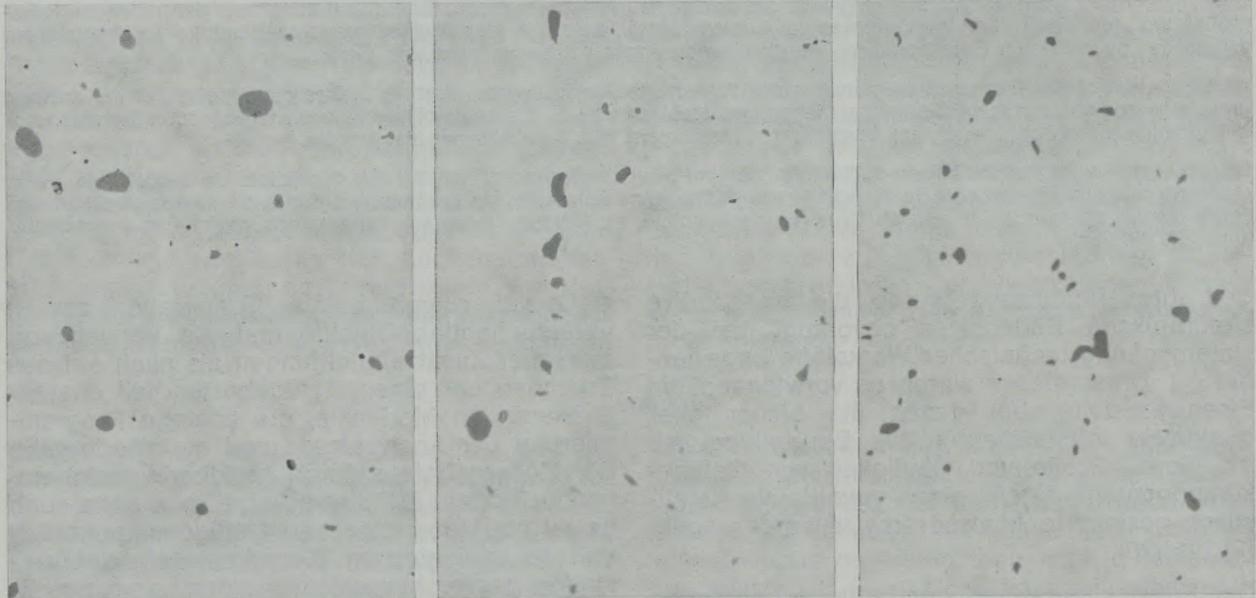
werden, zur Durchführung kommen. Das Leistungsvermögen der Geräte, von denen drei nach dem Fernsehprinzip arbeiten, entsprach dem Stand der Entwicklung im ersten Halbjahr 1971.

Größenverteilung von Mangansulfiden in Automatenstählen

In früheren Untersuchungen wurde ein neuer Weg zur Ermittlung der Mangansulfidverteilung

in Automatenstählen gezeigt (26), (27). Mit Hilfe eines quantitativen Bildanalysators wurden dabei Anzahl und Größe der sulfidischen Einschlüsse im Querschliff erfaßt. Diese Untersuchungen sollten jetzt mit den bereitgestellten Geräten an den Stahlqualitäten 9 S Mn Pb 28 und 9 S Mn Pb 28 + Te wiederholt werden. An Testproben standen ungeätzte Querschliffe aus der Rand-, Übergangs- und Kernzone von Knüppeln \varnothing 85 mm sowie von Stäben \varnothing 19 mm und Draht \varnothing 6,5 mm zur Verfügung. Die Abb. 1 bis 4

Knüppel \square 85



Rand

Übergang

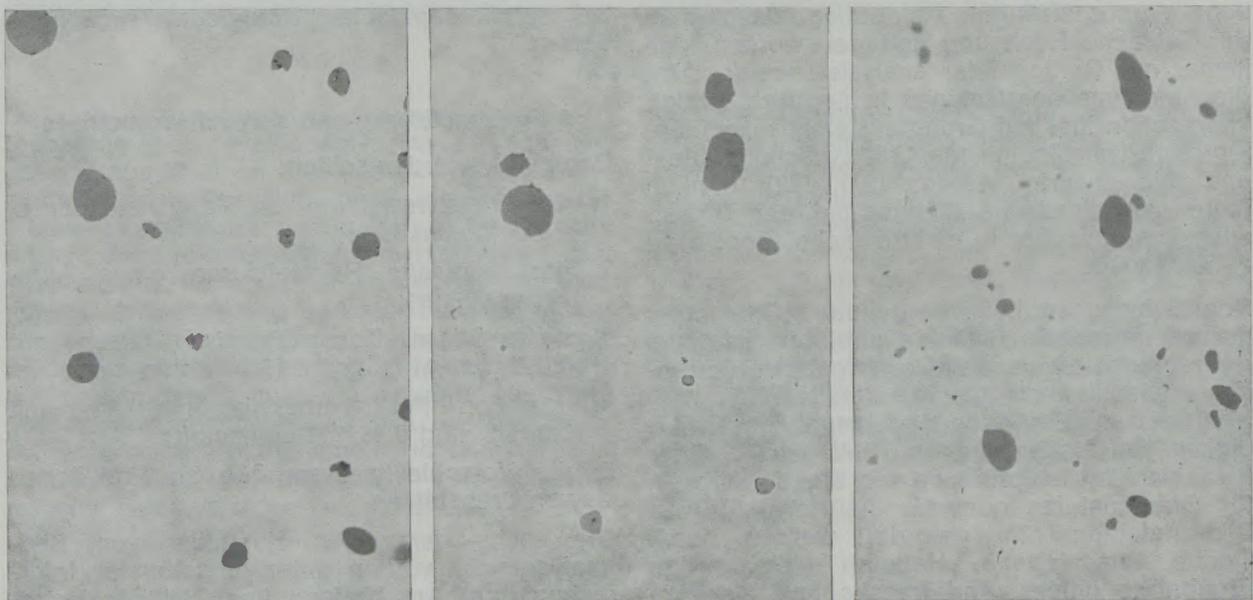
Kern

Abb. 1

ungeätzt, $V = 500\text{mal}$

Mn-Sulfide im Querschliff, 9 SMnPb 28

Knüppel \square 85



Rand

Übergang

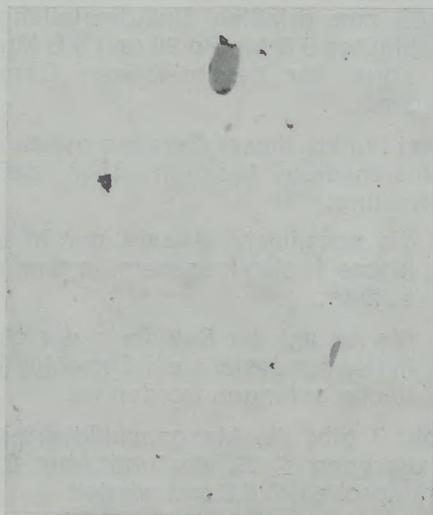
Kern

Abb. 2

ungeätzt, $V = 500\text{mal}$

Mn-Sulfide im Querschliff, 9 SMnPb 28 + Te

9 SMnPb 28



9 SMnPb 28 + Te

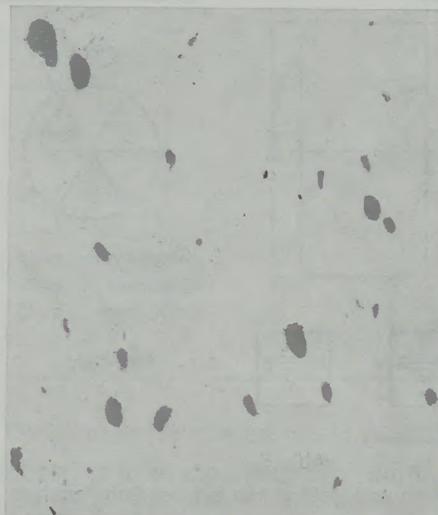
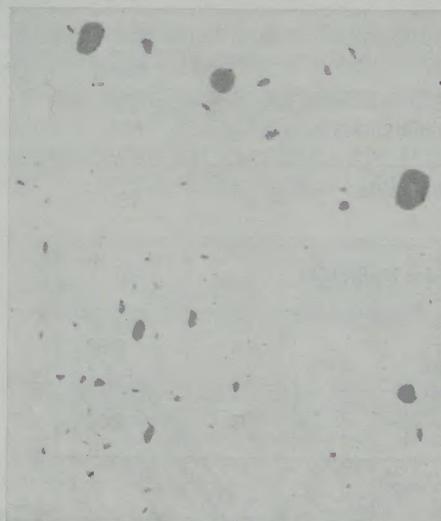
Stabproben ϕ 19 mmungeätzt, $V = 500$ mal

Abb. 3

Mn-Sulfide im Querschliff

Draht ϕ 6,5 mm

9 SMnPb 28

9 SMnPb 28 + Te

Abb. 4

Mn-Sulfide im Querschliff

ungeätzt, $V = 500$ mal

zeigen die MnS-Größe und -Verteilung in diesen Proben. Die Messungen wurden nach dem in Abb. 5 gezeigten Schema durchgeführt. Die Anzahl der untersuchten Meßfelder je Schliff und ihr jeweiliger Abstand sind in Tabelle 1 angeführt. Die optischen Daten der eingesetzten Geräte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Da nur die Analysatoren A und B logische Ergebnisse lieferten, wurde hier auf die Wiedergabe von Daten der beiden anderen Geräte verzichtet.

Die Anzahl der im Querschliff nahezu kreisförmigen Mangansulfide wurde entsprechend der in Tabelle 3 wiedergegebenen Größenklasseneinteilung erfaßt. Die dabei erzielten Meßergebnisse zeigen an, wie viele Mangansulfide (N) in

einem Meßfeld von 1 mm^2 einen größeren Durchmesser haben, als der Klassengrenzwert (d) vorgibt. Eingetragen in ein Koordinatensystem mit numerischer Abszissen- und logarithmischer Ordinatenenteilung bilden sie eine eindeutig bestimmte, als Mangansulfid-Kennlinie bezeichnete Gerade der Gleichung

$$\lg N = -m \cdot d + b. \quad [1]$$

Darin bedeuten:

- N Anzahl der Mangansulfide (Ordinatenwert) in einem Meßfeld der Größe 1 mm^2 ;
- m Steigung der Geraden;
- d Grenze der Größenklasse (Abszissenwert);
- b Ordinatenabschnitt der Geraden.

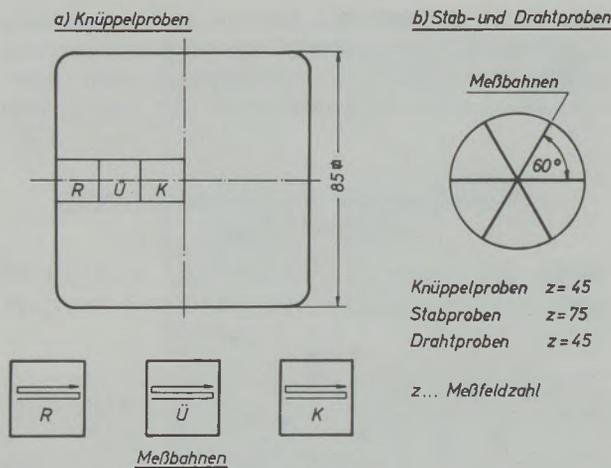


Abb. 5

Lage der Proben und Meßbahnen bei der Sulfidanalyse

In Abb. 6 sind die in den Knüppelproben $\varnothing 85$ mm erfaßten Sulfidverteilungen für die Stahlgüten 9 S Mn Pb 28 und 9 S Mn Pb 28 + Te in Form der beschriebenen Geraden eingezeichnet.

Zwei Punkte dieser Geraden geben eine genaue zahlenmäßige Auskunft über die Einschlußverteilung:

1. die spezifische Anzahl der in der Größenklasse 1, also insgesamt je mm^2 gemessenen Sulfide;
2. die Anzahl der Sulfide in der Größenklasse, in der mindestens ein Einschluß je mm^2 Meßfläche gefunden worden ist.

Abb. 7 gibt die Mangansulfidverteilung in den Stabproben $\varnothing 19$ mm und Abb. 8 die in den Drahtproben $\varnothing 6,5$ mm wieder.

Tabelle 1
Probenschema

	Knüppelproben $\varnothing 85$ mm			Stabproben $\varnothing 19$ mm	Drahtproben $\varnothing 6,5$ mm
	Rand	Übergang	Kern		
Anzahl der Meßbahnen	3	3	3	3	3
Anzahl der Meßfelder je Meßbahn	15	15	15	25	15
Gesamtzahl der Meßfelder	45	45	45	75	45
Mittenabstand der Meßfelder (mm)	A	0,62	0,62	0,62	0,31
	B	0,60	0,60	0,60	0,30

Tabelle 2
Optische Daten

	Gerät A	Gerät B
Objektiv	$32 \times / 0,50$	$32 \times / 0,50$
Okular	$5 \times$	$8 \times$
Rasterpunkt	$0,486 \mu\text{m}$	$0,50 \mu\text{m}$ in Zeilenrichtung
Meßfeldgröße am Objekt	$620 \text{ RP} \times 620 \text{ RP}$ $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$	400 RP in Zeilenrichtung $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$
Meßfeldgröße am Monitor	ca. $177 \text{ mm} \times 177 \text{ mm}$	ca. $285 \text{ mm} \times 285 \text{ mm}$
Abbildung des Meßfeldes am Monitor	ca. 580fache lineare Vergrößerung	ca. 1425fache lineare Vergrößerung

Tabelle 3
Größenklassen

Klasse Nr. D		1	2	3	4	5	6	7	8
Klassengrenze d in μm	Gerät A	0,486	0,972	1,944	3,888	5,836	7,776	9,720	11,664
	Gerät B	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
Anzahl der Rasterpunkte		1	2	4	8	12	16	20	24

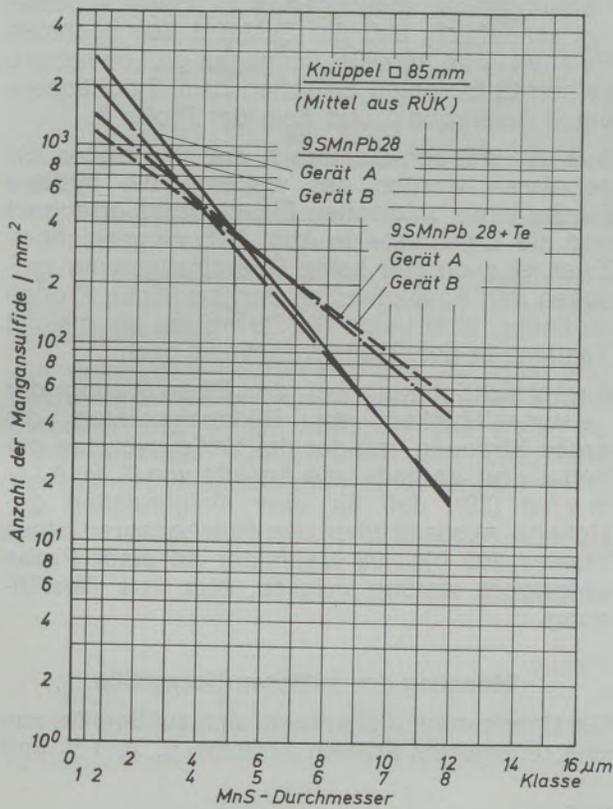


Abb. 6
MnS-Kennlinien

Die zahlenmäßigen Ergebnisse stehen in Tabelle 4.

Ein Vergleich der von den Geräten A und B gelieferten Werte macht deutlich, daß mit beiden prinzipiell die durch den Te-Gehalt und die Warmverformung beeinflusste Mangansulfidausbildung in Automatenstählen erfaßt werden kann und nur relativ kleine Unterschiede zwischen den Meßergebnissen bestehen. Eine exakte Übereinstimmung war nicht zu erwarten, da dieser das Nachpolieren der Proben, Unterschiede in der Grauwerteinstellung und sicherlich auch Bildrandfehler im Wege standen.

Oxidischer Reinheitsgrad in Automatenstählen

Neben den Mangansulfiden enthält der halbberuhigte Automatenstahl auch oxidische Einschlüsse, deren Anzahl, Größe und Verteilung seinen „oxidischen Reinheitsgrad“ ausmachen. Die Oxide liegen im gewalzten Stahl meist in unmittelbarer Nähe der zeilenförmig angeordneten Mangansulfide. Häufig bilden beide Arten aber auch Mischeinschlüsse, so daß bei diesen Stählen eine eindeutige Zuordnung der Oxide zu einem Einschlußtyp schlecht möglich ist.

Aus diesem Grunde wurden nur die Anzahl der Oxide je mm^2 Schlieffläche und der prozentuale Oxidflächenanteil ermittelt. Als Proben wurden drei Längsschliffe aus Versuchsmaterial

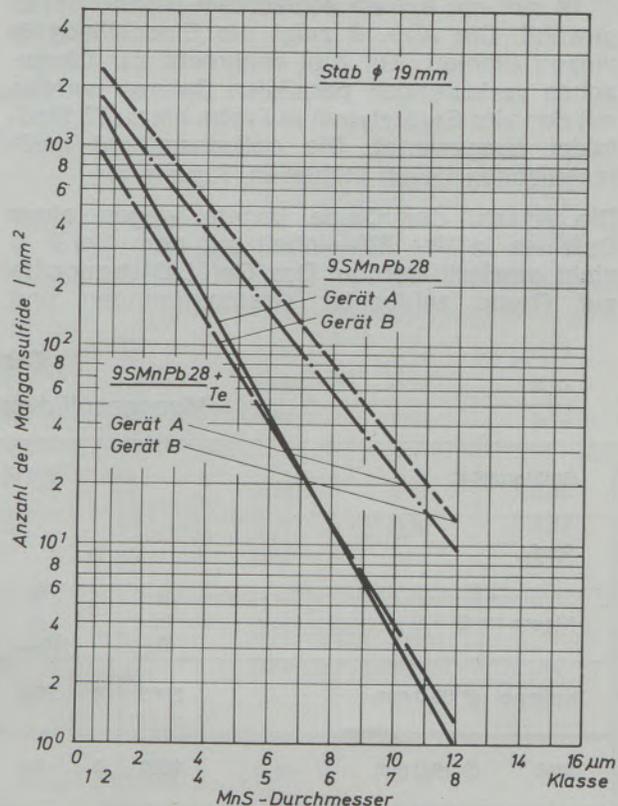


Abb. 7
MnS-Kennlinien

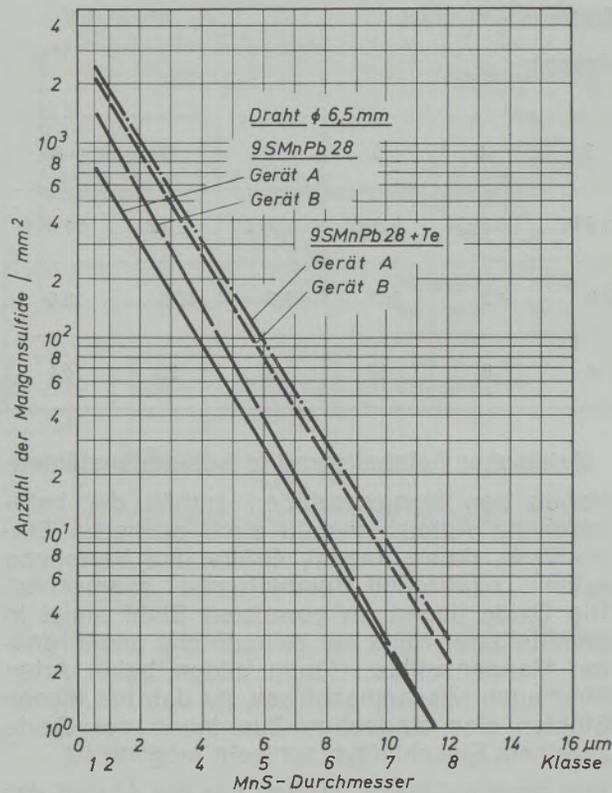


Abb. 8
MnS-Kennlinien

Ø 19 mm mit extrem schlechtem Reinheitsgrad gewählt. Die Abb. 9 zeigt die Einschlüsse in diesen Stählen. Auf drei senkrecht zur Längsachse verlaufenden parallelen Bahnen wurden mit den vier Gerätetypen je Probe bis zu 75 Meßfelder ausgewertet. Die optischen und meßtechnischen Daten stehen in Tabelle 5.

Die Anzahl der Oxide konnte wegen eines Defektes in der Zählinheit mit dem Gerät C nicht ermittelt werden. Das Gerät D vermochte auf Grund schlechter Grauton-trennung und

Schwächen in der Elektronik, die auch schon bei der Sulfidbestimmung zu unlogischen Ergebnissen führten, große und komplexe Einschlüsse nicht korrekt zu zählen.

In Abb. 10 a wurden die prozentualen Oxidflächenanteile miteinander verglichen. Eine absolute Übereinstimmung der Ergebnisse liegt nicht vor. Die Geräte B und D zeigen eine relative Übereinstimmung darin, daß der oxidische Reinheitsgrad bei Schliiff 2 der schlechteste, bei Schliiff 3 der beste ist. Das Gerät C hätte diese Tendenz u. U. bestätigen können, doch mußte infolge eines weiteren apparativen Fehlers die Analyse der Probe 3 ausfallen. Die prozentualen Flächenanteile bei den Schliiffen 1 und 2 aber lassen vermuten, daß auch hier die Grauton-trennung nicht scharf genug ist. Gerät A bestätigt schließlich, daß der Schliiff 3 den höchsten Reinheitsgrad aufweist, hingegen gibt es nahezu keinen Unterschied zwischen dem Oxidflächenanteil der Probe 1 und dem der Probe 2.

Aus den mit den Geräten A und B erzielten Ergebnissen wurden des weiteren die mittlere Fläche eines oxidischen Einschlusses errechnet und die Ergebnisse in Abb. 10 b eingezeichnet. Zwar ist auch hier keine Übereinstimmung zwischen den Absolutwerten der jeweiligen Proben zu finden, aber beide Geräte weisen die gleiche Tendenz in der Größenverteilung nach.

Berücksichtigt man bei der Einschätzung der Leistungsfähigkeit der Bildanalysatoren die große Streuung, mit der die Meßergebnisse behaftet sind, so findet die Ansicht von T. R. Allmand (28), daß für eine einigermaßen gesicherte Aussage über den Reinheitsgrad eines Stahles 300 bis 400 Meßfelder an einer Probe untersucht werden müssen, hier ihre Bestätigung.

Messung der mittleren Korngröße

Die Untersuchung erstreckte sich auf Schliiffe aus drei unlegierten Stählen mit 0,075 %, 0,11 % und

Tabelle 4
Mangansulfidverteilungskennwerte

Stahlqualität	9 S Mn Pb 28						9 S Mn Pb 28 + Te					
	A		B				A		B			
Gerät	N in D ₁	D _{max.}	N in D _{max.}	N in D ₁	D _{max.}	N in D _{max.}	N in D ₁	D _{max.}	N in D _{max.}	N in D ₁	D _{max.}	N in D _{max.}
Knüppel Ø 85,0 mm	2800	8	15,5	2000	8	16,5	1450	8	53	1160	8	45
Stab Ø 19,0 mm	1500	8	1,0	950	8	1,3	1800	8	8,2	2350	8	15,5
Draht Ø 6,5 mm	770	7	2,5	1430	7	2,7	2400	8	2,8	2200	8	2,1

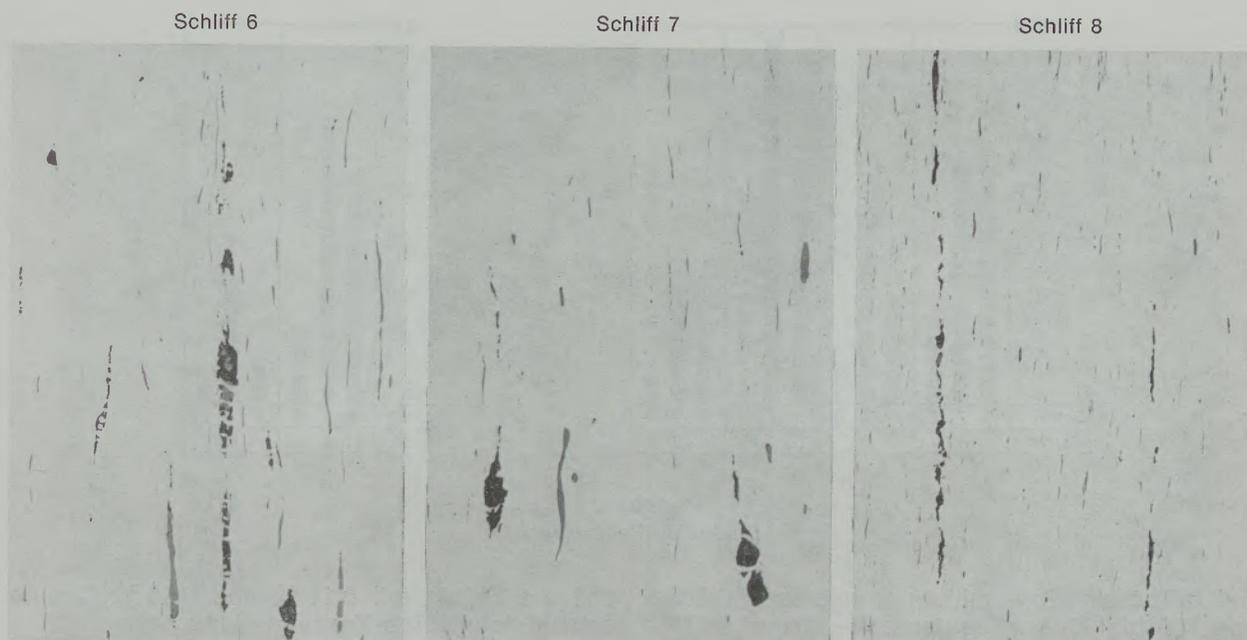


Abb. 9
Oxidischer Reinheitsgrad

ungeätzt, V = 200mal

0,16 % Kohlenstoff. Auf zwei senkrecht zueinander verlaufenden Bahnen wurden je 24 Meßfelder analysiert.

Zur genaueren Beurteilung der von den Bildanalysatoren gelieferten Meßergebnisse wurden dieselben Proben auf herkömmliche Weise sowohl nach dem Kreisverfahren als auch nach dem Durchmesserverfahren untersucht.

Die nach dem Kreisverfahren erfaßte mittlere Kornfläche diente als Vergleichswert. Eine gute Übereinstimmung zwischen diesem und der nach dem Durchmesserverfahren ermittelten mittleren Sehnenlänge ist durch die Gleichung

$$F_m = 1,5 \cdot d_m^2 \quad [2]$$

gegeben.

Tabelle 5
Oxidischer Reinheitsgrad

Gerät	Schliff/ Bild	lin. Vergr.	Meßfeld		Anzahl Oxide je mm ²	Oxidflächenant. (%)		mittl. Oxid- größe (µm ²)
			Größe (µm)	Anzahl		\bar{x}	$\pm \sigma$	
A	6/9	12,5 × 5	400 × 400	36	50	0,19	0,17	0,38
	7/9				34	0,18	0,13	0,53
	8/9				37	0,05	0,03	0,14
B	6/9	32 × 8	200 × 200	75	106	0,08	0,19	0,08
	7/9				59	0,14	0,30	0,24
	8/9				93	0,03	0,04	0,03
C	6/9	40 × 10	200 × 400	45	Zähler defekt	0,18	0,23	—
	7/9					0,53	0,31	—
	8/9					—	—	—
D	6/9	40 × 5	200 × 200	75	Zählung nicht möglich	0,06	0,12	—
	7/9					0,09	0,14	—
	8/9					0,02	0,06	—

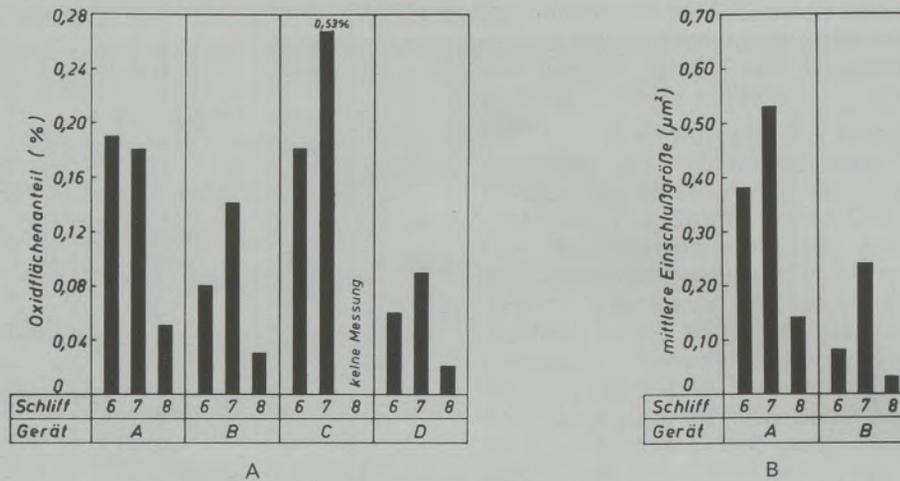


Abb. 10
Oxidischer Reinheitsgrad

Bei größerem Korn mit einer mittleren Fläche von 700 bis 900 µm², entsprechend der ASTM-Korngrößen 8-7, weicht allerdings die aus der mittleren Sehnenlänge nach Gleichung [2] errechnete mittlere Kornfläche von dem nach dem Kreisverfahren bestimmten Flächenwert um etwa 20 % ab. Offensichtlich ist bei einer Kornzahl von etwa 150 noch keine gute Übereinstimmung zwischen den Meßlinienabschnitten und den wahren mittleren Korndurchmessern gegeben.

Wie aus Abb. 11 ersichtlich, war in der ersten der drei untersuchten Proben die Gefügeausbildung zwischen Rand und Kern so unterschiedlich, daß diese Zonen getrennt ausgemessen werden mußten. Hingegen zeigt Abb. 12,

daß die Stähle mit 0,11 % und 0,16 % C eine sehr gleichmäßige Kornverteilung hatten.

Die Ergebnisse aus den Messungen nach dem Kreis- und Durchmesserverfahren und mit den vier Geräten stehen in Tabelle 6.

Die Untersuchungen an den Gerätetypen A und B konnten bei zwei verschiedenen Vergrößerungen vorgenommen werden. Demgegenüber waren mit den wesentlich langsamer arbeitenden Geräten C und D nur Messungen an Schliff 1 mit einer Vergrößerung möglich.

Mit den Geräten A, C und D wurde, wie beim Durchmesserverfahren, die mittlere lineare Korngröße erfaßt. Hieraus wurde nach Gleichung [2] die mittlere Kornfläche errechnet. Das Gerät B

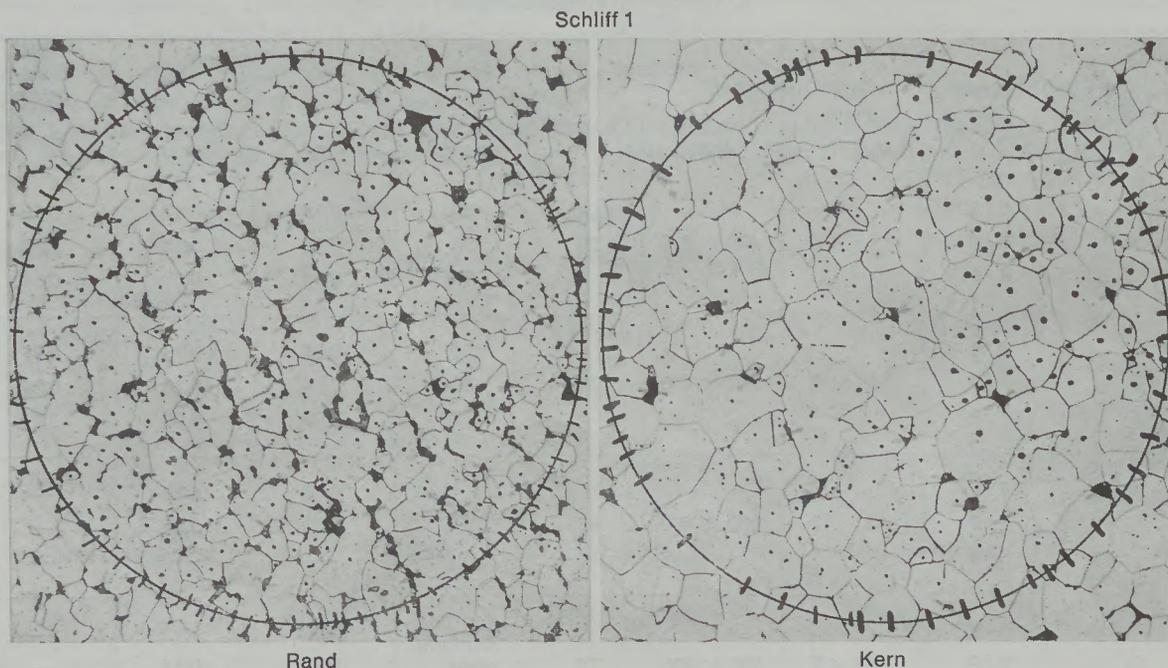


Abb. 11
Korngrößenbestimmung im Querschliff

HNO₃, V = 200mal

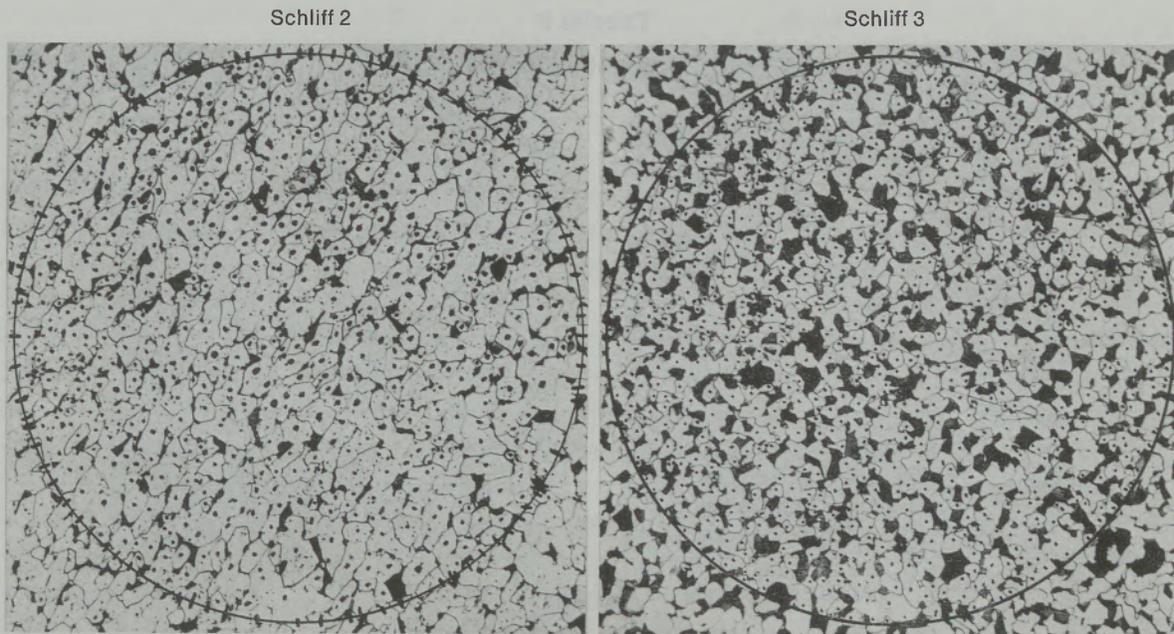


Abb. 12 HNO₃, V = 200mal
Korngrößenbestimmung im Querschliff

lieferte die mittlere Kornfläche direkt durch Division der Meßfeldfläche durch eine die Kornzahl charakterisierende Kenngröße.

In Abb. 13 werden die Ergebnisse aus der automatischen Bildanalyse den auf herkömmliche Weise erzielten Vergleichswerten gegenüber-

gestellt. Dabei zeigt sich, daß die vom Gerät B bei 256facher Vergrößerung gelieferten Meßgrößen die beste Übereinstimmung erreichen. Ähnlich gut liegen die Ergebnisse des Gerätes A bei 160facher Vergrößerung.

Die bei Schliff 1 von den Geräten C und D er-

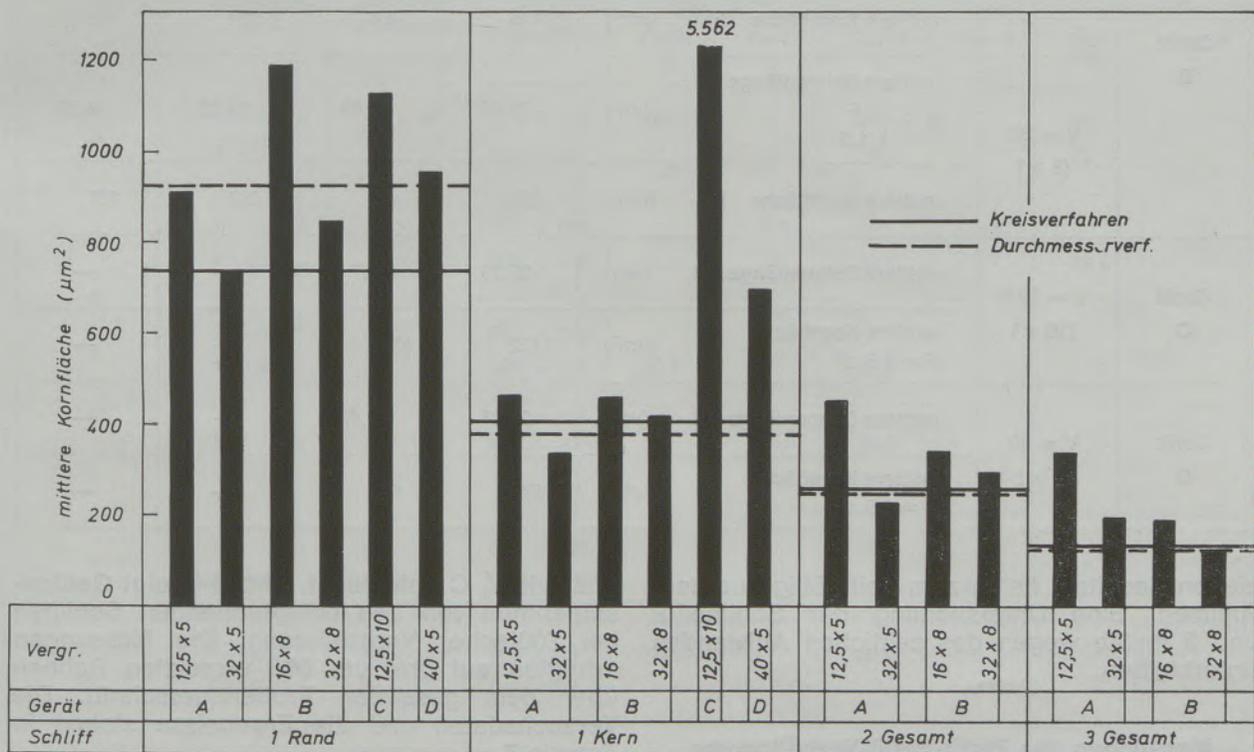


Abb. 13
Korngrößenmessung an Stahlproben mit 0,075 %, 0,11 % und 0,16 % C

Tabelle 6
Korngrößenbestimmung

Schliff		1		2	3	
		Rand	Kern	Gesamt	Gesamt	
Kreisverfahren	Kornzahl	533	1106	1789	3309	
	mittlere Kornfläche F (μm^2)	731	399	248	132	
Durchmesserverfahren	mittlere Sehnenlänge d (μm)	24,63	15,69	12,74	9,06	
	mittlere Kornfläche $F = 1,5 d^2$ (μm^2)	918	371	245	124	
Gerät A	$V = 12,5$ (5 ×)	mittlere Sehnenlänge d (μm)	24,64	17,42	17,31	14,86
		mittlere Kornfläche $F = 1,5 d^2$ (μm^2)	911	455	450	331
	$V = 32$ (5 ×)	mittlere Sehnenlänge d (μm)	22,01	14,72	12,43	11,18
		mittlere Kornfläche $F = 1,5 d^2$ (μm^2)	727	325	232	188
Gerät B	$V = 16$ (8 ×)	mittlere Sehnenlänge $d = \sqrt{\frac{F}{1,5}}$ (μm)	28,11	17,44	14,92	11,05
		mittlere Kornfläche F (μm^2)	1185	456	334	183
	$V = 32$ (8 ×)	mittlere Sehnenlänge $d = \sqrt{\frac{F}{1,5}}$ (μm)	23,65	16,69	13,83	9,20
		mittlere Kornfläche F (μm^2)	839	418	287	127
Gerät C	$V = 12,5$ (10 ×)	mittlere Sehnenlänge d (μm)	27,35	60,7	—	—
		mittlere Kornfläche $F = 1,5 d^2$ (μm^2)	1122	5526	—	—
Gerät D	$V = 40$ (5 ×)	mittlere Sehnenlänge d (μm)	25,07	21,42	—	—
		mittlere Kornfläche $F = 1,5 d^2$ (μm^2)	943	688	—	—

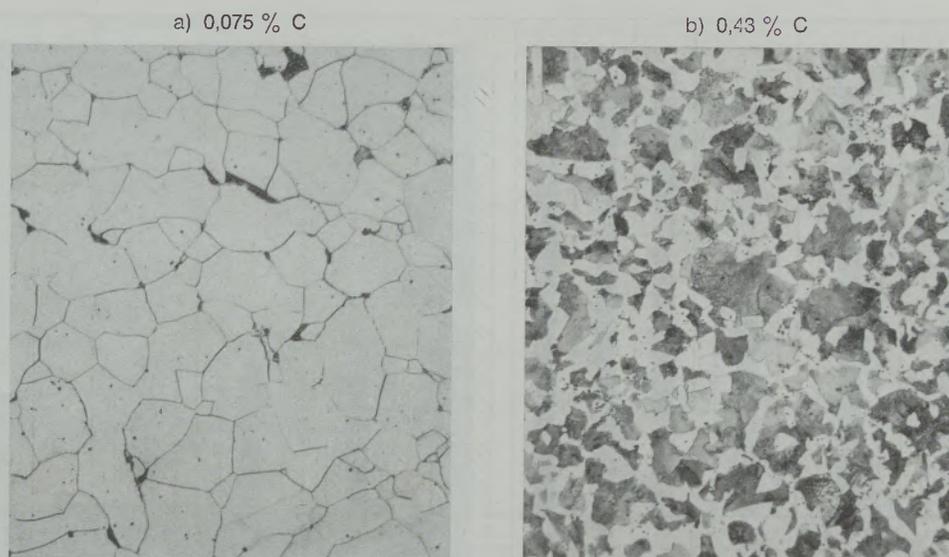
zielten Resultate fielen zum Teil völlig aus dem Rahmen. Eine Untersuchung der Schläffe 2 und 3 mußte wegen des zeitlichen Aufwandes unterbleiben.

Messungen des Ferrit-Perlit-Verhältnisses

Das Ferrit-Perlit-Verhältnis wurde an zwei Proben ϕ 19 mm aus unlegiertem Stahl mit 0,075 %

und 0,43 % C untersucht. Abb. 14 zeigt Gefügeaufnahmen von den entsprechenden Schläffen bei 200facher Vergrößerung. Die Messungen erfolgten auf drei um 60° versetzten Bahnen über dem gesamten Probenquerschnitt. Die Versuchsdaten und die Ergebnisse stehen in Tabelle 7.

Bei der Versuchsdurchführung wurde entweder der Ferritanteil (helle Phase) oder der Perlit-



HNO₃, V = 200mal

Abb. 14

Ferrit/Perlit-Verhältnisse im Querschliff

Tabelle 7

Ferrit-Perlit-Verhältnis

Gerät	Schliff-Nr. % C	lin. Ver- größerung	Meßfeld- größe (µm ²)	Rand		Mitte		Rand	
				Ferrit %	Perlit %	Ferrit %	Perlit %	Ferrit %	Perlit %
A	1 — 0,075	32 × 5	200 × 200	99		97		99	
	4 — 0,43	32 × 5	200 × 200	23		34		23	
B	1 — 0,075	16 × 8	400 × 400		0,9		5,6		1,3
	4 — 0,43	16 × 8	400 × 400	23,9		33,4		28,4	
	1 — 0,075	32 × 8	200 × 200		1,6		6,0		1,5
	4 — 0,43	32 × 8	200 × 200	30,7		34,9		27,9	
C	1 — 0,075	4 × 10	500 × 1000			98,6			
	4 — 0,43	—	—						
	1 — 0,075	12,5 × 10	500 × 200			95,3			
	4 — 0,43	12,5 × 10	500 × 200				95		
	1 — 0,075	20 × 10	500 × 20			85,2			
	4 — 0,43	20 × 10	500 × 20				74		
D	1 — 0,075	40 × 5	180 × 180		1,0		4,3		1,2
	4 — 0,43	40 × 5	180 × 180	28,7		33,6		29,3	

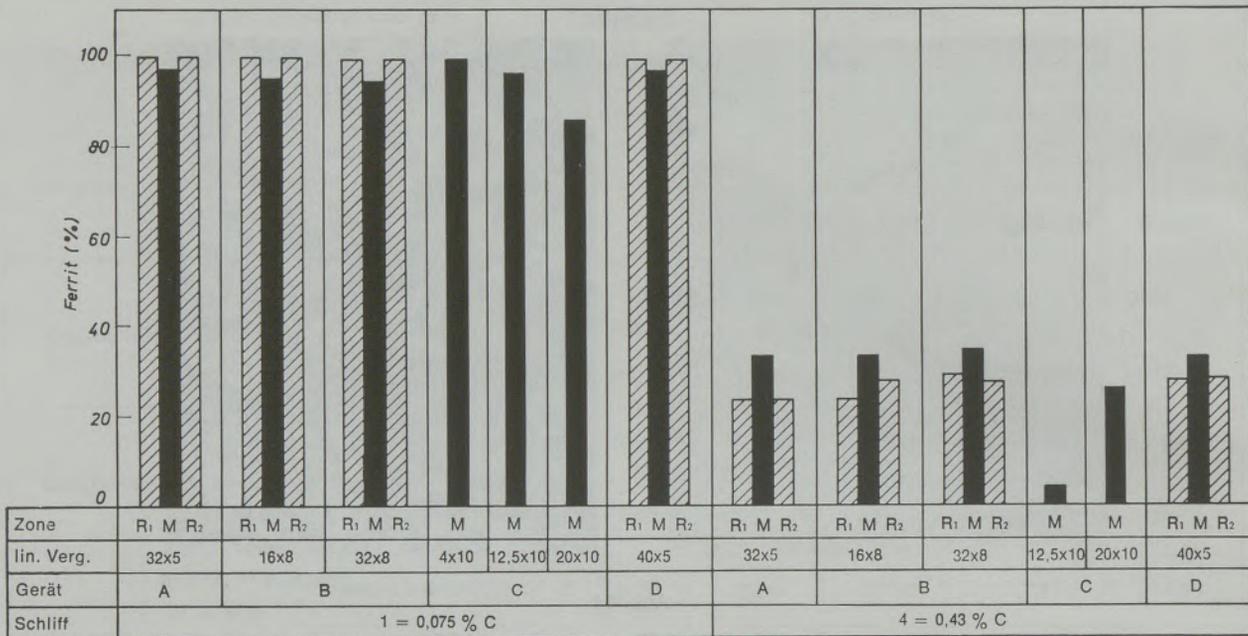


Abb. 15

Ferritanteil in Stählen mit 0,075 % und 0,43 % C

anteil (dunkle Phase) erfaßt. Zum besseren Vergleich wurden alle Meßergebnisse auf Ferrit umgerechnet und in Abb. 15 graphisch dargestellt.

Diese Analyse, die besonders bei der Bestimmung der Entkohlungstiefe wärmebehandelter und der Aufkohlungstiefe zementierter Stähle Anwendung finden sollte, kann mit den Geräten A, B und D mit guter Aussagesicherheit durchgeführt werden. Das Gerät C lieferte besonders bei Schliff 4 Ergebnisse, die von denen der übrigen Bildanalysatoren erheblich abweichen. Hinzu kommt eine starke Beeinflussung durch die Vergrößerung. Wegen der niedrigen Arbeitsgeschwindigkeit wurde die Randzone beider Schlitze mit diesem Gerät nicht untersucht.

Messungen der Verschleißfläche an Drehmeißeln

Als Maß für die Zerspanbarkeit eines Werkstoffes wird unter anderem auch die mittlere Breite der Verschleißmarke auf der Freifläche des Drehmeißels verwendet (Verschleißmarkenbreite). Mit einem elektronischen Bildanalysator läßt sich jedoch die Größe der Verschleißfläche bestimmen, die einen für den Verschleiß repräsentativeren Wert darstellt, da die Verschleißmarkenbreite als Mittelwert aus den unterschiedlichsten Größen errechnet wird.

Zur Ermittlung der Verschleißfläche wurde dieser ein Rechteck überlagert, dessen eine Seite bei allen Messungen 2,0 mm lang war und parallel zur Schneidkante lag. Die Untersuchung fand an den in Abb. 16 gezeigten Mei-

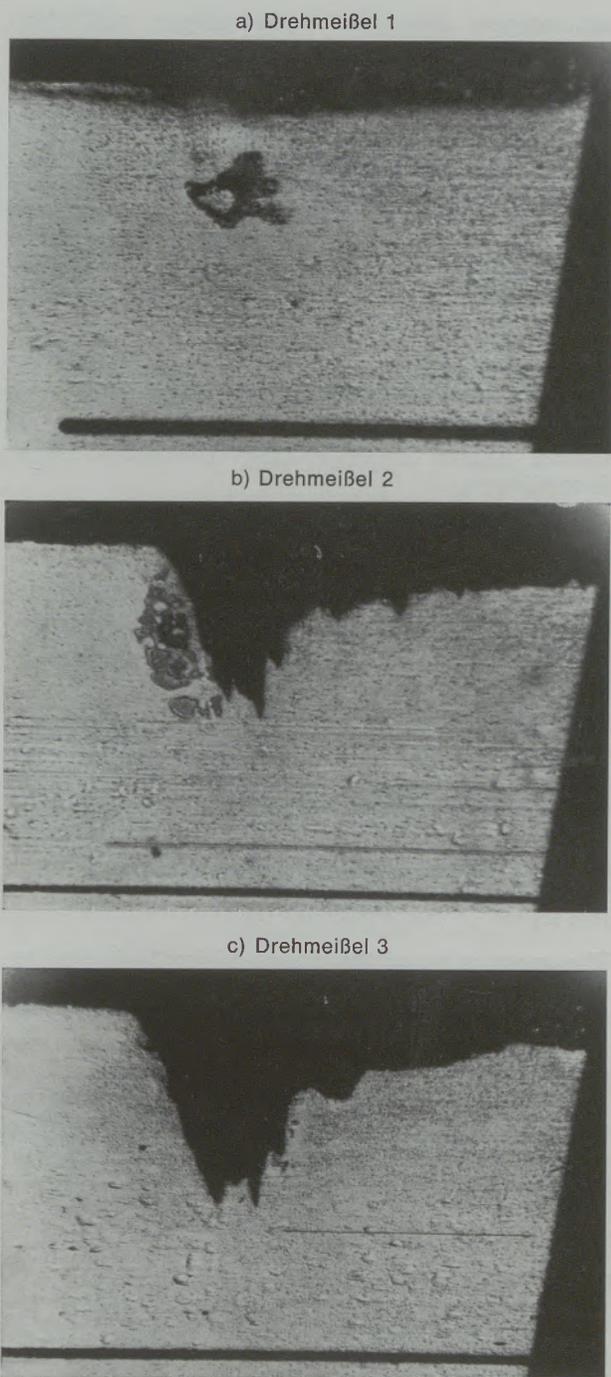
ßeln bei einer 15- bis 20fachen Vergrößerung statt. Tabelle 8 und Abb. 17 geben die Versuchsdaten und Meßergebnisse wieder.

Die von den Geräten A, B und D erbrachten Resultate zeigen eine nahezu völlige Übereinstimmung. Mit dem Bildanalysator C war diese Messung prinzipiell nicht durchführbar.

Tabelle 8

Verschleißmarkenfläche an Drehmeißeln

Gerät	Vergrößerung	Meißel	Bild	Verschleißfläche (µm ²)
A	3,2 × 5	1	16 a)	120 759
		2	b)	500 961
		3	c)	652 844
B	3,2 × 6,3	1	16 a)	128 000
		2	b)	513 437
		3	c)	645 418
C	—	1	a)	—
		2	b)	—
		3	c)	—
D	4,0 × 5	1	a)	127 930
		2	b)	468 164
		3	c)	639 690



a) Drehmeißel 1

b) Drehmeißel 2

c) Drehmeißel 3

Abb. 16 V = 50mal

Freiflächenverschleiß an Drehmeißeln

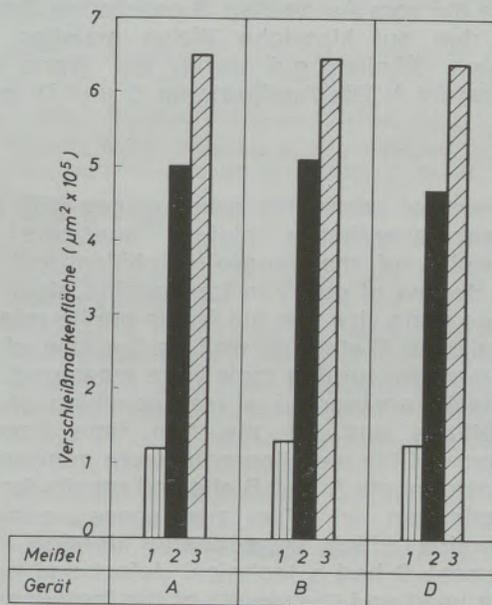


Abb. 17

Freiflächenverschleiß an Drehmeißeln

Zusammenfassung

Bei vergleichenden Untersuchungen mit vier verschiedenen quantitativen Bildanalysatoren wurden die Mangansulfidverteilung und der oxidische Reinheitsgrad in Automatenstählen, die mittlere Korngröße und das Ferrit-Perlit-Verhältnis in unlegierten C-Stählen sowie die Größe von Verschleißmarken an Drehstählen gemessen.

Die Aufgaben stellten eine echte Prüfung und teilweise auch eine erstmalige Konfrontation

mit klar definierten Problemen aus der Metallographie dar.

Die mit A und B bezeichneten Geräte lieferten bei der Ermittlung der Mangansulfidverteilung Ergebnisse, die nahezu identisch waren. Das mit C benannte Gerät fiel bei der Prüfung wegen technischer Defekte aus, die Ergebnisse des Gerätes D mußten als nicht richtig angesehen werden. Der Grund hierzu dürfte in der mangelhaften elektronischen Ausrüstung liegen.

Diese führte auch bei Untersuchung des oxidischen Reinheitsgrades dazu, daß große Einschlüsse nicht richtig gezählt und komplexe Teilchen nicht eindeutig differenziert wurden. In diesem Aufgabenbereich wiesen die Geräte A, B und D aber ohnehin nur eine relative Übereinstimmung auf, was mit Sicherheit auf die sehr ungleichmäßige Verteilung von Oxiden im Stahl zurückzuführen ist. Über den Analysator D kann auch für diesen Bereich infolge eines technischen Defektes keine endgültige Aussage gemacht werden.

Bei der Erfassung der mittleren Korngrößen kamen die vom Automaten B gelieferten Ergebnisse den auf klassische Weise erzielten am nächsten. Ähnlich gut waren die Werte des Analysators A. Die Analysatoren C und D konn-

ten wegen des hier notwendigen zeitlichen Aufwandes nur bei einem Schliff eingesetzt werden. Die Ergebnisse lagen nicht im Rahmen der übrigen Werte.

Die Messung des Ferritanteiles an einem ferritisch-perlitischen Gefüge zeigte sehr gut übereinstimmende Ergebnisse der Geräte A, B und D. Die vom Gerät C gelieferten Werte waren auch hier wegen des Zeitaufwandes unvollständig und nicht zuzuordnen.

Eine gleich gute Übereinstimmung kann zwischen den von den Analysatoren A, B und D ermittelten Flächen der Verschleißmarken an Drehmeißeln festgestellt werden. Das Gerät C konnte diese Untersuchung prinzipiell nicht durchführen.

Summary

By means of comparing examinations with four different quantitative picture analyzers the distribution of manganese sulphides and the oxide degree of purity in free cutting steel, the average grain size and the ferrite-perlite-relation in unalloyed C-steel as well as the size of the wear mark for turning tools were measured.

This task represented a real checking of the possibilities and for the first time specific problems of the metallography were confronted. The instruments A and B showed results for the determination of the manganese sulphide distribution which were nearly identical. The instrument C had a technical defect and could not be used and the results of the instrument D had to be considered as not reliable. The reason was ascribed to insufficient separation of gray shade. This inability led also to the fact that with the determination of the oxide degree of purity and greater complex inclusions could not be differentiated clearly. For this task the instruments A, B and D showed only a relative concurrence which can be explained with cer-

tainty by the extremely unequal distribution of oxides in steel. Instrument D could not furnish correct results in this regard due to the technical defect.

Concerning the determination of the average grain sizes the results of instrument B were similar with those obtained by the original method. The values of analyzer A were as good. Analyzers C and D could only be used for one metallographic specimen due to the lot of time needed. The results obtained were not within the frame of the other values.

The measuring of the share of ferrite in ferrite-perlite-structure showed very well agreeing results for all instruments, A, B and D. Also in this regard the values of instrument C were not complete and not valid again due to lack of time. Analyzers A, B and D were agreeing on the determined areas of wear for turning tools. Instrument C was unable to carry out the examination on principle.

Résumé

Au cours d'essais comparatifs effectués avec quatre appareils différents d'analyse quantitative de structure, on a étudié la distribution du sulfure de manganèse et la propreté en oxydes des aciers de décolletage, la grosseur de grain moyenne et le rapport ferrite-perlite d'aciers non alliés au carbone, ainsi que la grosseur des marques d'usure sur des outils de tour.

Il s'agit d'effectuer une vérification véritable et aussi d'aborder pour la première fois des problèmes posés par la métallographie.

Les installations désignées par A et B, ont donné des résultats presque identiques pour la détermination de la distribution du sulfure de manganèse. L'installation C a été abandonnée au cours des essais, en raison de défauts techniques, alors que les résultats de l'installation D

ont dû être considérés comme inexacts. On pense qu'il s'agissait d'une séparation défectueuse du ton gris.

Il en a résulté, qu'au cours de l'étude de la propreté en oxydes, il n'a pas été possible de différencier clairement les inclusions grandes et complexes. Dans ce domaine, les appareils A, B et D présentaient, même sans cela, une corrélation seulement relative, ce qui doit sûrement être attribué à une distribution très irrégulière des oxydes dans l'acier. En raison de défauts techniques on ne peut pas non plus considérer comme définitifs les données obtenues avec l'installation D, également dans cette partie de l'étude.

Lors de la détermination de la grosseur de grain moyenne, les résultats obtenus avec l'installation

B se sont le plus rapprochés de ceux obtenus de la manière classique. Les données obtenues avec l'analyseur A étaient également bonnes. Les analyseurs C et D n'ont pu être utilisés que pour une seule coupe en raison du temps très long nécessaire pour l'analyse. Les résultats obtenus n'étaient pas dans le cadre des autres données.

La mesure de la proportion de ferrite dans une structure ferrito-perlitique a donné des résultats

présentant une très bonne corrélation, d'après les installations A, B et D. Les données obtenues avec l'appareil C étaient, dans ce cas aussi, incomplètes et inutilisables en raison du temps nécessaire pour la détermination.

On peut obtenir une bonne corrélation entre les surfaces d'usure des outils de tour mesurées avec les analyseurs A, B et D. Une telle mesure ne peut être effectuée, en principe, par l'appareil C.

Literaturverzeichnis

1. Ondracek, G.; Bericht über quantitative elektronische Bildanalyse; Technische Akademie Eßlingen (Jänner 1971).
2. Martensson, H.; Fagersta Forum Nr. 4 (1965).
3. Langhoff, R. R., u. A. R. Johnson; Procs. of ASTM 69th A. M. (Juni 1966).
4. Schreiber, D., u. D. Radtke; Stahl und Eisen 86 (1966), S. 89-99.
5. Allmand, T. R.; GKN conf. report Nr. 872 (Nov. 1966).
6. Rose, A., H. A. Mathesius u. H. P. Hougardy; Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967), S. 460-463.
7. Allmand, T. R.; GKN conf. report 957 (Sept. 1967).
8. Dudek, M. B.; Radex-Rundschau (1967), Heft Nr. 3/4, S. 790/794.
9. Harvey, R. F.; Cutting Tool Engineering (März 1968), S. 14-16.
10. Allmand, T. R., u. J. R. Blank; Iron and Steel Institute Pub. 112, Automatic Cleanness Assessment of Steel (1968).
11. Allmand, T. R.; The Microscope 16 (1968), S. 163-170.
12. Blank, J. R.; The Microscope 16 (1968), S. 189-197.
13. Roche, R.; The Microscope 15 (1968), S. 151-161.
14. Jamieson, R. M., C. E. Ohennasian u. R. J. Masygan; Iron and Steel Inst. (Mai 1968), S. 498-499.
15. Lindon, P. H.; The Microscope 16 (1968), S. 137-150.
16. Ondracek, G., u. A. Jesse; The Microscope 16 (1968), S. 115-121.
17. Ratz, G. A.; Metal Progress (Aug. 1968), S. 153-156.
18. Hofer, F.; The Microscope 16 (1968), S. 171-180.
19. Grethen, Philippe; CNRM Nr. 17 (Dez. 1968), S. 53-62.
20. Brandis, H., K. Wiebking u. F. Berentzen; Praktische Metallographie, Sonderheft 1 (1970), S. 68-71.
21. Exner, H. E.; Praktische Metallographie, Sonderheft 1 (1970), S. 1-20.
22. Schäfer, A.; anlässlich der Tagung „Quantitative Metallographie“ am 27. Jänner 1971 an der Techn. Akademie in Eßlingen.
23. Welboren, A. P., u. O. Meijer; Praktische Metallographie 9 (1972), Heft 1, S. 32-38.
24. Schreiber, D., u. H. Ziehm; Praktische Metallographie, Sonderheft 1 (1970), S. 87-97.
25. Barteld, K., u. A. Stanz; Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971), S. 581-597.
26. Bartholome, W., M. Fröhlke u. H. J. Köstler; Radex-Rundschau 4 (1971), S. 526.
27. Fröhlke, M.; The Microscope (1971), Vol. 19, S. 403-414.
28. Allmand, T. R.; Inter/Micro 71, London, 20.-24. Sept. 1971.

DK 543.42.062 : 535.24 : 546.821 : 669.15-194.3

Verfahren zur Bestimmung kleiner Titangehalte in hochlegierten Stählen

Von D. Blazejak-Ditges, Düsseldorf

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Mannesmann A. G.

Überblick über gebräuchliche Verfahren; Nacharbeitung des Verfahrens von Corbett bei hochlegierten Stählen; Beseitigung der Störung durch Niob; Arbeitsvorschriften.

Survey on most frequently used methods; revision of Corbett's method for high alloy steels; elimination of disturbance by niobium; working instructions.

Revue des méthodes courantes; perfectionnement de la méthode de Corbett pour les aciers fortement alliés; élimination de l'interférence du niobium; mode opératoire.

Einführung

Da das Verfahren mit Wasserstoffperoxid (1) zur Bestimmung des Titangehaltes von Stählen nur bei Gehalten $\geq 0,1\%$ Ti anwendbar ist, setzt man bei empfindlichen Bestimmungen das mit Chromotropsäure (1), (2) ein, dessen untere Grenze bei etwa $0,025\%$ Ti liegt und das durch Gehalte $\geq 4\%$ V sowie 2% W gestört wird. In neuerer Zeit wurde nun von Corbett (3) ein noch empfindlicheres Verfahren mit Diantipyrylmethan beschrieben, das wert erschien, nachgearbeitet zu werden.

Versuchsergebnisse

Die Vorschrift von Corbett (3) wurde nachgearbeitet und das Extinktionsmaximum bei 385 nm (Corbett 390 nm) ermittelt.

Bei Titanzusatz zu hochlegierten Stählen zeigten unsere Untersuchungen, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, daß in Übereinstimmung mit Corbett die Bestimmung durch die kommerziell üblichen Legierungsgehalte nicht gestört wird.

Ein Widerspruch ist allerdings beim Wolfram vorhanden, da Corbett angibt, daß Wolfram bei mehr als $2\text{ mg}/50\text{ ml}$ Lösung ausfällt, während wir dies in einer Versuchsreihe mit Zusatz von 1 bis 5% W noch nicht einmal bei $5\text{ mg W}/50\text{ ml}$ (entsprechend 5% W) beobachteten.

Eine weitere, schwerer wiegende Unstimmigkeit

besteht beim Niob, da Corbett einerseits die Möglichkeit einräumt, daß Niob die Reaktion des Titans mit Diantipyrylmethan unterdrückt, andererseits aber bei der Analyse eines Stahles mit 1% Nb offensichtlich zu hohe Titanwerte findet. Bei eigenen Versuchen stellten wir nun fest, daß Niob erheblich stört, indem es eine Färbung mit Diantipyrylmethan liefert. Eine Korrektur für Niob war unter den angegebenen Bedingungen nicht ohne weiteres möglich, da die Funktion $E = f(C_{\text{Nb}})$ sich als nicht linear erwies. Der Grund war eine ungenügende Reagenzkonzentration zur Bildung des Niobkomplexes. Nach Verdopplung der Reagenzmenge war dann die Extinktion im Bereich 0 bis 1% Nb linear abhängig von der Konzentration. Die Titan-Eichkurve wurde durch die doppelte Reagenzmenge nicht beeinflusst.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, stört Tantal die Titanbestimmung nicht. Es ist daher möglich, in niobhaltigen Stählen Titan über eine Korrektur zu bestimmen. Voraussetzung ist eine Bestimmung des Niobgehaltes, die nur das Niob (also nicht Nb + Ta) erfaßt, wozu sich das Verfahren mit PAN (4) eignet.

Die Eichkurve zur Titanbestimmung sowie die Niobkorrekturkurve sind in Abb. 1 dargestellt. Durch Zusätze von definierten Mengen an Titan und Niob zu Fe_{red} wurde nachgewiesen, daß sich beide Färbungen additiv verhalten und nach Korrektur für Niob der Titaneichwert erhalten wurde.

Tabelle 1

Einfluß von Legierungselementen

es stören nicht nach	Cr %	Ni %	Cu %	V %	Mn %	W %	Mo %	Ta %	Si %	P %	S %	N %
Corbett eigenen Versuchen	20,0	20,0	5,0	5,0	2,0	2,0	10,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	17,0	13,0	0,4	3,0	2,0	5,0	3,0	2,0	0,5	0,04	0,15	0,05

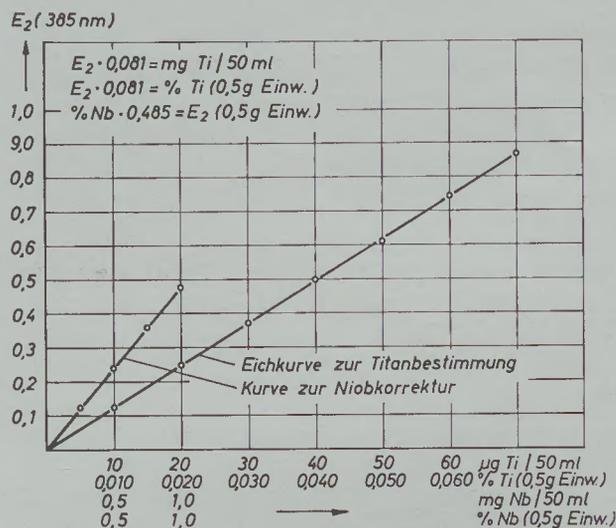


Abb. 1

Titanbestimmung mit Diantipyrylmethan und Einfluß von Niob

Das Verfahren wurde an der Analysenkontrollprobe AKP Ti 1 mit Soll $0,654 \pm 0,014 \% \text{ Ti}$ getestet und lieferte nach Verdünnen der Einwaage mit Fe_{red} im Verhältnis 10 : 1 (da keine Normalproben mit entsprechend niedrigen Titangehalten existieren) die Werte 0,66/0,67 % Ti.

Nach Abänderung der Vorschrift von Corbett entspricht bei Einwaagen von 1,0 g Probegut und Verwendung von 4-cm-Küvetten eine Extinktion von 0,1 einem Gehalt von etwa 0,002 % Ti. Die nachstehenden Arbeitsvorschriften entsprechen in etwa denen von Corbett; jedoch erwies es sich als ausreichend, nach dem Lösen des Stahles die Salpetersäure durch nur einmaliges Abrauchen zu vertreiben.

Arbeitsvorschriften

Lösungen

1. Titanlösung: 167 mg $\text{TiO}_2 \triangleq 100 \text{ mg Ti}$ werden mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ im Platintiegel aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit etwa 20 ml HCl (1 + 1) gelöst, mit Wasser zu 1 l verdünnt und dann nochmals im Verhältnis 1 : 10 verdünnt. Die Lösung enthält damit 10 µg Ti/ml.
2. Weinsäurelösung: 50 g Weinsäure werden in Wasser gelöst und zu 1 l aufgefüllt.
3. Ascorbinsäurelösung: 100 g Ascorbinsäure werden in Wasser gelöst und zu 1 l aufgefüllt.
4. Reagenz I: 2 g 4,4'-Diantipyrylmethan-Monohydrat* werden in Salzsäure (1 + 9) gelöst und damit zu 100 ml aufgefüllt.

* Wir bezogen dieses $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee/Wis., USA; es ist aber auch von Fluka, Feinchemikalien GmbH., 6236 Eschborn/Taunus, unter dem Namen 4,4'-Methylen-diantipyrin lieferbar.

5. Reagenz II: 4 g 4,4'-Diantipyrylmethan-Monohydrat werden in Salzsäure (1 + 9) gelöst und damit zu 100 ml aufgefüllt.

Eichkurve

0,5 g Fe_{red} werden nach Zusatz von Titanlösung (1) mit Königswasser gelöst. Es wird dann so weit geröstet, daß die Salpetersäure vollständig vertrieben ist, mit 20 ml HCl (1 + 3) wieder aufgenommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 20 ml davon werden in einen 50-ml-Meßkolben gegeben und mit 3 ml HCl (1 + 1), 5 ml Ascorbinsäurelösung (3) und nach 10 min mit 10 ml Reagenz I (4) versetzt. Nach 90 min wird bei 385 nm gegen den gleichen Ansatz, der nicht mit Titanlösung versetzt wurde, photometriert.

Es ist auch möglich, zum Eichen statt des Fe_{red} einen beliebigen Stahl einzusetzen; doch ist der Lösevorgang beim Fe_{red} am bequemsten. Es wurde ermittelt: $E \cdot 0,162 = \text{mg Ti} / 50 \text{ ml}$ (385 nm).

Korrekturfür Niob

0,5 g Fe_{red} werden mit Königswasser gelöst. Es wird dann so weit geröstet, daß die Salpetersäure vollständig vertrieben ist und mit 20 ml HCl (1 + 3) wieder aufgenommen. Zu dieser Lösung wird in einem 100-ml-Meßkolben der in 10 ml Weinsäurelösung (2) gelöste Disulfataufschluß von Nioboxid gegeben. Nach Auffüllen mit Wasser werden 20 ml abgenommen und im 50-ml-Meßkolben mit 3 ml HCl (1 + 1) sowie 5 ml Ascorbinsäurelösung (3) und nach 10 min mit 10 ml Reagenz II (5) versetzt. Nach 90 min wird gegen den Blindwert photometriert. Es wurde im Bereich 0 bis 1,0 % Nb ermittelt: $\% \text{ Nb} \cdot 0,24 = E$ (385 nm).

Stahlanalyse

0,5 g bzw. 1,0 g Probegut werden im 250-ml-Becherglas mit Königswasser gelöst. Es wird dann so weit geröstet, daß die Salpetersäure vollständig vertrieben ist. Nach Zugabe von 20 ml HCl (1 + 3) wird bis zum Lösen der Eisensalze erhitzt, mit heißem Wasser verdünnt und über ein Weißbandfilter in einen 100-ml-Meßkolben abfiltriert. Das Filter wird mit 10 ml HCl (1 + 3) und heißem Wasser ausgewaschen, im Platintiegel verascht und anschließend mit einigen Tropfen H_2SO_4 (1 + 1) sowie 2 ml Flußsäure (40%ig) abgeraucht. Der Rückstand wird mit etwa 1 g Kaliumdisulfat aufgeschlossen und die Schmelze mit 10 ml heißer Weinsäurelösung (2) ausgelaugt. Es wird mit dem Filtrat vereinigt und der 100-ml-Meßkolben mit Wasser gefüllt. Zweimal je 20 ml dieser Stammlösung werden in 50-ml-Meßkolben mit 2 ml HCl (1 + 1) sowie 5 ml Ascorbinsäurelösung (3) versetzt und 10 min lang stehen gelassen. Zu einem Kolben werden 10 ml Reagenz gegeben. (Bei Abwesenheit von

Niob wird Reagenz I (4), bei Anwesenheit Reagenz II (5) zugegeben.) Beide Kolben werden mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Nach 90 min werden beide Lösungen bei 385 nm gegeneinander photometriert.

Berechnung:

$E \cdot 0,162 = \% \text{ Ti}$ (bei Einwaage von 0,5 g)

$E \cdot 0,081 = \% \text{ Ti}$ (bei Einwaage von 1,0 g)

Zusammenfassung

Die von Corbett (3) beschriebene einfache photometrische Bestimmung des Titangehaltes bei Stählen wurde überarbeitet. Die in hochlegierten Stählen vorkommenden Elemente stö-

ren bis auf Niob nicht. Es wird ein Verfahren zur Beseitigung der Störung durch Niob angegeben. Die Bestimmung ist bis zu Titangehalten von 0,002 % möglich.

Summary

The method of Corbett (3) for the photometric determination of titanium content with steels was revised. The elements occurring in high alloy steels do not disturb except niobium.

A method has been indicated by which the disturbance by niobium can be eliminated.

It is possible to carry out determinations of titanium up to 0.002 %.

Résumé

La méthode photométrique simple de dosage du titane dans les aciers, décrite par Corbett (3), a été remaniée. Sauf le niobium, les éléments présents dans les aciers fortement alliés ne sont

pas gênants. On donne le moyen d'éliminer l'interférence du niobium. On peut doser ainsi des teneurs en titane jusqu'à 0,002 %.

Literaturverzeichnis

1. Handb. f. d. Eisenhüttenlab., Bd. 2 (1966), Verlag Stahleisen.
2. Koch, W., u. H. Ploum; Arch. Eis. 24 (1953), S. 393–396.
3. Corbett, J. A.; Analyst, Vol. 93 (1968), S. 383–387.
4. Gagliardi, E., u. E. Wolf; Mikrochim. Acta (1967), S. 104–115.

DK 666.94.04 : 620.191.8 : 66.045.1

Beitrag zur Kenntnis der Ringbildung in Schwebegas-Wärmetauschöfen der Zementindustrie

Von F. Trojer, Leoben, und A. Kozlowski, Wien

An Hand von Proben von Ringansätzen in Schwebegas-Wärmetauschöfen der Zementindustrie werden die Bildungsbedingungen der Ringansätze studiert; hierbei wird auf die Wichtigkeit eines gleichmäßigen Ofenganges hingewiesen.

On basis of samples taken from the ring formations in Humboldt's fluidized bed heat exchanger as used by the cement industry the conditions for the formation of such rings were studied; in this relation the importance of the steady working of the heat exchanger was emphasized.

On étude, sur des échantillons de dépôts annulaires prélevés dans des fours à préchauffage par mise en suspension dans un gaz de l'industrie du ciment, les conditions de formation de ces dépôts; on attire l'attention sur l'importance d'une marche régulière du four.

Die Weiterentwicklung des WT-Brennverfahrens (Öfen mit Mehlvorwärmer) und der Übergang zu großen Drehofeneinheiten in der Zementindustrie ermöglichten eine wesentliche Anhebung der Kapazitäten und die Verbesserung der Produktivität bei der Zementherstellung.

Die großen Einheiten brachten aber auch neue Probleme mit sich. Durch Verbesserung der Entstaubungsanlagen sind einerseits die Staubkreisläufe und auch SO_2 -, Alkali-, ja sogar Chloridkreisläufe bei den Drehöfen angestiegen, andererseits mußten bei der Bekämpfung der in der Praxis immer wieder vorkommenden Ringbildung ganz andere Verfahren wie bisher angewendet werden. Es ist also verständlich, daß dem Problem der Ringbildung in den Drehöfen wieder neue Aufmerksamkeit zugewandt wurde.

Dem Entstehungsort nach werden störende Ringansätze in der Einlauf- und Trockenzone von Naßöfen (Schlammringe), Mehrringe in der Vorwärm- und Kalzinierzone der Trockenöfen und Sinterringe zu Beginn bzw. Klinkerringe am Ende der Sinterzone in der Literatur beschrieben (1) bis (3). Auch gibt es Ansatzbildungen in Vorwärmern und Einlaufkammern, welche vermutlich auf die Abscheidung von Alkalisulfat und Alkalichloridverbindungen bei der hier stattfindenden Abkühlung der Kreislaufstäube zurückzuführen sind (4).

Im allgemeinen sind die angeführten Ansatzbildungen von Rotieröfen zu Rotieröfen trotz örtlicher Verschiebung im Charakter weitgehend gleichartig, so daß Unterschiede in den Rohmehlverhältnissen offenbar von geringem Einfluß sind (5), (6).

Die ältere Literatur, welche sich allgemein mit der Ringbildung in Vorwärm-, Sinter- und Kalzinierzonen von Drehöfen befaßt, weist auf verschiedene Entstehungsursachen hin (7) bis (10), doch sind diese und die daraus resultierenden Kombinationsmöglichkeiten sehr vielfältig (11). Spätere Untersuchungen schlagen auf Grund der Erfahrungen Wege zur Verhinderung von

Ringbildungen vor, wobei feine Mahlung und kräftige Bewegung beim Brennen (12), bessere Vorbereitung des Brenngutes, vor allem vollständige Entsäuerung (13), bessere Ölvorwärmung und niedrigerer Schwefelgehalt (14) empfohlen werden. Auch auf die Ursachen der Schmelzhaftung (15), der Doppelverbindung von Sulfat und Silikat (16), (17) und den Einfluß der Tonkomponente wird eingegangen (18). Becker und Schräfli (19) bringen den Nachweis des Karbonat-Spurrites $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaCO}_3$ im Ringansatz, dessen Bildung in Rohmehlen A. M. Herr, W. Heming und H. Scholze (20) beschrieben und nachträglich A. Scholze und Hildebrandt (21) eingehend untersucht haben. Die Arbeiten der letzten zwei Jahre finden ihren Niederschlag in dem Aufsatz von F. W. Locher, S. Sprung und T. Opitz (23). Darin wird auf die große Bedeutung der in den Mehrringen eben auftretenden flüssigen Alkalisulfate und -chloride für die Schmelzhaftung hingewiesen.

Störende Ringansätze im großen Humboldt-Schwebegasofen sind in den mittleren Bereichen des Drehrohres, zwischen dem 30. und 45. Laufmeter vom Ofenauslauf gesehen, bekannt. Die Ringbreite kann bis zu 10 m betragen und die Ringstärke den Ofenquerschnitt so weit einengen, daß das gestaute Rohmaterial die Weiterführung des Brennvorganges ohne Beiseitigung des Ringes unmöglich macht.

Um in diese Ringbildung detaillierteren Einblick zu bekommen, wurden anläßlich von Stillständen eines Humboldt-Schwebegasofens von 1750 tato Klinker ($4,6 \text{ m} \times 68 \text{ m}$) mehrere Proben entnommen. Die Ringbildung in der Kalzinierzone trat hierbei zwischen dem 30. und 39. Laufmeter, gerechnet vom Ofenauslauf, auf. Die Lage der Proben und deren chemische Zusammensetzung sind zusammen mit einer schematischen Ofendarstellung in Abb. 1 und der Tabelle 1 angegeben, wobei die Auswertung der Ringhäufigkeit nach K. H. Elle (24) erfolgte. Darüber hinaus gelangten auch die

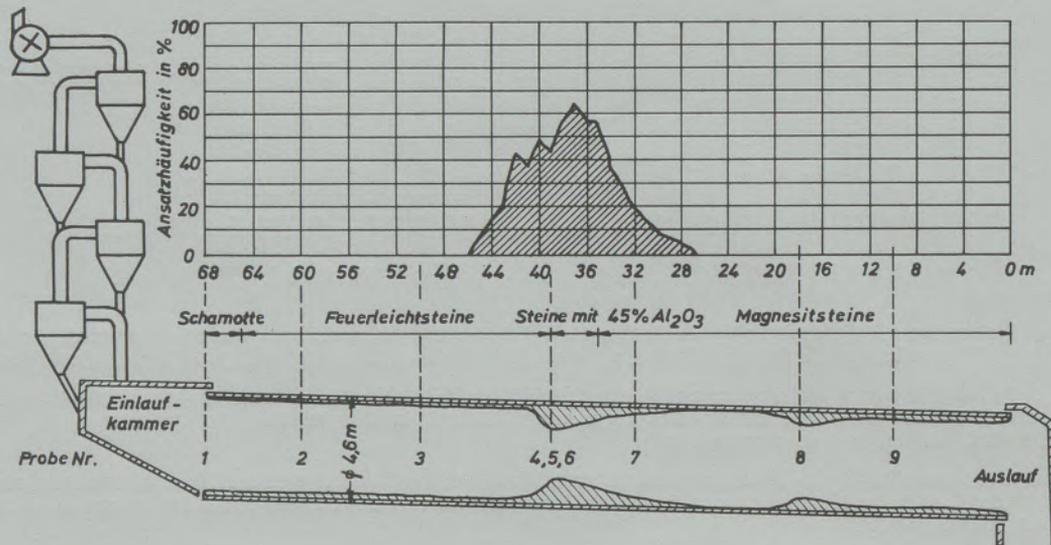


Abb. 1

Lage der gezogenen Proben und Ansatzverteilung

SiO₂-Träger des Rohmehles zur Untersuchung, denn unter diesen befinden sich die alkalihaltigen Minerale, welche nach der oben angeführten Literatur bei der Ringbildung eine Rolle spielen.

Die SiO₂- und Alkaliträger des Rohmehles

Um diese deutlicher erkennen zu können, wurde ein Durchschnitt des Rohmehles mit stark ver-

dünnter Salzsäure solange behandelt, bis sämtlicher Kalk und Aragonit (Muschelschalen) zer-setzt waren und in Lösung gingen. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen des Rückstandes konnten darin, gereiht nach der Häufigkeit, gefunden werden: Quarz vornehmlich > 0,032 mm, Muskowit und Illit und erhebliche Mengen Chlorit vornehmlich < 0,032 mm. Feldspat, der teilweise kaolinisiert ist, befindet sich in den größeren Kornklassen. Die Mikro-Auf-

Tabelle 1

Chemische Analyse der untersuchten Proben

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
lfm	68	60	50	39 Mantel- seite	39 Mitte	39 Feuer- seite	32	18	9
Glühverlust %	0,65	0,30	0,77	4,18	4,59	0,59	1,00	0,70	0,17
SiO ₂ %	13,3	48,00	19,00	20,70	22,00	20,70	20,80	21,20	21,80
Al ₂ O ₃ %	3,9	23,20	5,10	5,60	5,90	5,50	5,40	5,20	5,10
Fe ₂ O ₃ %	1,5	2,00	2,10	2,20	2,30	2,10	2,10	2,10	1,90
CaO %	51,6	6,30	63,50	66,30	62,90	65,40	63,60	66,00	66,40
MgO %	1,1	0,60	1,30	2,00	1,80	1,40	1,60	1,70	1,60
K ₂ O %	8,26	9,25	2,96	1,41	2,49	2,07	2,33	1,96	1,66
Na ₂ O %	0,87	0,95	0,46	0,29	0,44	0,46	0,34	0,33	0,40
SO ₃ %	15,9	0,60	4,00	1,30	1,90	1,90	2,60	1,90	1,30
Cl %	0,12	0,04	0,10	—	0,01	0,03	0,35	0,17	0,01
Rest %	3,45	9,10	1,10	0,20	0,26	0,44	0,90	0,56	0,17
SM	2,44	2,06	2,66	2,58	2,69	2,71	2,78	2,90	3,10
TM	2,60	11,60	2,43	2,52	2,64	2,62	2,52	2,50	2,63
KSt	94,80	—	99,00	99,50	88,40	97,70	94,20	97,20	96,10

Anmerkung: Die Analysenwerte sind auf glühverlustfreien Zustand bezogen. Bei der Kalkstandard-Berechnung wurde der SO₃-Gehalt berücksichtigt.

nahmen der Abb. 2, 3 und 4 vermitteln davon eine Vorstellung. Demnach enthält das Rohmehl drei verschiedene Silikate unterschiedlichen Schmelzpunktes. Sofern nicht eine Reaktion dieser Silikate mit CaO im festen Zustand vorher eintritt, würden diese teilweise auch für die

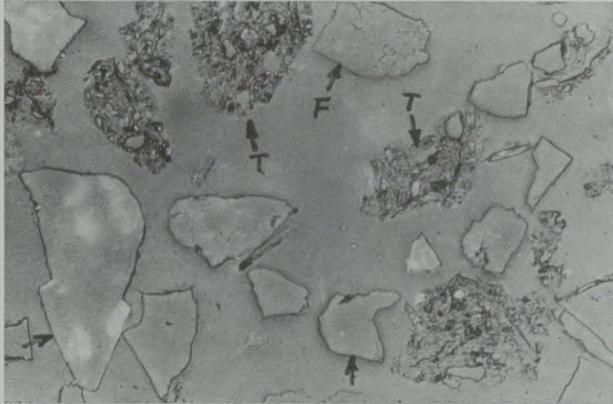


Abb. 2 V = 230mal

HCl-Rückstand des Rohmehles > 0,032 mm.
Quarz ↘, Feldspat ↘^F und Tonagglomerate ↘^T

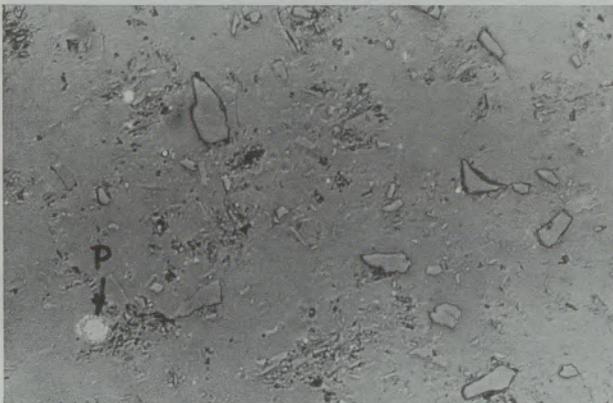


Abb. 3 V = 230mal

HCl-Rückstand des Rohmehles > 0,032 mm.
Quarz, Tonminerale in Einzelteilchen, Roggenpyrit ↘^P

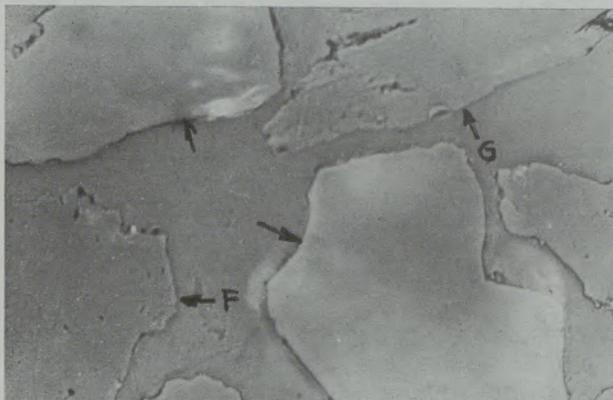


Abb. 4 V = 230mal

HCl-Rückstand des Rohmehles > 0,09 mm.
Quarz ↘ (heller als das einbettende Polyesterharz),
Feldspat ↘^F (dunkler als das einbettende Polyesterharz,
daher Kalifeldspat), Glimmer ↘^G

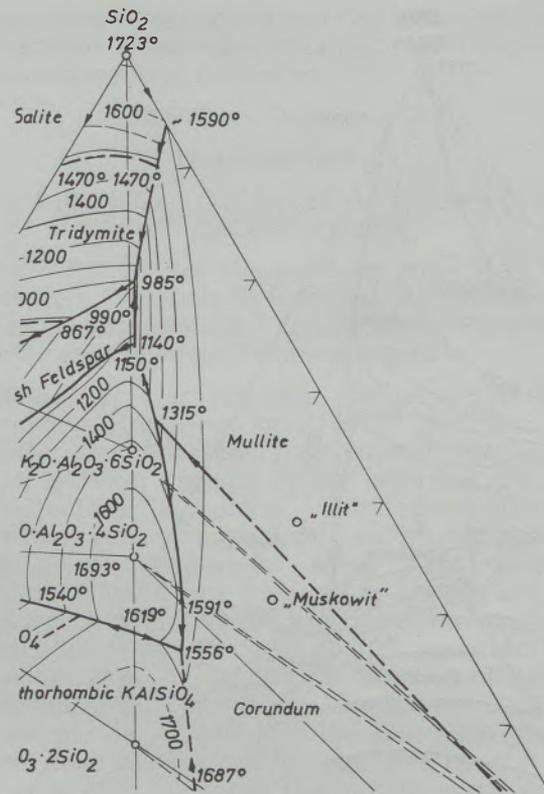


Abb. 5

Schmelzgleichgewicht des Systems $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ im Bereich für Muskowit, Illit und Kalifeldspat

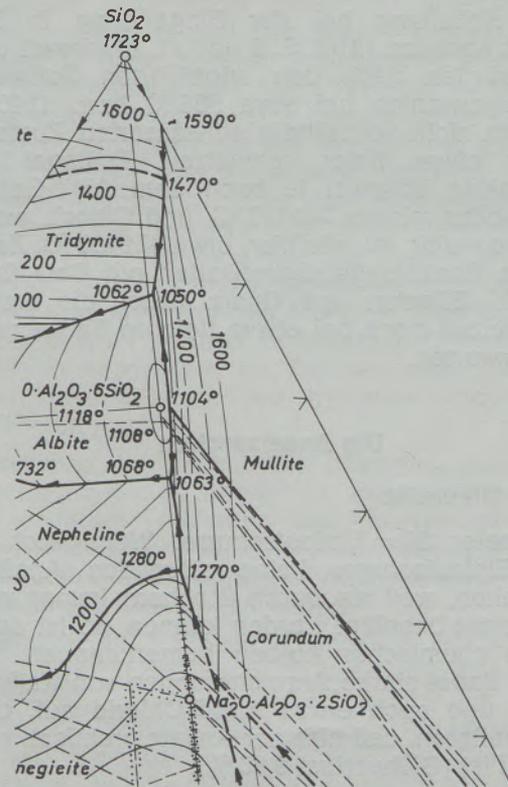


Abb. 6

Schmelzgleichgewicht des Systems $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ im Bereich für Albit bzw. Plagioklas

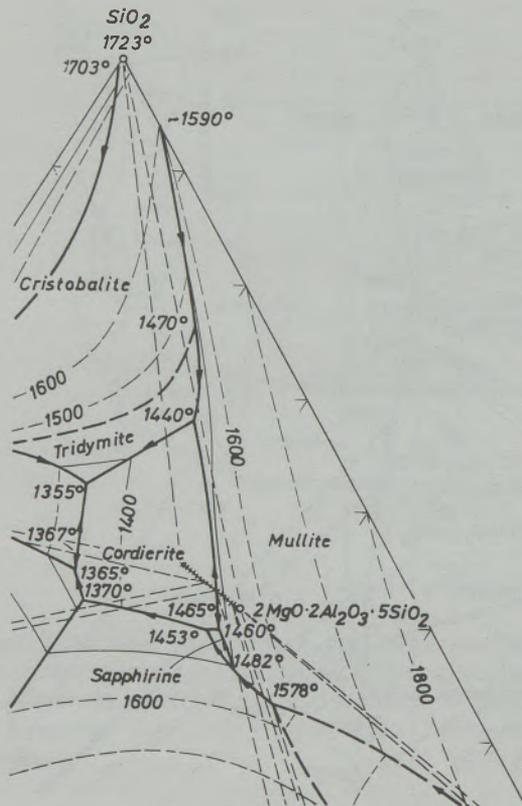


Abb. 7
Schmelzgleichgewicht des Systems $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ im Bereich für Chlorit $\sim (Mg, Fe, Al)_6(OH)_8(Si, Al)_4O_{10}$

Schmelzhaftung bei der Ringbildung in Betracht kommen (Abb. 5, 6 und 7). Muskowit und Illit würden nach den angeführten Schmelzgleichgewichten bei etwa $985^\circ C$ bzw. $1140^\circ C$ und im nicht vollständig entwässerten Zustand sogar etwas tiefer schmelzen. Feldspat als Plagioklas schmilzt je nach dem Albit-Gehalt mehr oder minder $> 1118^\circ C$, und Chlorit, wenn er eisenhaltig ist, wie hier, etwa $< 1400^\circ C$. Zahlreiche Berührungsmöglichkeiten mit CaO über $CaCO_3$, Glimmer und Quarz lassen die ersten Schmelzen noch bei etwas tieferen Temperaturen erwarten.

Die Ansatzproben

Erste Ofenreise

Laufmeter 68 = Einlaufschurre. Wenngleich in der Einlaufschurre keine störenden Ansätze entstehen, weil sie durch Stochern immer wieder leicht beseitigt werden können, so ist doch deren chemischer Aufbau bemerkenswert. Es fallen dabei starke Anreicherungen von Kaliumsulfat und auch etwas Alkali-Chlorid auf, und des weiteren, daß hier der Ansatz praktisch entsäuert ist (Glühverlust $0,65\%$).

Laufmeter 60. In diesem Bereich bis etwa 55 m bildet sich kein Ansatz, sondern nur eine 1 bis 2 cm starke Verkrustung, die mit der feuerfesten

Schamotteausmauerung teilweise so reagierte, wie es die zuständigen Mehrstoffsysteme vorschreiben. Die Analyse zeigt keine SO_3 -Anreicherung. Diese wurde durch den SiO_2 -reichen Untergrund flüchtig gesetzt. Wohl nahm die Schamotteausmauerung begierig K_2O und auch etwas Na_2O auf. Mikroskopisch und röntgenographisch ergeben sich in der Schamotteoberfläche Neubildungen von Leuzit, Kaliophililit und reichlich Glas (während des Ofenbetriebes schmelzflüssig), Abb. 8.

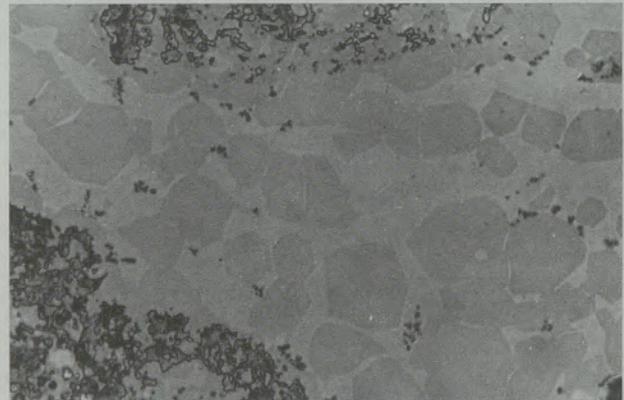


Abb. 8 V = 230mal

Laufmeter 60. Schamotte im Kontakt zur Verkrustung. Isometrische Leuzitkristalle eingebettet in einer Glasphase höherer Lichtbrechung (heller). Oben und unten Kaliophililit, durch alkoholische 1% - H_2SO_4 „schwarz“ gefärbt.

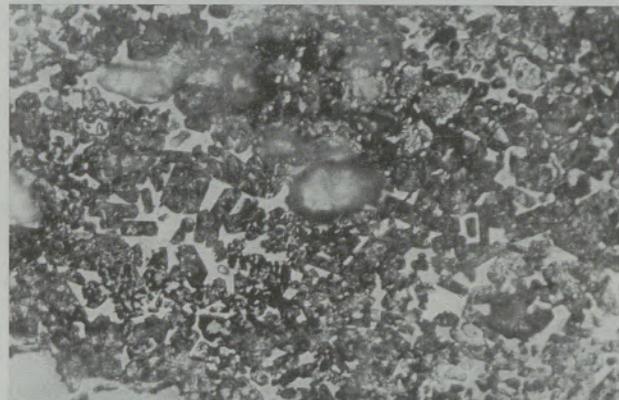


Abb. 9 V = 230mal

Laufmeter 50. Ansatz durch Klinkerstaub. Die Pseudomorphosen des $C_2S + C$ nach C_3S sind durch alkoholische 1% - HNO_3 gefärbt und geben dadurch die ehemalige Kristallgestalt des C_3S wieder. Das Bild zeigt noch Poren (z. B. Mitte), Primäres C_2S und $C_3A + C_4AF$ (schlecht unterscheidbar).

Laufmeter 50. Hier beträgt die Ansatzstärke 2 bis 5 cm . Mikroskopisch ähnelt dieser Ansatz bereits einem Anflug von Klinkerstaub. Er enthält reichlich freies CaO , Periklas, in CaO und C_2S zersetztes C_3S (nachgewiesen durch Ätzung, Abb. 9) und chemisch, aber nicht mikroskopisch nachweisbar Kaliumsulfat. Röntgenographisch ist kein C_3S zugegen, nur CaO , C_2S , C_2R und

Periklas. Demnach müssen wir annehmen, daß an dieser Stelle noch keine 1175 °C, die für die Bildung von C₃S erforderlich sind, vorhanden waren und auch das C₃S des Klinkerstaubes sich bei der Ofenabstellung zersetzte.

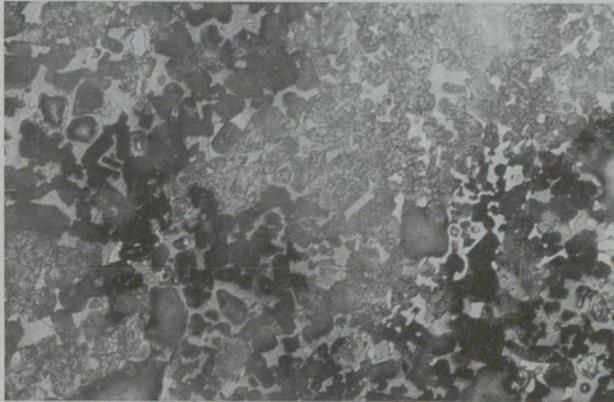


Abb. 10

V = 230mal

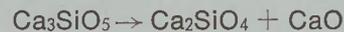
Laufmeter 39, Mantelseite. Ansatz durch Klinkerstaub. Die Ätzung mit alkoholischer 1 %-HNO₃ wurde so geführt, daß noch erhaltenes C₃S dunkelbraun (im Bild schwarz) und C₂S + C in helleren Farben höhere Ordnungen (im Bild heller) erscheinen. Man erkennt in beiden Fällen die Kristallgestalt des C₃S.

Laufmeter 39. Zwischen 39 und 32 m traten starke Ringansätze bis 1 m Mächtigkeit auf, die normalerweise mit Industriekanonen oder dem Cardox-Verfahren bekämpft werden. Zur Ermittlung der Entstehungsgeschichte dieses Ringansatzes wurden drei Proben (Mantelseite, Mitte und Feuerseite) näher untersucht.

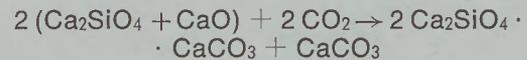
Mantelseite. Die Probe besitzt lagige Textur und besteht aus C₃S, das mehr oder minder in CaO und C₂S zersetzt ist (Abb. 10), Freikalk, C₂S, C₃A, C₂R und Periklas. Spurrit war in dieser Probe noch nicht zu finden, d. h. auf der kalten Seite hätte sich, geschützt durch den darüberliegenden Ansatz, Spurrit erhalten können. Die erste Schicht wurde daher auf alle Fälle durch Klinkerstaub gebildet. Die Erhaltung von C₃S würde allgemein auch die Existenz von Spurrit ausschließen. Also erfolgte die erste Ansatzbildung im Bereich von 39 m bei Temperaturen > 1175 °C. Die teilweise Zersetzung des C₃S könnte bei der Ofenabstellung oder durch Temperatursenkung im Zuge stärker werdenden Ringansatzes stattgefunden haben. Röntgenographisch waren in diesem Bereich Freikalk, Periklas, C₂R, C₃S, dagegen kein C₂S (zu geringe Gehalte) nachweisbar. Der relativ hohe Glühverlust der chemischen Untersuchung kann hier somit nur auf Unterschiede zwischen der mikroskopischen Probe und der analysierten Durchschnittsprobe, welche mehrere Schichten des mantelseitigen Ansatzes enthält, zurückgeführt werden.

Interessanterweise ist in einer weiteren Probe des mantelseitigen Bereiches vom Laufmeter 39

auch eine Rückbildung von C₃S in Spurrit zu beobachten. Diese wäre etwa nach dem folgenden Reaktionsablauf zu deuten:



und anschließend



Die Diffusion der Kohlensäure kann man sich aus dem Ofenraum in Richtung Mantelseite vorstellen, besonders mit zunehmender Ringstärke und zunehmendem Temperaturgefälle.

Mitte. Hier war reichlich Karbonat-Spurrit in tafeligen Kristallen anzutreffen, der, aus der Textur des Ansatzes zu schließen, über eine intermediäre, flüssige Phase entstand. Es sind größtenteils kompakte, oberflächengerundete Partien zusammengeklebt, wofür der mäßige Gehalt an Alkalisulfat allein nicht genügen würde. Chlorid tritt auch nur in Spuren auf. Wir müssen hier ein kurzes Aufschmelzen von Glimmer, Illit und Feldspat dafür verantwortlich machen (Abb. 11, 12 und 13). Wohl verblieben in diesem Ansatzbereich die Alkalien von der Rohstoffseite her und vermehrten sich auch gegenüber dem Klinker geringfügig, dies könnte man aber ebenso mit einer Thermodiffusion von der Feuerseite in Richtung zur kalten Seite erklären. Der mittlere Ansatzbereich enthielt noch C₂R, C₃A, Alkalisulfate, Periklas, sehr wenig C₂S und deutlichen Gehalt an Kalzit. Wenn diese Abbildungen noch nicht genügend überzeugen, dann tun dies hinsichtlich Spurrit die Abb. 15, 16 und 17 einer anderen Ansatzprobe einer getrennten Ofenreise (26. März 1970), siehe später.

Feuerseite. Es scheint sich hier um einen gleichartigen Mehlansatz wie die Ansatzmitte zu handeln, nur war die Feuerseite natürlich einer höheren Temperatur über dem Existenzbereich des Spurrites ausgesetzt (0,59 % Glühverlust!), so daß es zur Bildung von C₃S kam. C₂S, C₂R, Freikalk, Periklas und Alkalisulfate sind die anderen Komponenten des Ansatzes. Das C₃S befindet sich im Kontakt zu primären C₂S stellenweise in Resorption, ein Zeichen, daß „Gleichgewichtsverhältnisse“ wie im Klinker noch nicht vorliegen.

Wenn man den Aufbau des gesamten Ansatzes von Laufmeter 39 überblickt, dann müßte man bei weiterem Wachstum des Ansatzes die Bildung von Spurrit ausschließen. Spurrit könnte sich nach diesem Zeitpunkt höchstens vor 39 m in Richtung Ofeneinlauf bilden.

Laufmeter 32. Nach der Ofenskizze der Abb. 1 und dem chemischen, mikroskopischen und röntgenographischen Befund entstammt diese Probe der mittleren Schicht des Ringansatzes. Es war auch bei der Begehung des Ofens ersichtlich, daß die feuerseitige Schicht abgefallen war. Diese Probe bestand nämlich aus Spurrit, Freikalk, Periklas, Alkalisulfat, C₃A und C₂S. Stellenweise zersetzt sich der Spurrit in

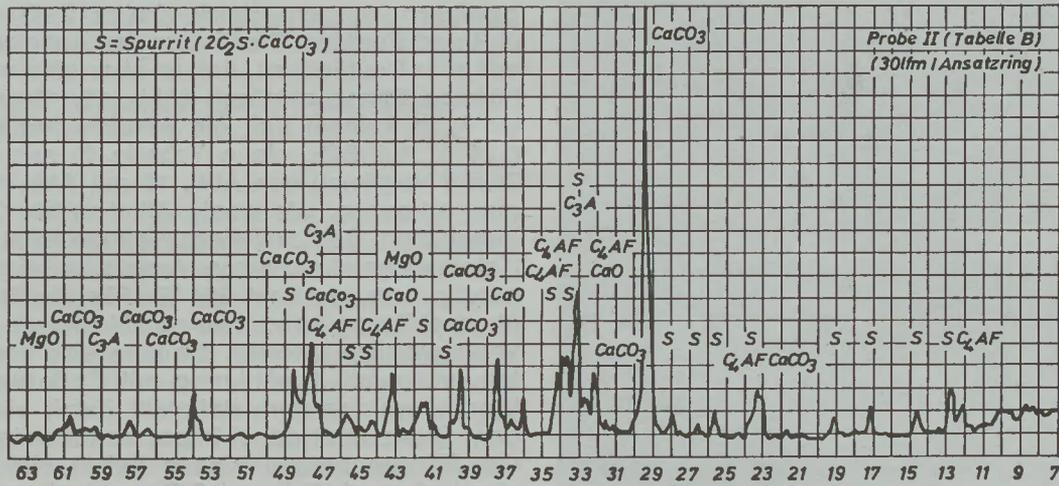


Abb. 14

Röntgendiffraktometerdiagramm eines spurritthältigen Ansatzes der zweiten Ofenreise, Laufmeter 30

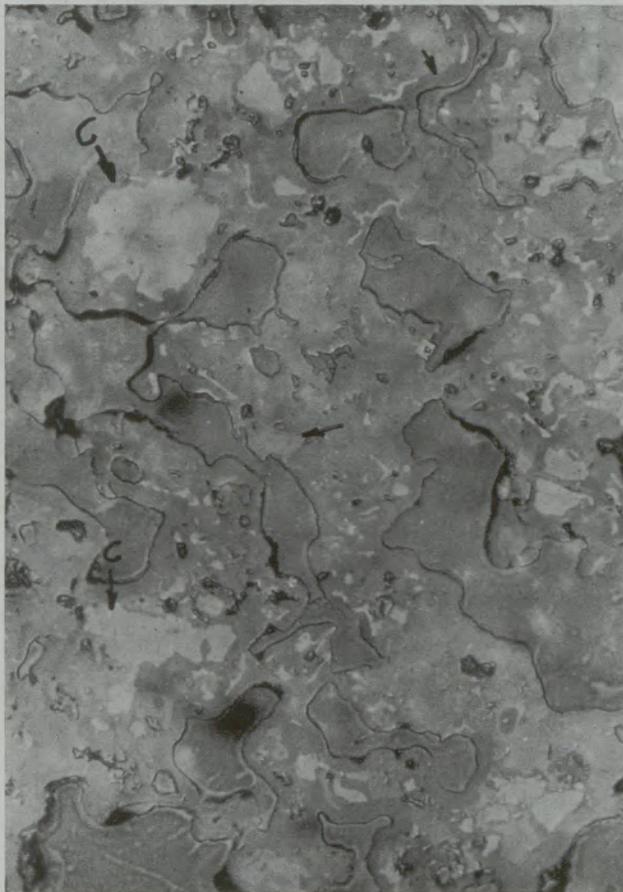


Abb. 15

V = 320mal

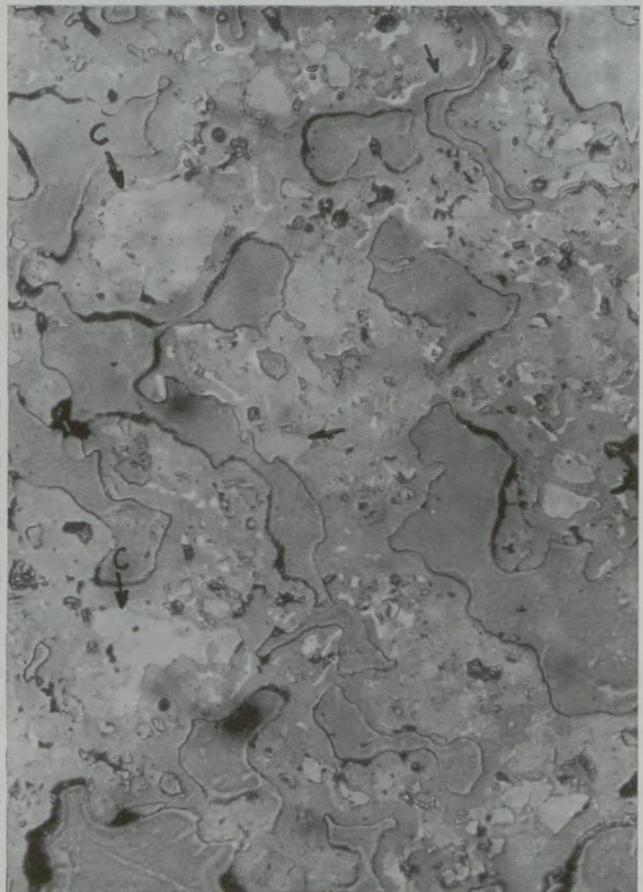


Abb. 16

V = 320mal

Laufmeter 30 (26. März 1970). Der poröse Ansatz zeigt durch intermediäre Schmelzphasen gerundete Porenwände. Freikalk \sphericalangle^C , Kalzium-Karbonat in Hell- und Dunkelstellung (polarisiertes Auflicht!, nur zwei Stellen markiert \sphericalangle , nur auffindbar am Anschliff selbst). Reichlich Spurrhit, C_2R , C_3A , M , im Bild mehr oder minder schwarz zu erkennen.

Dieselbe Stelle wie vorhin, jedoch geätzt mit 0,2n-KOH. Nur „ K_2SO_4 “ tief herausgelöst.

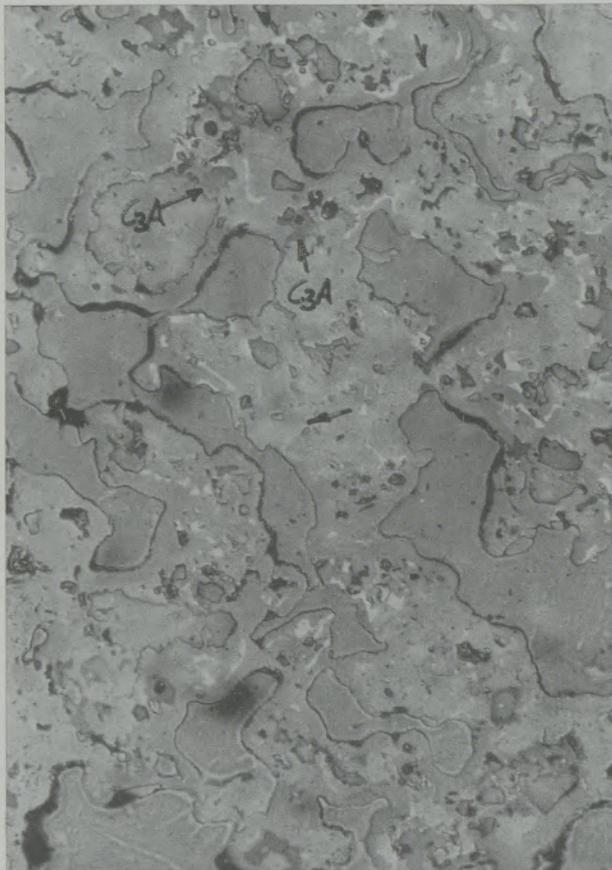


Abb. 17

V = 320mal

Dieselbe Stelle wie vorhin, jedoch längere Ätzung mit 0,2n-KOH, so daß nun C_3A ($\checkmark C_3A$) ebenfalls gefärbt wurde, auch der Freikalk ist jetzt geätzt.

$C_2S + C$, d. h., daß die Spurritzersetzung vor der C_3S -Bildung einsetzt, was mit den Literaturdaten übereinstimmt. Die Temperatur in dieser Ansatzschicht lag daher $< 1175^\circ C$ und $> 894^\circ C$ der Dissoziationstemperatur für $CaCO_3$ bzw. für Spurrit geringfügig darüber.

Vom Laufmeter 32 an erstreckte sich bis zum normalen Klinkeransatz eine ansatzarme Zone. Erst in der Klinkerzone waren die Schmelzphasengehalte wieder so ausreichend, daß Schmelzhaftung eintreten konnte.

Die Lage der vorhin untersuchten Zonen variiert von Fall zu Fall, vor allem, wenn die Ofenbedingungen geändert werden. So verschiebt sich die Ringansatzzone bei hoher Ofenbelastung (zweite Ofenreise) wurden bei Laufmeter 34 bis 40 zwei Ringansatzproben genommen und auf die Übereinstimmung mit den oben geschilderten Verhältnissen untersucht.

Nach einer getrennten Ofenreise mit geringer Ofenbelastung (zweite Ofenreise) wurden bei Laufmeter 34 bis 30 zwei Ringansatzproben genommen und auf die Übereinstimmung mit den oben geschilderten Verhältnissen untersucht.

Laufmeter 30 (zweite Ofenreise). Mittels Röntgendiffraktometer (Abb. 14) konnten darin nach-

gewiesen werden: Kalzit, freies CaO , Spurrit, C_2R und Periklas. Die Textur des Ansatzes zeigt mit aller Deutlichkeit, daß er über eine schmelzflüssige Phase entstand (Abb. 15, 16 und 17), wofür in keinem Fall die Alkalisulfate (0,75 K, 0,24 N, 1,1 SO_3 , siehe Tabelle 2) ausreichten. Durch Vergleich von Abb. 16 mit Abb. 15 kann man erkennen, wie wenig Alkalisulfate hier zugegen sind. Berücksichtigt man die Existenz von Kalzit, so entstand dieser Ansatz bei einer Temperatur von maximal $894^\circ C$. Für die Schmelzphasenbildung kann man nur Muskowit und Illit verantwortlich machen, die kurzzeitig verflüssigten und nach Absättigung mit CaO ansteiften. Hierbei werden vom Rohmehl Kalzit eingebunden, Quarz fehlt dabei interessanterweise. Über den Röntgenbefund hinaus ließen sich mikroskopisch noch C_3A und C_2S nachweisen.

In allen besprochenen Fällen blieben die Mehlansätze durch weitgehende „Trockenheit“ im Vergleich zu den Klinkeransätzen äußerst porös. Wesentliche Teile der Schmelzphase des Ringes waren nur kurzzeitig vorhanden und erstarrten durch CaO -Aufnahme. Auch muß man zur Auffassung gelangen, daß die Ringansätze bei den Laufmetern 30 bis 39 nicht im Temperaturgleichgewicht des Ofens, sondern vielmehr durch Vorschießen großer Rohmehlmengen und vorübergehende Abkühlung dieses Ofenbereiches sogar auf die Existenztemperatur von $CaCO_3$, also auch im intermediären Schmelzbereich der Tonminerale, entstanden, da die

Tabelle 2

Chemische Analyse der untersuchten Proben (Ansatzring der zweitbeschriebenen Ofenreise)

Probe lfm		I 34	II 30
Glühverlust	%	8,5	11,1
SiO_2	%	19,9	20,0
Al_2O_3	%	5,0	5,2
Fe_2O_3	%	2,0	1,9
CaO	%	69,0	69,4
MgO	%	1,4	1,2
K_2O	%	1,14	0,75
Na_2O	%	0,27	0,24
SO_3	%	0,4	1,1
Cl	%	0,05	0,0
Rest	%	0,84	0,21
SM		2,84	2,82
TM		2,56	2,70
KSt		109,8	108,7

Anmerkung: Die Analysenwerte sind auf glühverlustfreien Zustand bezogen. Bei der Kalkstandard-Berechnung wurde der SO_3 -Gehalt berücksichtigt.

Mantelseite mit Klinkerstaub begann und die Feuerseite wieder ohne Spurrit und CaCO_3 aufgebaut ist.

Schließlich sollte man die oft sehr starke Zu-

sammendrängung mehrerer Phasengleichgewichte in den Proben nicht unerwähnt lassen, die in der Literatur manchmal zu zu weitgehenden Generalisierungen führten.

Zusammenfassung

Die störenden Ringansätze in einem großen Humboldt-Schwebegasofen werden beschrieben, chemisch-mineralogisch untersucht und die Folgerungen mit den Betriebserfahrungen verglichen. Der erste Ansatz stammt in den untersuchten Fällen immer aus Klinkermineralien (Klinkerstaub). Die darüber aufgebauten Ringe entstehen vermutlich über eine kurzzeitige Schmelzphasenbildung von Muskowit und Illit, wobei durch Absättigung mit CaO eine Ansteifung erfolgte. Die Alkali- und Sulfatgehalte rei-

chen in keinem Fall dazu aus. Die Entstehung dieser „trockenen“ Mehlsätze erfolgte nicht im Temperaturgleichgewicht des Ofens. Starke Spurritbildung tritt als „Indikator“ in den Ringen auf. Durch betriebliche Maßnahmen, wie erhöhte Umlaufgeschwindigkeit des Ofens, gleichmäßige Sinterzonenbelastung – gesteuert durch konstante Ofeneinlauftemperatur und Rohmehlzufuhrregulierung – kann die Ringansatzbildung weitgehend herabgesetzt werden.

Summary

The troublesome formations of rings in a big Humboldt's fluidized bed heat exchanger are described and examined from the chemical and mineralogical side and the results obtained were compared with the service experience. The first layer of the samples taken always derived from clinker minerals (dust). The following layers most probably derive from a short period of melting phases of Muskowite and Illite whereby after saturation with CaO Muskowite and Illite became stiff. The contents

of alkali and sulphate are not sufficient at all for such a formation. The building up of the "dry" formations of dust can not be effected at a constant temperature of the heat exchanger. A strong formation of Spurrite occurs as "indicator" in the rings. It is possible to reduce the formation of rings to a large extent for instance by increased speed of rotation, equal stress on the sintering zones controlled by a constant inlet temperature and regulated feeding with raw dust.

Résumé

Les dépôts annulaires gênants d'un gros four Humboldt à préchauffage par mise en suspension dans un gaz ont été décrits, soumis à une analyse chimique et minéralogique, et les conclusions tirées de cette étude ont été comparées avec les observations tirées de la pratique. Dans les cas considérés, le premier dépôt provient toujours de minéraux de clinker (poussières de clinker). Les anneaux formés ensuite résultant probablement d'une brève formation de phases fondues de muskowite et d'illite, rendues rigides par saturation avec CaO. Les teneurs en alcalins et en sulfate ne suffisent

en aucun cas à obtenir ce résultat. La formation de ces dépôts fins "secs" n'a pas eu lieu à l'état d'équilibre thermique du four. Une forte formation de spurrite apparaît comme «indicateur» dans les anneaux. On peut, au moyen de mesures à prendre dans l'exploitation, telles que l'accroissement de la vitesse de rotation du four, l'application d'une charge régulière dans la zone de frittage – commandée par une température constante d'entrée du four et par la régulation de l'addition de particules fines – réduire considérablement la formation de dépôts annulaires.

Literaturverzeichnis

- Kühl, H.; „Zement-Chemie“, Bd. II, 3. Auflage (1958), S. 526 ff.
- Keil, F.; „Zement“, Herstellung und Eigenschaften (1971), S. 347 ff.
- Locher, F. W., S. Sprung u. D. Opitz; „Reaktionen im Bereich der Ofengase“; ZKG 24 (1971), S. 386.
- Mussgnug, G.; „Beitrag zur Alkalifrage in Schwebegas-Wärmetauschöfen“; ZKG 15 (1962), S. 197–204.
- Plank, F. W.; „Die Anwendung des Cardox-Verfahrens zur Beseitigung von Ansatzringen in Drehöfen“; ZKG 18 (1965), S. 486–490.
- Opitz, D.; „Das Entfernen störender Ansätze in Zementöfen“; ZKG 22 (1969), S. 132–135.
- Mussgnug, G.; „Ansatzbildung im Zementdrehofen und Futterhaltbarkeit“; ZKG 1 (1948), S. 41.
- Matouschek, F.; „Zur Frage der Ringbildung in Drehöfen“; ZKG 2 (1949), S. 181.
- Matouschek, F.; „Schlechte Verbrennung = Ansatzringe“; ZKG 4 (1951), S. 67.
- Konopicky, K.; „Beitrag zur Frage der Ansatzbildung in Drehöfen“; ZKG 4 (1951), S. 240.
- Davis, W. G.; „Die Ursache von Ringbildungen in Drehöfen“; ZKG 7 (1954), S. 56.
- Virella, A. V.; „Über Unregelmäßigkeiten bei Brennen von Portland-Klinkern“; ZKG 9 (1956), S. 44.
- Slegten, I.; „Beitrag zum Studium der Ringbildung in Zement-Drehöfen“; ZKG 9 (1956), S. 397.
- Witols, G.; „Die Bekämpfung von Sulfatringen im Drehofen“; ZKG 12 (1959), S. 18.

15. Rumpf; „Über das Ansetzen von Teilchen an festen Wandungen“; ZKG 10 (1957), S. 64.
16. Sundius und Petersen; „Doppelvereinigung von Sulfat und Silikat aus sogenannten Sulfatringen in den Zementdrehöfen von Limhamn“; ZKG 13 (1960), S. 42.
17. Vogel, E.; „Zum Problem der Stauringbildung in Zementdrehöfen“; Silikatechnik 9 (1958), S. 361–364, 449–452, 502–505.
18. Ludwig, R.; „Der Einfluß mineralogischer und physikalischer Rohmehleigenschaften auf das Brennverhalten im Drehofenbetrieb“; Tonindustrie-Zeitung 90 (1966), H. 10, S. 466–471.
19. Becker, F., u. W. Schräml; „Build-up of rings caused by spurrite formation“; Cement and Lime Manufacture 42 (1969), S. 91–94.
20. Herr, A. M., W. Henning u. H. Scholze; „Spurritbildung in Zementrohmehlen“; Tonindustrie-Zeitung 92 (1968), S. 491–494.
21. Scholze, H., u. U. Hildebrandt; „Carbonat- und sulfathaltige Verbindungen bei der Zementherstellung“; ZKG 23 (1970), S. 573–578.
22. Ono, Y., M. Amafuji u. T. Okumata; J. Res. Onoda Cement Comp. 17 (1965), S. 16–30.
23. Locher, F. W., S. Sprung u. D. Opitz; „Reaktionen im Bereich der Ofengase, Kreisläufe flüchtiger Stoffe, Ansätze, Beseitigung von Ringen“; ZKG 25 (1972), S. 1–12.
24. Elle, K. H.; „Ringbildung und Ringbeseitigung aus betrieblicher Sicht“; ZKG 25 (1972), S. 26–27.
25. Kozlowski, A.; „Fahrweise des Schwebegasofens mit konstanter Brennstoffmenge“; ZKG 25 (1972), S. 23–25.

DK 553.682.2

Beziehungen zwischen kryptokristallinem und spätem Magnesit

Von W. E. Petrascheck, Leoben

Die Lagerstätten des dichten und des kristallinen Magnesits lassen verschiedene Typen je nach ihrer Bildungstiefe unterscheiden; die Lagerstätten der beiden Gruppen sind vielfach durch Mg-Lösungen entstanden, die aus ultrabasischen Gesteinen mobilisiert wurden.

Different types deposits of dense and of crystalline magnesite can be distinguished according to the depth of their formation; both groups have been formed by Mg-bearing solutions which have been mobilized from ultrabasic rocks.

Il existent différents types de gisements de magnésite dense ou spathique, selon leur profondeur de formation; les deux groupes de gisements sont formés par des solutions riches en Mg, mobilisées à partir de roches ultrabasiques.

Im Schlußwort zu einer Abhandlung über epigenetische Neubildung von „dichtem“ (= kryptokristallinem) Magnesit in tertiären Randschichten von Serpentinmassiven in Griechenland und der Türkei (Radex-Rundschau 1962) hat der Verfasser auf Analogien zu ostalpinen Spatmagnetitvorkommen hingewiesen. Die Möglichkeit, solche Vergleiche der Lagerstättentypen zu vertiefen, ergab sich durch einige zu diesem Zwecke durchgeführte Studienreisen nach Südnorwegen (1970), Griechenland, Mittelanatolien und in die Ostpyrenäen (1971), wofür dem die Mittel gewährenden Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung bestens gedankt sei. Kürzlich hat auch I. Lesko (1972) Vergleiche dichten und kristallinen Magnesits behandelt — allerdings vorwiegend vom genetischen Standpunkt, während im folgenden die morphologischen und mineralparagenetischen Gesichtspunkte in den Vordergrund gestellt werden sollen und genetische Ausblicke daraus nur abgeleitet werden.

Tiefenstufen der Magnesitbildung 1. Die Lagerstättenformen

Die oberflächennächst gebildeten Magnesite finden sich zusammen mit Meerschaum in den den magnesitführenden Serpentin überlagernden Tertiärschichten von Mittel-Euböa und Eskisehir (W. E. Petrascheck, 1962 und 1964). Daß es sich hier um Neubildung von Magnesit in Sandstein und nicht um Magnesitgerölle handelt, zeigt — neben den schon 1962 beschriebenen aschgrauen Bleichungshöfen um die Magnesitknollenbereiche — die Abb. 1, wo selbst die Verkittung von Sandsteinkörnchen durch Magnesit deutlich erkennbar ist. Auch für die Neubildung des Meerschaumes neben den Magnesitknollen im Tertiär von Eskisehir kann — entgegen der Auffassung, daß die Meerschaumstücke zersetzte Serpentinbrocken seien — als Beweis angeführt werden, daß laut Angabe der Grubenarbeiter im Inneren einzelner Meerschaumknollen sich ein Hohlraum mit einer

milchigen Flüssigkeit findet; auf meine Bitte hin wurde einmal eine solche Flüssigkeit von den Arbeitern geborgen und im chemischen Laboratorium des M. T. A. Ankara als Mg-Bikarbonat-Lösung bestimmt. Dies also muß die „Mutterlauge“ gewesen sein, aus der sich die Krusten und Knollen von Magnesit und Meerschaum in den Tertiärschichten unweit der Magnesitgänge der Serpentinmassive ausgeschieden haben. Die vielfach auftretenden Kieselknollen oder die verkieselten Magnesitknollen beweisen die Beteiligung von gelöster Kieselsäure, also ein

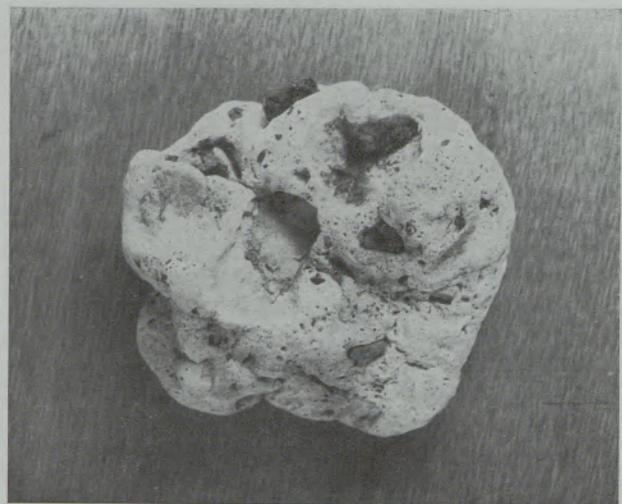


Abb. 1

Neugebildete Magnesitknolle in tertiärem Sandstein nördlich Eskisehir

System von MgO , CO_2 und SiO_2 in der Lösung, aus der, je nach Konzentration und pH-Wert, $MgCO_3$, $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ (Sepiolith) oder SiO_2 gebildet wurden. Einzelne Knollen bestehen gemischt aus Magnesit und Sepiolith. Zumeist überwiegen die Magnesitknollen im unteren Teil der Lager, die Sepiolithknollen im oberen Teil.

Das Auftreten der Knollen in einzelnen Lagen in den sandig-tonigen Tertiärschichten läßt sich

wohl durch alte Grundwasserhorizonte erklären, in welche die Lösungen eingetreten sind. Die Entfernung vom Magnesit-Serpentin kann einige 100 m betragen (Margi bei Eskisehir) oder einige 10 m (Nemli-Tutluca bei Eskisehir) oder wenige Meter (Moraitis auf Euböa). Im Tagbau Moraitis fand sich in den roten Tertiärschichten auch eine dünne Sepiolithkluft und, etwas abseits vom Serpentin NE vom Tagbau durchqueren auch zwei dünne Magnesitgänge von einigen Meter Länge des Tertiär. Eine synsedimentäre, diagenetische Erklärung der Magnesit- und Sepiolithknollen ist also hier nicht ohne geistige Umwege möglich.

Magnesitkonkretionen in roten Verwitterungsschichten finden sich auch am Ende des Tagbaues Siladi Ost bei Wawdos (Chalkidiki). Diese Konkretionen, von einigen Zentimetern Durchmesser, sind locker und staubig. Hier, ebenso wie auf Euböa, finden sich neben den vorwiegenden runden Neubildungen von Magnesit auch bisweilen Gerölle und eckige Bruchstücke dieses Minerals neben Serpentinbestandteilen. Das weist auf eine länger dauernde, mehrphasige Magnesitbildung – vor und nach der Ablagerung der Tertiärschichten – hin.

Es sei noch betont, daß sowohl bei Eskisehir wie auf Euböa und der Chalkidike die Jungtertiärschichten mit den Magnesitknollen sandig-konglomeratische, seltener tonige, meist rotbraune kontinentale Ablagerungen sind, die keinerlei Anzeichen einer salinaren oder einer lagunären Fazies aufweisen. Dies sei im Hinblick auf die Deutung der Magnesitknollen im Werfener Sandschiefer des tirolisch-salzburgischen Grenzgebietes der Kalkalpen festgestellt.

Zu den Magnesitlagerstätten, die außerhalb der Mg-spendenden ultrabasischen Massive entstanden sind, gehören auch die sedimentären Magnesitlager vom Typus Bela Stena. Sie sind durch den Eintritt Mg-haltiger Lösungen in Süßwasserbecken entstanden. Die Beimengung sedimentierten Kalkes und Tones gibt diesen Flözen meist einen etwas über der technischen Toleranz liegenden CaO-, Al₂O₃ und SiO₂-Gehalt. Solche übereinanderliegende Magnesitflöze hat der Verfasser aus Bozkurt bei Denizli abgebildet (Radex-Rundschau 1962). Die vertikale Abfolge einiger Flöze, die in Bozkurt oben durch eine violette Tuffitschicht abgeschlossen ist, belegt die mehrfachen „Pulsationen“ der thermalen Mg-Zufuhr, wie sie übrigens auch aus den mit Magnesit wieder verkitteten Magnesitbrocken in den mächtigen Gängen von Euböa und von Kraubath gefolgert werden können.

Ob auch ein sedimentäres Lager von fahlbräunlichem Meerscham (Palygorskit), das 3 bis 5 m mächtig und 200 × 100 m in der Fläche bedeckend im weißen Neogen in einer Schlucht bei Yürük Akcaya im Tertiärbecken nördlich Eskisehir gefunden werden konnte und das von Tuffitlagen begleitet ist, vulkano-

sedimentär durch Mg- und SiO₂-Thermen entstanden ist, oder ob es sich um abgeschwemmte Verwitterungsprodukte aus den Magnesit-Sepiolith-Gebieten handelt, vermag ich noch nicht zu entscheiden.

Als nächst tiefere Bildungsstufe, bereits im Serpentin, doch an dessen ursprünglicher Oberfläche, sind Krusten von dichtem Magnesit anzusehen. Im Tagbau Nord von Tutluca bei Nemli liegt diese magnesitische Oberflächenkruste direkt unter dem flach N fallenden rotbraunen, konglomeratischen Sandstein; der Serpentin darunter ist auf 20 m Tiefe dicht von Magnesitadern durchsetzt oder – richtiger – durchtränkt, so daß der Magnesitanteil 40 bis 60 % beträgt. In Tutluca West liegt ein kleines Magnesitvorkommen direkt unter dem Tertiärkalk. Der Magnesit ist hier plattigschichtig wie der auflagernde Kalk, tritt aber noch innerhalb des grauen, zersetzten Serpentin auf und ist reich an CaO (2 %), dies jedenfalls infolge Reaktion mit dem angrenzenden Kalk. Eine Magnesitkruste von 1 bis 2 m Dicke liegt auch im Serpentin direkt unter dem Tertiär der Grube Moraitis (Euböa).

Der Krustenmagnesit ebenso wie jener der oberflächennahen Adern hat viele Schwundrisse. Eine durch Schwindung bedingte stengelige Absonderung senkrecht zu den Salbändern, schon von G. Hiessleitner erwähnt, findet sich auch in den Gängchen des Adernetzwerkes der Lagerstätten von Mittel- und Nord-Euböa sowie von Wawdos bei Saloniki. Dort sind die Schrumpfungsklüfte oft mit Kieselsäure überkrustet. Das Adernetzwerk folgt stets unter der Oberflächenkruste.*

Unter dem Adernetzwerk stellen sich als tieferes Lagerstättenniveau meist die einzelnen, mächtigen Gänge ein. Diese Anordnung ist in Euböa erkennbar, wenngleich sie durch jüngere Verwerfungen, die das Netzwerk bis zum heutigen Meeresspiegel abgesetzt haben, zum Teil verfälscht erscheint. Um den Einfluß der Bruchtektonik auf die Anordnung und Verteilung der Lagerstätten erkennen zu können, habe ich das 1961 von mir kartierte Magnesit-Meerschamgebiet nördlich Eskisehir im vergangenen Jahr in der Luftbild-Abteilung des M. T. A. in Ankara photogeologisch studiert; es war nämlich zu erwarten, daß die Verwerfungsstufen, die auf der Serpentinhochfläche bei der Geländebegehung als flache Bodenerhebungen kaum unterscheidbar sind, durch die scheinbare Verteilung bei der stereoskopischen Betrachtung deutlich werden und daß sich dabei auch die weißen Magnesitgänge klar hervorheben. Ebenso sollte die Verbreitung der Meerschamvorkommen im Tertiär, die im Gelände nur als unübersichtliche

* Eigenartig ist ein Netz von Kalzitadern im Serpentin, das in dem Tagbau Kastri auf der Chalkidike das Netzwerk von Magnesit außen ummantelt; eine Erklärung kann noch nicht gegeben werden.

Kraterlandschaft der zahllosen kleinen Schächte erscheinen, aus den Luftbildern entnommen werden.

Dies ist in der Tat gelungen, wie Abb. 2 zeigt: Es liegen drei Bruchstufen vor. Die orographisch tiefste (südlichste) umfaßt das seicht auf dem Serpentin liegende Tertiär mit den Magnesit- und Meerschaumknollen sowie einige um die E-W-Richtung pendelnde Magnesitgänge im Serpentin, die sehr SiO_2 -reich sind und zum Teil in Kieselgänge übergehen. Ebenso liegt in diesem Niveau das durch Schrumpfkluft gekennzeichnete Adernetzwerk im Serpentin nördlich des Inlerin Tepe. Die mittlere Geländestufe umfaßt die Hauptgänge mit der wichtigen Grube Margi der Magnesit Sirket, deren zwischen 3 und 10 m mächtiger Gang bis 200 m Tiefe durch Bergbau und Bohrungen aufgeschlossen ist. Die nördlichste, am stärksten gehobene Bruchscholle enthält keinen Magnesit, bis auf jene Kluftfüllung, die den längst abgebauten Chromerzkörper der Grube Basören begrenzen. Diese Hochscholle dürfte heute bis unter das Niveau der Magnesitbildung abgetragen sein; vielleicht liegt sie auch zu weit nördlich des tertiären Bruchgebietes.

Die Meerschaumbereiche im Tertiär liegen deutlich in der Fortsetzung der Magnesitgänge. Das ist besonders bei dem NE-SW streichenden Gangsystem östlich bzw. südlich des Akkaya Tepe gelegenen Meerschaum-Magnesitknollengebiet erkennbar, aber auch längs des Tertiärrandes feststellbar. Nach freundlicher Mitteilung des Herrn Dipl.-Ing. Siver Öncel (M. T. A. Ankara) sind die Meerschaumknollen bei Sepetci in Streifen angereichert, die bis 30 m lang, 1 bis 2 m breit sind und NE-SW streichen. Die Meerschaum-Magnesitknollenbereiche sind offenbar das nach oben durchgepauste Abbild der Magnesitpalten im unterlagernden Serpentin.

Die Richtungen der Gänge (NW-SE, E-W, WNW-ESE) fällt nur im letzten Fall mit der vorwiegenden Richtung der Verwerfungen zusammen; die Verwerfungen sind zum größeren Teil nachmagnesitisch.

Relativ einheitlich und von der Tiefenlage unabhängig sind dagegen die Formen der Lagerstätten des Spatmagnesits. Es handelt sich fast stets um gedrungene Lagerlinsen mit vorwiegender Erstreckung in der Schichtung des umgebenden Dolomits oder Kalkes, jedoch fast überall quergreifenden metasomatischen Randkonturen.

2. Die Magnesitgefüge

Die primäre Tiefenposition der Lagerstätten des dichten Magnesits wirkt sich auch im Gefüge des Minerals aus: Der Krusten- und obere Netzwerk magnesit zeigt blumenkohlartige Absonderungsfugen und Schrumpfrisse und zerfällt leicht; der Magnesit der Gänge ist porzellan-

artig dicht, hart und muschelig brechend. Unter dem Raster-Elektronenmikroskop erweist sich der oberflächennahe Magnesit als lockerer gepackt als der in einigen 100 m Tiefe gebildete (Abb. 3 a und b). Die Porengröße des oberen Erzes liegt um 4μ , die des tieferen um 1μ . In

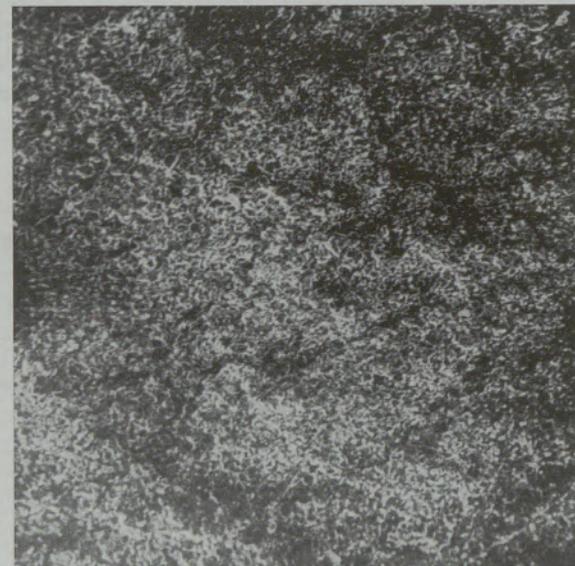
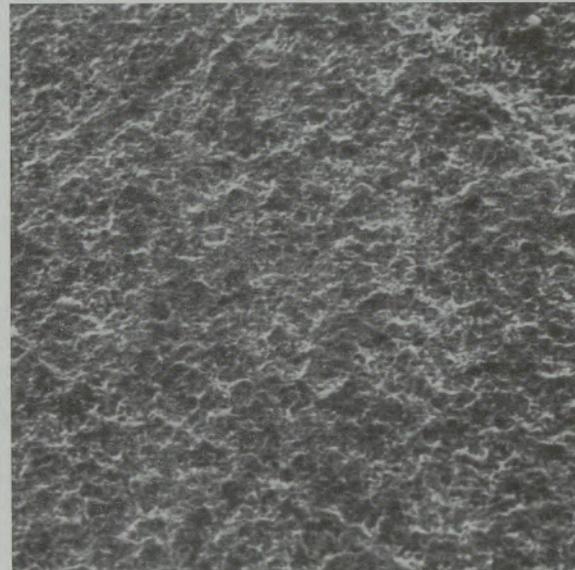


Abb. 3 a und b

Oberflächennaher Magnesit, Tutluca bei Eskisehir, a und tiefer Magnesit (Susahiri), b 680mal, elektron. Mikr.

tiefen Gängen setzt vereinzelt eine Aufsprossung kleiner pinolitischer Kristalle ein, wie wir sie von der Grube Gerorema auf Euböa (Petrascheck, 1961) und Lesko (1972) von der Grube Margi bei Eskisehir abgebildet haben; dort liegen die tiefsten Stollenaufschlüsse 150 m unter dem Gangausbiß. Damit deutet sich ein Übergang des dichten zum kristallinen Magnesit an.

Eine tiefer erfolgte Bildung kristalliner Mg-reicher Carbonate aus Serpentin sind die Dolomite und Breunerite in Serpentinmassiven. An der Randstörung des Eulengebirges in Niederschlesien liegen mächtige Breuneritstöcke, die von D a t h e als „Dolomitgänge“ kartiert waren; sie sind metasomatisch zu kristallinem Carbonat umgewandelter Serpentin, der sich mikroskopisch noch als Verdrängungsrest zu erkennen gibt. Eine ähnliche Serpentinumwandlung sah ich bei Collo in Algerien. Die Dolomitbildung aus dem Serpentin von Hirt bei Friesach (Kärnten) wird von H. M e i x n e r durch zugeführtes Ca in kohlensaurer Lösung erklärt, das von der benachbarten Eisenspatmetasomatose herrührt.*

In all diesen Fällen ist die Ca-Zufuhr bei dieser Serpentinumwandlung ein Problem (siehe das Kapitel genetische Betrachtungen). Reiner kristalliner Magnesit in Form von dünnen Gängen zusammen mit etwas Talk wird von dem Serpentinmassiv von Oppenberg (Steiermark) gemeldet (G. H i e s s l e i t n e r, 1952). Ich selbst konnte dort nur Dolomitspat finden. Meine Vermutung, daß der in der Literatur erwähnte kristalline Magnesit in Serpentin von Snarum (Süd-norwegen) ein hierhergehöriges Beispiel von tiefer Magnesitbildung in Serpentin sei, erwies sich als unzutreffend — der Serpentin dortselbst ist aus einem Lager ursprünglich dichten (weißen) Magnesits entstanden, der durch eine progressive Metamorphose marmorartig kristallin wurde (W. E. P e t r a s c h e c k, 1970). Wahrscheinlich bildet sich der spätige Magnesit und mit ihm der Talk bereits in solchen Tiefen- und Temperaturbereichen, in denen reduzierendes Milieu herrscht und dadurch das FeO des Mutterserpentines zwangsläufig zur Bildung eisenhaltiger Carbonate führt.

Eine weitere strukturelle Verknüpfung von dichtem und kristallinem Magnesit zeigt sich in der Neigung zur Bildung sphärischer Ausscheidungen. Die blumenkohlartigen, außen konvex begrenzten, faust- bis kopfgroßen Magnesitkörper im Serpentin sind bekannt; sie können nur durch Verdrängung des festen Serpentinites entstanden sein, mit dem sie nahtlos verbunden sind. Kugelig bis rundlich sind vielfach auch die dichten Magnesitneubildungen in den tertiären Sedimenten (Abb. 4). Von M o r a i t i s habe ich solche in Radex-Rundschau 1962 abgebildet; das in Abb. 5 dargestellte Stück stammt aus Mittel-Euböa. Ebenso haben die gelblichen feinkristallinen Magnesitbrocken in den Werfener Schiefeln und Sandsteinen von Leogang-Hütten nach der Darstellung von W. S i e g l (1969) oft eine rundlich-knollige Umgrenzung. Ob es sich

* Eine ähnliche „Wandermetasomatose“ hat G u i t a r d in den Ostpyrenäen angenommen: Eisenlösungen aus dem Granit von Canigou hätten unter Verdrängung eines kambrischen Dolomits die dortige Sideritlagerstätte gebildet und das aus dem Dolomit befreite Magnesium hat zur Magnesitlagerstätte von Montner und der Talklagerstätte von Reynes geführt.



Abb. 4

Magnesitknollen in tertiären Schichten bei Nemli (Eskisehir)



Abb. 5

Magnesitknolle aus tertiären Schichten, Mittel-Euböa

dabei um synsedimentäre, diagenetische Konkretionen oder um epigenetische Neubildungen im bereits verfestigten Nebengestein handelt, muß offen bleiben — es wird darauf im Abschnitt über Magnesitenentstehung noch zurückzukommen sein. Knollige Absonderung deutet sich auch in dem weißen, kristallinen, metasomatisch in grauem Dolomitmarmor auftretenden Magnesit des saudi-arabischen Grundgebirges von Al Rokkham an (Abb. 6). Aber auch im grob-spätigen Magnesit der Ostalpen sind sphärische Ausgangsstrukturen erkennbar; sie zeichnen sich ab im Sternmagnesit des Eichberges am Semmering (Durchmesser 0,5 bis 1 m), im Magnesit von Hintertux und sind klar abgegrenzt in einer Lage des Tagbaues Sunk bei Trieben (Durchmesser 0,1 bis 0,2 m), von wo Abb. 7

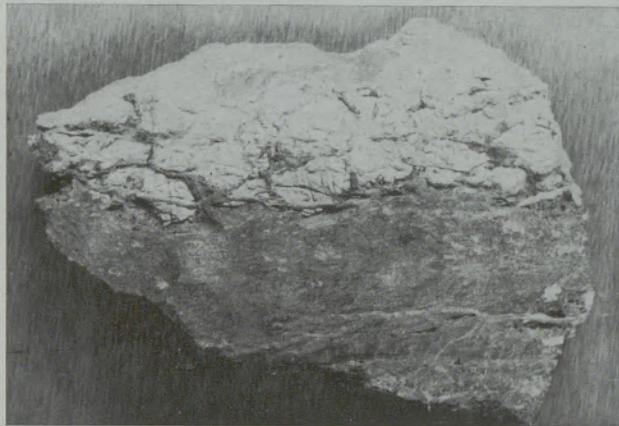


Abb. 6

Knolliger Magnesit in Al Rokkham, Arabien

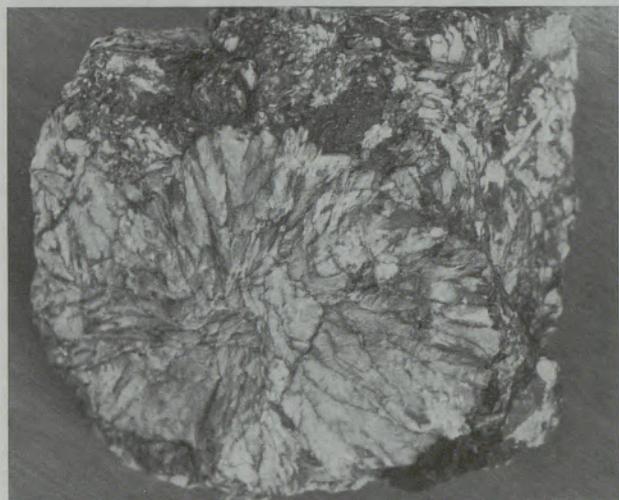


Abb. 7

Magnesitknolle im kristallinen Magnesit von Sunk bei Trieben

stammt. Die Entstehung all dieser Gebilde ist noch ungeklärt.

3. Die begleitenden Mg-Silikate

Über die Tiefenstufe der Magnesitbildung geben neben der Form und der geologischen Position auch die begleitenden Mg-Silikate Auskunft. Die mineralgenetischen Grundlagen sind aus den Arbeiten von W. Johannes (1970) und V. Trommersdorf (1970) zu entnehmen.

Die Magnesitknollen im Tertiär von Eskisehir sind mit Meerschaum (Sepiolith) verbunden; daneben erscheinen SiO_2 -Knollen. Der Magnesitgang im Serpentin von Margi geht im Streichen in Sepiolith über, das gleiche ist am Südende des Stavros-Ganges von Papadas (N-Euböa) festzustellen. Dieser Gang ist am Salband von gestriemtem, talkähnlichem Sepiolith begleitet (Abb. 8). Das südöstliche, 60 m lange Gangstück besteht nur aus Sepiolith. Der kristalline Magnesit von Oberdorf in der Steiermark

kommt mit Talk vor, der vorwiegend am Rande der Magnesitstöcke liegt. Der kristalline Magnesit von Montner in den Ostpyrenäen (bei Arles sur Tec, unweit Perpignan) ist mit einem Hof von Chloritisierung verbunden, die auch einen den Magnesit durchsetzenden Eruptivgang erfaßt hat; das Nebengestein ist feinkristalliner

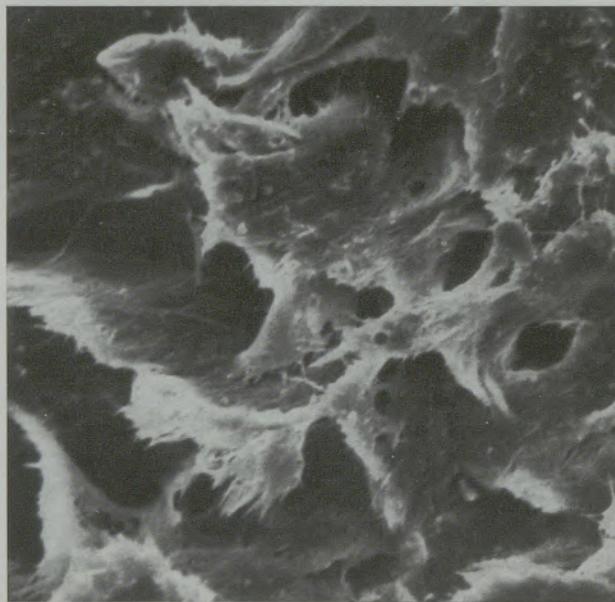


Abb. 8

Sepiolith am Salband eines Magnesitganges von Papadas (N-Euböa), 2900 mal, elektron. Mikr.

kambrischer Dolomit und Kalkmarmor, beide leicht metamorph mit Einschlüssen von Forsterit und Chlorit. Der ähnlich wie in den Alpen auch hier auftretende sekundäre Re-Dolomit erscheint zusammen mit Talk als Einsprengung und in Querklüften. Die tiefste Bildungsstufe oder – wohl richtiger – Umbildungsstufe eines kristallinen Magnesites liegt in Snarum (Norwegen) vor, wo folgende Reaktionsreihe der Gesteine zu erkennen ist:

toniger Sandstein \rightarrow Sillimanitquarzit
 sedim. Magnesit \rightarrow kristalliner Magnesit + $\text{SiO}_2 \rightarrow$
 Serpentin + Al \rightarrow Chlorit + Hydrotalkit *
 Olivindiabas \rightarrow Amphibolit

Die zugehörigen Mineralumwandlungen verweisen auf eine ursprünglich fortschreitende, später rückschreitende Metamorphose.

Eine den Magnesitbildungsstufen entsprechende Mineralgesellschaft findet sich in den großräumlich benachbarten und metallogenetisch wahrscheinlich verwandten Talklagerstätten. Die stillgelegten Talkbergbaue Mautern und Oberdorf-Lamming in der ostalpinen Grauwackenzone sind unmittelbar mit eisenarmem Spat-

* Ich danke Herrn Kollegen Meixner sehr für den freundlichen brieflichen Hinweis von der Existenz dieses seltenen Mg-Al-Carbonats, das ich in meiner Publikation (1971) über Snarum mit Talk verwechselt hatte.

magnesit verbunden. Die „Talklagerstätten“ der östlichen Zentralalpen, die im Rabenwald ausführlich von O. M. Friedrich (1951) beschrieben und gedeutet wurden, sind in mylonitisierendem Gneis zufolge einer Magnesiumzufuhr entstanden. Es sind im wesentlichen Leuchtenbergitschiefer mit Serizit und Talk.

Die Reaktion verläuft nach Friedrich im Prinzip folgendermaßen:

Muskowit + Mg-Zufuhr gibt Leuchtenbergit + Talk + abwanderndes Kali. In Reynes in den Ostpyrenäen liegen sehr ähnliche Verhältnisse vor. An der Kreuzungsstelle zweier variscischer Störungen sind Gneis und Glimmerschiefer durch Mg-Zufuhr in Chloritschiefer umgewandelt worden; wo der Glimmerschiefer an Dolomiteinlagerungen grenzt, entstand weißer Talk. Es liegt also auch hier Zufuhr von MgO vor und die aus dem Glimmerschiefer z. T. freigesetzte Kieselsäure hat den Dolomit in Talk umgesetzt; das freigesetzte Kalium ermöglichte Serizitbildung (G. Guillard).

Experimentelle Untersuchungen und physikochemische Überlegungen von Johannes Trommersdorf und Fortounet lassen auf folgende Temperaturen bei der Bildung der oben geschilderten Paragenesen schließen:

Dichter Magnesit – Sepiolith (Eskisehir, Euböa) unter 150 °C; krist. Magnesit – Talk, Chlorit (Ostalpen, Ostpyrenäen) über 400 °C; krist. Magnesit – Forsterit – Enstatit (Snarum) über 500 °C.

Zur Entstehung der Magnesitlagerstätten

Die seit Jahrzehnten andauernde und kontroverse Diskussion über die Entstehung der Magnesitlagerstätten soll hier nicht zusammengefaßt werden. Diese Diskussion gilt sowohl für den dichten wie für den kristallinen Magnesit. Es sollen nur einige Feststellungen gebracht werden, die in speziellen Fällen eine Entscheidung zwischen ascendent und descendent ermöglichen.

I. Lesko hat sich neuerdings für die descendente Entstehung des kryptokristallinen Magnesits vom Typus Kraubath ausgesprochen. Zersetzung und Lösung der Serpentinbestandteile durch CO₂-haltige Oberflächenwässer, Trennung derselben unter den oxydierenden Bedingungen der oberen Gesteinshorizonte und getrennte Fällung der Komponenten entsprechend dem pH-Wert in morphologisch vorgebildeten Sammelräumen der Serpentinlandflächen seien die Voraussetzungen der Bildung von Magnesitnetzwerk und Gängen. Auch ich bin der Meinung, daß es diesen von P. Krusch (1912) und P. Kraft (1915) ausführlich begründeten Vorgang nicht nur als Faktor der Bildung oberflächlicher Magnesitadern, sondern auch bauwürdiger Lagerstätten gibt. Vielleicht gehört – in Einklang mit W. Neubaue (unveröffent-

lichter Bericht von 1965 und entgegen G. Hiessleitner) sogar der Magnesitbezirk der Chalkidike hierher, dessen flächenweite Ausdehnung und relativ geringe Teufenerstreckung (50 bis 75 m) in der Nachbarschaft einer tertiären Landoberfläche dafür spricht.

Als bisher unerwähnte Argumente im Sinne einer ascendenten Entstehung durch Kohlen-säuerlinge seien folgende Feststellungen angeführt: Bei Susehiri in NE-Anatolien liegt in einem sonst völlig magnesitfreien Serpentin ein geradliniger, 4 km langer Magnesitgang von 0,3 bis 1 m Mächtigkeit (Abb. 9); sein WNW-ESE-Streichen entspricht dem Streichen der Erzgänge in diesem Abschnitt der großen Kelkitstörung. Es gibt dort keine flächenhafte Magnesitbildung. Bei Konya liegt eine Magnesitlagerstätte im Serpentin, deren Hauptmasse ein reiches Adernetzwerk mit sehr geringem CaO-Gehalt ist. Am N-Ende ist der Serpentin auf Kalk überschoben und nur dort sind die Magnesitgänge sehr CaO-reich, was durch Zuführung von Kalzium durch aufsteigende Kohlen-säuerlinge, die dieses Element nur aus dem unterlagernden Kalk bezogen haben können, erklär-



Abb. 9

Magnesitgang, 4 km lang, Susehiri, Ostanatolien

bar ist. – Die aus der Gegend Eskisehir beschriebene Anordnung der Streifen von Magnesit- und Sepiolithknollen in Fortsetzung der Magnesitgänge ist nur durch „Durchpausen“ der Mg-führenden Spalten im Serpentin nach oben in die sandig-tonigen Deckschichten erklärbar. Schließlich sind die drei scharf abgegrenzten Magnesitflöze im Tertiärbecken von Bozkurt nur durch episodische Mg-Zufuhr aus dem Untergrund und nicht durch stetige Zufuhr Mg-reicher Verwitterungslösungen aus der Serpentin-führenden Umrahmung des kleinen Tertiärbeckens verständlich. Auch die Tatsache,

daß bei Eskisehir die E-W-Gänge SiO₂-reicher sind als die NW-SE-Gänge, ist nur mit verschiedener ascendenten Zufuhr vereinbar.

Von der bisweilen 250 bis 300 m reichenden Tieferstreckung der Magnesitgänge war schon in früheren Abhandlungen die Rede. Dem Einwand, daß in tiefen Bereichen bereits isomorphe Beimengungen von Fe^{II} im Magnesit zu erwarten seien, kann mit der Feststellung K. Spangenberg's (1948) begegnet werden, daß am Zobten in Schlesien auch noch in der Tiefe, weit unterhalb der lateritischen Verwitterungszone, der Dunit-Serpentin zu einem Gemenge von Bowlingit, Iddingsit und Xylotil, also Fe^{II}-haltigen Produkten, zersetzt wurde, wobei Mg freigesetzt und als Magnesit oben abgesetzt wurde. Dort aber, wo in der Tat Fe^{II} dem Mg ursprünglich beigement war, wurde es in den oberen Niveaus als feine Fe₂O₃-Durchstäubung im „roten Magnesit“ von Trupi auf Euböa abgesetzt. In noch größeren Tiefen, wo reduzierendes Milieu herrscht, entstehen die vorhin beschriebenen Breuneritmassen im Serpentin.

Eine generalisierende Behauptung descendenter Magnesitbildung aus Serpentin ist also nicht möglich.

Die Entstehung der Lagerstätten des Spatmagnesits ist heute mehr umstritten denn je, da verschiedene, früher als eindeutige Beweise angesehene Erscheinungen sich als zweideutig erwiesen haben. Das gilt insbesondere für metasomatische Verdrängungsbilder im kristallinen Magnesit, die schon diagenetisch, also fast synsedimentär, entstanden sein können, aber umgekehrt auch für Gleitfaltungen im Magnesit, die auch in Spalten des festen Serpentin stattgefunden haben. Echte hypogen-epigenetische Metasomatose, Sedimentation im salinaren Milieu oder in Lagunen werden von Fall zu Fall angeführt und dann sehr oft auf anderen Lagerstätten verallgemeinernd übertragen. Auch hier sei das Problem keineswegs erschöpfend behandelt, sondern es seien Beobachtungen angeführt, mit denen sich die Vertreter jeweiliger Theorien noch auseinandersetzen müssen.

Für eine hypogen-metasomatische Entstehung der überwiegenden Mehrzahl der ostalpinen Spatmagnesitlagerstätten gilt nach wie vor das Argument des Auftretens in verschiedenen stratigraphischen Formationen und Faziesbereichen — oft räumlich sehr benachbart: In silurischen Lagunenkalcken (Entachen), devonischen Riffkalcken (Bürgelkopf bei Hochfilzen), devonischen Dolomiten (Breitenau), untercarbonischen Kalcken (Trieben, Oberdorf) und Dolomiten (Veitsch), skytischen Sandschiefern (Leogang), anisischen Kalcken (Lammertal, Kaswassergraben) und Ladinkalk (Ortler) erscheint grob- oder feinerkristalliner Magnesit in wechselnder Ausbildung — räumlich auf die verschiedenartigen Muttergesteinskarbonatite beschränkt und scharf lokalisiert, aber doch mehr oder weniger lagerförmig. Eine generelle sedimentäre Bildungs-

theorie muß also annehmen, daß die Bildung von Magnesitlagern keine ungewöhnliche Erscheinung sei — was mit der relativen Seltenheit dieses Rohstoffes auf der Erde nicht in Einklang steht. Analoges gilt für die kristallinen Magnesite der Westpyrenäen: Unterdevon, Obercarbon, Muschelkalk nach P. Destombes, wogegen noch keine überzeugenden Argumente angeführt worden sind. In Einzelfällen sind aber recht geschlossene Vorstellungen von sedimentärer Lagerbildung in abgeschwächten Lagunen entwickelt worden: Für Entachen bei Saalfelden von W. Siegl (1969) und für Pacios, Provinz Lugo in Nordspanien, von J. Guillou (1970). Im übrigen kennt die Variabilität der sedimentären Deutungen kaum Grenzen: Magnesitbildung in gut durchlüfteten Riffen (Veitsch, Bürgelkopf), in schlecht durchlüfteten Lagunen, in schwach salinaren Becken mit Gips, in hochsalinaren Becken mit Kalisalz, vulkanosedimentär mit und ohne Diabas...

Weiters haben die Anhänger einer sedimentären Bildung der alpinen Spatmagnesite noch kein einleuchtendes Argument dafür beigebracht, warum die den Magnesit einschließenden Dolomite und Kalke ein tektonisch deformiertes Gefüge haben, der Magnesit aber nicht (E. Clar). Für eine selektive Rekristallisation nur des Magnesits, der fingerartig in das Nebengestein hineinwächst, gibt es keine Erklärung.*

Ein besonderes Problem stellt die Anhäufung von Magnesitlagerstätten in dem altpaläozoischen Abschnitt der Grauwackenzone im Grenzgebiet der Länder Tirol und Salzburg dar. Die große Lagerstätte des Bürgelkopfes bei Hochfilzen enthält gröberspächtige Magnesitlinsen in verschupptem Silur, einen sehr feinkristallinen, meist gelblichen Magnesit (ohne Talk!) im devonischen Schwazer Dolomit und metasomatisch eingedungenen Magnesit in der transgredierenden permo-skytischen karbonatischen Burgstall-Breccie (Angel und Trojer, 1955, und Siegl, 1964). In dem stratigraphisch und räumlich nahegelegenen Werfener Sandschiefer liegen örtlich reichlich Knollen von feinkristallinem bis fast dichtem Magnesit, deren Natur als Konkretionen Siegl überzeugend nachgewiesen hat (1964). Diese Konkretionen ähneln sehr den Knollen, die ich aus Tertiärsedimenten nahe von Serpentin-Magnesit beschrieben hatte. Siegl hält diese Knollen für synsedimentäre Bildungen im subsalinaren Milieu des Skyt (Gips!), während ich geneigt bin, sie für epigenetische Bildungen in dem bereits verfestigten Werfener Sediment anzusehen, gleichzeitig und sozusagen als äußerste Ausstrahlung der Magnesit-metasomatose im unterlagernden Altpaläozoikum. Wenn Siegl plastisch gekrümmte Knol-

* Dem von H. Leitmeier und später von P. Ney erhobenen Einwand, daß eine Verdrängung von Dolomit durch Magnesiumkarbonatlösung nicht möglich ist, hat Johannes die wahrscheinlichere Erklärung der Metasomatose durch MgCl₂-Lösungen entgegengehalten.



Abb. 10

Gekröseartig gekrümmte Magnesitader im Serpentin von Papades

len (Abb. 11 loc. cit.) als Beweis für eine frühdiagenetische Entstehung und subaquatische Rutschung derselben anführt, so sei darauf verwiesen, daß ich ähnlich gekröseartig gefalteten dichten Magnesit im Serpentin von Papades, Nord-Euböa, fand (Abb. 10), der natürlich in einer Spalte eines festen Nebengesteins geflossen war; es ist dies offenbar ein kennzeichnendes Verhalten des Gelmagnesites im Stadium seiner Platznahme.

Ein Indiz für hydrothermale Bildung der Spatmagnesite ist die gelegentliche starke Chloritisierung der Nebengesteine. In Montner ist ein den Magnesit durchsetzender Eruptivgang nur in der Nachbarschaft des Magnesits chloritisiert, in Veitsch ist es der Zwischenschiefer am Magnesitkontakt (Briegleb, 1971), auf der Millstätter Alpe (Radenthein) sind große Disthenkristalle in Talk umgewandelt, was nur durch eine Mg-Zufuhr nach der mesozonalen Metamorphose des Gesteinspaketes erklärbar ist.

Schwinner, Angel, Friedrich und später der Verfasser haben das Magnesium der

verdrängenden Lösungen in den Ostalpen auf die alpidische Metamorphose ultrabasischer und vielleicht auch basischer Gesteinsmassen in der Tiefe zurückgeführt. Nach der Vorstellung des Verfassers erfolgte diese Metamorphose im Zusammenhang mit der mittelkretazischen Gebirgsbildung, zu einer Zeit also, als die ostalpinen Decken der Grauwackenzone noch direkt über den penninischen Decken mit ihren zahlreichen Ophiolithen lagen; die vielen Magnesitvorkommen in der Grauwackenzone des westlichen Teils von Salzburg liegen heute, dank des nach-gosauischen Deckenschubes – nördlich des an Serpentin reichten südpenninischen Tauernfensters. Die unmittelbare generelle Herleitung des Magnesiums von einem altpaläozoischen Diabasvulkanismus, wie es A. Maucher und R. Höll (1968) für die ostalpinen Magnesite – und daneben auch für eine große Anzahl verschiedenartiger Metallerze – versuchen, scheidet daran, daß die Magnesitlagerstätten der östlichen Grauwackenzone (Trieben, Veitsch, Semmering) im Carbon mit keinen Diabasen in Verbindung stehen. Da aber Serpentin im vermuteten penninischen Fenster von Bernstein-Rechnitz im Burgenland wieder auftaucht, wobei diese Fenster-Natur durch jüngste mesozoische Fossilfunde dortselbst noch wahrscheinlicher wurde, so darf Serpentin auch im Untergrund der oststeirischen Gneisareale angenommen werden. Dies würde die Mg-Zufuhr in den Talk-Leuchtenbergitschiefern dortselbst erklären.

Serpentine in der weiteren metamorphen Umgebung von Spatmagnesiten sind auch anderwärts bekannt. P. Destombes betont dies von den Pyrenäen; es gilt dies auch für das Gerner-Gebirge in der Slowakei, allerdings kenne ich auch metamorphe Serpentinite ohne zugehörigen Spatmagnesit etwa in den Rhodopen oder in Nordanatolien und andererseits Spatmagnesit metasomatisch in kristallinem Dolomit ohne Serpentin in näherem oder weite-

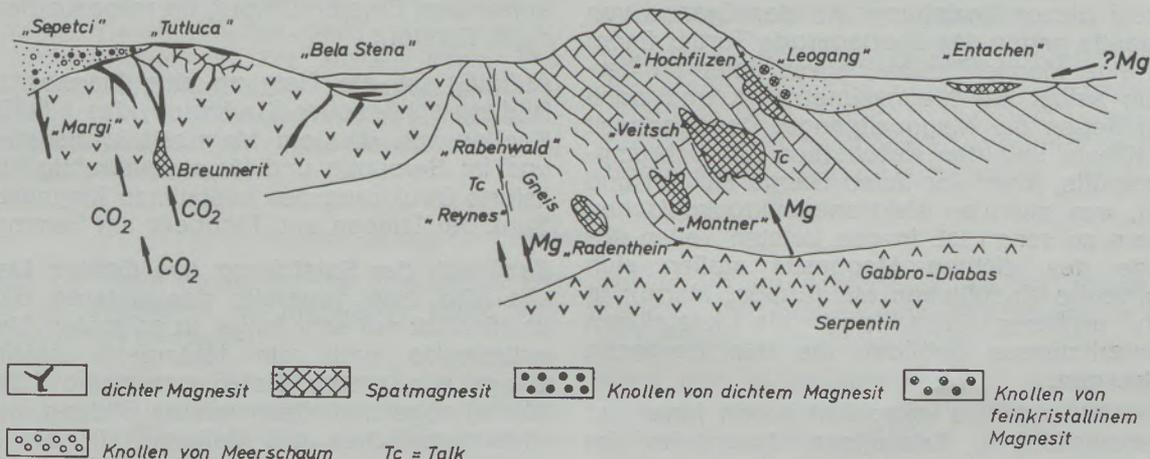


Abb. 11

Schema der Typen von Magnesitlagerstätten

rem Umkreis, so im Jabal Al Rokham nordöstlich von Mekka in Saudi-Arabien.

Die ältere Vorstellung der apomagmatischen Herleitung des Magnesits von einem granitisch-dioritischen Tiefenherd in den Alpen und in der Slowakei ist aufgegeben worden. Weitgewanderte metamorphogene Lösungen aus Serpentiniten und anderen ophiolithischen Gesteinen dürften in vielen Fällen die Bringer des kristallinen Magnesits gewesen sein. Damit ist eine Verbindung zu den oberflächennahen serpentinbürtigen Lagerstätten des dichten Magnesits gegeben. Bei beiden Lagerstättengruppen stammt das Magnesium aus ultrabasischen und basischen Gesteinen, aber nicht aus den ursprünglichen Magmen selbst, sondern aus durchgewanderten Lösungen (Abb. 11). Bei den Spatlagerstätten sind dabei Mg-Chloridlösungen besonders wahrscheinlich geworden, seit J. Rucklidge bei kanadischen Serpentiniten nachgewiesen hat, daß diese aus einem Cl-freien Dunit durch ascendente chloridische Wässer serpentinisiert wurden.

Danksagung

Neben dem schon genannten Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der einen wichtigen Teil der hier angeführten Aus-

landsarbeit finanziell ermöglicht hat, gilt mein persönlicher Dank folgenden Herren und Gesellschaften für Führung und wertvolle Belehrung: M. J. Aubague und seinen Mitarbeitern vom B. R. G. M. Paris für Führung in den Ostpyrenäen, Herrn Dipl.-Ing. Dünbar Renda von der Magnesit Sirket in Eskisehir für neuerliche Führung im türkischen Magnesit-Meerschaumgebiet, Herrn Direktor Longin, Dipl.-Ing. Fröhauß und Dipl.-Ing. Pappas von der Magnomin S. A. in Thessaloniki für Führung in die Gruben bei Wawdos. Herrn Oberingenieur Dendrinov von der Bergbaufirma Skalistiri in Athen für Führung in den Magnesitabbau von Mittel-Euböa. Herrn Dr. Pirkel von der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit AG., Radenthein, für Führung in dem Bergbau bei Hochfilzen und Herrn Generaldirektor Doktor Sadrettin Alp an vom M. T. A. in Ankara für die Ermöglichung des Studiums der Luftbilder in der photogeologischen Abteilung des M. T. A., dem Directorate of Mineral Resources in Jeddah für Stellung eines Flugzeuges zum Flug nach Jabal Al Rokham.

Schließlich sei der Metallurgischen Abteilung des Reaktor-Zentrums Seibersdorf (Prof. Hörl) für Herstellung der Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop bestens gedankt.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Studie ist, die Typen von Magnesitlagerstätten – des dichten und des kristallinen – entsprechend ihrer Bildungstiefe zu unterscheiden.

Die Knollen von Magnesit und Meerschaum, die in tertiären Sandsteinen und Ton angrenzend an Magnesit-führende Serpentinmassive liegen, sind oberflächennah aus denselben Lösungen entstanden, welche die unterlagernden Magnesitgänge geschaffen haben (Eskisehir, Mittel-Euböa, Wawdos). Eine bisweilen vorkommende weiße Flüssigkeit mit Magnesiumbicarbonat im Inneren von Meerschaumknollen ist ein direkter Beweis dieser Beziehung. An der Grenze von Serpentin gegen das überlagernde Tertiär findet sich eine Magnesitkruste, etwas tiefer im Serpentin selbst ein Magnesitnetzwerk und noch tiefer liegen die Magnesitgänge. Der Magnesit der Kruste und des Netzwerkes hat Schrumpfungsklüfte, jener der tiefen Gänge ist hart und dicht, was auch an elektronenmikroskopischen Bildern zu sehen ist. In den tiefsten Teilen der Gänge des dichten Magnesits stellen sich pinolitische Kriställchen ein (Euböa, Margi); in noch größerer Tiefe sind die kristallinen Breuneritmassen gebildet, die den Serpentin verdrängen.

Diese Bildungstiefe entspricht schon jener der metasomatischen kristallinen Magnesite im Kalk und Dolomit. In relativ höherem Niveau dürfte der feinkristalline Magnesit bei Hochfilzen entstanden sein. In seiner Nachbarschaft

finden sich im Werfener Sandschiefer konkretionäre Knollen von gelbem, feinkristallinem Magnesit, die an die Knollen von dichtem Magnesit im Tertiär erinnern. Tiefer sind die grobkristallinen Spatmagnesite von Trieben, Radenthein oder Montner entstanden. Der marmorartige, weiße Magnesit von Snarum ist ein katazonal metamorphosierter dichter Magnesit von ursprünglich sedimentärer Entstehung. Die Tiefenniveaus der Magnesitbildung spiegeln sich auch in den begleitenden Mg-Silikaten wieder. Mit dem dichten Magnesit ist Sepiolith verbunden, mit dem Spatmagnesit Talk oder im epizonalen Bereich Chlorit, im mesozonalen Bereich Forsterit.

Auffällig ist die Neigung des Magnesits zur Bildung sphärischer Strukturen; das gilt für die Knollen von dichtem Magnesit in Sedimenten und im Serpentin und für radialstrahlig kristallisierte Strukturen des kristallinen Magnesits im Sunk bei Trieben und Eichberg am Semmering.

Bezüglich der Entstehung des dichten Magnesits wird eine generelle descendente Bildung im Hinblick auf sehr lange, in schmalen Streifen auftretende und rein tektonisch bestimmte Gänge von großer Tiefenerstreckung (200 bis 300 m) abgelehnt; descendente Bildung an Verwitterungsflächen gilt vielleicht für die Netzwerklagerstätten der Chalkidiki. Für die Spatmagnesite der Ostalpen und der Pyrenäen wird wiederholt, daß die Hauptargumente einer spä-

teren epigenetisch-metasomatischen Bildung von den Sedimentaristen noch nicht widerlegt worden sind: Das Auftreten in verschiedenen stratigraphischen Niveaus und das unversehrte Gefüge des Magnesits auch in tektonisch deformiertem Nebengestein. Einzelne sedimentäre Lager gibt es bei dichtem und bei kristallinem Magnesit (Bela Stena, Bozkurt, Kaswassergraben, Entachen); vulkanosedimentäre, sali-

nare und lagunäre Bedingungen haben dazu geführt.

Als Quelle des Magnesiums werden für die dichten und für die kristallinen Magnesite ultrabasische und z. T. basische Gesteine (nicht Magmen!) angenommen, die von späteren vulkanogenen oder metamorphogenen Lösungen durchwandert wurden.

Summary

It is the aim of this study to distinguish types of deposits of magnesite — dense as well as crystalline — in relation to depth of their formation.

The nodules of magnesite and sepiolite, embedded in tertiary sandstones and clays adjacent to magnesite bearing serpentine, have been formed near the surface; they were precipitated from the same solutions, which have produced the underlying veins. A milky white liquid, containing Mg-bicarbonate was found in the center of several sepiolite nodules, thus giving evidence of this relation. The border of serpentine and the sediments shows a crust of magnesite, deeper within the serpentine we find the network of magnesite veinlets and yet deeper the real veins occur. The magnesite of the crust and of the network shows phenomena of shrinking, those of the deep veins is dense and hard. This can be seen also by the electron microscope. Small crystals of pinolitic magnesite have been detected within the dense magnesite of deep veins in Margi and Central Euböa. In the very deepest levels of serpentine stocks the masses of crystalline breunerite have been formed.

This level corresponds to the level of the formation of the replacement deposits of crystalline magnesite in carbonatic rocks. The fine-crystalline yellowish magnesite in devonian lime near Hochfilzen was formed in a comparatively higher level. Concretionary nodules of similar magnesite have been found locally in sandy shales of the lower triassic Werfen beds, analogous to the white nodules in the tertiary beds. The marble-like white magnesite in Snarum (Norway) originated from a white sedimentary magnesite like Bela Stena, but later was transformed in a catazonal environment.

The different levels of magnesite formation are reflected by the associated Mg-silicates. Sepiolite is connected with dense magnesite, talc and chlorite with crystalline magnesite, in the Mesozone even forsterite.

The tendency of all kinds of magnesite to form sphaeric structures is a strange phenomenon; this calls for the dense nodules in sediments as well as for round crystalline structures in the magnesite of Sunk/Trieben and Eichberg/Semmering.

A general theory of descendent origin of the dense magnesite is not accepted; very long veins of magnesite in barren areas of serpentine do not fit with such a theory; neither does their extension to depths of 200–300 m from the surface. The network veinlets of Chalkidiki however, controlled by a tertiary land surface, might have a descendent origin.

The main reasons for a younger epigenetic-metasomic formation of the crystalline magnesites in the Alps and the Pyrenees are briefly recapitulated: these reasons are the occurrence of magnesite in very different stratigraphic horizons in the same regions and also the non-deformed texture of magnesite within tectonized dolomites and limestones.

However, a few sedimentary layers of magnesite are known: Bela Stena, Bozkurt, Kaswassergraben, Entachen. Sublacustral thermal waters or lagoons or saline environment may be considered as the ore forming factors.

The source of the Magnesium in both cases — dense and crystalline magnesite — comes from ultrabasic and basic rocks (not magmas!), through which solutions of volcanic or metamorphic origin have migrated.

Résumé

Le but de cette étude est de différencier les types de gisements de magnésite selon leur profondeur de formation.

A un niveau très voisin de la surface, se sont formés des nodules de magnésite et de sépiolite, qui se trouvent dans les grès et argiles tertiaires à proximité de massifs de serpentine (Eskisehir et Eubée). La serpentine y est elle-même souvent recouverte par une croûte de magnésite, qui se

transforme en profondeur en un réseau de veinules. Plus bas, on rencontre les grands filons de magnésite cryptocristalline.

Alors que la magnésite de la croûte et des veinules est poreuse et riche en fissures de contraction, celle des filons est bien compacte et solide et présente parfois aux niveaux inférieurs quelques petits cristaux pinolitiques (Eubée centrale, Margi). Plus bas encore, on

rencontre la breunérite cristalline, remplaçant la serpentine. C'est probablement à ce même niveau que se sont formés les amas métagénétiques de magnésite spathique, dans les dolomites et les calcaires, dont la forme suit généralement la stratification des calcaires, mais toujours avec des limites irrégulières qui coupent les strates.

Les structures sphériques sont un phénomène particulier, et on trouve sous cette forme de la magnésite dense dans les sédiments du tertiaire, du werfénien, dans la serpentine et même dans les masses de magnésite spathique.

Les silicates de magnésium, associés à la magnésite, sont également différents selon la profondeur: on trouve la sépiolite avec la magnésite dense, le talc et la chlorite avec la magnésite spathique, la forstérite avec la magnésite des régions métamorphiques.

En ce qui concerne la gène de la magnésite dense, une origine supergène me semble le cas le plus rare (peut-être Chalkidike). La grande extension des filons en profondeur (200–300 m),

leur position souvent isolée dans de longues failles et enfin l'extension en zones linéaires des nodules de magnésite-sépiolite, parlent plutôt en faveur de la théorie «per ascensum».

Les adeptes de la théorie sédimentaire de la magnésite spathique, malgré leurs observations et leurs raisonnements subtils, n'ont pas encore donné de réponse satisfaisante aux deux objections suivantes: l'apparition des gisements dans plusieurs horizons stratigraphiques situés au même endroit (Alpes, Pyrénées) et la texture intacte de la magnésite, même dans les calcaires tectonisés. Malgré tout, une origine sédimentaire dans un milieu salin ou lagunaire est vraisemblable dans certains cas (Entachen-Salzburg, Porcia Espagne).

Les sources de magnésium pour les magnésites denses comme pour les magnésites spathiques sont des roches — pas des magmas! — ultrabasiques et basiques, qui étaient traversées par des solutions vulcanogènes ou métamorphogènes à des époques orogéniques ou tardives.

Literaturverzeichnis

- Akinci, Ö.; „Geologie des Kartenblattes Eskisehir und die darin befindlichen geschichteten Meerschaumvorkommen“; Bull. M. T. A. 68–81 (1967).
- Angel, F., u. F. Trojer; „Zur Frage des Alters und der Genese alpiner Spatmagnesite“; Radex-Rundschau 2 (1955), S. 374–392.
- Briegleb, D.; „Geologie der Magnesitlagerstätte am Sattlerkogel in der Veitsch (Steiermark)“; Berg- u. Hüttenm. Monatshefte 116 (1971), S. 359–375.
- Friedrich, O. M.; „Zur Entstehung ostalpiner Spatmagnetit- und Talklagerstätten“; Radex-Rundschau 7/8 (1951), S. 281–289.
- Gouillou; „Les magnesites Cambriennes de Pacios“ (Prov. Lugo Espagne); Bull. B. R. G. M. IV/3-6-16 (1970).
- Guitard, G.; „Origine hydrothermale et mode de formation de la magnésite, de la brucite et de la dolomite spathique du Gisement Serra de Montner“ (Pyreneés oriental); C. R. Acad. Sc. Fr., Fasc. 265 (1967), p. 1879–1882.
- Hiessleitner, G.; „Serpentin- und Chromerzgeologie der Balkanhalbinsel“; Jb. d. Geol. Bundesanstalt Wien, Sonderband (1951).
- Johannes, W.; „Zur Entstehung von Magnesitvorkommen“; N. Jb. Miner., Abh. 113, S. 274–325 (Stuttgart, 1970).
- Lesko, I.; „Über die Bildung von Magnesitlagerstätten“; Min. Dep. 7 (1972), S. 61–72.
- Maucher, A., u. R. Höll; „Die Bedeutung geochemisch-stratigraphischer Bezugshorizonte für die Altersstellung der Antimonitlagerstätte von Schlaining im Burgenland“; Min. Dep. 3 (1968), S. 272–285.
- Ney, P.; „Zum gegenwärtigen Stand des Magnesitproblems“; Z. Deutsche Geol. Gel. 108 (1957), S. 203–220.
- Petrascheck, W. E.; „Zur Bildung griechischer Magnesitlagerstätten“; Radex-Rundschau 4 (1961), S. 641–646.
- Petrascheck, W. E.; „Neue Beobachtungen an griechischen und türkischen Magnesitlagerstätten“; Radex-Rundschau 6 (1962), S. 303–310.
- Petrascheck, W. E.; „Weitere Erkenntnisse über die Bildung der Lagerstätten des dichten Magnesits und des Meerschaumes“; Radex-Rundschau 2 (1964), S. 103–108.
- Petrascheck, W. E.; „Der kristalline Magnesit von Snarum in Norwegen“; Radex-Rundschau 3 (1971), S. 487–491.
- Rucklidge, J.; „Chlorine in serpentinized dunite“; Econ. Geol. 67/1 (1972), p. 38–40.
- Siegl, W.; „Die Magnesite der Werfener Schichten im Raume Leogang bis Hochfilzen sowie Ellmau in Tirol“; Radex-Rundschau 3 (1964), S. 179–191.
- Siegl, W.; „Entwurf einer salinar-sedimentären Entstehung der Magnesite vom Typ Entachen (Salzburg)“; Min. Dep. 4 (1969), S. 225–233.
- Spangenberg, K.; „Zur Genesis der Magnesitlagerstätten vom Typus Kraubath“; Fortschr. Min. 27 (1948), S. 42–44.

DK 532.61 : 661.42 : 546.32/131

Temperatur- und Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von festem und flüssigem KCl zwischen 0°K und 1400°K

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

Erstmalige Bestimmung der Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von festem und flüssigem KCl im Temperaturbereich zwischen 0–1400°K; Abfall der Werte von 280 erg/cm² (0°K), 274 erg/cm² (100°K), 269 erg/cm² (200°K), 233 erg/cm² (493°K), 206 erg/cm² (693°K), 173 erg/cm² (898°K) auf 156 erg/cm² bei 1033°K; beim Schmelzvorgang Abfall um 39 % auf 112 erg/cm² (1043°K) und weiterer Abfall auf 83,4 erg/cm² bei 1273°K; bei Drucksteigerung auf $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² (Meßtemperatur 300°K) steigt die Oberflächenenergie auf 298 erg/cm²; bei Drucksteigerung auf $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² (300°K) steigt sie auf 337 erg/cm²; sämtliche Werte durch „Sonic-ultrasonic-method“ gewonnen; gute Übereinstimmung dieser durchgehend für polykristallines isotropes Material gewonnenen Werte mit theoretischen Werten; u. a. erhält Benson 367 erg/cm² ((110)-Ebene) und 175 erg/cm² ((100)-Ebene) oder Shuttleworth 352 erg/cm² ((110)-Ebene) und 163 erg/cm² ((100)-Ebene für 0°K; gute Übereinstimmung ebenfalls mit zwei bekannt gewordenen experimentellen Werten von Westwood: 110 erg/cm² (298°K) und Balk: 252 erg/cm² (298°K), beide für (100)-Ebenen gültig; praktische Bedeutung der Resultate.

For the first time determination of temperature dependence and pressure dependence of free surface energy of the solid and liquid KCl in the range of temperatures between 0–1400°K; decrease of the values from 280 erg/cm² (0°K), 274 erg/cm² (100°K), 269 erg/cm² (200°K), 233 erg/cm² (493°K), 206 erg/cm² (693°K), 173 erg/cm² (898°K) to 156 erg/cm² at 1033°K; during melting procedure decrease by 39 % to 112 erg/cm² (1043°K) and a further decrease to 83.4 erg/cm² at 1273°K; with increased pressure to $0.5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² (measuring temperature 300°K) the surface energy increases to 298 erg/cm²; all those values were determined by the method of "sonic-ultrasonic"; those values mostly obtained for polycrystalline isotropic material were in compliance with the theoretical values; for instance Benson obtains 367 erg/cm² ((110)-plane) and 175 erg/cm² ((100)-plane) or Shuttleworth 352 erg/cm² ((110)-plane) and 163 erg/cm² ((100)-plane) for 0°K; besides good accordance with two experimental values of Westwood which came to know, namely 110 erg/cm² (298°K) and Balk with 252 erg/cm² (298°K), both valid for (100)-plane; importance of the results in practice.

Première détermination de la relation avec le temps et avec la pression de l'énergie superficielle libre de KCl solide et liquide dans un intervalle de température de 0–1400°K; valeurs décroissantes de 280 erg/cm² (0°K), 274 erg/cm² (100°K), 269 erg/cm² (200°K), 233 erg/cm² (493°K), 206 erg/cm² (693°K), 173 erg/cm² (898°K), jusqu'à 156 erg/cm² pour 1033°K; au cours de la fusion, abaissement de 39 % jusqu'à 112 erg/cm² (1043°K) puis autre abaissement à 83,4 erg/cm² à 1273°K; lors de l'élévation de pression jusqu'à $0,5 \cdot 10^{10}$ dyne/cm² (température de mesure 300°K) l'énergie superficielle libre augmente jusqu'à 298 erg/cm²; toutes les valeurs ont été obtenues par la méthode «sonic-ultrasonic»; bonne corrélation de ces valeurs obtenues d'une manière suivie pour un matériau polycristallin isotrope, avec les valeurs théoriques; entre autres, Benson obtient 367 erg/cm² (plan [110]) et 175 erg/cm² (plan [100]) ou bien Shuttleworth obtient 352 erg/cm² (plan [110]) et 163 erg/cm² (plan [100]) pour 0°K; bonne corrélation également avec deux résultats expérimentaux publiés par Westwood: 110 erg/cm² (298°K) et Balk: 252 erg/cm² (298°K), tous deux pour les plans (100); importance pratique des résultats.

1. Einleitung

In der Praxis ist man sich über die steigende Bedeutung der Bestimmung der Oberflächenenergie fester Werkstoffe im klaren, wenn u. a. an Korrosionsvorgänge, Katalyse, Sinterprozesse, Adsorptions- und Chemisorptionsvorgänge, Ätzbarkeit, Spaltbarkeit und Bruchvorgänge, Mikrohärte, spezielle Festigkeitsprobleme u. a. m. — (1) bis (8) — gedacht wird. Mehr und mehr erweist sich jedoch der akute Mangel an brauchbaren Zahlenwerten selbst bei Raumtemperatur als ein wesentliches Hindernis für Betriebspraxis und Forschung. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit oder auch der Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie fehlt in den meisten Fällen bisher ganz, was auch für festes KCl gilt. Die Ermittlung dieser Zahlenwerte durch eine genaue Schnelltestmethode ist eines der Hauptziele dieser Arbeit. Weiterhin interessiert stets das Verhalten der freien Oberflächenenergie beim Schmelzpunkt. Das heißt, es ist wesentlich zu wissen, ob der Wert der freien Oberflächenenergie des flüssigen Werkstoffes am Schmelzpunkt gleich, grö-

ßer oder kleiner ist als der betreffende Wert des festen Werkstoffes am Schmelzpunkt. Auch hier ist eine Aussage bisher noch nicht möglich gewesen. Es versteht sich, daß bei solchen Vergleichen der Oberflächenenergie des festen und flüssigen Aggregatzustandes beim festen Werkstoff zweckmäßigerweise polykristallines isotropes Material herangezogen wird, was in der vorliegenden Untersuchung durchgeführt werden konnte. Eine Bestimmung der freien Oberflächenenergie auf einzelnen kristallographischen Ebenen würden solche Vergleiche fest-flüssig erschweren, zudem man sich über die Anisotropieeffekte der freien Oberflächenenergie schon theoretisch sehr zwiespältig äußert. So ist man sich u. a. schon oft darüber nicht im klaren, ob die (110)-Ebene bei kubischen Kristallen immer höhere Werte besitzt als die (100)-Ebene. Im folgenden erfolgt deshalb neben einer Kontrolle der bisher nur sporadisch untersuchten Flüssigkeitswerte (Tabelle 1) eine spezielle Testung auch unterhalb 780°K, so daß nun erstmals Festkörperwerte über einen Temperaturbereich von über 1000° vorliegen.

Tabelle 1

Freie Oberflächenenergie von flüssigem KCl in Abhängigkeit von der Prüftemperatur (64), gemessen gegen alkoholische Lösung

Prüftemperatur (°C)	770	800	908,5	1054	1167
Oberflächenenergie (erg/cm ²)	98,0	95,8	88,0	77,2	69,6

2. Formelmäßige Grundlagen und Bemerkungen zu den Tabellen

Unter den durch (9) gegebenen Voraussetzungen ist die Oberflächenenergie

$$\sigma = k \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31})}{9} \right] + \left[\frac{100}{s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31})} \right] = k \cdot \frac{1}{2} (K_v + K_r) = k \cdot K_i.$$

Diese Näherungsformel gilt für feste und flüssige Aggregatzustände, wobei für Flüssigkeiten bekanntlich $K_i = v^2 \cdot \rho$ (Ultraschallgeschwindigkeit \times Dichte) ist. K_i (Kompressionsmodul des kristallographisch isotropen Werkstoffes als Reziprokwert der adiabatischen Kompressibilität) erhält man in 10^{11} dyn/cm² und die Oberflächenenergie σ in erg/cm² oder dyn/cm. Dabei sind die Elastizitätskonstanten c_{ik} des betreffenden Einkristalles in 10^{11} dyn/cm² und die Elastizitätsmoduln s_{ik} in 10^{-13} cm²/dyn einzusetzen (10). Die Konstante k der meisten festen und flüssigen Substanzen liegt um etwa 142 (cm) (Abb. 1 und Tabelle 2). Das arithmetische Mittel aus den nach Voigt (11) und Reuß (12) berechneten Kompressionsmoduln K_v und K_r ergibt den Isotropiewert K_i . σ wird damit die sog. Makroskopische Oberflächenenergie (Average surface free energy), die mit der einzelner kristallographischer Ebenen durch feste Relationen (22) verknüpft ist. Wir erhalten damit eine direkte Vergleichsmöglichkeit mit der im Augenblick genauesten experimentellen Direktbestimmungsmethode (vergl. „zero creep rate method“ (66)), die ebenfalls Mittelwerte liefert. Obige Formel wird nun zweckmäßig speziell für orthorhombische, monokline und trikline Kristalle verwendet. Sie vereinfacht sich bei hexagonalen, trigonalen und tetragonalen Kristallen zu

$$\sigma = k \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{2(c_{11} + c_{12} + 2c_{13}) + c_{33}}{9} \right] + \left[\frac{100}{2(s_{11} + s_{12} + 2s_{13}) + s_{33}} \right].$$

Der 2. Summand im Klammerausdruck läßt sich auch mit $K_r = [2c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2] / (c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})$ angeben. Im kubischen System ist $\sigma = k \cdot (1/3)(c_{11} + 2c_{12})$. Umrechnungen von den c_{ik} in s_{ik} und umgekehrt sind nach (106) durch-

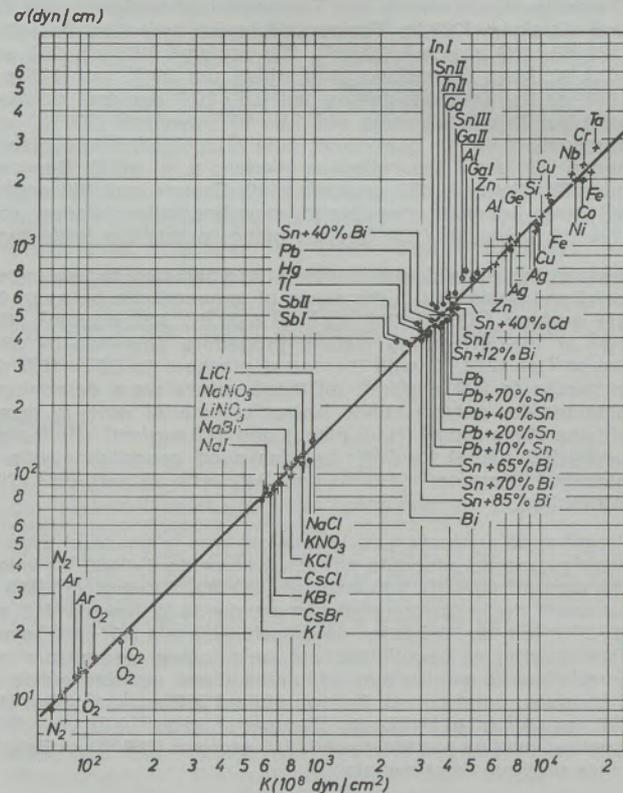


Abb. 1

Beziehung zwischen der Oberflächenenergie σ und dem Kompressionsmodul K , gültig für Festkörper (gekennzeichnet durch „+“) und Flüssigkeiten (gekennzeichnet durch Punkte). Man erhält im doppelt-logarithmischen Maßstab die Geradengleichung $\sigma = k \cdot K$ ($k = 142$ (cm)).

zuführen. Der Meßfehler des adiabatischen Kompressionsmoduls K_i liegt bei etwa 0,3–0,5 %. Der Methodenfehler der durch Voigt-Reußsche Mittelung erhaltenen K_i -Werte liegt in der Regel unter 1 %, so daß die Genauigkeit der Bestimmung der Oberflächenenergie σ wesentlich von der Genauigkeit der Ermittlung der speziellen Werkstoffkonstanten k abhängt, die nach dem augenblicklichen Stand genähert mit 142 (cm) angegeben werden kann. Dort, wo genügend gesicherte und vergleichbare Werte experimenteller Direktbestimmungen der Oberflächenenergien fester Werkstoffe vorliegen (z. B. Sn, Nb, Zn, Co, Ni, Fe, Cr, Ta, Ag, Cu, Eis) zeigt sich, daß der Gesamtfehler der Ultraschallmethode zum überwiegenden Teil nicht über 15 % hinausgeht. Der Fehler der K_i -Bestimmung

Tabelle 2

Abhängigkeit der Oberflächenenergie flüssiger und fester Werkstoffe vom Kompressionsmodul in Schmelzpunktnähe (Wertetafel zu Bild 1)

2 a:
Flüssige Elemente

Werkstoff	Temperatur (° C)	Ultraschall- geschwindigkeit (m/sec)	Dichte (g/cm ³)	Oberflächen- energie (dyn/cm)	Kompressions- modul (10 ⁸ dyn/cm ²)
Al	900	4561 ³⁶⁾	2,304 ³⁶⁾	780 ^{37) 38)}	4792
Fe	1539	3930 ³⁹⁾	7,25 ⁴⁰⁾	1560 ⁴¹⁾	11119
Cu	1083	3460 ⁴²⁾	7,94 ⁴³⁾	1239 ³⁷⁾	9504
Ag	961	2790 ⁴²⁾	9,32 ⁴⁴⁾	960 ⁴¹⁾	7255
Zn	420	2790 ⁴⁵⁾	6,76 ³⁹⁾	773 ³⁸⁾	5252
Ga II	29,5	2740 ⁴⁵⁾	6,094 ⁴⁶⁾	716 ³⁸⁾	4572
Ga I	29,5	2873 ⁴⁷⁾	6,094 ⁴⁶⁾	716 ³⁸⁾	5026
Sn I	232	2464 ⁵⁰⁾	6,97 ³⁹⁾	538 ³⁸⁾	4308
Sn II	232	2270 ⁴⁵⁾	6,97 ³⁹⁾	538 ³⁸⁾	3592
Sn III	232	2450 ⁵¹⁾	6,98 ⁴⁸⁾	627 ⁴⁹⁾	4219
Cd I	321	2200 ⁴⁵⁾	8,03 ³⁹⁾	600 ³⁸⁾	3887
In I	156	2215 ⁴⁵⁾	7,03 ³⁹⁾	560 ³⁸⁾	3380
In II	156	2312 ⁵⁵⁾	7,03 ³⁹⁾	560 ³⁸⁾	3758
Sb I	630,5	1893 ⁴⁷⁾	6,48 ³⁸⁾	383 ³⁸⁾	2321
Sb II	630,5	1900 ⁴²⁾	6,54 ⁴²⁾	383 ³⁸⁾	2561
Pb	327	1780 ⁴⁵⁾	10,67 ³⁹⁾	469 ³⁸⁾	3380
Bi	271	1640 ⁴⁵⁾	10,00 ³⁹⁾	376 ³⁸⁾	2690
Tl	302	1625 ⁴⁵⁾	11,16 ⁴⁶⁾	436 ³⁸⁾	2946
Hg	0	1460 ⁵⁵⁾	13,596 ³⁶⁾	480 ⁵⁶⁾	2899
O ₂	-209,9	1121 ⁶⁰⁾	1,272 ⁶⁰⁾	20,3 ⁵⁶⁾	159,6
O ₂	-203,6	1079 ⁶⁰⁾	1,242 ⁶⁰⁾	18,7 ⁵⁶⁾	144,5
O ₂	-190,5	975 ⁶⁰⁾	1,180 ⁶⁰⁾	15,29 ⁵⁶⁾	109,4
O ₂	-183,6	919,3 ⁵⁹⁾	1,140 ³⁸⁾	13,23 ³⁸⁾	96,3
N ₂	-203	965 ⁵⁹⁾	0,8406 ⁴⁶⁾	10,53 ³⁸⁾	75,5
N ₂	-201	940 ⁵⁹⁾	0,8312 ⁴⁶⁾	9,07 ⁴⁶⁾	69,1
Ar	-189,0	875 ⁵⁹⁾	1,4233 ⁴⁶⁾	13,45 ⁴⁶⁾	95,3
Ar	-187,2	857 ⁵⁹⁾	1,4117 ⁴⁶⁾	12,96 ⁴⁶⁾	88,8

Tabelle 2 b

Oberflächenenergie und Kompressionsmodul flüssiger Legierungen

Werkstoff	Temperatur (° C)	Ultraschall- geschwindigkeit (m/sec)	Dichte (g/cm ³)	Oberflächen- energie (dyn/cm)	Kompressions- modul (10 ⁸ dyn/cm ²)
Sn + 12 At. % Bi	282	2310 ⁴⁸⁾	7,63 ⁴⁸⁾	532 ^{49) 50)}	4050
Sn + 40 At. % Bi	282	2050 ⁴⁸⁾	8,68 ⁴⁸⁾	500 ^{49) 50)}	3649
Sn + 70 At. % Bi	282	1830 ⁴⁸⁾	9,63 ⁴⁸⁾	420 ^{49) 50)}	3226
Sn + 65 At. % Bi	282	1862 ⁴⁸⁾	9,49 ⁴⁸⁾	444 ^{49) 50)}	3278
Pb + 10 At. % Sn	344	1865 ⁴⁸⁾	10,27 ⁴⁸⁾	450 ^{49) 51)}	3572
Pb + 20 At. % Sn	344	1910 ⁴⁸⁾	10,00 ⁴⁸⁾	450 ^{49) 51)}	3636
Pb + 40 At. % Sn	344	2010 ⁴⁸⁾	9,19 ⁴⁸⁾	455 ^{49) 51)}	3717
Pb + 70 At. % Sn	344	2200 ⁴⁸⁾	8,13 ⁴⁸⁾	471 ^{49) 51)}	3921
Sn + 40 At. % Cd	331	2360 ⁴⁸⁾	7,38 ⁵²⁾	557 ^{53) 54)}	4109

Tabelle 2 c
Oberflächenenergie und Kompressionsmodul flüssiger Salze

Werkstoff	Temperatur (°C)	Ultraschall- geschwindigkeit (m/sec)	Dichte (g/cm ³)	Oberflächen- energie (dyn/cm)	Kompressions- modul (10 ⁸ dyn/cm ²)
LiCl	614	2556 ⁶³⁾	1,496 ⁶⁴⁾	139,7 ⁶⁴⁾	977
NaCl	800	2483 ⁶³⁾	1,548 ⁶⁴⁾	114,1 ⁶⁴⁾	954
KCl	770	2275 ⁶³⁾	1,527 ⁶⁴⁾	98,1 ⁶⁴⁾	790
CsCl	642	1597 ⁶³⁾	2,795 ⁶⁴⁾	91,6 ⁶⁴⁾	712
NaBr	745	1798 ⁶³⁾	2,332 ⁶⁴⁾	107,9 ⁶⁴⁾	753
KBr	742	1770 ⁶³⁾	2,112 ⁶⁴⁾	88,1 ⁶⁴⁾	661
CsBr	632	1426 ⁶³⁾	3,149 ⁶⁴⁾	83,6 ⁶⁴⁾	640
NaI	660	1502 ⁶³⁾	2,739 ⁶⁴⁾	88,2 ⁶⁴⁾	618
KI	682	1555 ⁶³⁾	2,449 ⁶⁴⁾	78,3 ⁶⁴⁾	592
LiNO ₃	252	2173 ⁶³⁾	1,780 ⁶⁴⁾	118,5 ⁶⁴⁾	840
NaNO ₃	310	2164 ⁶³⁾	1,909 ⁶⁴⁾	120,8 ⁶⁴⁾	984
KNO ₃	339	2157 ⁵⁵⁾	1,868 ⁶⁴⁾	112,9 ⁶⁴⁾	869

Tabelle 2 d
Oberflächenenergie und Kompressionsmodul fester Elemente

Werkstoff	Temperatur (°C)	Oberflächen- energie (dyn/cm)	Kompressions- modul (10 ⁸ dyn/cm ²)
Fe	1450	2100 ⁶⁵⁾	15382 ⁶⁷⁾
Cu	1050	1670 ⁶⁶⁾	10990 ⁶⁷⁾
Ag	700	1140 ⁶⁸⁾	9400 ⁶⁷⁾
Nb	2500	2080 ⁷²⁾	14100 ⁶⁷⁾
Zn	380	830 ⁷³⁾	6200 ⁶⁷⁾
Co	1354	1970 ⁷⁴⁾	14951 ⁶⁷⁾
Ni	1400	1920 ⁷⁴⁾	14760 ⁶⁷⁾
Cr	1400–1700	2200 ⁶⁹⁾	15200 ⁶⁷⁾
Ta	1500	2680 ⁷⁰⁾	16960 ⁶⁷⁾
Al	200	1140 ⁷¹⁾	7380 ⁶⁷⁾
Pb	327	498 ³¹⁾	4020 ⁶⁷⁾
Ge	–200	1000–1130 ²⁸⁾	7690 ⁶⁷⁾
Si	–196	1240 ²⁸⁾	9920 ⁶⁷⁾

der Flüssigkeiten liegt unter dem Fehler der K_i -Bestimmung der Festwerte.

In den Zahlentabellen 5 und 6 gibt die Spalte 1 die betreffende Substanz, die Spalte 2 die Prüftemperatur in °K, die Spalten 3–8 die Elastizitätskoeffizienten c_{ik} (10^{11} dyn/cm²) und s_{ik} (10) an. Die Spalte 9 nennt den adiabatischen Kompressionsmodul (kristallographisch isotroper Vielkristallaggregate) in 10^{11} dyn/cm² und die Spalte 10 die Oberflächenenergie σ in erg/cm². Nachweislich (69) konnten die experimentell ermittelten Anisotropiegrade von σ die theoretischen Annahmen relativ hoher Werte nicht stützen, was ebenso für die Abweichungen zwischen Oberflächenenergie und Oberflächenspannung auch am Schmelzpunkt gilt.

3. Über Isotropiewertbestimmung von Polykristallen aus Einkristallwerten

Für die Bestimmung des E-, G-Moduls, der Poissonzahl μ und des Kompressionsmoduls K von isotropen Vielkristallaggregaten aus den Einkristallkoeffizienten c_{ik} bzw. s_{ik} bieten sich

mehrere Formeln an. U. a. ist nach Voigt (11) der Isotropiewert des Kompressionsmoduls zu ermitteln durch $K_v = [c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{23} + c_{13})] / 9$ und nach Reuß (12) durch die Formel $K_r = 1 / [(s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{13}))]$. Die Isotropie-Schermoduln sind durch $G_v = [c_{11} + c_{22} + c_{33} - c_{12} - c_{23} - c_{13} + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})] / 15$ und $G_r = 15 / [3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) + 4(s_{11} + s_{22} + s_{33} - s_{12} - s_{23} - s_{13})]$ gegeben. Diese Formeln sind zur Berechnung der Isotropiewerte in allen Kristallklassen anwendbar, wobei noch das arithmetische Mittel $K_i = (K_v + K_r) / 2$ und $G_i = (G_v + G_r) / 2$ zu bilden ist. Eine weitere generell anwendbare Methode ist die nach (107). Analog der Voigtschen (oberen) und Reußschen (unteren) Grenze erhält man nun mit $K_i = k = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$ die entsprechenden Grenzen für den Isotropie-Schermodul durch $G'_1 = G_1 + 3[-4b_1 + 5/(G_2 - G_1)]^{-1}$ und $G'_2 = G_2 + 2[-6b_2 + 5/(G_1 - G_2)]^{-1}$. Es gilt weiter $b_1 = -3(K + 2G_1) / 5G_1(3K + 4G_1)$, $b_2 = -3(K + 2G_2) / 5G_2(3K + 4G_2)$, $G_1 = (c_{11} - c_{12}) / 2$, $G_2 = c_{44}$ und $G_i = (G'_1 + G'_2) / 2$ (kubisches System). Im hexagonalen wird der mathematische Aufwand gegenüber der Voigt-Reuß-Methode schon wesentlich größer. Die Grundformel für die obere und untere Grenze des Schermoduls wird hier $G' = G_0 + \{(B_2)_0 / [1 + 2\beta_0(B_2)_0]\}$. Es ist weiterhin $30(B_2)_0 = (M - 6G_0) [1 - \beta_0(c_{11} + c_{12} + c_{33} - 3K_0 - 2G_0) - 9\gamma_0(K_v - K_0)]^{-1} + 12(c_{66} - G_0) [1 - 2\beta_0(c_{66} - G_0)]^{-1} + 12(c_{44} - G_0) [1 - 2\beta_0(c_{44} - G_0)]^{-1}$. Dabei ist $\gamma_0 = (\alpha_0 - 3\beta_0) / 9$, $\alpha_0 = -3 / (3K_0 + 4G_0)$, $K_v = [2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}] / 9$, $K_r = C^2 / M$, $C^2 = (c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2$, $M = c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$, G_1 und G_2 gleich c_{44} bzw. c_{66} , $K_1 = (C^2 - 6G_1K_v) / (M - 6G_1)$ sowie $K_2 = (C^2 - 6G_2K_v) / (M - 6G_2)$. $G_r = (5/2) \{c_{44}c_{66}C^2 / [(c_{44} + c_{66})C^2 + 3K_v c_{44}c_{66}]\}$, $G_v = (1/30) (12c_{66} + 12c_{44} + M)$ und $\beta_0 = -[3(K_0 + 2G_0) / 5G_0(3K_0 + 4G_0)]$. Die Grundformel für die beiden Grenzwerte des Kompressionsmoduls bei Isotropie wird $K' = K_0 + (K_v - K_0) / [1 - \beta_0(c_{11} + c_{12} + c_{33} - 3K_v - 2G_0)]$, indem wiederum für den „0“-Index die jeweiligen Beträge für die Formeln der Indizes „1“ und „2“ eingesetzt werden. Sowohl die beiden Grenzwerte des Kompressionsmoduls als auch des Schermoduls nach Hashin-Shtrikman liegen zumeist innerhalb des durch die Voigt-Reuß-Grenzen aufgespannten Bereiches. Die Mittelwerte $K_i = (K'_1 + K'_2) / 2$ und $G_i = (G'_1 + G'_2) / 2$ weichen nur technisch unbedeutend von den Voigt-Reuß-Mittelwerten ab. Eine weitere Methode ist die nach Kröner-Kneer (108). Hier ist $a^3 + aG^2 + bG + c = 0$ mit den Abkürzungen $a = (9K + 4e) / 8$, $b = -3(K + 4e) / 8$, $c = -3Kde / 4$, $d = c_{44}$, $e = (c_{11} - c_{12}) / 2$ und $K = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$ (kubische Kristalle).

Für hexagonale Kristalle wird unter Benutzung der Abkürzungen $d = c_{44} + c_{66}$, $e = c_{44}c_{66}$, $c = 2(c_{11} + c_{12} + c_{13})(c_{33} - c_{13}) + (c_{33} + 2c_{13})(c_{11} + c_{12} - 2c_{13})$, $b = c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$ und

$a = 2(c_{11} + c_{12} + 2c_{13}) + c_{33}$ der Isotropie-Schermodul $X^2G[12(6d - b) + 10a] - 3cX^2 + X[-8(6d - b)G^2 + (7c + 72e)G - (3dc + 4ea)] - 48eG^2 + (2dc - 4ea)G - 5ec = 0$ und $X^4(18G + a) + X[-48G^2 - 6G(a - 2b) + 2c] - G^28b - 3Gc = 0$. Letztere beiden Gleichungen für $G = G_i$ und X sind zu lösen, wobei dann der Isotropie-Kompressionsmodul sofort nach $K = 4G(3X - 2G) / [3(3G - 2X)]$ erhalten wird.

4. „Sonic-ultrasonic-method“ und Oberflächenenergiebestimmung

Insgesamt gesehen setzt nun das Prüfverfahren der „sonic-ultrasonic-method“ (also der Oberflächenenergiebestimmung durch zerstörungsfreie Ultraschall- oder Eigenfrequenzprüfung prismatischer Prüfkörper bzw. von Flüssigkeiten) zu einem Zeitpunkt ein, der hinsichtlich des ganzen Komplexes der Oberflächenenergiebestimmung u. a. durch folgende Fakten gekennzeichnet ist: Die Variationsbreiten der Einzelwerte bei Metallen und auch Legierungen liegen zwischen etwa 80 % und 500 %. Der Höchstwert des betreffenden Festkörpers wird also in der Regel aus dem Tiefstwert durch einen Faktor 1,8 bis 6 erreicht. Eine derartige Streuung von Einzelwerten übersteigt zum Teil selbst die Resultate von Spannungskorrosionsversuchen u. ä. und ist für die Belange des Praktikers völlig unbefriedigend. Die Variationsbreite der Oberflächenenergie des festen Aggregatzustandes ist z. B. auch bei den Salzen noch wesentlich größer als bei den Metallen und erreicht Faktoren von über 10 (vergl. hierzu wahlweise Tabellen 3, 4; weitergehende Literatur bzw. Zahlenmaterial dieses Abschnittes kann vom Autor angefordert werden).

Es existieren keine zuverlässigen experimentellen Prüfmethode, welche die Bestimmung der Oberflächenenergie des Festkörpers durchgehend vom Bereich des absoluten Nullpunktes bis hin zu Schmelzpunktemperaturen und darüber hinaus bis in den flüssigen Aggregatzustand ohne Methodenwechsel gestatten. Die meisten experimentellen Prüfmethode für die Oberflächenenergiebestimmung des Festkörpers sind auf einen relativ engen Temperaturbereich begrenzt. Die bekannte „Zeero creep“- und „Bubble“-Technik gestattet z. B. im günstigsten Fall nur eine Prüfung des Werkstoffes bis herunter zu $3T_s/4$ bzw. $T_s/2$ (T_s ist die Schmelzpunktemperatur). Die Tatsachen beweisen außerdem hierzu, daß die einzelnen Experimentatoren in diesem Sinne kaum mehrere hundert Grad unterhalb des Schmelzpunktes auch bei hochschmelzenden Metallen geprüft haben. Andererseits ist gerade bei diesen hohen Temperaturen die Gefahr von Werkstoffveränderungen bzw. Reaktionen mit dem umgebenden Medium sehr groß, worauf noch eingegangen wird.

Tabelle 3

Maximale Schwankungsbreite der Einzelresultate bei der Bestimmung der Oberflächenenergie fester Elemente

Element	Oberflächenenergiehöchstwert (erg/cm ²)	Temperatur (°C)	Oberflächenenergie-tiefstwert (erg/cm ²)	Temperatur (°C)	Untersucher	
					Max.	Min.
Cu	4258	-273	950	-273	13)	14)
Ag	2493	-273	600	-273	13)	14)
Au	2540	-273	590	-273	15)	14)
Al	3079	-273	928	25	13)	16)
Ni	5260	-273	1370	1000	13)	17)
Fe	5267	-273	1980	-273	13)	25)
Co	3585	25	1270	25	19)	20)
Pb	1180	-273	300	25	13)	21)
Zn	2436	-273	105	-196	22)	23)
Cd	1941	-273	617	-273	22)	24)
Cr	4061	-273	1515	-273	13)	25)
Nb	4490	+ 25	1380	-273	20)	25)
W	9410	3370	1497	3370	26)	27)
Pt	3770	-273	3100	25	15)	21)
Si	2130	25	890	-196	28)	23)
Ge	1835	25	1000	25	28)	28)
Ba	872	-273	160	-273	13)	22)
Ca	1064	-273	407	-273	13)	22)
Mg	1447	-273	190	25	22)	20)
V	3480	25	1565	-273	20)	25)
Mo	6285	-273	1020	1800	13)	27)
Ti	2730	25	1330	-273	20)	25)
Ta	5850	2996	2500	2996	26)	29)
Li	890	180	430	180	30)	31)
Na	1128	-273	222	-273	13)	25)
K	614	-273	236	-273	13)	25)
Rb	563	-273	85	-273	13)	25)
Rb	140	40	50	40	30)	14)
Cs	407	-273	68	-273	13)	25)
Cs	110	28	40	28	13)	25)
Sr	825	-273	221	-273	13)	22)
Sn	685	215	160	25	32)	21)
Be	2630	700	1000	700	20)	33)
Hg	410	-273	390	- 39	14)	14)
Ar	43,17	-273	25,6	-273	34)	35)
Ne	19,70	-273	6,7	-248	34)	35)
Kr	52,79	-273	34,2	-273	34)	35)
Xe	62,11	-273	39,6	-273	34)	35)
Eu	480	25	330	25	20)	20)
Tl	700	25	240	25	20)	20)
Tm	950	25	330	25	20)	20)
Tb	1280	25	470	25	20)	20)
Dy	990	25	350	25	20)	20)
Er	1050	25	370	25	20)	20)
Gd	1310	25	490	25	20)	20)
Hf	2950	25	1150	25	20)	20)
Ho	1140	25	410	25	20)	20)
La	520	25	360	25	20)	20)
Nd	400	25	270	25	20)	20)
Lu	1620	25	610	25	20)	20)
Os	5400	25	2110	25	20)	20)
Pr	420	25	280	25	20)	20)
Re	5150	25	2060	25	20)	20)
Ru	4540	25	1760	25	20)	20)
Sc	1460	25	540	25	20)	20)
Zr	2880	25	1110	25	20)	20)
Y	1570	25	590	25	20)	20)

Bemerkungen: Werte theoretischen und experimentiellen Befunden entnommen. Max.- und Min.-Angabe bezieht sich nur bei Autor ²⁰⁾ immer auf unterschiedliche Orientierung und gleiche Temperatur. Sonst Orientierung (schon wegen qualitativer Diskrepanzen) unberücksichtigt gelassen. Max. Schwankungsbreiten bei Wahl größerer Temperaturintervalle noch größer.

Tabelle 4

Teil I

Orientierungs- und methodenbedingte maximale Schwankungsbreiten
sowie Einzelwerte bei der Bestimmung der Oberflächenenergie
fester Werkstoffe (chemische Verbindungen)

Werkstoff	Oberflächenenergiehöchstwert (erg/cm ²)	Krist. Ebene	Temperatur (°C)	Literatur	Oberflächenenergie-tiefstwert (erg/cm ²)	Krist. Ebene	Temperatur (°C)	Literatur
NaCl	4100	(100)	+ 25	75	77	(100)	- 273	76
NaCl	445,3	(110)	- 273	77	189	(100)	- 273	77
NaCl	470	(110)	- 273	78	252	(110)	- 273	79
NaI	338	(110)	- 273	77	161	(100)	- 273	77
NaBr	192	(100)	- 273	78	69	(100)	- 273	80
NaBr	413	(110)	- 273	78	192	(100)	- 273	78
NaBr	413	(110)	- 273	78	186	(110)	- 273	80
NaF	307	(100)	- 273	80	176	(100)	- 273	80
NaF	641	(110)	- 273	77	209	(100)	- 273	77
NaF	784	(110)	- 273	80	509	(110)	- 273	80
KCl	2100	(100)	+ 25	75	77	(100)	- 273	81
KCl	367	(110)	- 273	78	175	(100)	- 273	78
KI	2300	(100)	+ 25	75	141	(100)	- 273	78
KI	279	(110)	- 273	78	141	(100)	- 273	78
KBr	2500	(100)	+ 25	75	92	(100)	- 273	82
KBr	326	(110)	- 273	78	159	(100)	- 273	78
KF	240	(100)	- 273	83	195	(100)	- 273	77
KF	528	(110)	- 273	78	225	(100)	- 273	78
RbF	473	(110)	- 273	78	213	(100)	- 273	78
RbCl	337	(110)	- 273	78	166	(100)	- 273	78
RbI	259	(110)	- 273	78	133	(100)	- 273	78
RbBr	301	(110)	- 273	78	150	(100)	- 273	78
LiCl	274	(100)	- 273	83	251	(100)	- 273	78
LiCl	599	(110)	- 273	78	251	(100)	- 273	78
LiBr	279	(100)	- 273	83	226	(100)	- 273	78
LiBr	515	(110)	- 273	78	226	(100)	- 273	78
LiF	9600	(100)	+ 25	75	170	(100)	- 273	84
LiF	962	(110)	- 273	78	289	(100)	- 273	78
CaF	437	(110)	- 273	78	211	(100)	- 273	78
CaF	2500	m	+ 30	85	146	(111)	- 273	86
CaF ₂	1082	(110)	- 273	87 88	543	(111)	- 273	87 88
CaF ₂	< 1019	(111)	- 273	86	146	(111)	- 195	86
BaF ₂	393	(111)	- 273	87 88	280	(111)	- 196	86
BaF ₂	753	(110)	- 273	87 88	393	(111)	- 273	87 88
SrF ₂	878	(110)	- 273	87 88	437	(111)	- 273	87 88
BaSO ₄	3000	m	+ 25	85	994	m	+ 25	89
SrSO ₄	1400	m	+ 25	90	1110	m	+ 25	89
CaCO ₃	1270		+ 25	91	10		+ 25	91 92
CaO	1310	m	+ 25	93	509	(100)	- 273	94
CaO	1032	(100)	- 273	80	509	(100)	- 273	94
MgO	1720	(100)	+ 20	86	300	(100)	+ 20	95
MgO	1720	(100)	+ 20	86	1200	(100)	- 196	86
MnO	1247	(100)	- 273	96	837	m	- 273	80
CdO	1044	(100)	- 273	96	> 500	m	+ 20	97
FeO	1459	(100)	- 273	80	771	m	- 273	80
FeO	1050	m	+ 1410	98	771	m	- 273	80
Al ₂ O ₃	2200	m	+ 25	99	560	m	+ 25	100
ZrO ₂	797		- 273	80	590		+ 1850	80
UO ₂	1030	(111)	- 273	101	640		- 273	80
ThO ₂	1150	(111)	- 273	101	530		- 273	80

Tabelle 4

Teil II

Werkstoff	Oberflächenenergie (erg/cm ²)	Krist. Ebene	Temperatur (° C)	Literatur	Werkstoff	Oberflächenenergie (erg/cm ²)	Krist. Ebene	Temperatur (° C)	Literatur
CsCl	256	(110)	- 273	78	BaO	641	(100)	- 273	96
CsBr	234	(110)	- 273	78	SrO	700	(100)	- 273	80
CsI	207	(110)	- 273	78	B ₂ O ₃	>1420	(100)	- 273	80
MnS	381	(100)	- 273	83	ZnO	600	m	- 273	80
BeS	979	(100)	- 273	83	PbO	250	m	- 273	80
ZnS	794	(100)	- 273	83	SiO ₂	260	m	+1400	80
PbSO ₄	1062	m	+ 25	89	ZrO ₂	797	m	- 273	80
CaSO ₄	574	m	+ 25	89	ZrO ₂	590	m	+1850	80
ZrC	800	m	+1100	80	UO ₂	1030	(111)	- 273	101
UC	1000	m	+1100	80	UO ₂	640	m	- 273	80
TiC	1190	m	+1100	80	ThO ₂	1150	(111)	- 273	101
TaC	1250	m	+1100	80	ThO ₂	530	m	- 273	80
VC	1675	m	+1100	80	H ₂ O	50	m	0	99
AgCO ₃	2600	m	+ 25	102	HgO	105	m	+ 405	102
PbF	900	m	+ 25	85	Mg(OH) ₂	330	m	+ 25	103
PbI ₂	130	m	+ 25	90	Fe ₂ O ₃	350	m	+ 25	104
Ag ₂ CrO ₄	575	m	+ 25	90	Ca(OH) ₂	1180	m	+ 25	93
CaSO ₄	1400	m	+ 25	90	CuO	760	m	+ 25	97
SiC	> 840	m	+1200	106	SiO ₂	1895		+ 25	105
Si ₃ N ₄	>1100	m	+1200	106	SiO ₂	3790		+ 25	105
MoSi ₂	>1165	m	+1200	106					

m = Mittelwert

Man versucht also, bei tiefen Temperaturen Prüftechniken zu entwickeln. Die Gilmanische Spaltmethode gestattet eine Oberflächenenergiebestimmung bei sehr tiefen Temperaturen (etwa im weiteren Bereich des absoluten Nullpunktes). Aber auch hier erwies sich jeder Versuch der Erweiterung des Prüftemperaturbereiches als problematisch, wie weiter unten erkennbar.

Bei bestimmten Werkstoffen sind einige experimentelle Prüfmethode (z. B. „Zeero creep“-Technik bei Al wegen Bildung von Oxidfilmen u. ä. m.) überhaupt nicht anwendbar. Für eine Vielzahl von Werkstoffen liegen aus diesen und ähnlichen Gründen überhaupt noch keine Oberflächenenergiewerte des festen Aggregatzustandes vor. Das gilt auch für sehr wichtige Werkstoffe (wie u. a. Uran), wo trotz mehrfachen Anlaufs einfach keine brauchbaren Resultate erhalten werden konnten. Die Proben zerfielen während des Prüfvorganges. Selbst die Oberflächenenergiewerte von Flüssigkeiten sind z. T. noch sehr unsicher, auch wenn eine Vielzahl von Bestimmungen vorliegt. Bei selteneren Metallen, Salzen usw. fehlen auch die Flüssigkeitswerte der Oberflächenenergie oft völlig. Ein

Beispiel großer Unterschiedlichkeit der als kompetent angesehenen Resultate bietet z. B. Kalium, wofür in allen geläufigen Handbüchern eine Oberflächenenergie von 400,5 erg/cm², aber auch 101 erg/cm² am Schmelzpunkt (flüssig) genannt wird. Das sind Werte, die selbst bescheideneren Ansprüchen nicht gerecht werden können. Ähnliches gilt für die Flüssigkeitswerte von Gold usw.

Bestimmte Methoden (z. B. „Zeero creep technic“) zeigen eine Verfälschung (Herabsetzung) der Oberflächenenergiewerte schon dann, wenn leicht schmelzbare Legierungseutektike u. ä. m. auftreten. Die Gewinnung eines einzigen brauchbaren Zahlenwertes wird damit recht kompliziert. Bei der Methode der Gilmanischen Spalttechnik treten mit gesteigerter Prüftemperatur oft plastische Deformationen auf, die zu einer Verfälschung z. B. des Temperaturganges der Oberflächenenergie führen. Angebrachte Korrekturen konnten bisher wenig befriedigen.

Auch die Ermittlung der Oberflächenenergie durch theoretisch fundierte Formeln (z. B. über Schwingungsfunktionen) erbrachte negative Werte, die in dieser Form nicht anwendbar sind.

Bei theoretisch gut brauchbaren Grundformeln fehlen andererseits dann wieder die zur Errechnung eines Zahlenwertes der Oberflächenenergie notwendigen Hilfskonstanten oder sind diese Hilfskonstanten wiederum nur so aufwendig bestimmbar, daß kein Versuch unternommen werden konnte, z. B. den Temperaturgang der Oberflächenenergie des Festkörpers zu ermitteln.

Die hier auszugsweise geschilderten Fakten machen die vielfältigen Versuche der Auffindung neuer Möglichkeiten der Oberflächenenergieermittlung (besonders des Festkörpers) verständlich, gleichgültig, ob semiquantitativ oder quantitativ, als Direkt- oder Indirektmethode, wobei als Hauptziel immer die durchgängige Bestimmbarkeit über alle Temperaturen des Festkörperbereiches bis hinein in den flüssigen Aggregatzustand gesehen wird, und zwar ohne Wechsel der Prüfmethodik. Die hier angewandte „sonic-ultrasonic-method“ (im speziellen erfolgt hier die Prüfung mit Ultraschall) gestattet die Erreichung dieses Zieles der durchgängigen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie. Außerdem erfüllt sie den Zweck der Angabe von Richt- bzw. Näherungswerten bisher unbekannter Oberflächenenergiewerte durch Abschätzung aus dem Kompres-

sionsmodul der betreffenden Flüssigkeit. Und wir sind in der Lage, Entscheidungen über recht unterschiedlich ausgefallene Flüssigkeitswerte (siehe Kalium, Gold usw.) zu treffen, es treten nicht die von der Gilmanschen Spaltmethode her bekannten plastischen Deformationen auf etc. Im folgenden wird deshalb zunächst Näheres über die verwendete Grundformel (Möglichkeiten der Isotropiewertbestimmung usw.) vortragen und dann das so gewonnene Zahlenmaterial diskutiert.

5. Eigene Resultate und Diskussion

In der Tabelle 5 sind die Zahlenwerte für Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie des polykristallinen isotropen Kaliumchlorids zwischen 4,2 und 1033 °K genannt. Wir erhielten durch die vorgenannte Methode für 4,2 °K einen Wert von 280 erg/cm², der auch für den absoluten Nullpunkt selbst gelten wird. Eine Temperatursteigerung auf 100 °K läßt die Oberflächenenergie auf 274 erg/cm² sinken, eine Steigerung auf 200 °K ergibt einen Betrag von 269 erg/cm². Die Interpolation für 300 °K führt zu 253 erg/cm². Die betreffenden Werte für 493 °K, 693 °K, 898 °K und 1033 °K sind 233 erg/cm², 206 erg/cm², 173 erg/cm² und

Tabelle 5

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropen KCl-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

	T (°K)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂	S ₄₄	K _i	σ_i
		(10 ¹¹ dyn/cm ²)			(10 ⁻¹³ cm ² /dyn)			(10 ¹¹ dyn/cm ²)	(erg/cm ²)
KCL	4,2	4,83	0,54	0,66	21,18	- 2,130	151,515	1,97	280
	100	4,64	0,57	0,65	22,147	- 2,423	153,846	1,93	274
	200	4,33	0,61	0,64	23,927	- 2,955	156,250	1,85	269
	493	3,50	0,71	0,61	30,670	- 5,172	163,934	1,64	233
	693	2,90	0,72	0,57	38,262	- 7,610	175,439	1,45	206
	898	2,23	0,72	0,53	53,233	-12,992	188,679	1,22	173
	1033	1,90	0,70	0,50	65,657	-17,677	200,000	1,10	156

Tabelle 6

Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie σ_i (erg/cm²) von isotropen KCl-Vielkristallen, ermittelt aus Einkristallmeßwerten

	T (°K)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	S ₁₁	S ₁₂	S ₄₄	K _i	σ_i	
		(10 ¹¹ dyn/cm ²)			(10 ⁻¹³ cm ² /dyn)			(10 ¹¹ dyn/cm ²)	(erg/cm ²)	
KCL	300	4,72	0,79	0,61	22,255	-3,191	163,934	2,10	298	A
	300	5,36	0,87	0,59	19,543	-2,729	169,492	2,37	337	B

A: Druck $p = 0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² B: Druck $p = 1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm²

Tabelle 7

Eigene Werte der freien Oberflächenenergie von flüssigem KCl, gemessen mit der „sonic-ultrasonoc-method“ gegen Luft

Prüftemperatur (°C)	770	900	950	1000	
Ultraschallgeschwindigkeit (m/sec)	2275	2161	2117	2073	(114)
Werkstoffdichte (g/cm ³)	1,527	1,446	1,417	1,388	(64)
$K = v^2 \cdot \rho$ (10 ⁹ dyn/cm ²)	790	675	635	596	
Freie Oberflächenenergie $\sigma = k \cdot K = 142 \cdot K$ (erg/cm ²)	112	95,9	90,2	83,4	

156 erg/cm². Wir liegen damit nur etwa 60 % über dem für am Schmelzpunkt gültigen Flüssigkeitswerte nach (64), die um 97,4 erg/cm² liegen, oder um nur 39 %, wenn der eigene mit Ultraschall bestimmte Flüssigkeitswert am Schmelzpunkt genommen wird (vergl. Tabelle 7), der bei 112 erg/cm² liegt. Von G. Bertozzi und G. Soldani (109) wird ein Wert von 101 erg/cm² genannt, wobei darauf hingewiesen wird, daß z. B. die Werte nach (64) gegen eine alkoholische Lösung gemessen wurden, die eigenen gegen Luft. Bei 1000°C erhalten wir durch unsere Methode einen Wert von 83,4 erg/cm². F. Jäger (64) erhält hier 81,2 erg/cm². Die Übereinstimmung muß als gut bezeichnet werden, zudem nach (109) der temperaturbedingte Abfall doch wesentlich größer angegeben wird als nach (64).

Vergleichen wir nun die Festkörperwerte mit einigen sporadisch in der Literatur bereits genannten Zahlen, dann erhalten wir durch R. Shuttleworth zwei theoretisch fundierte Werte mit 352 erg/cm² für die (110)-Ebene und 163 erg/cm² für die (100)-Ebene (vergl. Lit. (77)). G. Benson (78) hat diesen zwei als recht kompetent angesehenen Werten mit 367 erg/cm² ((110)-Ebene) und 175 erg/cm² ((100)-Ebene) zwei weitere hinzugefügt. Man sieht, daß letztere etwas höher liegen, jedoch fügt (78) dann noch eine Korrektur wegen Oberflächendeformation etc. hinzu und kommt auf 298 erg/cm² bzw. 141 erg/cm². Wie G. Benson dem Verfasser persönlich mitteilte, ist diese Korrektur jedoch zu stark und die Werte liegen doch wieder etwas höher. Im folgenden erfolgt deshalb wegen der vorderhand doch gegebenen Unsicherheit solcher grober Abschätzungen keine Berücksichtigung dieser Korrekturen. Die schwarzen Punkte in Abb. 2 geben uns nun die Lage derartiger theoretisch fundierter Werte an, die sämtliche für -273°C angegeben wurden; aus diesen Resultaten (110) ist ersichtlich, daß die eigenen Werte zwischen dem durch die (110)- und (100)-Werte theoretischer Abschätzungen gegebenen Bereich liegen, und zwar etwas zu den (110)-Werten hin. Die bekannt gewordenen experimentellen Werte nach A. Westwood (111) und P. Balk (112), die mit 110 erg/cm² (298°K) und 252 erg/cm² (298°K)

in Kreuzform in Abb. 2 erscheinen, bekräftigen die relativ hohe Lage der (100)-Werte der Oberflächenenergie des KCl. Insgesamt gesehen erhalten wir damit erstmals ein gutes Gesamtbild der Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie durch die durchgehende Testung mit Ultraschall.

Eine zweite, bisher ebenfalls nicht durchgeführte Aufgabe ist die Bestimmung der Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie des KCl. Die eigene Methode liefert hier mit 298 erg/cm² (Druck: 0,5 · 10¹⁰ dyn/cm²) und 337 erg/cm² (Druck: 1,0 · 10¹⁰ dyn/cm²) (300°K) die ersten Zahlenwerte (vergl. Abb. 10 und Tabelle 6).

Folgen wir abschließend der Abschätzung J. W. Taylors (113), der die Korngrenzenenergie genähert mit 1/3 der Oberflächenenergie angibt, dann erhalten wir für die Korngrenzenenergie des KCl folgende Näherungswerte: 93 erg/cm² (4,2°K), 91 erg/cm² (100°K), 89 erg/cm² (200°K), 78 erg/cm² (493°K), 69 erg/cm² (693°K), 58 erg/cm² (898°K) und 52 erg/cm² (1033°K). Zum Vergleich der freien Oberflächenenergie des KCl

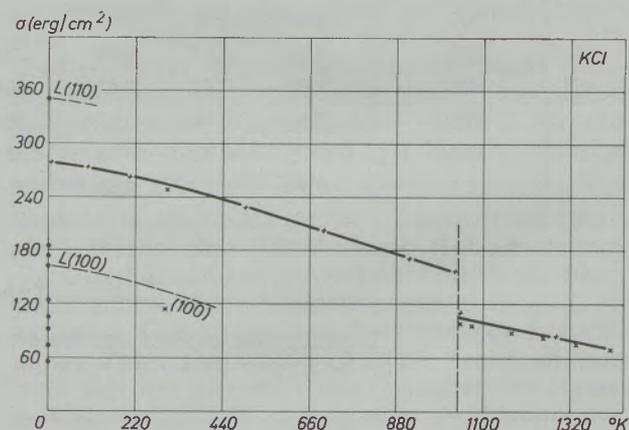


Abb. 2

Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von festem, isotropem KCl als Ergebnis der „sonic-ultrasonoc-method“ (mit „+“ in festem als auch flüssigem Aggregatzustand eingezeichnet). Resultate anderer experimenteller Methoden sind mit „x“, rein theoretisch fundierte Werte mit Punkten eingezeichnet. Die senkrecht strichlierte Linie gibt die Lage des Schmelzpunktes an (danach links von ihr immer Festkörper-, rechts von ihr immer Flüssigkeitswerte).

mit der einiger anderer polykristalliner isotroper Werkstoffe zeigen uns die Abb. 3 bis 9 die Resultate der „sonic-ultrasonic-method“ (immer

mit „+“ im Bild eingezeichnet; Punkte sind theoretische Werte, „×“ bezeichnen andere experimentelle Werte).

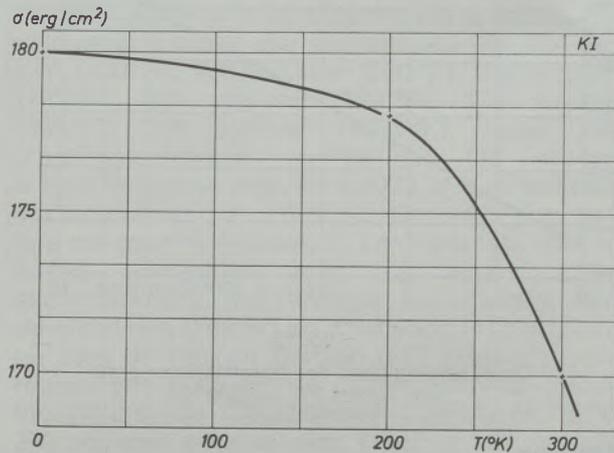


Abb. 3

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem KI (vergl. immer Text zu Abb. 2)

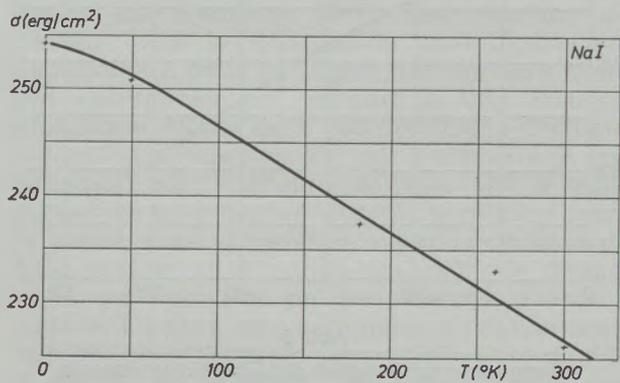


Abb. 6

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem NaI

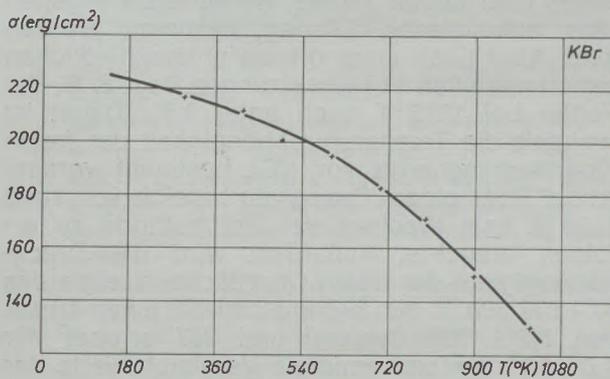


Abb. 4

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem KBr

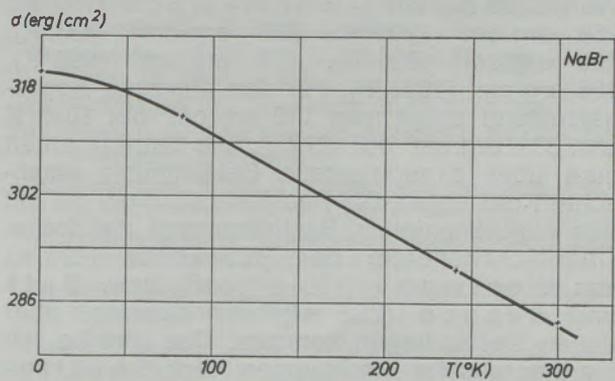


Abb. 7

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem NaBr

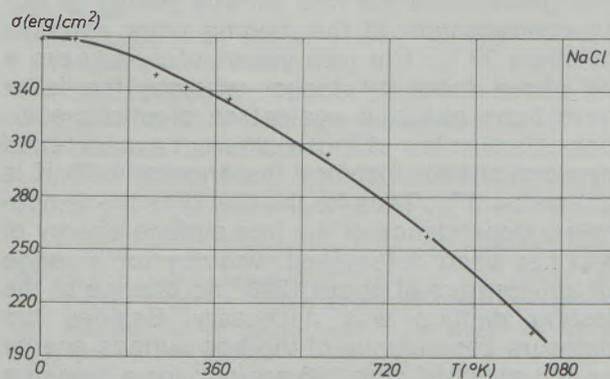


Abb. 5

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem NaCl

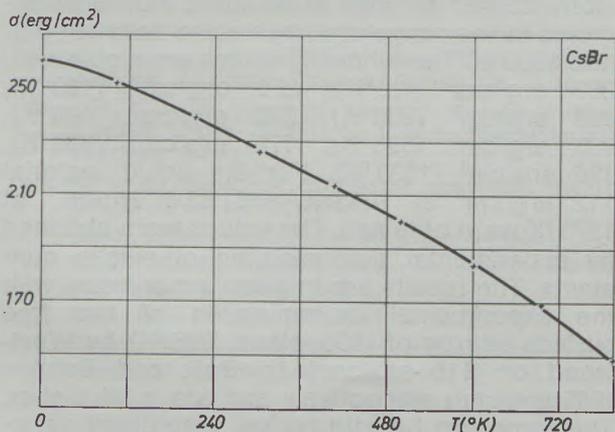


Abb. 8

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem CsBr

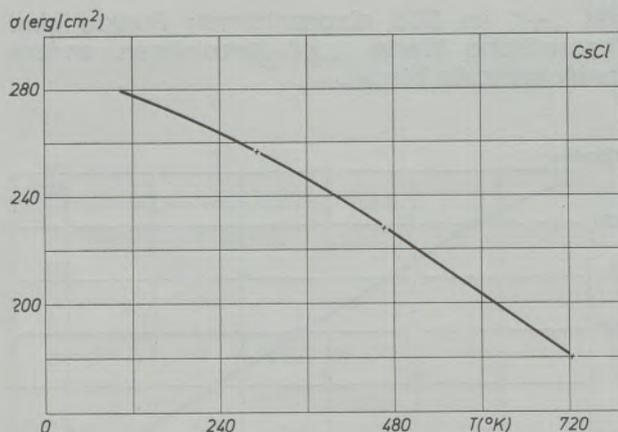


Abb. 9

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem CsCl

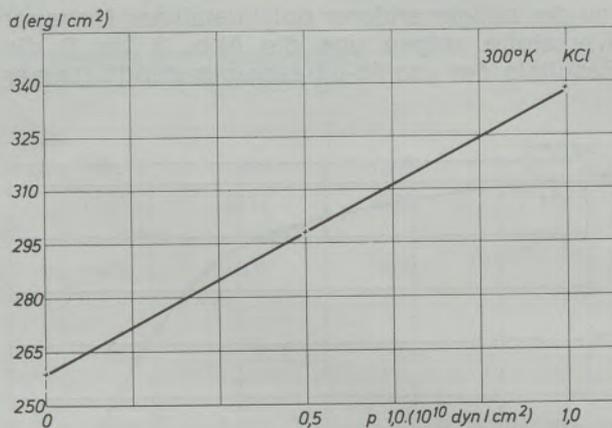


Abb. 10

Druckabhängigkeit der Oberflächenenergie von festem KCl bei 300 °C

Zusammenfassung

Die freie Oberflächenenergie von festem, polykristallinem, isotropem KCl sowie flüssigem KCl wird im Temperaturbereich zwischen 0 °K und 1300 °K bestimmt. Es ergeben sich folgende Werte: 280 erg/cm² (4,2 °K), 274 erg/cm² (100 °K), 269 erg/cm² (200 °K), 233 erg/cm² (493 °K), 206 erg/cm² (693 °K), 173 erg/cm² (898 °K), 156 erg/cm² (1033 °K). Für den flüssigen Aggregatzustand erhält man 112 erg/cm² bei 1043 °K und 83,4 erg/cm² bei 1273 °K. Die Beträge erhält man über experimentelle Bestimmung elastischer Konstanten. Die Resultate stimmen gut mit den experimentellen Bestimmungen der freien Oberflächenenergie der (100)-Ebene (298 °K) von Westwood (110 erg/cm²) bzw. Balk und Benson (252 erg/cm²) überein, über denen sie zu liegen kommen. Das gleiche gilt für theoretische Ermittlungen nach Shuttleworth mit (0 °K) 352 erg/cm² der (110)-Ebene und 163 erg/cm² der (100)-Ebene, zwischen

denen die eigenen Werte liegen (gültig für isotropes polykristallines Material). Der Abfall der freien Oberflächenenergie des KCl durch Verflüssigung am Schmelzpunkt beträgt etwa 39 %. Die eigenen Flüssigkeitswerte liegen etwas über denen Jägers, wobei letztere gegen eine alkoholische Lösung bestimmt worden sind. Aber auch unter diesen unterschiedlichen experimentellen Voraussetzungen liegt z. B. der Fehler bei 1273 °K noch unter 3 %. Damit ist erstmals die Temperaturabhängigkeit der freien Oberflächenenergie von KCl bestimmt worden, wobei über einen Temperaturbereich von rund 1300 °K kein Wechsel der Prüfmethode zu erfolgen brauchte. Außerdem wird die Druckabhängigkeit der freien Oberflächenenergie des KCl bei 300 °K mit 298 erg/cm² für einen Druck von $0,5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² und 337 erg/cm² für $1,0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² ermittelt. Vergleichswerte der Literatur hierzu liegen nicht vor.

Summary

The free surfaces energy of solid, polycrystalline isotropic KCl as well as of liquid KCl is determined in the range of temperature between 0 °K and 1300 °K. The following values were obtained: 280 erg/cm² (4.2 °K), 274 erg/cm² (100 °K), 269 erg/cm² (200 °K), 233 erg/cm² (493 °K), 206 erg/cm² (693 °K), 173 erg/cm² (898 °K), 156 erg/cm² (1033 °K). For the liquid material 112 erg/cm² at 1043 °K and 83.4 erg/cm² at 1273 °K were obtained. The values were obtained by experimental determination of elastic constants. The results are in good accordance with the experimental determination of the free surface energy of (100)-plane (298 °K) by Westwood or (110 erg/cm²) by Balk and Benson (252 erg/cm²) respectively and are a bit higher. The same can be said for the theoretical determination according to Shuttleworth with (0 °K) 352 erg/cm² of (110)-plane and 163 erg/cm² of (100)-plane to the middle of which the own

values can be attributed (valid for isotropic polycrystalline material).

The decrease of the free surface energy of KCl by condensation at the melting point amounts to about 39 %. The own values of fluidity are a bit above those by Jaeger whereby the latter have been obtained against an alcoholic solution. Also in view of those different experimental assumptions for instance the error at 1273 °K is still below 3 %. Thus for the first time the temperature dependence of the free surface energy of KCl has been determined whereby for a range of temperature of about 1300 ° no change of the testing method was necessary. Besides the pressure dependence of the free surface energy of KCl at 300 °K with 298 erg/cm² for a pressure of $0.5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² and 337 erg/cm² for $1.0 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² has been determined. Comparing values out of literature are not available in this regard.

Résumé

On a déterminé l'énergie superficielle libre de KCl solide, polycristallin et isotrope, ainsi que de KCl liquide, dans un intervalle de température compris entre 0 °K et 1300 °K. On a obtenu les valeurs suivantes: 280 erg/cm² (4,2 °K), 274 erg/cm² (100 °K), 269 erg/cm² (200 °K), 233 erg/cm² (493 °K), 206 erg/cm² (693 °K); 173 erg/cm² (898 °K), 156 erg/cm² (1033 °K). Pour l'état d'agrégat liquide, on obtient 112 erg/cm² à 1043 °K et 83,4 erg/cm² à 1273 °K. Les données sont obtenues par détermination expérimentale des constantes élastiques. Les résultats sont en bonne corrélation avec les déterminations expérimentales de l'énergie superficielle libre du plan (100) (298 °K) de Westwood (110 erg/cm²) ou bien de Balk et Benson (252 erg/cm²) qu'ils recouvrent. Il en est de même pour les calculs théoriques de Shuttleworth indiquant (0 °K) 352 erg/cm² pour le plan (110) et 163 erg/cm² pour le plan (100), les valeurs trouvées par l'auteur étant situées entre ces dernières

(valables pour un matériau polycristallin isotrope). L'abaissement de l'énergie libre superficielle de KCl dû à la liquéfaction au point de fusion est d'environ 39%. Les résultats de l'auteur pour le KCl liquide sont légèrement supérieurs à ceux de Jäger, ces derniers ayant été déterminés par rapport à une solution alcoolique. Même dans ces conditions d'expérimentation différentes, l'erreur pour 1273 °K par exemple, est inférieure à 3%. On a ainsi déterminé pour la première fois la relation entre la température et l'énergie superficielle libre de KCl, sans avoir à modifier la méthode d'essai dans un intervalle de température d'environ 1300 °K. De plus, on a déterminé la relation entre la pression et l'énergie superficielle libre de KCl à 300 °K, en obtenant 298 erg/cm² pour une pression de 0,5.10¹⁰ dyne/cm² et 337 erg/cm² pour une pression de 1,0.10¹⁰ dyne/cm². La littérature n'indique pas de données sur ce sujet auxquelles on pourrait se reporter.

Literaturverzeichnis

- Uhlig, H. H.; Seminar metal interfaces (1952), Amer. Soc. Metals, Cleveland.
- Hering, C.; Physics of powder metallurgy, McGraw-Hill, New York (1957).
- Delchar, T. A., u. G. Ehrlich; J. Chem. Phys. **42** (1965), S. 2686.
- Kerkhoff, F.; Naturwissenschaft. **50** (1963), S. 565
- Wittmann, F.; Z. angew. Phys. **25** (1968), S. 160.
- Sell, P. J.; Forschung u. Fortschritt **41** (1967), S. 166.
- Kusnezov, W.; Einfluß der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper; Akademie-Verlag Berlin (1961).
- Chalmers, B., R. King u. R. Shuttleworth; Proc. Roy. Soc. A **194** (1948), S. 465.
- Wawra, U., u. H. H. Wawra; Z. f. physik. Chem., demnächst.
- Slagle, O., u. H. McKinstry; J. Appl. Phys. **38** (1967), S. 447, unter Berücksichtigung von Phys. Rev. **112** (1958), S. 46, Phys. Rev. **119** (1960), S. 1873, Phys. Rev. **76** (1949), S. 545, J. Phys. Chem. Sol. **26** (1965), S. 537.
- Voigt, W.; Lehrbuch d. Kristallphysik, Teubner-Verlag Leipzig (1928).
- Reuß, A.; Z. f. angew. Math. u. Mechan. **9** (1929), S. 49.
- Nicholas, J. F.; Austral. J. Phys. **21** (1968), S. 21, u. persönl. Mittlg. (1970).
- Shtrattton, R.; Phil. Mag. **44** (1953), S. 519, 1236.
- Fricke, R.; Z. f. Elektrochemie **52** (1948), S. 72.
- Zadumkin, S. N.; Aus K. Wolf: Physik u. Chemie d. Grenzflächen, Bd. **1**, Akad.-Verlag (1957).
- Kingery, W. D., u. H. Humenik; J. Phys. Chem. **57** (1953), S. 359.
- Inman, M., u. H. Tipler; Met. Rev. **8** (1963), S. 105.
- Schubert-Birkenstedt, M.; Z. anorg. allg. Chem. **276** (1954), S. 227; Z. angew. Chem. **66** (1954), S. 149.
- Richman, M. H.; Brown Univ. Tech. Rept., AT (30-1)-2394-25, Jan. (1967).
- Auerbach, R.; Werkstoff u. Korrosion **5** (1954), S. 208.
- Zadumkin, S. N., I. G. Shebzukova; Fiz. Met. i Metalloved. **28** (1969), S. 434.
- Gilman, J. J.; J. Appl. Phys. **31** (1960), S. 2208.
- Fricke, R.; Naturwissenschaft. **29** (1941), S. 365; Z. f. Elektrochem. **52** (1948), S. 74.
- Awraamov, Y. G., u. A. G. Gwocder; Fiz. Met. i Metalloved. **23** (1967), S. 405.
- Richman, M. H.; Trans. ASM. **60** (1967), S. 719.
- Allen, B. C.; Final Rept. AD. 673793 Batelle Mem. Inst. Columbus, Ohio (1968).
- Jaccodine, R. J.; J. Electrochem. Soc. **110** (1963), S. 524; J. Appl. Phys. **31** (1960), S. 2208.
- Hodkin, E. N., M. G. Nicholas u. D. M. Poole; J. Less-Common Metals **20** (1970), S. 93.
- Landolt-Börnstein; Band I, 4. Teil, S. 536, 543, 545, Springer-Verlag (1951).
- Skapski, A. S.; Acta Met. **4** (1956), S. 576.
- Greenhill, E. B., u. S. R. McDonald; Nature **171** (1953), S. 37.
- Barnes, R. S., u. G. B. Redding; J. Nuclear Energy **10** (1959), S. 32.
- Benson, G. C., u. T. A. Claxton; Phys. Chem. Sol. **25** (1964), S. 367.
- Haul, R.; Z. physik. Chem. **B 53** (1943), S. 337.
- Seemann, H.; Z. f. angew. Physik **19** (1965), S. 368.
- Flint, O.; J. of nuclear materials **16** (1965), S. 233.
- Autorenkollektiv; Handbook Chem. Phys., Ausgabe (1969/70), Cleveland, Chemic. Rubber Co, F 19.
- Kurz, W., u. B. Lux; High temperature high pressure J. (1969), (1970), H. 9, H. 1; Arch. f. Eisenhüttenwes. **39** (1968), S. 523.
- Klark, S.; Handbook of physical constants, Geolog. Soc. of Amer., N. Y. (1966).
- Taylor, J. W.; AERE, M/TN. **24** (1954), **25** (1954).
- Filipov, S., N. Kasakov u. L. A. Pronin; Cernaja Metallurg. Nr. **3** (1966), S. 9.
- Allen, B. C.; Trans. AIME **227** (1963), S. 1175.
- Sauerwald, F.; Z. physik. Chem. **216** (1961), S. 39.
- Kleppa, O.; J. chem. phys. **18** (1950), S. 1331.
- Gmelin; Handbuch d. anorg. Chem., Bd. Gallium, Verlag Chemie Weinheim (1936).
- Ascarelli, P.; Phys. Rev. **173** (1968), S. 271.
- Chobov, S.; Fiz. Met. i Metalloved. **10** (1960), S. 772.
- Taylor, J. W.; Acta Met. **4** (1954), S. 468.

50. Bragimov, X. I.; Dokl. Akad. Nauk **155** (1964), S. 75.
51. Bircumshaw, L. L.; Phil. Mag. **17** (1934), S. 181.
52. Sauerwald, F., u. J. Welker; Z. anorg. Chemie **153** (1926), S. 319.
53. Kusnezov, V. A.; Dokl. Akad. Nauk **92** (1953), S. 1137.
54. Pokrovski, N., u. M. Saidov; Zhur. Fiz. Khim. **29** (1955), S. 1601.
55. Hill, J. E., u. A. L. Ruoff; Rev. Sci. Instruments **36** (1965), S. 1465.
56. Landolt-Börnstein; Gruppe 3, Band II, Springer-Verlag (1956).
57. Seemann, H.; Z. f. angew. Phys. **19** (1965), S. 370.
58. Jaccodine, R. J.; J. Elektrochem. Soc. **110** (1963), S. 524.
59. Bergmann, K.; Der Ultraschall, 5. Auflage, Stuttgart (1956), S.-Hirzel-Verlag.
60. Landolt-Börnstein; Neue Serie, Gruppe III, Bd. 5 (1967), Springer-Verlag.
61. Chobov, S.; Fiz. Met. i Metalloved. **10** (1960), S. 776.
62. Taylor, J. W.; Acta Met. **4** (1954), S. 460.
63. Bockris, O. M., u. N. E. Richards; Proc. Roy. Soc. (A) **241** (1957), S. 44.
64. Jäger, F. M.; Z. f. anorg. Chemie **101** (1917), S. 1.
65. Hondros, E. D.; Proc. Roy. Soc. **286** (1965), S. 479.
66. Inman, M., u. H. Tipler; Met. Rev. **8** (1963), S. 105.
67. Wawra, H. H.; Adiab. Kompressibilität v. Metallen u. Legierungen, demnächst.
68. Sundquist, B.; Acta Met. **12** (1964), S. 67.
69. Allen, B. C.; Trans. AIME **245** (1969), S. 1621, 2089.
70. Hodkin, E. N., M. G. Nicholas u. D. M. Poole; J. Less-Comm. Met. **20** (1970), S. 95.
71. Chadwick, G. A., u. R. M. Meyer; Metals & Metallurg. Rev. May (1968), S. 158.
72. Radcliffe, S. V.; J. Less-Comm. Metals **3** (1961), S. 360.
73. Lichtman, W., u. L. Brjuchanova; Dokl. Akad. Nauk **160** (1965), S. 867.
74. Bryant, L. F., R. Speiser u. J. P. Hirth; Trans. AIME **242** (1968), S. 1145, 1147.
75. Norman, S.; Amer. J. Phys. **30** (1962), S. 51.
76. Dent, B. M.; Phil. Mag. **8** (1929), S. 530.
77. Shuttleworth, R.; Proc. Phys. Soc. (London), **A 62** (1949), S. 167.
78. Benson, G. C.; J. chem. Phys. **35** (1961), S. 2113.
79. Zeggeren, F. v., u. G. C. Benson; Canad. J. Chem. **35** (1957), S. 1150.
80. Livey, D. T., u. P. Murrey; J. Amer. Ceram. Soc. **39** (1956), S. 363.
81. Westwood, A. R., u. T. T. Hitsch; J. Appl. Phys. **34** (1963), S. 3085.
82. Born, M., u. O. Stern; Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **48** (1919), S. 901.
83. Zhdanov, V., A. Erschov u. G. Galachov; Z. f. Phys. **94** (1935), S. 241.
84. Biemüller, J.; Z. f. Phys. **38** (1926), S. 759.
85. Dunden, M. L.; J. Amer. Ceram. Soc. **45** (1923), S. 2658.
86. Gilman, J. J.; J. Appl. Phys. **31** (1960), S. 2208.
87. Dempsey, E.; Proc. Roy. Soc. **A 266** (1962), S. 344.
88. Benson, G. C.; Canad. J. Phys. **41** (1963), S. 1287.
89. Walton, A., u. D. Whitman; J. chem. Phys. **40** (1964), S. 2722.
90. Kusnezov, W. D.; Einfluß der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper; Akad.-Verlag Berlin (1961).
91. Gupta, I. P., u. A. T. Santhanam; Acta. Met. **17** (1969), S. 419.
92. Wawerick, W., u. C. Fairhurst: s. 91.
93. Brunauer, S., D. L. Kantro u. C. H. Weise; Canad. J. Chem. **34** (1956), S. 729.
94. Flood, A.; The solid-gas Interface I (1967), S. 203, Marcel Dekker Inc., N. Y.
95. Bikerman, J. J.; Phys. stat. sol. **10** (1965), S. 9.
96. Fricke, R.; Strukturtypen von Festkörpern und Katalyse, Teil C, Handbuch d. Katalyse **IV**, 1. Ausgabe: Edit. G. M. Schwab, Springer (1943), Wien.
97. Fricke, R., u. F. Blaschke; Z. Elektrochem. **46** (1940), S. 46.
98. Hondros, E. D.; Acta Met. **16** (1968), S. 1380.
99. Auerbach, R.; Werkstoff u. Korrosion **5** (1954), S. 208.
100. Fricke, R.; Kolloid Z. **95** (1941), S. 211.
101. Benson, G. C., P. E. Freeman u. E. Dempsey; J. Amer. Ceram. Soc. **46** (1963), S. 43.
102. Centnerswer, M., u. J. Krustinsons; Z. Phys. Chem. **130** (1927), S. 187.
103. Fricke, R., u. W. Zerrweck; Z. Elektrochem. **43** (1937), S. 52.
104. Landolt-Börnstein; Bd. I, 4. Teil (1951), S. 536, Springer-Verlag Berlin.
105. Allen, B. C., u. W. D. Kingery; Trans. AIME **215** (1959), S. 31.
106. Wawra, H. H.; Aluminium **46** (1970), S. 805.
107. Hashin, Z., u. S. Shtrikman; J. Mech. Phys. Sol. **10** (1962), S. 334, 343, u. J. Appl. Phys. **37** (1966), S. 4121.
108. Kröner, E., u. G. Kneer; Diss. TH Clausthal (1954) u. J. Mech. Phys. Sol. **14** (1966), S. 21.
109. Bertozzi, G., u. G. Soldani; J. phys. chem. **71** (1967), S. 1536.
110. Wolf, K.; Physik u. Chem. d. Grenzflächen, Bd. I, S. 123, Akad.-Verlag Berlin (1957).
111. Westwood, A. R., u. T. T. Hitsch; J. Appl. Phys. **34** (1963), S. 3085.
112. Balk, P., u. G. Benson; J. Phys. Chem. **63** (1959), S. 1009.
113. Taylor, J. W.; J. Inst. Met. **86** (1957), S. 456.
114. Bockris, O. M., u. N. E. Richards; Proc. Roy. Soc. (A) **241** (1957), S. 44.

DK 543.42.062 : 681.32 : 654.145 : 66.012 : 669.15 — 194

Rechnersystem zur selbsttätigen Verarbeitung und Übermittlung der spektrometrischen Meßwerte eines Stahlwerkslaboratoriums

Von W. S c h w a r z, Kapfenberg

Mitteilung aus den Versuchsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft

Aufbau und Arbeitsweise einer Anlage, bestehend aus einem direktregistrierenden Vakuumspektrometer, einem Digitalrechner und einer Fernschreibanlage; Eichverfahren des Spektrometers; Programmaufbau des Digitalrechners; Datenübermittlung und Dokumentation.

Composition and working method of such an equipment consisting of a directly registering vacuum spectrometre, a digital computer and a telex; calibration method of the spectrometre; program of digital computer; data transmission and documentation.

Conception et mode de fonctionnement d'une installation constituée d'un spectromètre à vide avec enregistrement direct, d'un ordinateur digital et d'un téléscripneur; méthode d'étalonnage du spectromètre; programme du ordinateur digital; transmission des données et documentation.

1. Einleitung

Der Einsatz direktregistrierender Spektrometer auf Licht- und Röntgenbasis zählt in Stahlwerkslaboratorien nahezu zur Selbstverständlichkeit. Mit ihrer Hilfe konnte sowohl dem Wunsch der Stahlwerker nach schnelleren Analysen der üblichen Legierungs- und Begleitelemente weitgehend entsprochen werden, als auch die zeitgerechte Bestimmung weiterer Legierungselemente hochlegierter Stähle möglich wurde. Mit der Inbetriebnahme der vornehmlich in Zentrallaboratorien aufgestellten Analysenautomaten schien eine weitere Beschleunigung des Analysenablaufes vorerst kaum mehr möglich.

Gliedert man jedoch den Analysenablauf in die Teilvorgänge Probenahme, Probentransport, Probenvorbereitung, Messung, Auswertung und Übermittlung der Ergebnisse und betrachtet das in Abb. 1 dargestellte zeitliche Ablaufdiagramm

für die Analyse eines hochlegierten Stahles unter dem Gesichtspunkt der Zeitersparnis, so erscheint neben einer Verkürzung der Transport- und Meßzeit die Verringerung des Zeitbedarfes für die manuelle Verarbeitung der Meßergebnisse aussichtsreich.

Die Transportzeit kann bei entsprechenden räumlichen Gegebenheiten durch Dezentralisierung des Labors und Aufstellung der Spektrometer in unmittelbarer Nähe der Ofenbühne und die Meßzeit durch höher frequente Anregung verringert werden. Beide Möglichkeiten wurden in Stahlwerken mit extrem kurzen Schmelzzeiten bereits in der Praxis erprobt.

Zur Verkürzung der Rechenzeit hingegen wurden die ursprünglich als Halbautomaten ausgebildeten Spektrometer schon bald nach ihrer Inbetriebnahme weiter automatisiert (1) bis (3). Den wesentlichen Fortschritt brachte die Weiter-

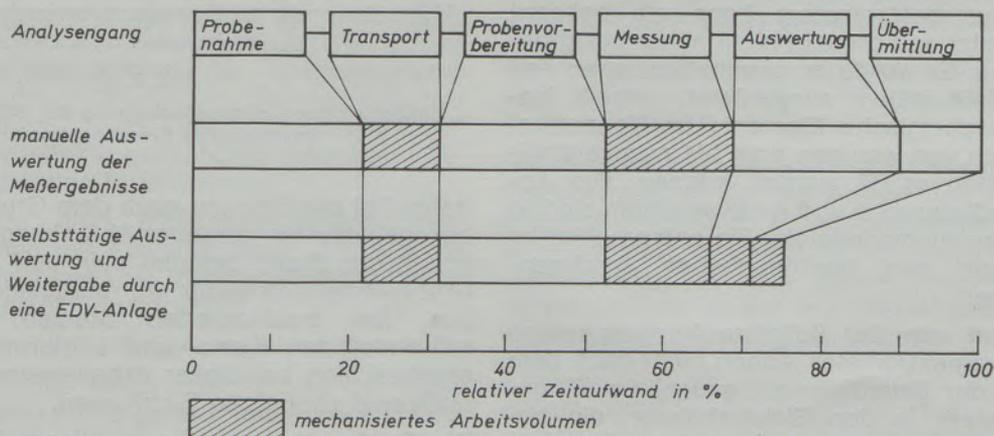


Abb. 1

Zeitbedarf für die spektrometrische Analyse eines austenitischen Chrom-Nickelstahles ohne und mit EDV

entwicklung und der Einsatz der Elektronenrechner (4), (5). Analog- und in letzter Zeit vornehmlich Digitalrechner hoher Arbeitsgeschwindigkeit beschleunigen nicht nur den Analysenablauf, sondern erhöhen durch häufige Eich- und Funktionskontrollen die Zuverlässigkeit der spektrometrischen Bestimmungsmethoden. Sie vereinfachen und beschleunigen die Meßwertkonversion, die Datenübertragung und die Dokumentation. Sie entlasten das Laborpersonal und ermöglichen eine Steigerung des Probandurchsatzes bei vermindertem Personalaufwand. Wie Abb. 1 am praktischen Beispiel der Analyse eines austenitischen Chrom-Nickelstahles zeigt, kann durch den Einsatz einer EDV-Anlage bei der Errechnung und bei der Weitergabe des Analyseergebnisses das manuell zu leistende Arbeitsvolumen um nahezu 40 % und der Zeitbedarf bei sonst gleichbleibender Arbeitsweise um mehr als 20 % verringert werden.

Ein dem derzeitigen Stand der Technik entsprechendes Analysensystem besteht aus einem oder mehreren direktregistrierenden Spektrometern, der Rechenanlage und der Datenübertragungsanlage, in gegenständlichem Fall aus einem Vakuumspektrometer (Quantovac 31.000), einem Digitalrechner (MINCAL 4E) und einer Datenverarbeitungs- und Fernschreibanlage (SELEX-System).

Diese Anlage ist neben anderen Analysenautomaten vornehmlich zur Kontrolle der Schmelzenführung eines Edelstahlwerkes eingesetzt, wobei in unregelmäßiger Folge Proben eines weitgestreckten Legierungsprogrammes anfallen.

Im folgenden wird der Aufbau und die Arbeitsweise der einzelnen Geräte und der Gesamtanlage beschrieben.

2. Spektrometer

2.1 Aufbau

Der prinzipielle Aufbau eines direktregistrierenden Vakuumspektrometers kann als bekannt vorausgesetzt und braucht nicht näher beschrieben werden. Es wurde im gegenständlichen Fall mit 42 Meßkanälen ausgerüstet, womit insgesamt 29 chemische Elemente im Konzentrationsbereich von wenigen ppm bis zu zweistelligen Gehalten erfaßt werden können. Die Anregungsbedingungen und Analysenlinien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie entsprechen im wesentlichen den herkömmlichen Analysenbedingungen.

Abweichend von der üblichen Vorgangsweise wurde das Spektrometer jedoch nicht nach dem Verfahren der Grundelementbezugslinie (6) geeicht, sondern in den Eichfunktionen die absolute Linienintensität der jeweiligen Elementkonzentrationen gegenübergestellt. Bei dieser Analysetechnik ist die zeitliche Begrenzung des Abfunkvorganges nicht in der gewohnten

Weise mit Hilfe der Intensität einer Eisenlinie möglich. Statt dessen kann die Integrationsperiode entweder nach einer konstanten Zahl von Funkenübergängen oder nach einer konstanten Zeitspanne beendet werden.

2.2 Eichung

Das übliche Eichverfahren mit Bezug auf den internen Standard Eisen ist bei hochlegierten Stählen wenig zielführend.

Von einer spektrochemischen Standardsubstanz muß grundsätzlich vorausgesetzt werden, daß die Intensität ihres Spektrums durch zusätzliche Elemente nicht verändert wird. Wie Abb. 2 zeigt, wird diese Forderung für die Intensität des Eisenspektrums bei weitem nicht erfüllt. Es muß

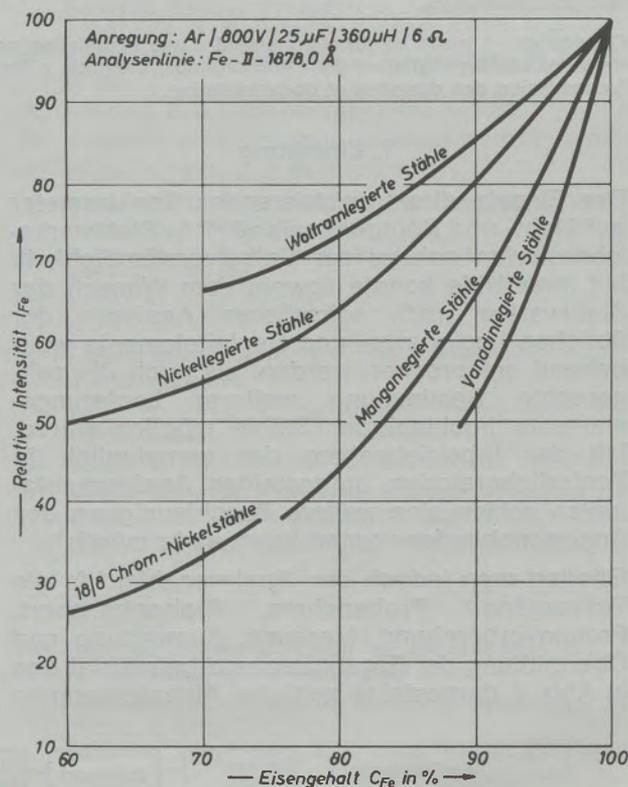


Abb. 2

Einfluß einiger Legierungselemente der Stähle auf die Intensität des Eisenspektrums

daher bei der Eichung nach dem Grundelementbezugsverfahren vor jeder Abfunkung der Eisen- und Legierungsgehalt der Probe bekannt sein und durch eine Grundelementkorrektur (6) berücksichtigt werden. Bei hochlegierten Stählen mit stark schwankenden Eisen- und Legierungsgehalten ergeben sich bei dieser Arbeitsweise für jeden Meßkanal zahlreiche Eichkurven.

Die Forderung nach einem allgemein anwendbaren Eichverfahren (7) mit nur einer Eichfunktion für jeden Meßkanal kann zumindest für Gußproben erfüllt werden, wenn an Stelle des

Tabelle 1

Anregungsbedingungen und Analysenlinien

Spektrometer: Quantovac 31.000

Anregungsbedingungen: Argon, 800 V, 25 μ F, 360 μ m, 6 Ω , Probe negativ

Elektrode: Wolfram + 4 % Thor

Vorfunkzeit: 10 Sekunden

Integrationszeit: entsprechend 1000 Funkenübergängen

Analysenlinien (Wellenlängen in Å):	
C 1931,0	B 1826,0 (<0,05 % B), 2496,8 (>0,05 % B)
Si 2124,2	Pb 2203,5
Mn 2933,1 (<4 % Mn), 2989,2 (>4,5 % Cr)	Ta 3311,2
P 1782,7	As 1972,0
S 1807,3	Be 3131,1
Cr 2862,6 (<4,5 % Cr), 2989,2 (>4,5 % Cr)	Bi 3067,7
Mo 2020,3	Ca 3158,9
Ni 2270,2 (<20 % Ni), 2316,0 (>20 % Ni)	Ce 3999,2
V 3110,7	La 3949,1
W 2079,1	Mg 2790,8
Cu 3274,0	Sn 1899,8
Co 2286,2 (<0,4 % Co), 2580,3 (>0,4 % Co)	Zr 3438,2
Ti 3372,8	Sb 2175,9
Al 3961,5 (<0,2 % Al), 3092,7 (>0,2 % Al)	
Nb 3195,0	
Fe 2714,4 (30 %–70 % Fe), 1878,0 (>70 % Fe)	

üblichen Intensitätsverhältnisses $\frac{J_x}{J_{Fe}}$ die absolute Intensität jeder Analysenlinie vermessen und mit dem Elementgehalt c_x in der Form

$$c_x = f_x(J_x) \quad [1]$$

in Zusammenhang gebracht wird (8).

Für binäre Legierungssysteme auf Eisenbasis gibt die graphische Darstellung der Beziehung [1] eine zumeist konkav zur Konzentrationsachse verlaufende Eichkurve, von der komplex legierte Proben infolge Linienkoinzidenzen und Drittelementeffekte nach höher oder tiefer liegenden Meßwerten R_i abweichen.

Bei Kenntnis aller möglichen Interelementeffekte können die Abweichungen ΔR_i auf die Störelementgehalte c_{St} zurückgeführt und in Form von Korrekturausdrücken

$$\Delta R_i = f_i(R_i, c_{St}) \quad [2]$$

als Funktion des Meßwertes R_i und der Störelementgehalte c_{St} dargestellt und berücksichtigt werden.

Die Summe

$$R_i^* = R_i + \Delta R_i \quad [3]$$

bildet somit die Ausgangsgröße zur Errechnung der Elementgehalte über die Eichfunktion des binären Legierungssystems.

Entsprechend den Zielsetzungen der Schmelzenkontrolle gilt Beziehung [2] nur für stets in gleicher Weise genommene Proben, wodurch deren stets gleichartiger Gefügebau bei Eichung und Analyse gewährleistet ist.

Bei der Untersuchung von wärmebehandeltem oder verformtem Material können weitere Störgrößen hinzukommen.

Als praktisches Beispiel der beschriebenen Analysentechnik sei die spektrometrische Kohlenstoffbestimmung in austenitischen Chrom-Nickelstählen angeführt. In Abb. 3 ist der Eichkurvenverlauf für das binäre System Eisen-Kohlenstoff durch den aus drei Abschnitten bestehenden Polygonzug dargestellt.

Legierte Proben weichen infolge der Drittelementeffekte von der Grundkurve ab und zeigen eine geringere Linienintensität. Die Abweichungen können als Funktion der Störelementgehalte an Silizium, Mangan, Chrom und Nickel in einem Korrekturausdruck

$$\Delta R_c = (R_c + 700) \cdot [295 - 2,9 (c_{Cr} + c_{Ni})] \cdot 10^{-4} (c_{Cr} + c_{Ni}) + 6 \cdot (c_{Si} + c_{Mn})^2 \quad [4]$$

erfaßt werden.

Bei bekannten Störelementgehalten ermöglicht Beziehung [4] die Ermittlung des Korrekturwertes ΔR_c , der nach Beziehung [3] zum Meßwert R_c hinzugefügt werden muß. Aus der Summe kann anschließend über die Grundeichkurven der Abb. 3 der Kohlenstoffgehalt bestimmt werden.

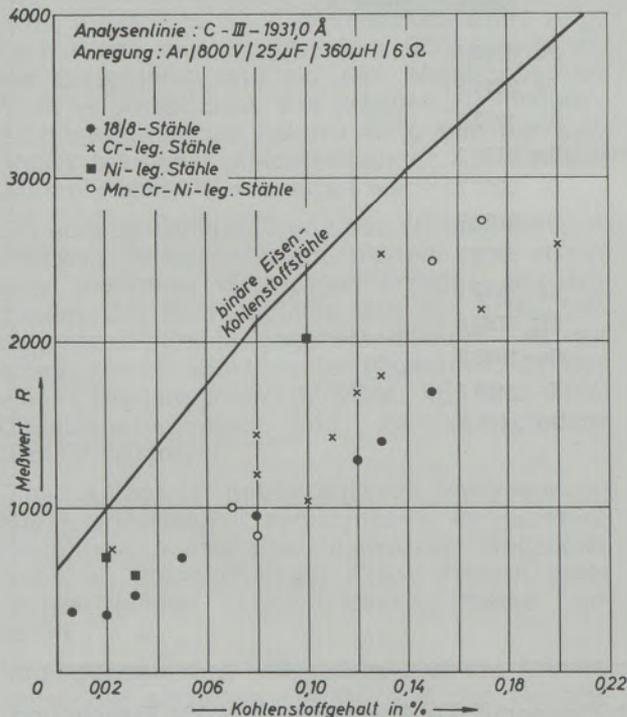


Abb. 3

Eichkurve zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Stahlproben

Die übrigen Legierungselemente werden in gleicher Weise ermittelt. Auch für sie müssen jeweils sämtliche Störeinflüsse zahlenmäßig erfaßt sein, um letztlich die korrigierten Meßwerte über die jeweilige Grundeichkurve in Konzentrationsangaben umrechnen zu können.

Die Lösung dieses Gleichungssystems böte keinerlei Schwierigkeiten, wenn eines oder mehrere Elemente nicht gestört würden und so den Ansatzpunkt zur Lösung bilden würden.

Dies ist nun im Legierungs- und Gehaltsbereich der Edelstähle nicht der Fall. Wie Tabelle 2 am Beispiel der austenitischen Chrom-Nickelstähle zeigt, gibt es praktisch kein von Interelementeffekten unbeeinflusstes Legierungselement.

Eine Auflösung des Gleichungssystems ist daher nur durch ein Iterationsverfahren möglich, das in der Praxis infolge der zahlreichen und zum Teil miteinander in Wechselwirkung stehen-

den Störelementgehalten einen beträchtlichen Rechenaufwand erfordert.

Bei einem umfangreichen Legierungsprogramm ist der Einsatz eines Elektronenrechners gerechtfertigt, der im Feedbackverfahren die Lösung ermöglicht.

3. Rechnersystem

Beim Aufbau der Gesamtanlage wurde die weitestgehende Automatisierung des Analysenablaufes angestrebt. Zu den Aufgaben des Rechners gehört daher nicht nur die Mittelwertbildung aus mehreren Abfunkungen und Umrechnung der Intensitätswerte in Gehaltsangaben sowie die Überwachung der Funktionstüchtigkeit des Spektrometers, sondern ebenso die Weiterleitung der Analyseergebnisse in das Fernschreibnetz der Stahlwerke. Dadurch entfallen zeitraubende manuelle Arbeitsvorgänge und damit verbundene Fehlerquellen, wie Rechen- oder Hörfehler.

Der Aufgabenkatalog des Rechners umfaßt ferner die Einbeziehung extern erstellter Analyseergebnisse, beispielsweise Gasanalysenwerte, und letztlich die Vorbereitungen zur Archivierung der Analyseergebnisse.

Die Zentralisierung des Datenflusses mit den verschiedenartigsten Datenquellen beschleunigt den Analysendurchsatz und gibt jederzeit einen guten Überblick über den momentanen Analyseablauf im Labor.

3.1 Aufbau der Rechenanlage (Hardware)

Die in Abb. 4 schematisch dargestellte Rechenanlage besitzt als Zentraleinheit einen frei programmierbaren Digitalrechner, dessen Kernstück vom Rechenkörper mit Taktsteuerung, Operations-, Verknüpfungs-, Bedienungs- und Prioritätslogik gebildet wird.

Die Speicherkapazität der beiden Ferritkernspeicher beträgt bei einer Wortlänge von 18 bit mit einem Vorzeichen- und einem Prüfbit insgesamt 8192 Worte (8K). Sie reicht sowohl zur Aufnahme der Grundeichkurven und Interelementkorrekturen, als auch zur Erledigung der einzelnen Rechen- und Kontrollprogramme mit angemessenem Bedienungskomfort knapp aus.

Der Puffer besitzt zwei Programmebenen. Über das Niveau „Null“ sind alle peripheren Geräte und über das Niveau „Eins“ die zentrale Werksuhrenanlage angeschlossen. Auf diese Weise kann bei allen Analysenvorgängen die Uhrzeit registriert und der zeitliche Ablauf festgehalten werden.

Von den über Anpassungsschaltungen angeschlossenen peripheren Geräten hat das Spektrometer naturgemäß die größte Bedeu-

Tabelle 2

Linienkoinzidenzen und Drittelementeffekte bei der spektrometrischen Analyse austenitischer Chrom-Nickelstähle

Element	Analysenlinie Å	Linienkoinzidenz mit	Linienintensität wird	
			verringert durch	erhöht durch
C	1931,0	—	Si, Mn, Cr, Ni	—
Si	2124,2	Mo	C, Cr, Ni	—
Mn	2933,1	—	Cr, Ni	—
P	1782,7	Mo, W	Mn, S, Cr	Ni
S	1807,3	—	—	C, Si, Mn, Ni
Cr	2989,2	—	Si, Mn, Mo, Ni	—
Mo	2030,3	—	Si, Mn, Cr, Ni, Nb	—
Ni	2270,2	—	Si, Mn, Cr, Ti, Nb	—
Cu	3274,0	Mo, Nb, Ti	Cr	—
Ti	3372,8	—	Cr, Ni	—
Nb	3195,0	—	C, Si, Mn, Cr, Ni, Cu	—

tung. Es ist über einen Analog-Digitalwandler mit dem Eingabekanal des Rechners verbunden. Bei der Abfrage der Spektrometerkanäle werden die am Meßverstärker abgegriffenen Integratorspannungen digitalisiert und für alle Kanäle vom Rechner übernommen, der für die Korrekturrechnung die Meßwerte sämtlicher Elemente benötigt.

Um nun das Analysenprotokoll nicht mit einer Unmenge von eventuell nicht gewünschten Konzentrationsangaben zu belasten, können auf einem mit Tasten versehenen Bedienungspult die auf dem Protokoll letztlich anzugebenden Elemente vorgewählt werden.

Ein zweites Bedienungspult ermöglicht die Auswahl bestimmter Betriebsbedingungen, wie etwa die Mittelwertbildung aus einzelnen Abfunckergebnissen, die automatische Kalibrierung der Meßkanäle oder die selbsttätige Weitergabe der Analyseergebnisse in das werksinterne Fernschreibnetz.

Beide Pulte sind über eine gemeinsame An-

passungsschaltung mit dem Niveau „Null“ des Puffers verbunden und bringen auf Tastendruck verschiedene Programmteile in Ablauf.

Die Betriebsdaten können über eine Kugelpfahrschreibmaschine eingegeben und abgefragt werden. Sie dient sowohl zur Programmierung des Rechners als auch im Routinebetrieb zur Eingabe der Probenkennzeichnung und zur Ausgabe der Einzelanalysen, Mittelwerte und anderer Nachrichten.

Ein Lochstreifendrucker und ein Lochstreifenleser ergänzen die peripheren Geräte. Sie ermöglichen einerseits einen Kernspeicherausgang und andererseits die rasche Programmierung des Rechners, falls das Programm aus irgendwelchen Gründen zerstört oder gelöscht werden sollte. Als Datenträger dient ein 8-Kanal-Lochstreifen. Ein one-line-Anschluß der Rechenanlage an den zentralen Großrechner des Werkes ist vorgesehen. Er soll vor allem in Hinblick auf die Archivierung der Analyseergebnisse und ihren Einbau in Werkstoffatteste eine rationelle Arbeitsweise ermöglichen.

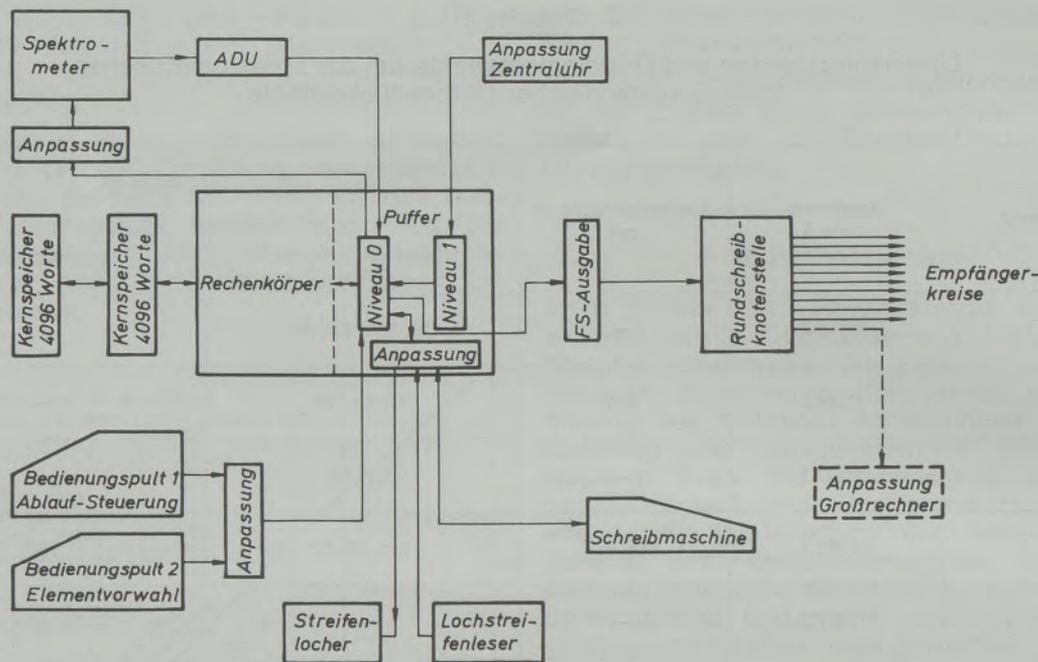


Abb. 4

Aufbau des Rechnersystems

3.2 Programmgestaltung (Software)

Die Rechnerfunktionen umfassen als wesentlichsten Anteil die Meßwertkonversion und die Berücksichtigung der Interelementeffekte in Form multiplikativer und additiver Korrekturausdrücke. Der effektive Aufwand für diese Programme beträgt rund 65 % der vorhandenen Speicherkapazität.

Der angestrebte selbsttätige Analysenablauf erfordert jedoch die Durchführung einer Reihe weiterer Aufgaben, wie etwa die Bereitstellung der besten Meßbedingungen und die Steuerung des gesamten organisatorischen Ablaufes von der Mittelwertbildung bis zur Ausgabe der Analyseergebnisse in das werksinterne Fernschreibnetz.

Teilt man das gesamte Rechnerprogramm in organisatorisch zusammenhängende Unterprogramme, so werden von den insgesamt vorhandenen 8192 Kernspeicherplätzen rund 350 Plätze für die permanente Speicherzuordnung und die Grundrechnungsarten, annähernd 5000 Plätze für Meßwertkonversion und Drittelementkorrekturen, 950 Plätze für die automatische Kalibrierung des Spektrometers sowie 1000 Plätze für die Fernschreibausgabe und der Rest für die weitere organisatorische Abwicklung benötigt. Der wesentliche Inhalt der abgespeicherten Programme ist folgender:

3.2.1 Konzentrationserrechnung

Bei der nach Abschnitt 2.2 durchgeführten Eichung ergibt sich für jeden Meßkanal eine Grundeichkurve und ein Korrekturausdruck, der

Linienkoinzidenzen und Drittelementeinflüsse berücksichtigt.

Die zumeist konkav zur Konzentrationsachse verlaufende Grundeichkurve wurde durch einen Polygonzug angenähert und die Koordinaten der Knickpunkte gemeinsam mit den Korrekturausdrücken getrennt nach Meßkanälen im Kernspeicher gespeichert.

Bei der Meßwertkonversion werden die einzelnen Meßkanäle abgefragt und die Spannungswerte vom Rechner übernommen. Sie werden anschließend über die jeweilige Grundeichkurve in Gehaltsangaben umgesetzt, aber nicht ausgegeben, da diese ersten Ergebnisse im allgemeinen nur näherungsweise den tatsächlichen Gehalten entsprechen und einer Berücksichtigung der Interelementkorrekturen bedürfen. Dazu werden die Konzentrationswerte in Korrekturgleichungen ähnlich der Beziehung [4] eingesetzt.

Das Gleichungssystem muß hierauf durch Iteration im Feedbackverfahren gelöst werden, wobei jeder Durchlauf die Bestimmungsgenauigkeit verbessert. Der Feedbackprozeß wird beendet, wenn die Differenz zweier aufeinanderfolgender Gehaltswerte kleiner als ein vorgegebener Grenzwert wird.

Sobald die Bedingung

$$C_{i+1} - C_i < C_G \quad [5]$$

für jeden Meßkanal erfüllt ist, wird das Analyseergebnis ausgegeben und kann weitergeleitet werden.

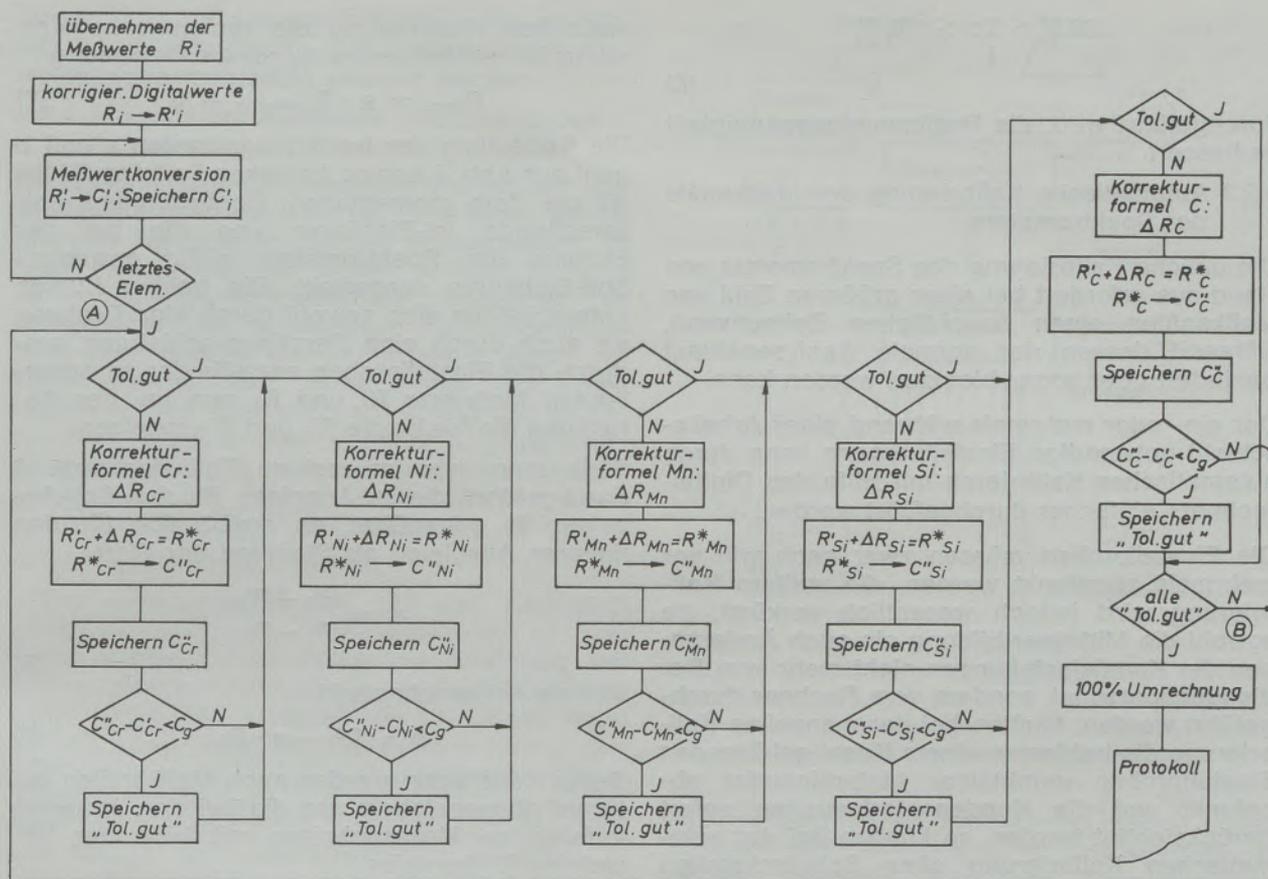


Abb. 5

Ablauftabelle zur Berechnung des Kohlenstoffgehaltes eines austenitischen Chrom-Nickelstahles

Als praktisches Beispiel ist in Abb. 5 der Programmablauf für die Berechnung des Kohlenstoffgehaltes eines austenitischen Chrom-Nickelstahles dargestellt. Wie aus Tabelle 2 und Beziehung [4] ersichtlich ist, wird die Kohlenstoffbestimmung durch Drittelementeinflüsse der Elemente Silizium, Mangan, Chrom und Nickel gestört und dadurch die aus Abb. 3 ersichtlichen Abweichungen dieser Stähle von der Grundeichkurve verursacht.

Die rechnerische Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes beginnt mit der Übernahme des Meßwertes für Kohlenstoff R_c und der Meßwerte der störenden Elemente R_{Cr} , R_{Ni} , R_{Mn} und R_{Si} durch den Rechner. Sie werden in der Folge auf den Kalibrierungszustand des Spektrometers bezogen und führen zu den korrigierten Meßwerten R'_c , R'_{Cr} , R'_{Ni} , R'_{Mn} und R'_{Si} . Die Meßwertkonversion über die entsprechenden Grundeichkurven ermöglicht die näherungsweise Gehaltsangaben c'_c , c'_{Cr} , c'_{Ni} , c'_{Mn} und c'_{Si} .

Als nächster Schritt wird mit diesen Konzentrationswerten der Korrekturausdruck für das Element Chrom ΔR_{Cr} errechnet, nach Beziehung [3] dem Meßwert R_{Cr} hinzugefügt, über die Grundeichkurve für Chrom zur Konzentration c''_{Cr} konvertiert und zwischengespeichert. Der Wert c''_{Cr} kommt dem tatsächlichen Gehalt c_c

näher als der Wert c'_{Cr} , da er ja bereits die in erster Näherung ermittelten übrigen Störgrößen enthält. Im selben Durchlauf werden in gleicher Weise den Konzentrationen c''_i für Kohlenstoff und die übrigen Elemente ermittelt.

Die zwischengespeicherten Werte c''_i werden nun analog zur Beziehung [5] mit den Werten c'_i verglichen. Sofern alle fünf Differenzbeträge kleiner als ein für jeden Meßkanal vorwählbarer Grenzwert sind, wird der Kohlenstoffgehalt c''_c als richtig erkannt und nach der Normierung auf 100 % ausgedruckt.

Trifft eine der Voraussetzungen nicht zu, wird das Programm bei Punkt „B“ verlassen und bei „A“ erneut begonnen. Der Rechner ermittelt auf diese Weise nach jeder Abfunkung die Ergebnisse der Vollanalyse. Zur Vermeidung von zu großen Zahlensammlungen gibt er jedoch nur die vom Bedienungspersonal vorgewählten Elementgehalte, im angenommenen Beispiel den Kohlenstoffgehalt, aus.

3.2.2 Normierung aller Gehaltswerte auf 100 % Da im Rechner die Vollanalyse, inklusive des Elementes Eisen, in jedem Fall abgespeichert ist, kann die Elementsumme leicht auf 100 % normiert werden. Aus der Erfahrung ist bekannt, daß diese Rechenoperation, wenn sie im Gehaltsbereich

$$98 \% \leq \sum_i c_i \leq 102 \%$$

[6]

durchgeführt wird, die Bestimmungsgenauigkeit verbessert.

3.2.3 Automatische Kalibrierung der Meßkanäle des Spektrometers

Die übliche Kalibrierung des Spektrometers von Hand aus erfordert bei einer größeren Zahl von Meßkanälen einen beachtlichen Zeitaufwand, während dessen der normale Analysenablauf behindert oder sogar blockiert werden kann.

Der ein- oder mehrmals während einer Arbeitsschicht notwendige Einstellvorgang kann durch automatisches Kalibrieren mit Hilfe des Digitalrechners einfacher durchgeführt werden.

Die Einstellproben müssen zwar nach wie vor mehrmals abgefunkt werden, die weitere Kalibrierung wird jedoch wesentlich verkürzt, da sowohl die Mittelwertbildung als auch Änderungen der Kanaleinstellungen nicht mehr vom Bedienungspersonal, sondern vom Rechner durchgeführt werden. Mußten bei der manuellen Kalibrierung die beiden zu einem Kanal gehörenden Einstellproben unmittelbar hintereinander abgefunkt und die Kondensatorladungen sofort berücksichtigt werden, so können bei der automatischen Kalibrierung ohne Schwierigkeiten zwischen den Einstellproben dringende Routineproben analysiert werden.

Anstelle der elektronischen Korrektur der Kanaldrift durch Verdrehen des Nullpunktes- und Steilheitspotentiometers tritt bei der auto-

matischen Kalibrierung die rechnerische Korrektur jedes Meßwertes durch die Beziehung

$$R_{\text{korr.}} = a \cdot R_{\text{gemessen}} + b \quad [7]$$

Die Bedeutung der beiden Konstanten a und b geht aus Abb. 6 hervor. Im linken Teil des Bildes ist die dem momentanen Gerätezustand entsprechende Ist-Eichkurve und die bei der Eichung des Spektrometers gültig gewesene Soll-Eichkurve dargestellt. Die beiden Kurven unterscheiden sich sowohl durch eine Drehung als auch durch eine Parallelverschiebung, wodurch die Einstellproben anstelle der zu erwartenden Meßwerte R_1 und R_2 nun bei der Abfunkung die Meßwerte R'_1 und R'_2 anzeigen.

Stellt man, wie im rechten Teil der Abb. 6 durchgeführt, die Ist-Anzeigen R'_i den Soll-Anzeigen R_i gegenüber, so ergibt sich für den linearen Ausgleich als Steigung der Wert

$$a = \frac{R'_2 - R'_1}{R_2 - R_1} \quad [8]$$

und als Achsenabschnitt

$$b = R'_1 - a \cdot R_1 \quad [9]$$

Beide Konstanten werden nach Meßkanälen getrennt abgespeichert und die bei den Analysen anfallenden Meßergebnisse mit Hilfe der Beziehung [7] korrigiert.

Ein Unterprogramm ermöglicht den jederzeitigen Abruf der Korrekturgrößen, um so Verschiebungen der einzelnen Kanäle frühzeitig zu erfassen. Überschreitet die Abweichung eine vorgegebene Toleranz, so fordert der Rechner

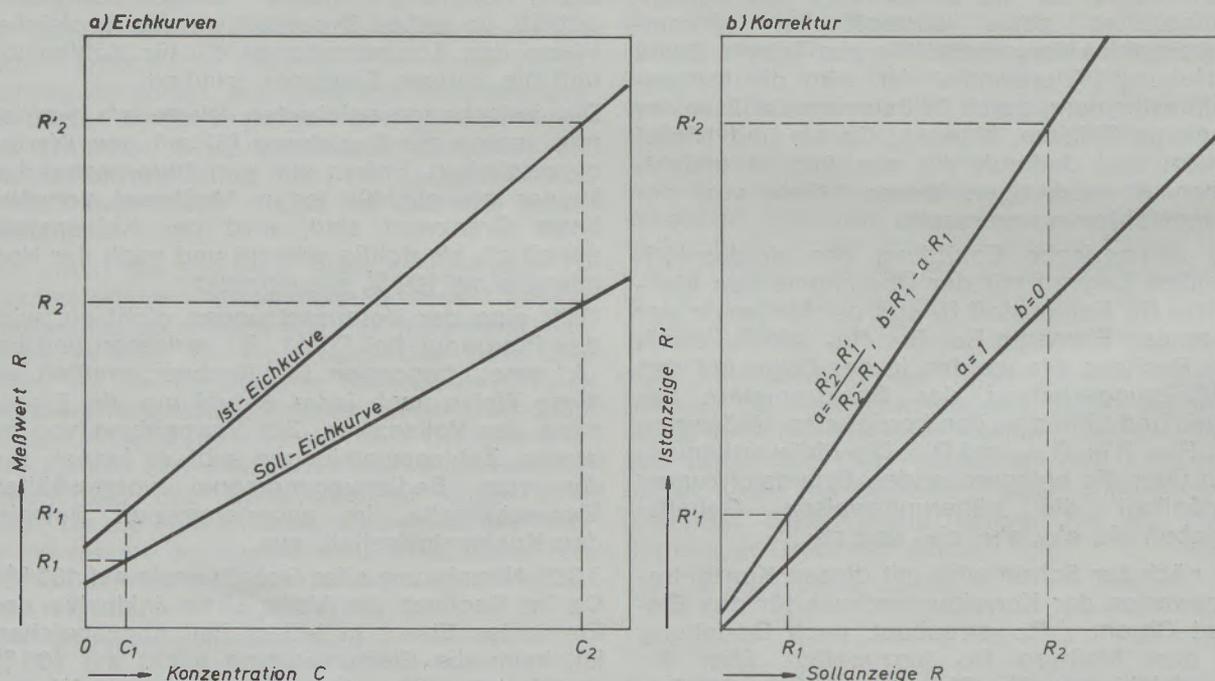


Abb. 6

Prinzip der automatischen Kalibrierung

automatisch zur manuellen Kalibrierung auf. Damit ist gewährleistet, daß systematische Abweichungen rechtzeitig erkannt werden.

3.2.4 Ausgabe der Analysenergebnisse in das Fernschreibnetz

Die rasche und störungsfreie Weitergabe der Analysenergebnisse wird mit Hilfe eines werksinternen Fernschreibernetzes bewerkstelligt, an dem im allgemeinen jedes Schmelzaggregat mit einem eigenen Empfänger beteiligt ist. Die Ausgabe verläuft automatisch nach Begutachtung und Freigabe der Gehaltswerte durch das Laborpersonal. Die Anwahl der Empfangsstation erfolgt selbsttätig auf Grund der zu Beginn der Analyse dem Rechner eingegebenen Schmelznummer. Papiervorrat und Einsatzbereitschaft der Streifendrucker werden überwacht und Störungen aufgezeigt.

3.2.5 Weitere Programmteile

Außer den vorgenannten, für den Analysenablauf wesentlichsten Programmteilen ist eine Reihe weiterer Programme zur Erhöhung der Sicherheit der Analysen und zur Gewährleistung einer rationellen Arbeitsweise im Ablauf. Dazu gehört unter anderem die Ausschreibung der digitalisierten Kondensatorspannung zum Zwecke der Eichung, das gezielte Überschreiben der gespeicherten Abfunkergebnisse und die Ablage von zwei kompletten Analysen in einem Datenkeller und ihre selbsttätige Weitergabe nach Freiwerden des Fernschreibnetzes.

4. Datenübertragungsanlage

Die Analysenergebnisse werden fernschriftlich an die Stahlwerke weitergegeben, wozu in der Nähe der Schmelzöfen gekapselte Fernschreibempfänger aufgestellt sind.

Der Blockschaltplan der gesamten Anlage ist aus Abb. 7 ersichtlich. Sie besteht aus einer zentralen Steuereinheit, an die als Eingabegeräte der als Blattschreiber ausgebildete Fernschreibsender, ein Lochstreifenkarten-(LSK-)Leser, ein Programmsender und ein Steuerpult P zur Anwahl des Betriebsprogrammes angeschlossen sind. An den Ausgängen liegt ein Lochstreifenkarten-(LSK-)Locher und die Rundschreibknotenstelle über die 10 Fernschreiber und zu Kontroll- und Dokumentationszwecken ein weiterer LSK-Locher angesteuert werden. Das Steuerpult E ermöglicht neben der selbsttätigen auch die manuelle Anwahl der Empfänger.

Es ist geplant, durch Zwischenschalten einer entsprechenden Anpassungs- und Steuereinheit den on-line-Betrieb mit einem Großrechner im Rechenzentrum aufzunehmen, der die übermittelten Analysenergebnisse speichert und dem raschen Zugriff bereitstellt.

Da die Anlage innerhalb weiter Grenzen frei programmiert werden kann, lassen sich spezi-

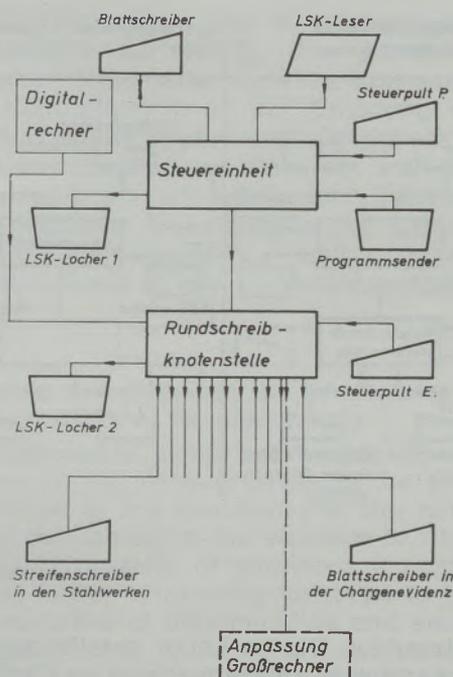


Abb. 7

Blockschaltplan der Datenübertragungsanlage

fisch zugeschnittene Betriebsprogramme, unter anderem auch Programme zu Dokumentationszwecken, erstellen. Für jedes Programm sind die Befehle für den automatischen Abruf und die Verteilung der Informationen auf einen Endloslochstreifen gespeichert, den der Programmsender abtastet, und so das Bedienungspersonal deutlich entlastet. Im wesentlichen werden die aus Abb. 8 ersichtlichen vier Programmarten benötigt, deren Wirkungsweise kurz beschrieben werden soll:

4.1 Selbsttätige Weitergabe der Analysenergebnisse

Dieses Programm entspricht dem normalen Ablauf, bei dem die Meßwerte des Spektrometers vom Digitalrechner in Konzentrationsangaben umgerechnet und nach selbsttätiger Anwahl des zuständigen Fernschreibers mit einer Schreibgeschwindigkeit von 400 Zeichen/min weitergegeben werden.

Wie in Abb. 8 a dargestellt, geht der Datenfluß vom Rechner direkt an die Rundschreibknotenstelle und wird dort dem Ofenfernschreiber, einem Blattschreiber in der Chargenevidenz und einem im Labor aufgestellten LSK-Locher zugeleitet.

Der Ofenfernschreiber druckt die Ergebnisse auf einen rückseitig gummierten Papierstreifen, der spaltengerecht auf der Rückseite des Schmelzenberichtes aufgeklebt wird. Da die Ergebnisse der nächstfolgenden Probe jeweils in die nächste Zeile geklebt werden, ergibt sich ein guter Überblick über den gesamten

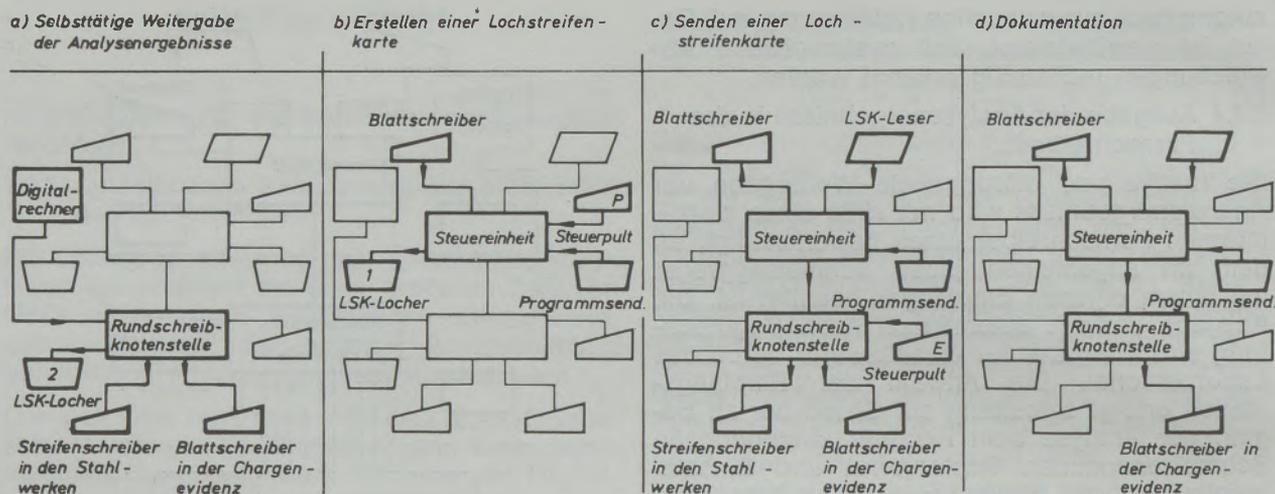


Abb. 8

Betriebsarten der Datenübermittlungsanlage

Schmelzverlauf. Die im Labor anfallende Lochstreifenkarte wird im Klartext und im Fünfkanal-Code geschrieben. Sie dient als Beleg und als Datenträger für die Erstellung des täglichen Schmelzberichtes der Öfen und einer Reihe weiterer spezieller Zusammenstellungen nach beliebig wählbaren Gesichtspunkten. So werden beispielsweise in einer eigenen Zusammenstellung den Warmverarbeitungsbetrieben die Wasserstoffgehalte flockenanfälliger Schmelzen zur Einplanung einer eventuellen Diffusionsglühung übermittelt.

4.2 Erstellung einer Lochstreifenkarte

Die Ergebnisse von nicht an den Rechner angeschlossenen Geräten, wie zusätzliche Spektrometer oder Gasanalysengeräte und jenen der Naßchemie, werden bei der Schmelzenkontrolle ebenfalls auf Lochkarten erfaßt. Es besteht dabei sowohl die Möglichkeit, eine neue Karte zu lochen, als auch vorhandene, schon vom Rechner erstellte Karten nachträglich zu ergänzen oder abzuändern.

Wie Abb. 8 b zeigt, muß dazu in den Programmsender das Arbeitsprogramm eingelegt und am Steuerpult P das Betriebsprogramm durch Knopfdruck angewählt werden. Hierauf können die Analysenergebnisse über den Blattschreiber eingeschrieben werden. Sie werden spaltengerecht durch den LSK-Locher 1 in die Lochstreifenkarte eingetragen.

4.3 Senden einer Lochstreifenkarte

Die von Hand erstellte Lochstreifenkarte braucht abschließend lediglich in den LSK-Leser eingelegt und der Ofenfern-schreiber auf dem Steuerpult E angewählt werden. Der weitere Sendevorgang erfolgt nach dem Start mit Hilfe des Programmsenders selbsttätig. Sonderprogramm-Lochstreifen mit speziellen Nachrichten können in gleicher Weise behandelt werden.

4.4 Dokumentation

Wie aus Abb. 8 d hervorgeht, kann die Anlage auch zur Erstellung der Arbeitsunterlagen für Dokumentations- und statistische Zwecke herangezogen werden.

Dazu müssen die als Datenträger dienenden Lochstreifenkarten sortiert in entsprechender Reihenfolge eingelesen werden.

Die Daten werden sodann formatgerecht wahlweise auf einem oder beiden Blattschreibern aufgezeichnet. Durch entsprechende Sortierung der Lochstreifenkarten können die Zusammenstellungen den unterschiedlichsten Erfordernissen angepaßt und spezifische Wünsche der Betriebe erfüllt werden.

Bei einer Erweiterung der Rechen- und Speicherkapazität, etwa durch den on-line-Anschluß der Anlage an einen zentralen Großrechner, könnten die mit der Dokumentation verbundenen Arbeitsvorgänge sowohl bei der Attesterstellung als auch bei großzahlmäßigen Untersuchungen noch weiter automatisiert werden.

Zusammenfassung

Bei der Schmelzüberwachung eines Edelstahlwerkes fallen in unregelmäßiger Folge Proben eines weitgestreckten Legierungsprogrammes an. Die rationelle Analyse dieser Proben erfordert ein allgemein anwendbares Eichverfah-

ren für ein direktregistrierendes Vakuum-spektrometer mit jeweils nur einer Eichfunktion für jeden Meßkanal und rechnerischer Berücksichtigung von Linienkoinzidenzen und Dritt-elementeinflüssen.

Neben einem entsprechenden Eichverfahren werden der Aufbau und die Wirkungsweise einer Rechen- und Fernmeldeanlage besprochen, welche die Meßwerte des Vakuumspektrometers selbsttätig in Konzentrationsangaben umrechnet und über ein werksinternes Fernschreibnetz an die Fernschreibempfänger in den Stahlwerken ausgibt.

Die Rechnerfunktionen umfassen neben der Meßwertkonversion die selbsttätige Kalibrierung

des Spektrometers, die Normierung der Elementgehalte auf 100 %, das gezielte Überschriften fehlerhafter Abfunkungen sowie weitere Kontrollfunktionen zur Erhöhung der Bestimmungsgenauigkeit und Betriebssicherheit. Zur Datenübertragung dient ein werksinternes Fernschreibnetz mit wahlweiser automatischer oder manueller Datenaufgabe im Labor, einer Rundschreibknotenstelle und gekapselten Fernschreibern an den Schmelzaggagaten.

Summary

When controlling the melting procedure of a high grade steel plant there occur samples of an extended alloying program in unregular sequence. The rational analysis of those samples requires a generally applicable calibration method for a directly registering vacuum spectrometre with only one calibration function at a time for each measuring channel and of taking into calculation the lineal coincidences and third element influences.

Beside of an adequate calibration method the system and function of a computer and communications facility are discussed which automatically converts the measuring values of the vacuum spectrometre into real figures and

transmits the same via an intern telex to the telex receivers of the steel plants.

The calculation comprises beside of the conversion of the measuring values the automatic calibration of the spectrometre, the normalization of the content of the elements to 100 %, the directed correction of erroneous indications as well as further controlling functions to increase the exactness of determination and security of service.

There is an intern telex net to transmit the data with either automatical or manual data feeding upon choice in the lab, a center point for reports with connected telex at the melting aggregates.

Résumé

Au cours de la surveillance des coulées dans une aciérie élaborant des aciers spéciaux, les échantillons arrivent dans une succession irrégulière au cours de l'application d'un programme de production comportant une grande variété d'alliages. L'analyse rationnelle de ces échantillons exige une méthode d'étalonnage pouvant être appliquée d'une manière générale à un spectromètre à vide avec enregistrement direct, ne présentant qu'une fonction d'étalonnage pour chaque canal de mesure et tenant compte, dans le système de calcul, des coïncidences de raies et de l'influence d'autres éléments.

En plus d'une méthode d'étalonnage appropriée, on décrit le principe et le mode de fonctionnement d'une installation de calcul et de transmission à distance, qui recalcule d'elle même les résultats de mesure du spectromètre à vide

en indications de concentrations et qui les distribue dans les aciéries au moyen d'un réseau télex intérieur à l'usine aboutissant à des téléscripteurs récepteurs.

Les fonctions de calcul comportent, en plus de la conversion des résultats de mesures, l'étalonnage automatique du spectromètre, le réglage à 100 pour cent des teneurs en éléments, la correction dirigée d'informations erronées, ainsi que d'autres fonctions de contrôle tendant à améliorer la précision des analyses et la sécurité d'exploitation.

Pour la transmission des données, on utilise un réseau télex intérieur à l'usine avec entrée des données au laboratoire, soit automatique, soit manuelle, avec un système de circulaires et des téléscripteurs en capsules sur les appareils de fusion.

Literaturverzeichnis

1. Dickens, P., P. König, Th. Dippel u. P. Jaensch; Stahl und Eisen **83** (1963), S. 1485-90.
2. Höller, P., u. W. Dick; Stahl und Eisen **83** (1963), S. 1490-97.
3. Laffolie, de H.; DEW. Techn. Ber. **5** (1965), S. 36-48.
4. Franke, H., u. K. Post; Z. Anal. Chem. **222** (1966), S. 144-49.
5. Günzler, H.; Chemie - Ing. - Techn. **42** (1970), S. 877-90.
6. Diebel, H.; Arch. Eisenhüttenwes. **19** (1958), S. 275-81.
7. Laffolie, de H.; Arch. Eisenhüttenwes. **32** (1961), S. 145-52.
8. Schwarz, W.; Arch. Eisenhüttenwes. **42** (1971), S. 627-33.

Faint, illegible text in the upper left column.

Faint, illegible text in the upper right column.

Faint, illegible text in the middle left column.

Faint, illegible text in the middle right column.

Faint, illegible text in the lower left column.

Faint, illegible text in the lower right column.